



Влияние содержания парафинов на дисперсное строение углеводородных флюидов при пониженных температурах

И.Н. ЕВДОКИМОВ,
д.ф.-м.н., профессор

А.П. ЛОСЕВ,
к.т.н., доцент

М.А. МОГИЛЬНИЧЕНКО,
Инженер по буровым растворам

РГУ нефти и газа (НИУ)
имени И.М. Губкина,
ООО НИИЦ «Недра-тест»
mogilnichenko@nedratest.ru

I. EVDOKIMOV,
A. LOSEV,
M. MOGILNICHENKO,
Gubkin Russian State University of Oil
and Gas,
LLC RTE «Nedra-Test»

Установлено, что в модельной нефти ниже температуры начала кристаллизации при малых концентрациях парафинов формируются свободнодисперсные системы агрегатов кристаллов парафина, содержащие в объеме более 90 % захваченной нефти. При достижении пороговой концентрации (3 – 4 % масс.) возникает плотная упаковка агрегатов в объеме и формируются связнодисперсные структуры, приводящие к многократному возрастанию вязкости флюида.

Ключевые слова: нефти, парафины, кристаллизация, вязкость, дисперсные системы

THE EFFECT OF PARAFFIN CONTENT ON THE DISPERSE STRUCTURE OF HYDROCARBON FLUIDS AT REDUCED TEMPERATURES

It is established that in the model oil below the wax appearance temperature, at low paraffin concentrations there are free-disperse systems of paraffin crystals aggregates, containing more than 90% of trapped oil. When the threshold concentration (3-4% by weight) is reached, a dense packing of aggregates in the volume occurs, and interconnected gelled structures are formed, leading to a multiple increase in the viscosity of the fluid.

Key words: crude oils, paraffins, crystallization, viscosity, disperse systems

При разработке и эксплуатации месторождений углеводородов возникают проблемы, связанные с кристаллизацией парафинов в потоках нефти при пониженных температурах [1]. В частности, снижаются фильтрационные характеристики пласта, ухудшается пропускная способность трубопроводов, возрастает расход электроэнергии, повышается износ подземного и наземного нефтегазового оборудования.

Несмотря на актуальность подобных проблем для нефтяной промышленности, физико-химические механизмы структурообразования парафинов в нефтяном потоке, влияющие на изменение реологических характеристик и образование отложений, все еще недостаточно изучены [2]. В первую очередь это объясняется сложным молекулярным строением нефти и многокомпонентным составом фракции парафинов. Поэтому перспективным методом выявления упомянутых механизмов представляется исследование простых модельных углеводородных систем.

В проведенных экспериментах модельной нефтью служил гептол [3]: смесь толуола и n-гептана в соотношении 1:1. Модельным представителем нефтяных парафинов являлся трикозан

($C_{23}H_{48}$; $T_{пл} = 47,6^\circ C$; $\rho = 0,7969 \text{ г/см}^3$). Массовое содержание трикозана в гептоле изменяли в диапазоне 0,18 – 25,5 %. Для достижения равновесного структурного состояния каждый образец трикозан/гептол перед реологическими измерениями термостатировали в течение 1 – 2 часов при заданной температуре (точность $0,1^\circ C$). Реологические характеристики растворов определяли, используя ротационный вискозиметр Rheotest RN 4.1, при постоянной скорости сдвига 800 с^{-1} .

Физико-химические механизмы структурообразования парафинов в нефтяном потоке, влияющие на изменение реологических характеристик и образование отложений, все еще недостаточно изучены.

