

УДК 622.276.7

ОСОБЕННОСТИ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ И СОСТАВА ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ ВЕРХНЕ-САЛАТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

И.В. Прозорова, О.В. Серебренникова, Ю.В. Лоскутова, Н.В. Юдина, Л.Д. Стахина, Т.Л. Николаева

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: piv@ipc.tsc.ru

Проведены исследования нефти двух скважин Верхне-Салатского месторождения Томской области. Нефти существенно различаются по своему составу, что определяет особенности образования в них осадка. Нефтяные парафиновые углеводороды представлены гомологическим рядом нормальных алканов с числом атомов углерода C_9 – C_{30} . Для нефти скважины № 122 с большим содержанием твердых парафинов, но отличающейся повышенной концентрацией смолистых компонентов, процесс осадкообразования начинается при температуре $+50$ °С. В нефти скважины № 118 образование осадка происходит при $+70$ °С.

Парафинизация нефтяного оборудования представляет собой комплекс процессов, обуславливающих накопление твердой фазы на поверхности оборудования при добыче, транспорте и хранении нефти, и является крайне нежелательным явлением.

Для выбора способов предотвращения образования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) необходимо знание их состава и структуры. Поэтому большой практический интерес представляет изучение особенностей осадкообразования нефти Верхне-Салатского месторождения.

Процесс осадкообразования нефтей двух скважин Верхне-Салатского месторождения (Томская область) изучали с использованием метода «холодного стержня». Температура потока нефти варьировалась с 30 до 70 °С, температура «холодного стержня», имитирующего металлическую поверхность трубопроводов, менялась от 15 до 60 °С [1]. Осадок в нефти скважины № 118 (пласт Ю₁³) образуется при температуре потока нефти 70 °С (таблица). Для нефти скважины № 122 (пласта Ю₁³⁻⁴) осадкообразование начинается только при температуре 50 °С. В основном характер распределения количества АСПО для нефти двух скважин аналогичен: при снижении температуры потока нефти каждой скважины количество нефтяного осадка увеличивается, и максимальное количество АСПО приходится на температуру, наиболее приближенную к температуре застывания нефти 15 °С. Для всего диапазона температуры потока нефти максимальное количество АСПО образуется при 30 °С поверхности «холодного стержня».

В процессе осадкообразования не последнюю роль играют поверхностно-активные соединения, содержащиеся в смолисто-асфальтеновых компонентах [2]. Они «затормаживают» выделение парафиновых углеводородов (ПУ) и благодаря адсорбции на поверхности кристаллов препятствуют дальнейшему росту кристаллической решетки ПУ [3]. Количественное распределение смолисто-асфальтеновых компонентов осадков и нефтей двух скважин было определено методом жидкостной адсорбционной хроматографии в градиентном варианте (рис. 1). Установлено, что асфальтеновые соединения отсутствуют как в нефтях, так и в нефтяных осадках.

Таблица. Количество асфальтосмолопарафиновых отложений в нефтях Верхне-Салатского месторождения в зависимости от температуры потока нефти и «холодного стержня»

Температура «холодного стержня», °С	Количество АСПО, г на 100 г нефти	
	Скважина № 118	Скважина № 122
Температура потока нефти 70 °С		
60	0	0
50	0,05	0
40	0,15	0
35	0,30	0
30	0,35	0
20	0,23	0
15	1,10	0
Температура потока нефти 60 °С		
50	0,07	0
45	0,22	0
40	0,27	0
35	0,57	0
30	1,75	0
25	0,78	0
20	0,33	0
15	3,05	1,98
Температура потока нефти 50 °С		
40	0,10	0
35	0,21	0
30	0,38	0,08
25	0,35	0,07
20	0,45	0,15
15	2,08	0,45
Температура потока нефти 40 °С		
30	0,12	0,20
25	0,20	0,18
20	0,08	0,08
15	4,05	2,98
Температура потока нефти 30 °С		
20	0,25	0,5
15	3,20	2,48

Нефть и нефтяные осадки скважины № 118 по сравнению с нефтью скважины № 122 отличаются повышенным содержанием парафиново-нафтеновых углеводородов (ПНУ) и более низкими концентрациями ароматических и смолистых компонентов. Наблюдаются следующие тенденции: с понижением температуры потока нефти в составе нефтяного осадка увеличивается содержание парафиново-нафтеновых углеводородов (отн. %): с 76

