

Нефтяные нанотехнологии – преодоление стереотипов

И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев
(РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина)

Petroleum nanotechnologies - overcoming stereotypes

I.N. Evdokimov, A.P. Losev
(Gubkin Russian State University of Oil and Gas)

В профессиональной деятельности мы постоянно сталкиваемся со стереотипами мышления. Знания об особенностях физико-химических характеристик нефтей многим кажутся незыблемыми, аксиоматическими [1]. Однако проходит время и выясняется, что многие из «аксиом» уточняются, а некоторые - меняются на прямо противоположные. Появились новые сведения о значительном влиянии на макроскопические, эксплуатационно значимые свойства нефти тонких изменений состояния ее микроскопических (наноразмерных) фаз, формируемых в основном асфальтенами [2, 3]. Поэтому традиционные методики оценки свойств нефти и технологии ее добычи могут/должны по сути стать «нанометодиками» и «нанотехнологиями» в том смысле, что они должны быть оптимизированы или спроектированы заново с учетом комплексных диаграмм состояния нанофаз нефти. Это позволит если не улучшить, то, по крайней мере, предотвратить ухудшение качества добываемого сырья.

Диаграмма состояния нанофаз асфальтенов нефти

В настоящее время в связи с трудоемкостью проведения исследований отсутствуют надежные сведения о поведении нанофаз нефти при пластовых давлениях. Однако имеющиеся результаты изучения добытых нефтей и их фракций (при атмосферном давлении) уже позволили построить диаграмму состояния нанофаз в координатах температура среды – содержание асфальтенов (рис.1). Существенно, что наглядное представление фазовой диаграммы с четко различимыми и неперекрывающимися границами фаз можно получить лишь при использовании логарифмических масштабов по осям координат.

Для дальнейшего обсуждения важно, что на диаграмме отчетливо видны линии критических концентраций и критических температур (линии фазовых превращений), разделяющие области существования разнообразных нанофаз нефти. Современные (еще нуждающиеся в уточнении) сведения о возможных состояниях нанофаз можно упрощенно представить следующим образом.

Мономеры (отдельные молекулы) асфальтенов существуют в нефтяных средах лишь при концентрациях до фазовой границы 1, равных 5-10 мг/л (см. рис. 1, область М). При превышении этой границы формируется нанофаза олигомеров – агрегатов из небольшого числа молекул асфальтенов (см. рис. 1, область О). В нефтяных средах с содержанием асфальтенов

It is demonstrated that conventional technologies for petroleum reservoir engineering should become «nanotechnologies» in a sense that they should be optimized or re-designed with an account for complex phase diagrams of crude oil colloidal nanophases. This would help to improve or, at the least, to prevent deterioration of recovered crude oil's quality.

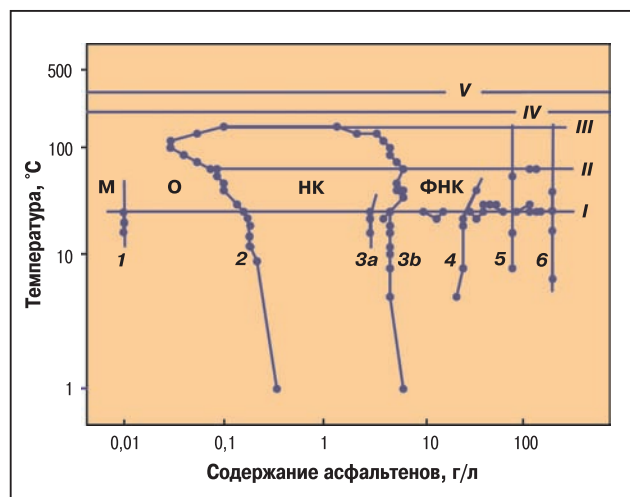


Рис. 1. Диаграмма состояния нанофаз асфальтенов нефти, построенная в логарифмическом масштабе:

М – мономеры; О – олигомеры; НК – нанокolloиды; ФНК – флокулированные нанокolloиды; I-V – линии критических температур; 1-6 – линии критических концентраций

между границами 2 (0,10-0,15 г/л) и 3а (1-3 г/л) нанофазу составляют нанокolloиды - частицы диаметром 2-10 нм (см. рис. 1, область НК). Последующие границы 3в (7-10 г/л), 4 (20-35 г/л), 5 (70-90 г/л) и 6 (140-160 г/л) разделяют различные состояния флокулировавшихся нанокolloидов (см. рис. 1, область ФНК). Так, между границами 3в и 4 ФНК представляют

собой обособленные объекты с размерами до нескольких десятков нанометров. В области между границами 4 и 5 внутренняя структура ФНК остается неизменной, но они начинают взаимодействовать с образованием рыхлых фрактальных объектов, что придает жидкой среде высокую вязкость. Область между границами 5 и 6 соответствует фазе, состоящей из крупных (более 0,1 мкм) флокулированных частиц асфальтенов, которые могут формировать пространственно упорядоченные структуры, подобные гелям. Кроме того, в этой области могут произойти потеря седиментационной устойчивости и выпадение асфальтенов в осадок.

