

УДК 665.613

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ

Д.И. Чуйкина¹, О.В. Серебренникова^{1,2}, Л.А. Стасьева¹, Р. Асеведо Фореро²

¹Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

²Томский политехнический университет

E-mail: dichuikina@mail.ru

Изучено влияние нефтевытесняющей композиции НИНКА, содержащей различные поверхностно-активные вещества, на состав и физико-химические свойства высокопарафинистых нефтей месторождений Фестивальное и Майское (Томская область) при термостатировании при 125 °С в лабораторных условиях. Показано, что воздействие композиции на нефть оказало влияние на содержание масел, смолисто-асфальтеновых веществ, азота, а также привело к изменению ароматичности нефтей.

Ключевые слова:

Высокопарафинистые нефти, нефтевытесняющая композиция, поверхностно-активные вещества, групповой состав.

Key words:

Heavy-paraffin oils, oil-displacing composition, surface-active substance, group composition.

При техногенном воздействии на пластовую нефть, заключающемся в создании гидродинамических потоков воды и нефти в залежи, закачки вытесняющих агентов в пласт, и вследствие физико-химических процессов взаимодействия между пластовыми и закачанными жидкостями происходит изменение значений физико-химических свойств и состава добываемой нефти. В балансе добываемых в настоящее время углеводородов всё больше преобладают высоковязкие тяжелые и высокопарафинистые нефти, причем наблюдается тенденция к увеличению их доли, что усложняет технологические процессы нефтедобычи. Для повышения нефтеотдачи пластов часто применяют композиции, включающие в свой состав различные химические реагенты и поверхностно-активные вещества (ПАВ). В работах [1, 2] изучено влияние синтетических ПАВ на увеличение нефтеотдачи, стабильность водонефтяных эмульсий и реологические свойства нефтей, тем не менее, данные об изменении состава нефти под действием этих веществ не приводятся. Не исследовано влияние на нефть ПАВ в составе нефтевытесняющих и других композиций, используемых при добыче высоковязких и высокопарафинистых нефтей. В связи с этим нами были проведены эксперименты по воздействию на высокопарафинистые нефти нефтевытесняющей композиции, содержащей различные по своим свойствам ПАВ, и исследовано их влияние на состав нефти.

Экспериментальная часть

Для исследования были взяты высокопарафинистые нефти двух месторождений, расположенных на территории Томской области: Фестивального и Майского (табл. 1). Нефти отличаются возрастом и типом вмещающих пород. Нефть Фестивального месторождения залегает в карбонатном коллекторе палеозоя на глубине 3016...3100 м, при температуре 120...128 °С. Нефть Майского месторождения отобрана с глубины 3139...3161 м из тер-

ригенного коллектора нижней юры. Средняя температура в пласте 125...130 °С.

Нефти значительно отличаются друг от друга содержанием парафина, смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), вязкостью и плотностью.

Таблица 1. Физико-химические свойства и состав нефтей

Месторождение	Содержание в нефти, мас. %						Вязкость, мПа·с	Плотность, г/см ³
	Масла	Смолы	Асфальтены	Парафин	N	S		
Майское	97,6	1,5	0,97	9,40	0,31	Следы	49,36	0,802
Фестивальное	90,9	7,9	1,27	15,31	0,33		3292	0,847

В качестве нефтевытесняющей композиции использовали разработанный в ИХН СО РАН состав НИНКА, содержащий 2 % ПАВ, 16 % аммиачной селитры, 32 % карбамида и 50 % дистиллированной воды. С целью изучить влияние различных ПАВ на состав и свойства нефти применяли поочередно три реагента: NP-50, АФ 9-12, нефтенол ВВД [3]. Данные неионогенные ПАВ представляют собой оксиэтилированные алкилфенолы с различным количеством оксиэтильных звеньев (рис. 1).