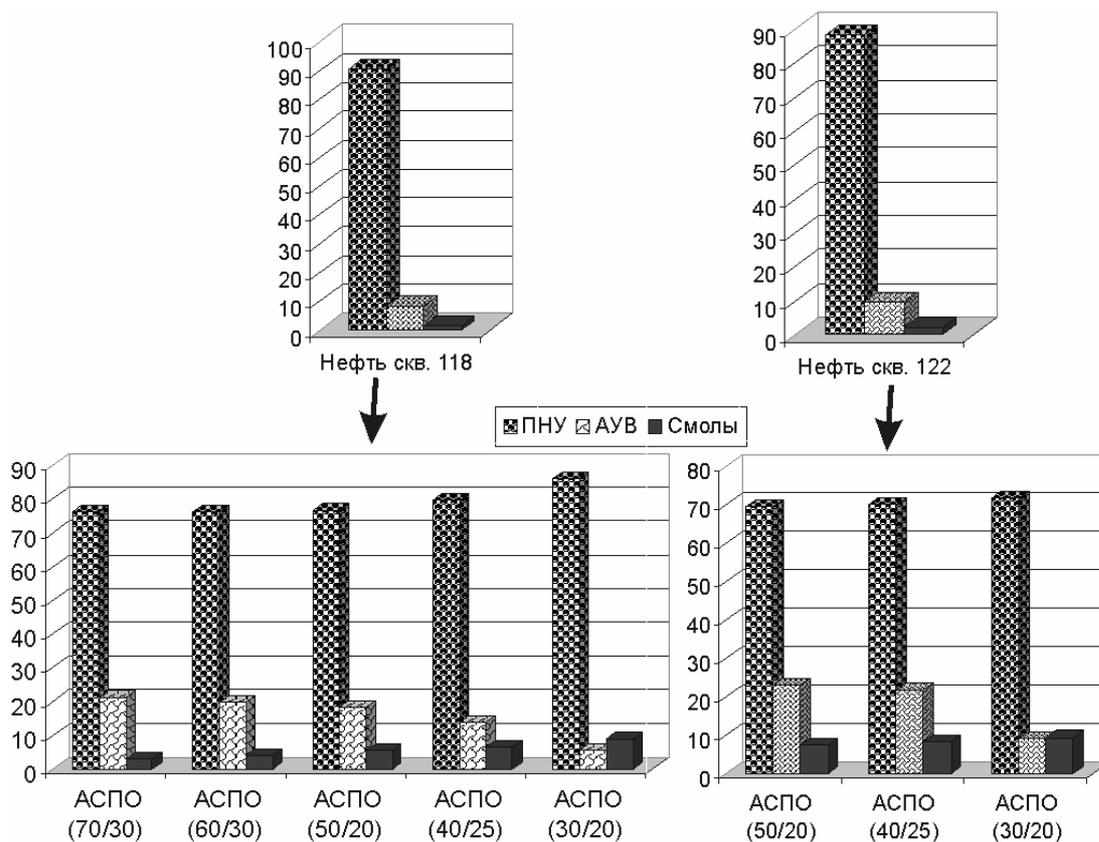


Рис 1. Групповой состав нефтей и осадков Верхне-Салатского месторождения. АУВ – ароматические углеводороды

до 86 для скважины № 118 и соответственно с 69 до 71 для скважины № 122. Также с понижением температуры потока нефти наблюдается увеличение в составе АСПО смолистых компонентов. Это согласуется с уже имеющимися литературными данными о повышении содержания парафиновых углеводородов в нефтяных отложениях по мере следования нефти от пласта до поверхности [4].

Способность ПУ образовывать кристаллические структуры в присутствии смолисто-асфальтовых веществ в значительной мере подавляется. Поэтому понижение температуры потока нефти и увеличение содержания смолистых компонентов в составе нефтяного осадка влекут за собой увеличение доли аморфности структуры АСПО.

Повышенное содержание смолистых компонентов в нефти пласта Ю₁³⁻⁴ по сравнению с нефтью пласта Ю₁⁵ приводит к сдвигу температуры начала образования АСПО до 50 °С.