Молекулярные процессы фазовых изменений на линиях критических температур пока менее изучены. Предположительно, при температурах ниже границы I – 25-30 °С структура частиц всех нанофаз аморфна благодаря взаимодействиям боковых алкильных цепей молекул асфальтенов. При переходе через эту границу в результате нагрева преобладают связи между ароматическими пластинами асфальтенов и частицы уплотняются, уменьшаясь в размерах. Между фазовыми границами II и III (температура 100-180 °С) некоторые нанофазы асфальтенов приобретают определенную кристаллическую упорядоченность. Кристаллические образования начинают плавиться вблизи границы IV (температура 220-240 °С). По достижении границы V (температура 350-400 °С) начинается деструкция асфальтенов с образованием жидкокристаллических мезофаз, предшествующих формированию кокса.

Преобразования нанофаз и закономерности изменения плотности и вязкости нефтей. «Нанометодики» оценки качества нефтяного сырья

Один из основных параметров оценки месторождения - качество сырья, которое в свою очередь определяется по таким характеристикам, как плотность и вязкость нефти, содержание в ней асфальтенов и серы. С целью упрощения оценочных критериев часто рекомендуют измерять лишь одну из этих характеристик, а остальные вычислять, используя «общеизвестные» корреляции свойств нефти, например, «общеизвестный» стереотип о наличии однозначной связи вязкости и плотности нефти с содержанием в ней асфальтенов [4, 5].

Внимательное рассмотрение истории появления и существования этого стереотипа показывает, что все его многочисленные «подтверждения» основаны на анализе лишь простейших линейных корреляций в весьма ограниченных базах данных нефтей. Приведенная на рис. 2 зависимость вязкости нефтей от концентрации асфальтенов построена на основании накопленной нами большой базы данных о связи содержания асфальтенов со свойствами нескольких сотен нефтей мира различного географического и геологического происхождения [6]. Отклонения от стереотипных представлений о «гладкости» изменений вязкости становятся особенно явными при постро-

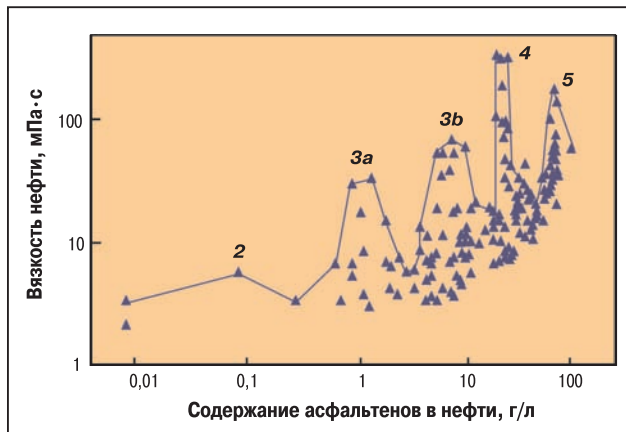


Рис. 2. Зависимость вязкости нефти различных регионов мира от содержания асфальтенов, построенная в логарифмическом масштабе (очевидные максимумы вязкости пронумерованы в соответствии с линиями критических концентраций нанофаз асфальтенов на рис. 1)

нии зависимости с использованием логарифмического масштаба по осям координат. Для наглядности сплошной линией соединены точки, соответствующие нефтям наибольшей вязкости. Из рис. 2 видно четкое совпадение максимумов вязкости с 2–5 границами нанофаз асфальтенов из рис. 1. Не попадающая граница 1 соответствует массовому содержанию асфальтенов около 0,001 %, в то время как в большинстве справочников все массовые концентрации менее 0,01 % классифицируются как «отсутствие асфальтенов». Рис. 2 показывает фактическое отсутствие в природе подвижных нефтей с содержанием асфальтенов выше фазовой границы 5.

При анализе плотности рассматриваемая база данных возрастает за счет малотекучих сверхтяжелых нефтей и битумов. Зависимость плотности нефтей от содержания асфальтенов представлена на рис. 3, на котором сплошной линией соединены точки, соответствующие нефтям наибольшей плотности. Из рис. 3 также хорошо видны значительные «всплески» плотности вблизи границ нанофаз асфальтенов, включая границу 6 при высоких концентрациях.

