

Препринт статьи, опубликованной в журнале:
Промышленная безопасность и экология, 2009, №10(43), С.8-11.

И.Н. Евдокимов,

профессор Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина

А.П. Лосев,

ведущий специалист ООО «Промышленные буровые установки»

НЕФТЕГАЗОВЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ С ВОВЛЕЧЕНИЕМ ПРИРОДНЫХ НАНООБЪЕКТОВ ДОБЫВАЕМОГО СЫРЬЯ – НА ПУТИ К «НАНОЭКОЛОГИИ» НЕФТЕДОБЫЧИ

Уже существующие производственные технологии добычи, транспорта и хранения могут стать «нанотехнологиями», если они будут оптимизированы или спроектированы заново с учетом комплексных диаграмм фазового состояния природных нанокolloидов нефти. Это позволит если не улучшить, то, по крайней мере, предотвратить ухудшение качества добываемого сырья. Использование принципа «не навреди» по отношению к формировавшейся веками тонкой надмолекулярной организации природных нефтей может составить основу «наноэкологии нефтедобычи».

В настоящее время с развитием разнообразных промышленных нанотехнологий связывают большие надежды, но, как часто бывает в России, одновременно наблюдается и волна разного рода спекуляций. Так, уже в декабре 2007 года, на заседании правительственного совета по нанотехнологиям вице-премьер Сергей Иванов вынужден был отреагировать на шумиху, возникшую вокруг нанотехнологий в некоторых областях производства: «Я сильно сомневаюсь, что там вообще есть какие-нибудь нанотехнологии. Вот хочу просто граждан об этом предупредить. Их уже пытаются дурить...»

К сожалению, нано-спекулятивная шумиха не миновала и нефтегазовую промышленность. На ведущие роли в развитии и распространении «нанотехнологий нефтедобычи» претендуют многочисленные, растущие как грибы «нано-общества», «нано-центры», «нано-фонды», самопровозглашенные «нано-эксперты». Спекулятивность же предлагаемых рецептов зачастую не очевидна для нефтяников-практиков. Так, некоторые «нано-эксперты» обсуждают значимость в добыче нефти и газа «наноявлений»,

имеющих место в геологических телах, пластовых флюидах и промышленном оборудовании, и предлагают технологии регулирования этих явлений («нанотехнологии»). При этом к «наноявлениям» они относят практически любые процессы, связанные с перемещением молекул/ионов в нефтегазовых средах, аргументируя это тем, что характерные размеры молекул/ионов не превышают 1 нм. После такого спекулятивного расширения понятия, в качестве «новейших нанотехнологий» они пропагандируют, например, давно разработанные методы повышения нефтеотдачи с применением поверхностно-активных веществ.

В другой группе широко пропагандируемых методов предлагается вводить в нефти нанообъекты, чужеродные по отношению к природному углеводородному сырью – в основном, ультрадисперсные порошки. При этом обычно замалчивается возникновение проблем загрязнения окружающей среды твердыми наночастицами, представляющими реальную опасность для живых организмов. Кроме того, механические способы введения в материал посторонних инертных (не способных к эволюции) наночастиц, в современной международной практике обычно не считают «нанотехнологиями». В уже существующих за рубежом промышленных «нанотехнологиях» к объектам воздействия, то есть к «наноматериалам», относят далеко не все молекулярные системы, содержащие наночастицы. Простое присутствие наноразмерных структур само по себе не достаточно, так как все материалы имеют структуру в нанодиапазоне (например, молекулярное строение). Необходимым признаком «наноматериала» (обеспечивающим развитие прикладных «нанотехнологий») считают возможность сознательного *управления* эволюцией наноструктур. В современном понимании, наноматериалы - это те материалы, где целенаправленно изменяемые (путем «нанотехнологий») свойства управляемых наноразмерных структур оказывают доминирующее влияние на желаемое поведение макроскопических характеристик.