На рис.1 показаны типичные зависимости вязкости η от температуры при охлаждении исследованных образцов. Видно, что в каждом растворе парафина наблюдается значительное возрастание

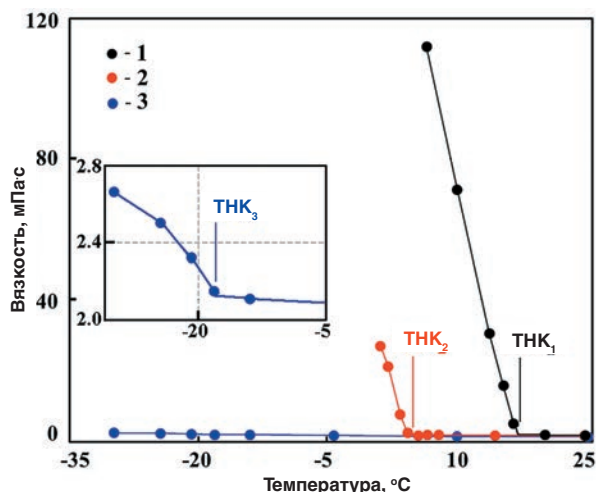


Рис. 1. Температурные зависимости вязкости растворов парафина в гептоле при скорости сдвига 800 с⁻¹. Концентрации парафина: 1 – 25,5 % масс.; 2 – 7,8 % масс.; 3 – 0,36 % масс.

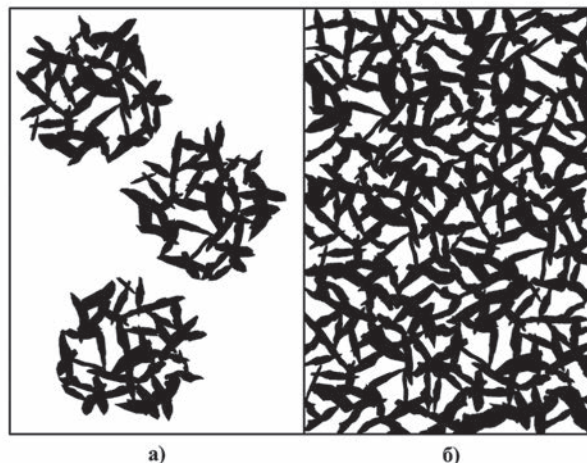


Рис. 2. Пористые агрегаты кристаллов парафина в свобододисперсном (а) и связнодисперсном гелеобразном (б) состоянии

вязкости ниже соответствующей температуры начала кристаллизации (ТНК) (wax appearance temperature «WAT»). Все величины ТНК значительно ниже $T_{пл}$ трикозана и быстро уменьшаются по мере снижения концентрации парафина: от +17°С при 25,5 % масс. до -24,7°С при 0,18 % масс. Подробное описание результатов измерения ТНК будет приведено в отдельной публикации.

Лавинообразное возрастание вязкости ниже ТНК в растворах достаточно больших концентраций (кривые 1 и 2 на рис. 1) объясняется [1, 2] возникновением сплошных связнодисперсных структур (гелей), формируемых кристаллами парафинов.

С другой стороны, в области низких концентраций наблюдался умеренный рост вязкости η (кривая 3 на рис. 1), достаточно хорошо описываемый [4 – 6] законом Эйнштейна для свобододисперсных систем:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5 \varphi_{д.ф.}),$$

где η_0 – вязкость дисперсионной среды (модельной нефти); $\varphi_{д.ф.}$ – объемная доля дисперсной фазы. Соответствующие расчеты показали, что во всех случаях величина $\varphi_{д.ф.}$ многократно превышала объемную долю кристаллов парафина $\varphi_{пар}$ в данном растворе. Это позволяет сделать вывод, что индивидуальными частицами дисперсной фазы являются не отдельные кристаллы парафина, а их протяженные агрегаты, в порах которых содержится значительное количество захваченной (обездвиженной) дисперсионной среды (модельной нефти) – рис. 2, а. В проведенных экспериментах относительный объем захваченной нефти (пористость агрегатов кристаллов парафина): $(\varphi_{д.ф.} - \varphi_{пар}) / \varphi_{д.ф.} = 0,935 \pm 0,054$. При увеличении концентрации (объемной доли) парафина пористость агрегатов остается постоянной, а $\varphi_{д.ф.}$ возрастает. При достижении условия произвольной плотной упаковки $\varphi_{д.ф.} \approx 0,64$ (при объемной доле кристаллов парафина $\varphi_{пар} \approx 0,04$) индивидуальные агрегаты начинают перекрываться, образуя сплошную связнодисперсную систему (сплошной гель) – рис. 2, б.