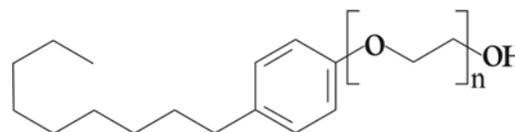


Рис. 1. Структурная формула оксиэтилированных алкилфенолов, где n – усредненное число молей окиси этилена, присоединенное к одному молю алкилфенолов

Количество оксиэтильных звеньев обуславливает различную поверхностную активность, способность к адсорбции и степень растворимости ПАВ в водной и неводной фазе. Неонол АФ 9-12, содержащий в своей молекуле 9–12 оксиэтильных звеньев, представляет собой водорастворимый ПАВ, хорошо ра-

створимый также в органических растворителях, в том числе и в нефти. Неонол NP-50 – это хорошо растворимый в воде и слабо растворимый в органической фазе ПАВ, содержащий в молекуле 50 оксиэтильных звеньев. Близкими свойствами обладает нефтенол ВВД, состоящий из смеси водорастворимых оксиэтилированных алкилфенолов и их сульфозоксилатов в форме натриевых солей.

Воздействие композиций на состав и свойства нефти изучали в лабораторных условиях при температуре 125 °С, являющейся усредненной температурой в залежах нефтей, использованных в экспериментах. Нефти термостатировали в закрытом автоклаве при заданной температуре в течение 32 ч в присутствии дистиллированной воды, а также композиции НИНКА с добавлением различных ПАВ (соотношение нефть: композиция равно 2:1 об. частей), затем охлаждали до температуры 20 °С и исследовали их свойства и состав. Время термостатирования подбирали таким образом, чтобы при температуре 125 °С карбамид, входящий в состав композиции, полностью гидролизвался и обеспечил максимальное действие композиции НИНКА.

Вязкость нефтей после дегазации измеряли с помощью вискозиметра «Реокинетика», который реализует вибрационный метод измерения; плотность нефтей определяли пикнометрическим методом [4]. Содержание общего азота ($N_{\text{общ}}$) и серы ($S_{\text{общ}}$) определяли, соответственно, методами окислительной деструкции в слое NiO и колбовым методом по Шенигеру [4], содержание асфальтенов – осаждением их из нефти 40-кратным избытком гексана. Содержание масляных компонентов определяли после горячей экстракции их гексаном с силикагеля в аппарате Сокслета, смолы экстрагировали смесью спирт:хлороформ в соотношении 7:93. Определение содержания парафина проводили методом вымораживания [5].

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 5700» в тонком слое в области 400...4000 см^{-1} . Дальнейшую обработку ИК-спектров и определение оптической плотности проводили с использованием программного обеспечения «OMNIC 7.2» Thermo Nicolet Corporation.

Были определены спектральные коэффициенты C – как отношения оптических плотностей D характеристических полос поглощения в ИК-области спектра различных типов связи [6]. Для:

- ароматических и парафиновых структур – $C_1 = D_{1610} / D_{720}$;
- содержания полизамещенных ароматических структур к общему содержанию ароматических – $C_2 = D_{818} / D_{1610}$;
- всех алифатических и ароматических структур – $C_3 = D_{1380+720} / D_{1610}$;
- CH_3 -групп – $C_4 = D_{1380} / D_{1465}$.

Результаты и их обсуждение

Результаты воздействия композиций при температуре 125 °С на элементный и функциональный состав нефти, а также ее основные показатели представлены в табл. 2.

Таблица 2. Физико-химические свойства и состав нефтей после воздействия на них композиций

Объект исследования	Содержание, мас. %					Вязкость, мПа·с
	Масла	Смолы	Асфальтены	N	S	
Нефть Майского месторождения						
НИНКА с NP-50	97,1	2,6	0,24	0,28	Следы	19,46
НИНКА с нефтенолом ВВД	97,3	2,3	0,43	0,17		18,87
НИНКА с АФ 9-12	97,7	2,3	0,08	0,26		16,72
H ₂ O _{дист.}	97,8	2,1	0,03	0,28		35,96
Нефть Фестивального месторождения						
НИНКА с NP-50	92,1	6,1	1,82	0,26	0,08	93,04
НИНКА с нефтенолом ВВД	92,6	6,6	0,85	0,25	Следы	85,05
НИНКА с АФ 9-12	89,5	8,2	2,35	0,27	0,13	133,22
H ₂ O _{дист.}	92,6	6,1	1,28	0,23	Следы	5913