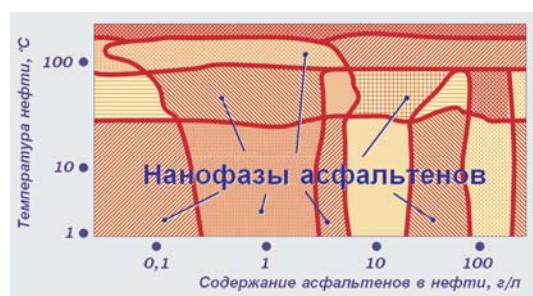
Наши исследования, проводившиеся на протяжении последних лет показали (см. список литературы), что природные нефти с полным правом можно относить к наноматериалам, так как они содержат природные нанообъекты (нанофазы), эволюция которых описывается универсальными закономерностями (фазовыми диаграммами). Это делает возможным применение к нефтям нанотехнологий молекулярной самоорганизации, основанных на подходах супрамолекулярной химии. Подобные подходы не предполагают насильственного внедрения в нефть «чужеродных» нанокомпонентов (и, тем самым, не создают проблем экологии окружающей среды), а основаны на управлении структурой фаз нанообъектов путем «мягких» целенаправленных

изменений внешних условий и состава среды. К природным нанообъектам нефтегазового сырья можно отнести:

- 1) Нанюуглерод (фуллерены, нанотрубки, графены, диамондоиды).
- 2) Ассоциативные нанокolloиды (асфальтены, смолы, нафтенoвые кислоты, нафтенаты).
- 3) Кристаллизующиеся нанокolloиды (парафины, гидраты, неорганические соли).
- 4) Нанокolloиды механических примесей.
- 5) Объекты естественной нанодисперсности жидкого состояния вещества.

С точки зрения супрамолекулярных нанотехнологий нефти основной интерес представляют ассоциативные нанокolloиды асфальтенов, структурные фазовые превращения которых оказывают наиболее сильное влияние на макроскопические, эксплуатационно-значимые свойства добываемого сырья.

Диаграмма состояния асфальтенов нефти. В настоящее время, в связи с



трудоемкостью исследований, пока отсутствуют надежные сведения о поведении нанофаз нефти при пластовых давлениях. Однако, имеющиеся результаты лабораторного изучения добытых нефтей и их фракций (при атмосферном давлении) уже позволили построить диаграмму состояния

нанофаз в координатах: температура среды – содержание асфальтенов, упрощенная схема которой показана на рисунке.

Изложение научных основ построения диаграммы и ссылки на источники данных можно найти в приведенном списке литературы. Для дальнейшего обсуждения важно, что на диаграмме отчетливо видны линии критических концентраций и критических температур (линии фазовых превращений), разделяющие области существования разнообразных нанофаз нефти. Имеющиеся сведения о состояниях нанофаз асфальтенов можно упрощенно описать следующим образом.

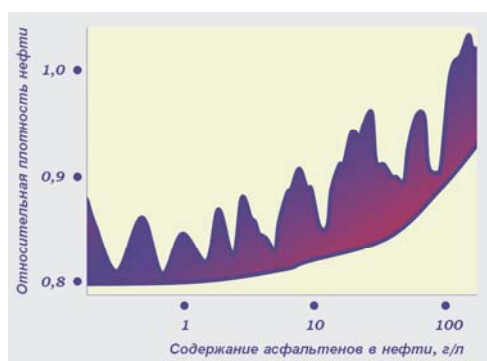
Нанофаза мономеров (отдельных молекул) существуют в нефтяных средах лишь при концентрациях асфальтенов до фазовой границы при 5-10 мг/л. При превышении этой границы формируется нанофаза олигомеров – агрегатов из небольшого числа молекул. В нефтяных средах с содержанием асфальтенов между границами при 0,10-0,15 г/л и 1-3 г/л нанофазу составляют «нанокolloиды» - частицы диаметром 2-10 нм. При еще более высоких содержаниях асфальтенов формируются различные нанофазы флокулировавших

нанокolloидов (ФНК). Так, между границами при 7-10 г/л и 20-35 г/л ФНК представляют собой обособленные объекты с размерами до нескольких десятков нанометров. Между границами при 20-35 г/л и 70-90 г/л внутренняя структура ФНК остается неизменной, но они начинают взаимодействовать с образованием рыхлых фрактальных объектов, что придает жидкой среде высокую вязкость. Область между границами при 70-90 г/л и 140-160 г/л соответствует фазе из крупных (>0,1 мкм) флокулировавших частиц, которые могут формировать пространственно упорядоченные структуры, подобные гелям. В этой области может также произойти потеря седиментационной устойчивости и выпадение фазы асфальтенов в осадок.

Молекулярные процессы на температурных границах нанофаз пока менее изучены. Предположительно, при температурах ниже фазовой границы при $-25-40^{\circ}\text{C}$, структура частиц всех нанофаз является аморфной благодаря взаимодействиям боковых алкильных цепей молекул асфальтенов. При переходе через эту границу в результате нагрева, преобладающими становятся связи между ароматическими пластинами асфальтенов и частицы уплотняются, уменьшая свои размеры. Между фазовыми границами в диапазоне температур $100-180^{\circ}\text{C}$ некоторые нанофазы асфальтенов приобретают определенную кристаллическую упорядоченность. Кристаллические образования начинают плавиться вблизи фазовой границы при $220-240^{\circ}\text{C}$.