Дополнительный анализ структурных характеристик исследуемых растворов был проведен путем аппроксимации температурных зависимостей вязкости

непосредственно ниже ТНК согласно уравнению Аррениуса – Френкеля [4]:

$$\eta = A \exp(E_{эф}/RT).$$

В коллоидных растворах и ассоциированных жидкостях эффективная энергия активации вязкого течения $E_{эф}$ может служить показателем изменения структурного состояния системы и мерой формирования новых связей при структурном преобразовании [4 – 6].

На рис. 3 приведена зависимость $E_{эф}$ от объемной доли кристаллов парафина во всех исследованных растворах. В свобододисперсных системах внешние связи между отдельными агрегатами отсутствуют, а наличие внутренних связей

ВОЗЬМИ В СВОИ РУКИ

КОНТРОЛЬ ДИАМЕТРА PDC ДОЛОТ



Комплекты колец-шаблонов Round Ring™




Патент РФ № 139248
Сертификат соответствия рег. № РОСС RU.ВЯ01.Н00132 № 2146348



www.techandpro.ru
e-mail: info@techandpro.ru
тел. +7 917 750 95 85

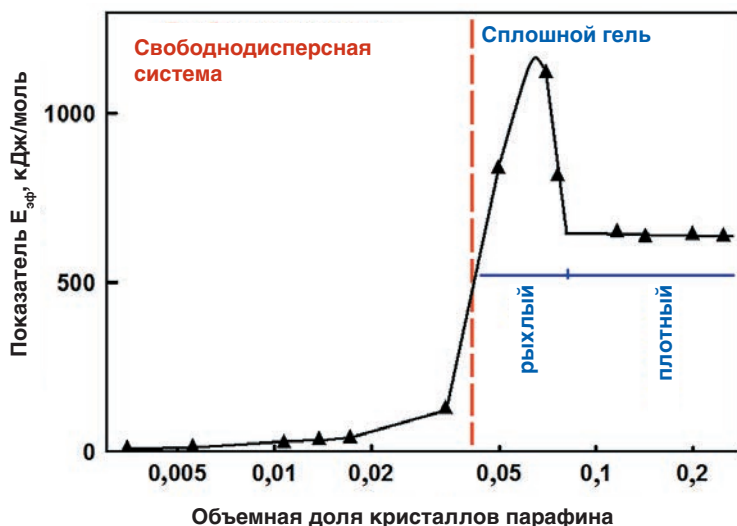


Рис. 3. Влияние содержания парафина на структурные характеристики потока (скорость сдвига 800 с^{-1}) жидких сред гептол-парафин при температурах ниже температуры начала кристаллизации (ТНК)

между кристаллами парафина не оказывает влияния на характер вязкого течения. Поэтому величина $E_{эф}$ мала ($< 10 - 20 \text{ кДж/моль}$) и близка к энергии активации вязкого течения чистой дисперсионной среды (модельной нефти). При небольшом превышении условия плотной упаковки (вертикальная пунктирная линия на рис. 3) возникают «рыхлые» структуры связнодисперсного геля – частично сохраняются границы между соприкасающимися агрегатами, а «разрывы» между ними заполнены модельной нефтью. При этом возникают не только внешние связи между агрегатами, но и параметры вязкого течения начинают зависеть от характеристик внутренних связей между кристаллами парафина (из-за деформации агрегатов в потоке). В результате – величина $E_{эф}$ многократно возрастает (до $1000 - 1100 \text{ кДж/моль}$). При дальнейшем увеличении содержания парафина «разрывы» в «плотной» структуре геля более не возникают, агрегаты сливаются, теряя свою индивидуальность. Какие-либо «внешние связи» в подобных структурах отсутствуют и величина $E_{эф}$ снижается до значений $630 - 660 \text{ кДж/моль}$.