По литературным данным, начальный период парафинизации характеризуется образованием тонкого слоя отложений черного цвета с полужирной консистенцией, в котором твердая фаза преимущественно представлена ПУ [5]. ПУ исходных нефтей и осадков анализировали при помощи ГЖХ на газожидкостном хроматографе «Perkin-Elmer SIGMA 2B». Состав ПУ нефтей двух скважин отличается незначительно (рис. 2). Фиксируется лишь

более высокое содержание высокомолекулярных ПУ, начиная с трикозана (C₂₃) в нефти скв. № 122 по сравнению с нефтью скв. № 118.

Проведенные исследования состава ПУ осадков нефтей показали, что с понижением температуры потока нефти происходит увеличение содержания низкомолекулярных ПУ (рис. 3). Для АСПО, сформировавшихся в начальный период осадкообразования (для скв. № 118 – это 70 °С, для скв. № 122 – 50 °С) – характерно полное отсутствие или крайне незначительная концентрация парафинов C₉–C₁₂. Повышение доли низкомолекулярных n-алканов в составе осадков нефтей двух скважин наблюдается с понижением температуры потока нефти (рис. 3). Это согласуется с литературными данными о том, что в составе АСПО в глубинной части скважины парафин представлен в основном церезинами, которые не в состоянии образовывать мощные слои. Это связано с тем, что кристаллы церезинов обладают большей жесткостью и меньшей способностью к сцеплению, чем кристаллы нормальных парафинов [6].

Для определения кристаллических модификаций ПУ и структуры нефтяного осадка были сняты микрофотографии на микроскопе МБИ-15У с цифровой видеокамерой и увеличением в 600 раз.

Микроанализ и изучение фотографий (рис. 4) показали, что для осадков, отобранных при 70...60 °С и содержащих в своем составе значитель-

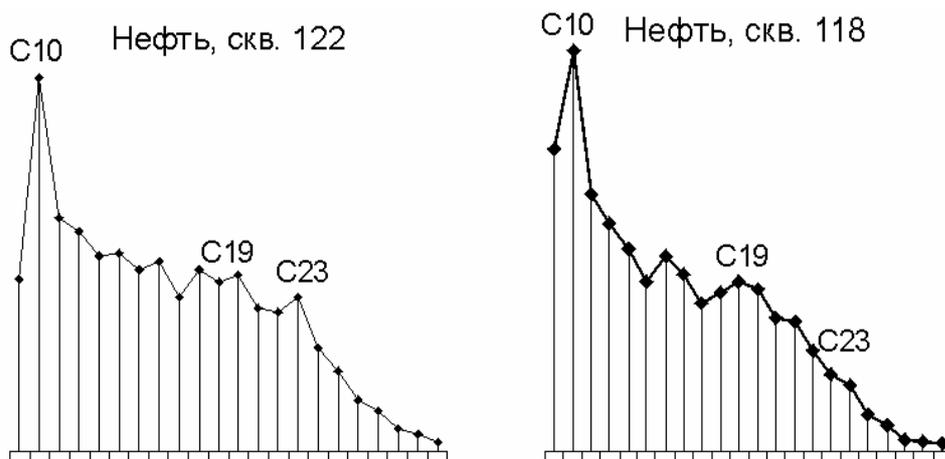


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов нефтей Верхне-Салатского месторождения