Превращения нанофаз и изменения плотности и вязкости природных нефтей.

Прямые подтверждения того, что преобразования нанофаз асфальтенов оказывают существенное влияние на эксплуатационно-значимые параметры добываемого сырья, были получены при анализе накопленной нами обширной базы данных для нескольких сотен нефтей мира различного географического и геологического происхождения. Так, на

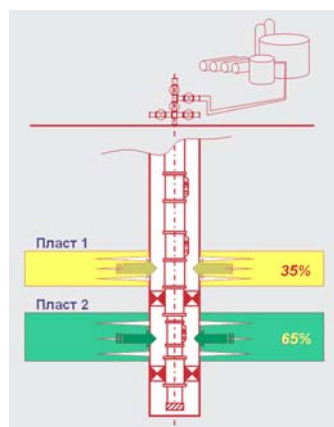


рисунке приведен график корреляции плотности нефтей с содержанием в них асфальтенов. Для наглядности, отдельные точки не показаны, сплошными линиями соединены данные, соответствующие нефтям с наибольшими и наименьшими плотностями. На рисунке хорошо видны значительные «всплески» плотности нефтей,

в которых содержание асфальтенов приближается к положению выявленных ранее границ нанофаз. В этих же нефтях наблюдается и аномальное увеличение вязкости (до нескольких десятков раз).

Нанотехнологии смешивания нефтей. Проблема изменения свойств нефтей при их смешении возникает процессе нефтедобычи на месторождениях, где несколько пластов эксплуатируются совместно, при смешивании в трубопроводах и хранилищах нефтей и нефтепродуктов различного происхождения. В России проблемам смешения нефтей до сих пор не уделяли достаточного внимания. Однако зарубежные нефтяники хорошо знают о существовании «несовместимых» (incompatible) типов нефтей, при смешении которых могут происходить такие нежелательные эффекты, как агрегирование и выпадение в осадок высокомолекулярных компонентов нефти, увеличение вязкости, снижение выхода легких фракций и т.п. В зарубежных исследованиях точная причина «несовместимости» не была установлена, но полученные нами данные позволяют отождествить усиление образования осадков, увеличение вязкости и другие нежелательные эффекты с достижением при смешении концентрационных границ нанофаз асфальтенов. Следовательно, «нанотехнологии» смешивания должны предотвращать нежелательные изменения нанофаз, то есть содержать критерии «недопустимых» и «оптимальных» концентраций асфальтенов в смесях нефтей. Точное количественное уточнение этих критериев требует проведения дальнейших исследований диаграммы состояния нанофаз. Приближенные оценки «недопустимых» концентраций (соответствующих границам нанофаз) приведены выше. Оценки «оптимальных» составов должны производиться с учетом начальных содержаний асфальтенов в смешиваемых нефтях.

В качестве конкретного примера, опишем суть наших рекомендаций по осуществлению «нанотехнологий» для решения проблем нефтедобычи на месторождении одной из стран в регионе Персидского залива (точные детали не могут быть приведены по соображениям коммерческой тайны; рекомендации пока не прошли практическую апробацию). Существующие проблемы носят комплексный масштабный характер и связаны с выпадением асфальтенов в призабойном пространстве, в скважинах, в манифольдных линиях, в сборных нефтетрубопроводах, в узлах сбора и подготовки нефти.



Осложнениями охвачены более 30 скважин, проблема не решена уже в течение 15 лет. Проведенный нами анализ позволил предположить, что возможной причиной возникновения проблем являются неконтролируемые процессы изменения нанофаз при смешении нефтей из двух совместно эксплуатируемых пластов со значительно различающимися концентрациями асфальтенов. Как схематически показано на рисунке,

для снижения осложнений путем оптимизации состояния нанофаз предлагается использовать «нанотехнологию» контролируемого поступления в скважину 35% нефти из пласта №1 и 65% нефти из пласта №2.

Нанотехнологии термического воздействия на нефть. Термическое воздействие на пласт широко применяют при разработке нефтяных месторождений. Термообработка тяжелых нефтей часто проводится при их транспортировке. Из-за суточных и сезонных колебаний температуры, термические режимы хранения нефти могут изменяться в достаточно широких пределах.