Высокая вязкость нефтей зависит от механической прочности структур, образуемых смолами, асфальтенами, кристаллами парафинов, а также глобулами эмульгированной воды, которые стабилизируются природными эмульгаторами нефти. Согласно полученным результатам взаимодействие композиции с нефтью приводит к уменьшению ее вязкости. Прежде всего, это связано с деэмульгирующими свойствами ПАВ, которые приводят к разрушению эмульсии нефть – вода, присутствующей в исходных образцах и обуславливающей, наряду с высоким содержанием парафина, повышенную вязкость. В нефти Майского месторождения содержание воды было в следовых количествах, в более парафинистой нефти Фестивального месторождения – 17,5 %. Видимо, поэтому особенно сильное снижение вязкости при контакте с композициями отмечено именно для этой нефти. Однако ее термостатирование с дистиллированной водой привело к резкому увеличению вязкости. Аномалия вязкости, возникающая при охлаждении высокопарафинистой нефти незадолго до наступления структурного застывания, объясняется появлением дисперсной фазы в виде кристаллов парафина, еще не связанных между собой вследствие недостаточной их концентрации или присутствия веществ, препятствующих соединению кристаллов.

Общим для обеих нефтей является то, что в результате всех экспериментов в них произошло незначительное уменьшение содержания азота (табл. 2), что может быть следствием термодеструкции гетероорганических соединений нефти с образованием газов.

Взаимодействие с парами дистиллированной воды привело также к снижению в нефтях массовой доли САВ, которое может быть обусловлено их частичным разрушением с образованием масляных компонентов. В нефти Майского месторождения снижается преимущественно содержание асфальтенов, в нефти Фестивального – смол (табл. 2).

Воздействие композиции в сочетании со всеми разновидностями рассмотренных выше ПАВ на

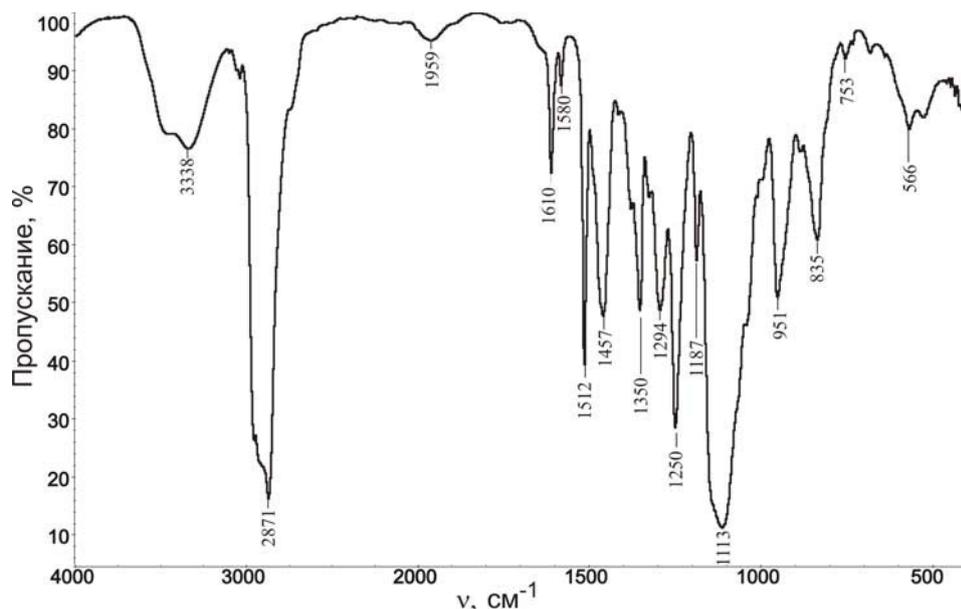


Рис. 2. ИК-спектр неонла АФ 9-12

нефть Майского месторождения, отличающейся повышенной долей асфальтенов на фоне очень низкого общего содержания САВ, привело к незначительному повышению массовой доли САВ и, соответственно, снижению содержания масел. Максимальный эффект наблюдался при наличии в композиции слабо растворимых в нефти ПАВ. Увеличение содержания САВ в нефти Фестивального месторождения отмечено только при воздействии композиции, содержащей наиболее липофильный неонол АФ 9-12. Остальные ПАВ не оказали заметного влияния на изменение соотношения между концентрацией САВ и масел этой высокопарафинистой смолистой нефти.