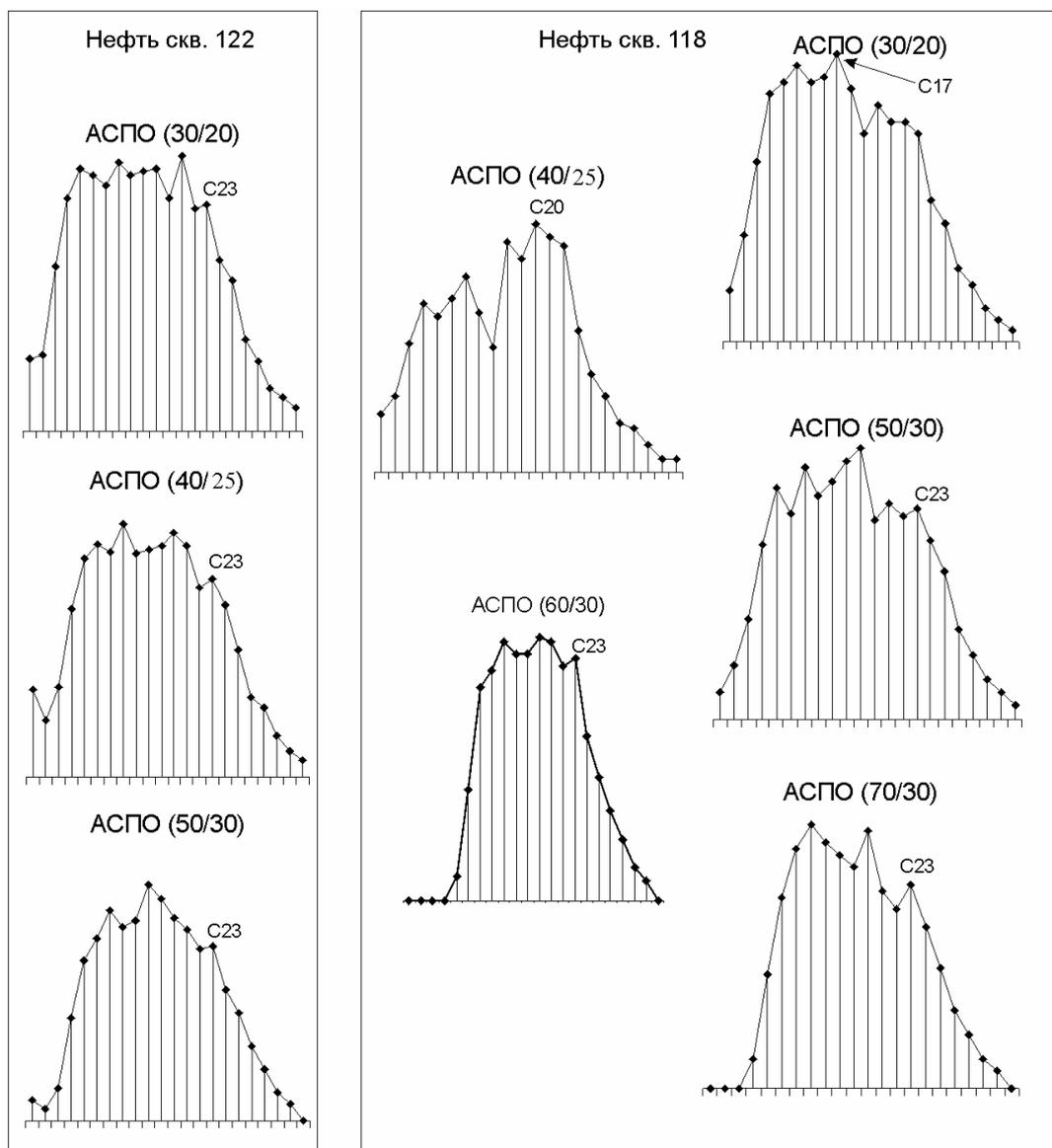


Рис. 3. Изменение вида молекулярно-массового распределения парафинов при варьировании соотношения температуры потока нефти/«холодного стержня»