Обычно считают, что термообработка значительно улучшает реологические свойства нефти, однако на производстве наблюдалось и резко ухудшение реологических свойств после предварительного подогрева. Наши лабораторные исследования выявили, что возрастание вязкости и увеличение температуры застывания после термообработки связаны с преобразованием нанофаз асфальтенов нефти. Соответственно, эффективные «нанотехнологии» термообработки должны предусматривать режимы прогрева/охлаждения, исключающие длительное пребывание нефтей вблизи температурных границ нанофаз, например, вблизи температур 25-40 °С.

Не следует думать, что «нанотехнологии» могут быть направлены лишь на предотвращение нежелательных проблем термического воздействия на нефть. Так, новые практически полезные эффекты могут быть, по-видимому, достигнуты путем применения «нанотехнологии», предусматривающей хранение нефтей при температурах, близких к положению фазовой границы $T_{\text{фаз}}$. Наши исследования показали, что в результате может возникнуть существенная пространственная неоднородность состава (стратификация) нефти в прогреваемом хранилище. Гипотетически, как показано на рисунке, простое механическое удаление высокомолекулярных слоев после оттаивания при указанных



температурах могло бы стать основой экономичной «нанотехнологии» повышения качества нефти. При этом следует иметь в виду, что конкретное местоположение высокомолекулярных слоев (в верхней или в нижней части хранилища) может определяться особенностями компонентного состава индивидуальной нефти.

В заключение отметим, что ведущие зарубежные нефтегазовые компании достаточно давно осуществляют активные исследования в сфере «нанотехнологий», а

Россия пока что делает только первые шаги в данном направлении. Сегодня российский нефтегазовый комплекс и отечественная отраслевая наука все еще достаточно изолированы друг от друга. Одним из решающих сдерживающих факторов при внедрении новой техники и технологий обычно является необходимость больших капитальных затрат на серийное производство нового оборудования и создание необходимой инфраструктуры для организации продаж, проведения монтажных работ, ремонта и т.д. Для широкомасштабного внедрения нефтяных супрамолекулярных «нанотехнологий» этого не требуется - все необходимое уже есть. По сути, подобное внедрение сводится к уточнению и распространению знаний о критическом влиянии нанофаз нефти на свойства и качество добываемого сырья. Если при осуществлении производственных операций нефтяники будут следовать требованию «не навреди» по отношению к тонкой природной организации нанофаз (то есть, охранять «нанозкологию нефти»), то это позволит сохранить основные достоинства традиционных технологий, и приобрести новые, неизвестные ранее преимущества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Евдокимов И.Н.* Фазовая диаграмма нанокolloидов асфальтенов как основа нанотехнологий управления свойствами природных нефтегазовых сред. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа, 2009. – 99 с.
2. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П.* Нефтяные нанотехнологии – преодоление стереотипов//Нефтяное хозяйство. – 2008. - №8. – С.78-81.
3. *Evdokimov I.N.* "Fine Phase Transformations" In Petroleum - The Basis for Emerging Nanotechnologies//Petroleum Science Research Progress. - New York: Nova Science Publishers, 2008. - P.235-259.
4. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П.* Природные нанообъекты в нефтегазовых средах. – М.: ООП РГУ нефти и газа, 2008. – 93 с.
5. *Евдокимов И.Н.* Проблемы несовместимости нефтей при их смешении. – М.: ООП РГУ нефти и газа, 2008. – 104 с.
6. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П.* Различные виды нанотехнологий – принудительная сборка атомных и молекулярных структур и самосборка нанообъектов. - М.: ООП РГУ нефти и газа, 2008. – 80 с.
7. *Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю., Лосев А.П., Новиков М.А.* Перспективные нефтегазовые нанотехнологии для разработки месторождений//Доклады SPE Российской нефтегазовой

технической конференции и выставки "Мир технологий для уникальных ресурсов" (Москва, 3-6 октября 2006 г.). – М.: CD-Rom издание, 2007.

8. *Evdokimov I.N.* T-C Phase Diagram of Asphaltenes in Solutions//Petroleum Science and Technology. – 2007. - Vol.25. - №1-2. - P.5-17.

9. *Евдокимов И.Н.* Фазовое поведение асфальтенов в нефтяных дисперсных системах//Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии. - Ижевск: Изд. ИКИ, 2007. – С.237-244.

10. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П.* Возможности оптических методов исследований в системах контроля разработки нефтяных месторождений. – М.: Нефть и Газ, 2007. – 228 с.