Известно, что сложные многокомпонентные поверхностно-активные материалы часто обладают свойствами, отличными от свойств индивидуальных синтетических ПАВ, входящих в их состав. Свойства ПАВ можно регулировать при помощи добавок органических полярных веществ различной молекулярной массы и неорганических электролитов. Любая добавка органических и неорганических веществ изменяет условия молекулярного взаимодействия ПАВ и свойства мицеллярных структур в растворе. Видимо, поэтому влияние ПАВ на изменение группового состава нефтей зависит не только от свойств самих ПАВ, но и от содержания в нефти и природы САВ, с которыми они взаимодействовали в ходе эксперимента.

Так, к повышению доли суммарного содержания САВ в высокосмолистой и высокопарафинистой нефти могло привести взаимодействие короткоцепочечного липофильного неонла с содержащимися в нефти природными ПАВ (смолы, асфальтены, парафины). В то время как гидрофильные ПАВ вызывали небольшое снижение содержания этой группы соединений. Для нефти с меньшей концентрацией смол и парафина, повышен-

ной доли асфальтенов в смеси САВ воздействие этих же ПАВ привело к противоположному эффекту. Возможно также, что присутствие всех использованных композиций стабилизирует САВ нефти, в которой их концентрация низка, а для смолистой нефти стабилизирующее воздействие оказывает только композиция с липофильным АФ 9-12.

Как видно из рис. 2 основными полосами поглощения неонла АФ 9-12 (как и других использованных нами ПАВ) в области 2000...500 cm^{-1} являются валентные колебания связей С=C ароматического кольца в интервале 1625...1575 cm^{-1} и 1525...1475 cm^{-1} , плоские деформационные колебания связи С—Н в интервале 1225...1000 cm^{-1} и неплоские деформационные колебания связи С—Н в интервале 680...900 cm^{-1} , характерные для моно-, ди- и тризамещенных аренов, а также валентные колебания связей —С—О—С— в интервале 1150...1060 cm^{-1} .

Поскольку доля ПАВ в смеси нефть: композиция составляет менее 1 %, то полосы поглощения ПАВ, имеющие максимальную интенсивность в области 2000...500 cm^{-1} , в ИК-спектрах нефтей после обработки композицией не проявляются (рис. 3).

Тем не менее, рассчитанные на основании результатов ИК-спектрометрии спектральные коэффициенты [6] (табл. 3) свидетельствуют об увеличении в нефтях, контактировавших с композициями, общей доли ароматических соединений C_1 и снижении алифатичности нефтей C_3 . Для всех изученных объектов повысилась доля разветвленных структур C_4 , условное содержание полизамещенных ароматических соединений снизилось C_2 . ИК-спектрометрический анализ показал, что контакт нефтей с дистиллированной водой практически не оказал на них влияния.

Следует отметить, что максимальные изменения спектральных коэффициентов отмечены для нефтей, обработанных композицией НИНКА с