Полученные данные позволяют построить более детальные модели структурообразования в парафинистых углеводородных флюидах при пониженных температурах и могут быть использованы при выборе наиболее оптимальных режимов транспортировки природных нефтей и конденсатов.

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований продемонстрировано резкое, пороговое влияние концентрации парафина на характер дисперсного строения углеводородных флюидов при

температурах ниже температур начала кристаллизации.

При малых концентрациях ($< 3 \text{ \% масс.}$) формируются свободнодисперсные системы, где элементами дисперсной фазы являются не индивидуальные кристаллы парафинов, а пористые агрегаты этих кристаллов, содержащие (по объему) более 90 \% захваченной (обездвиженной) нефти.

Пороговые концентрации ($3 - 4 \text{ \% масс.}$) соответствуют условию произвольной плотной упаковки пористых агрегатов в объеме, формированию связнодисперсных (гелеподобных) структур и, как следствие, значительному возрастанию вязкости флюида (в десятки – сотни раз).

Полученные данные позволяют построить более детальные модели структурообразования в парафинистых углеводородных флюидах при пониженных температурах и могут быть использованы при выборе наиболее оптимальных режимов транспортировки природных нефтей и конденсатов.

Литература

1. Купцов С.М. Теплофизические свойства пластовых жидкостей и горных пород нефтяных месторождений. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2008. 205 с.
2. Venkatesan R., Nagarajan N.R., Paso K., Yi Y.-B., Sastry A.M., Fogler H.S. The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions. // *Chemical Engineering Science*, 2005. 60 (13). Pp. 3587–3598.
3. Hu C., Garcia N.C., Xu R., Cao T., Yen A., Garnet S.A., Macias J.M., Joshi N., Hartman R.L. Interfacial Properties of Asphaltenes at the Heptol-Brine Interface // *Energy & Fuels*, 2016. 30 (1). Pp. 80–87.
4. Tarep A.A. и др. Успехи реологии полимеров. М.: Химия, 1970. 229 с.
5. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Особенности вязкого течения жидких углеводородных сред с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ // *Химия и технология топлив и масел*. 1999. № 6. С. 32–34.
6. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1980. 464 с.

Reference

1. Kuptsov S.M. *Teplofizicheskiye svoystva plastovykh zhidkostey i gornykh porod neftnyanikh mestorozhdeniy*. [Thermophysical properties of reservoir fluids and rocks of oil deposits]. Moscow, ООО «Nedra-Biznestsentr» Publ., 2008. 205 p.
2. Venkatesan R., Nagarajan N.R., Paso K., Yi Y.-B., Sastry A.M., Fogler H.S. The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions. *Chemical Engineering Science*, 2005. 60 (13). Pp. 3587–3598.
3. Hu C., Garcia N.C., Xu R., Cao T., Yen A., Garnet S.A., Macias J.M., Joshi N., Hartman R.L. Interfacial Properties of Asphaltenes at the Heptol-Brine Interface, *Energy & Fuels*, 2016. 30 (1). Pp. 80–87.
4. Tager A.A. i dr. *Uspekhi reologii polimerov* [The successes of polymers rheology]. Moscow, Khimiya Publ, 1970. 229 p.
5. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu. Osobennosti vyazkogo techeniya zhidkikh uglevodorodnykh sred s povyshennym soderzhaniyem smolisto-asfal'tenovykh veshchestv [Features of the viscous flow of liquid hydrocarbon media with an increased content of tar-asphaltene substances]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 1999, no. 6, pp. 32–34.
6. Frolov Yu.G. *Kurs kolloidnoy khimii* [Course of colloid chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 464 p. ■