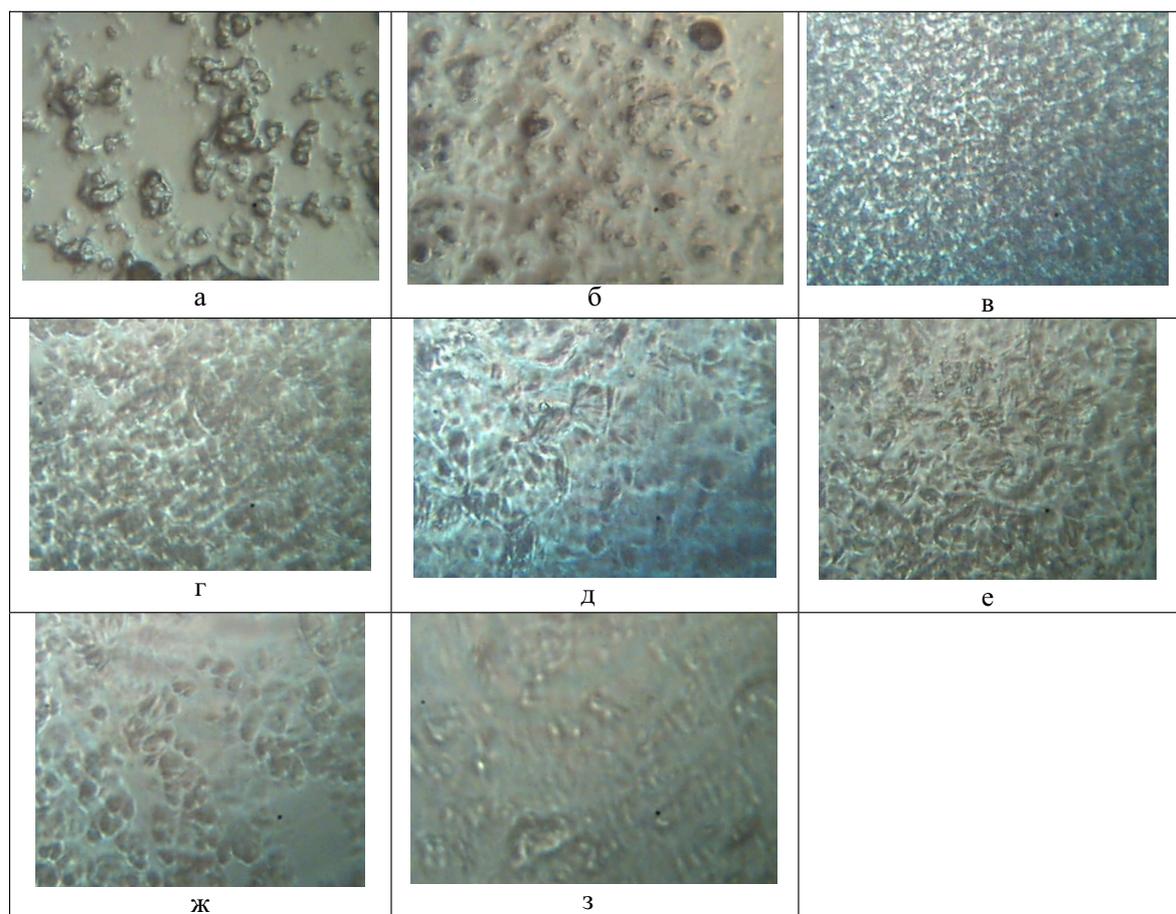


Рис. 4. Образование кристаллов парафиновых углеводородов в осадке нефти скважины № 118 (а-д) и № 122 (е-з) Верхне-Салатского месторождения при температурах потока нефти и «холодного стержня»: а) 70 и 30 °С; б) 60 и 30 °С; в) 50 и 30 °С; г) 40 и 25 °С; д) 30 и 20 °С; е) 50 и 30 °С; ж) 40 и 20 °С; з) 30 и 20 °С

ную долю высокомолекулярных ПУ и незначительное количество смолистых компонентов, характерна сферолитная кристаллизация ПУ. Подобные сферолиты состоят из плотно упакованных пластинчатых фибрилл толщиной в несколько ангстрем и шириной до 1 мкм [7] (рис. 4, а, б).

Для ПУ осадка, отобранного при температуре потока нефти 50 °С, сохраняется тип кристаллизации – близкий к сферолитному (рис. 4, в). При этом наблюдается снижение размеров и формы сферолитов. В осадке отсутствуют крупные отдельные фибрилльные образования. Обращает на себя внимание однородность сферолитной кристаллизации ПУ. Это можно объяснить первоначальным диспергирующим влиянием поверхностно-активных веществ, содержащихся в смолистых компонентах [8]. С понижением температуры потока нефти до 40 °С структура нефтяного осадка приобретает более коагуляционный или аморфный характер благодаря увеличивающемуся содержанию смолистых компонентов в составе осадка (рис. 4, г). Тип кристаллизации ПУ – сферолитный.

Для ПУ осадка, отобранного при температуре потока нефти 30 °С, характерно увеличение доли дендритных модификаций кристаллических структур, что можно объяснить увеличивающейся долей низкомолекулярных ПУ (рис. 4, д). Повышение доли смолистых компонентов в составе нефтяного осадка увеличивает степень аморфности в структуре АСПО.