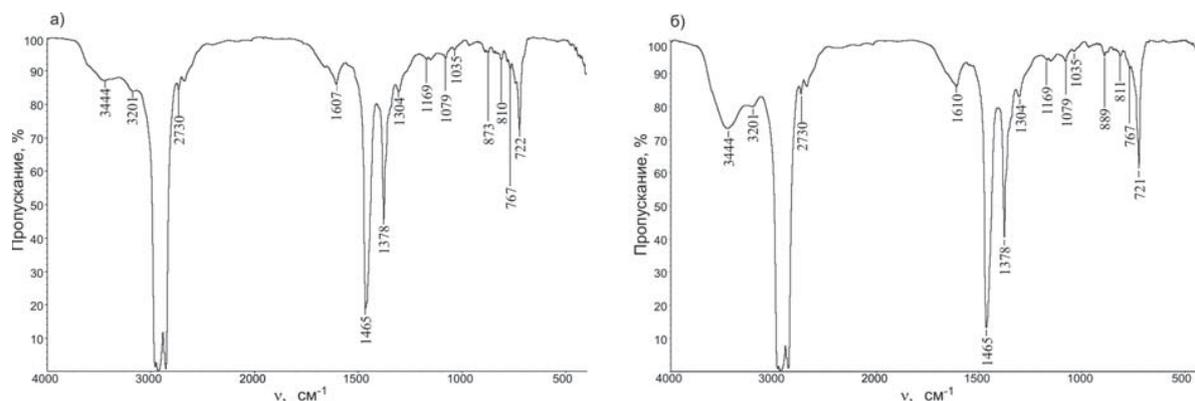


Рис. 3. ИК-спектр нефти Майского (а) и Фестивального (б) месторождения после термостатирования с композицией НИНКА на основе АФ 9-12

АФ 9-12, а минимальные – с NP-50. Такое различие влияние композиции может быть связано со свойствами применяемых ПАВ. Неонол NP-50 и нефтенол ВВД обладавая лучшей растворимостью в воде, оказывают на изменения в составе нефтей меньшее влияние, чем неонол АФ 9-12.

Таблица 3. Спектральные характеристики нефтей

Объект исследования	$C_1 = D_{1610} / D_{720}$	$C_2 = D_{816} / D_{1610}$	$C_3 = D_{3380+720} / D_{1610}$	$C_4 = D_{880} / D_{1465}$
Нефть Майского месторождения				
Исходная	0,3	0,73	10,84	0,45
H ₂ O _{дист.}	0,3	0,81	11,19	0,62
НИНКА с NP-50	0,31	0,77	9,78	0,61
НИНКА с нефтенолом ВВД	0,35	0,68	9,4	0,75
НИНКА с АФ 9-12	0,46	0,45	7,3	0,69
Нефть Фестивального месторождения				
Исходная	0,17	0,79	14,4	0,38
H ₂ O _{дист.}	0,18	0,78	13,69	0,37
НИНКА с NP-50	0,2	0,74	13,81	0,41
НИНКА с нефтенолом ВВД	0,23	0,53	12,2	0,42
НИНКА с АФ 9-12	0,31	0,32	9,24	0,45

Полученные результаты могут быть полезны при разработке критериев оценки эффективности ис-

пользования нефтewытесняющих композиций с различными ПАВ, а также для определения и предсказания товарных характеристик добываемых нефтей.

Выводы

1. Взаимодействие нефтей и нефтewытесняющей композиции приводит к понижению вязкости нефти за счет деэмульгирующих свойств поверхностно-активных веществ.
2. На изменение группового состава нефтей влияют состав и содержание в нефти смолисто-асфальтеновых компонентов, а также поверхностно-активные вещества, с которыми они взаимодействуют. Использование гидрофильных поверхностно-активных веществ приводит к росту содержания смол в малосмолистой нефти и снижению этого показателя для высокосмолистой нефти.
3. Данные ИК-спектрометрии свидетельствуют о снижении алифатичности и росте ароматичности нефтей при воздействии композиции. Максимальные изменения спектральных коэффициентов фиксируются при применении в композиции неонла АФ 9-12.
4. Изменение спектральных коэффициентов определяется составом применяемых в композиции поверхностно-активных веществ и не зависит от содержания в нефтях смолисто-асфальтеновых компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шерстнев Н.М., Гурвич Л.М., Булина И.Г. Применение композиций ПАВ при эксплуатации скважин. – М.: Недра, 1988. – 184 с.
2. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. – М.: Недра, 1982. – 221 с.
3. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Кувшинов И.В. Композиции ПАВ для эффективного паротеплового воздействия на пласт // Oil & Gas Journal. Russia. – 2010. – № 6. – С. 68–71.
4. Современные методы исследования нефтей (Справочно-методическое пособие) / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темяно, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
5. ГОСТ 11851-85. Нефть. Метод определения парафина.
6. Калугина Н.П. Инфракрасная спектрометрия при геохимических исследованиях нефтей и конденсатов (на примере месторождений Туркменистана) / под ред. Е.А. Глебовской. – Ашхабад: Ылым, 1986. – 156 с.

Поступила 12.04.2011 г.