Для ПУ осадка нефти скважины № 122 Верхне-Салатского месторождения наблюдается подобная тенденция изменения кристаллической структуры с понижением температуры потока нефти (рис. 4, е–з). Повышенное содержание смолистых компонентов в составе осадка увеличивает степень аморфности в структуре АСПО.

Таким образом, исследованные нефти существенно различаются по составу алканов, содержанию смолистых и ароматических компонентов, что определяет особенности образования в них осадка. Для нефти скв. № 122 с большим содержанием твердых парафинов, но отличающейся повышенной концентрацией смолистых компонентов, процесс осадкообразования начинается с температуры

+50 °С. В нефти скв. № 118 образование осадка происходит даже при +70 °С.

Снижение температуры потока нефти приводит к увеличению доли дендритного типа кристаллизации ПУ и увеличению степени аморфности в структуре нефтяного осадка. Осадок, образующийся из нефти скв. № 118 при 60...70 °С, характеризуется повышенным содержанием высокомолеку-

лярных парафинов и незначительной концентрацией смолистых компонентов, малой растворимостью в органических растворителях. По физическим свойствам он отличается повышенной хрупкостью. Осадок, образующийся при 30...50 °С, содержит значительное количество смолистых компонентов и в большей мере растворим в органических растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазепа Б.А. Защита нефтепромышленного оборудования от парафиноотложений. – М.: Недра, 1972. – 177 с.
2. Мазепа Б.А. Парафинизация нефтесборных систем и промышленного оборудования. – М.: Наука, 1966. – 201 с.
3. Бабалян Г.А. Борьба с отложениями парафина. – М.: Недра, 1965. – 340 с.
4. Биккулов А.З., Валитова Е.В., Челпанова Е.В. Лимитирующие стадии процесса парафиноотложения // Матер. 4-й Междунар. конф. по химии нефти и газа. – Томск, 2000. – Т. 2. – С. 501–506.
5. Богомолов А.И. Абрютин Н.Н., Современные методы исследования нефтей. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
6. Жазыков К.Т., Тугунов П.И. Влияние некоторых факторов на интенсивность образования смолпарафиновых отложений // Нефтяное хозяйство. – 1985. – № 1. – С. 80–85.
7. Тронов В.П. Механизм образования смолпарафиновых отложений и борьба с ними. – М.: Недра, 1969. – 123 с.
8. Лесин В.И., Василенко В.И. Предупреждение АСПО в скважинах путем применения магнитных депарафинизаторов // Нефтепромышленное дело. – 1997. – № 4–5. – С. 34–35.

Поступила 26.01.2006 г.

УДК 662.73.012

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ И МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ

А.А. Иванов, Н.В. Юдина, Е.В. Мальцева, О.И. Ломовский*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: ivanov@ipc.tsc.ru

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

Показано, что механическое воздействие на гуминовые кислоты приводит к изменению их состава, сопровождающееся снижением степени ароматичности и увеличением содержания кислородсодержащих фрагментов. Механообработка торфа в окислительных условиях максимально повышает эффективность экстрагирования водорастворимых компонентов и гуминовых кислот. Структурные параметры и функциональный состав молекул гуминовых кислот при обработке торфа в окислительно-восстановительных условиях изменяются в зависимости от условий.

Гуминовые кислоты (ГК) являются основными компонентами торфов по количеству и биологической активности и представляют собой высокомолекулярные полимерные соединения, малоподвижные и нерастворимые в воде [1, 2]. Решение фундаментальной задачи их исследования сводится к применению экстракционных, химических, физико-химических и ферментативных методов. Использование механохимических превращений в твердой фазе с целью разборки сложных макромолекул ГК является перспективным методом более глубокого их изучения [3, 4].

Фундаментальное исследование твердофазных механохимических превращений ГК обеспечит су-

щественные технологические преимущества процессам получения биологически активных веществ на основе исследуемых реакций.

Ранее были получены предварительные данные, свидетельствующие о возможности селективных механохимических реакций разложения макромолекул по определенным видам связей и получения препаратов из торфов с преимущественным содержанием веществ определенных классов — углеводов, фенолов, липидов, ГК [3, 5]. С помощью комплекса аналитических методов изучен состав и свойства ГК, полисахаридов, полифенолов и липидов из торфов, механоактивированных в присутствии щелочных и ферментативных реагентов.