Таким образом, приведенные данные показывают, что распространенные методики оценки качества сырья на основе монотонных экстраполяционных зависимостей имеют весьма ограниченную применимость. Для повышения точности и

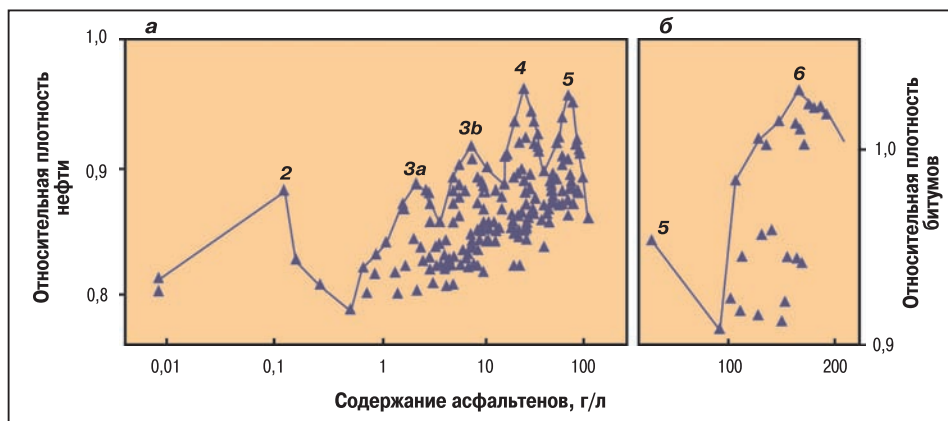


Рис. 3. Зависимость относительной плотности текучей нефти (а) и битумов (б) от содержания асфальтенов (очевидные максимумы плотности пронумерованы в соответствии с линиями критических концентраций нанофаз асфальтенов на рис. 1)

надежности подобных оценок необходимо создание «нанометодик» оценки качества, учитывающих полиэкстремальные закономерности преобразования нефтяных нанофаз. Пока соответствующий математический аппарат не будет разработан, компромиссной «нанометодикой» могут стать отказ от использования упрощенных корреляций и полное описание каждой нефти всеми индивидуальными показателями качества, такими как плотность, вязкость, содержание асфальтенов и серы.

Преобразования нанофаз при смешивании (компаундировании) нефтей. Нанотехнологии смешивания

Проблема изменения свойств нефтей при их смешивании возникает уже в процессе добычи на месторождениях, где несколько пластов эксплуатируется совместно [7]. Кроме того, доставка нефти потребителям по территории России проводится в основном по магистральным нефтепроводам. Значительные расстояния транспортировки и разветвленность системы нефтепроводов приводят к тому, что в них смешиваются нефти различного происхождения. В то же время целенаправленное смешивание проводится для получения товарных продуктов различных марок [8].

В России при оценках результатов смешивания наиболее распространено использование «комфортных» линеаризованных моделей идеальных растворов [8]. Однако зарубежные нефтяники достаточно давно осознали, что «комфортное» допущение линейности процесса смешивания часто противоречит результатам экспериментов и фактическим данным. Выявлены несовместимые типы нефтей, при смешивании которых могут происходить такие нежелательные эффекты, как агрегирование и выпадение в осадок высокомолекулярных компонентов нефти, увеличение вязкости и др. Так, на рис. 4, а показано существенно нелинейное изменение степени агрегирования с использованием малоуглового рассеяния нейтронов смесью нефтей [9]. Данный показатель является мерой агрегирования (количества образовавшихся осадков). Легкую нефть сорта Forties относительной плотности 0,813 с содержанием асфальтенов 1,3 г/л смешивали с тяжелой нефтью сорта Souedie (соответственно 0,910 и 107 г/л). В исследованиях точная причина несовместимости не была установлена, однако сопоставление с полученной нами диаграммой состояния (см. рис. 1) позволяет отождествить усиление образования осадков с достижением при смешивании концентрационных границ нанофаз асфальтенов. Более того, приведенные выше данные об аномальном изменении плотности вблизи границ нанофаз (см. рис. 3) позволяют рассчитать такой параметр возможного проявления несовместимости, как изменение общего объема нефти при смешивании. Результаты расчета для смеси нефтей Forties и Souedie приведены на рис. 4, б, из которого видно достаточно хорошее совпадение рассчитанных аномалий потери объема (усадки) смеси с экспериментальными аномалиями образования осадков в смеси этих же нефтей.

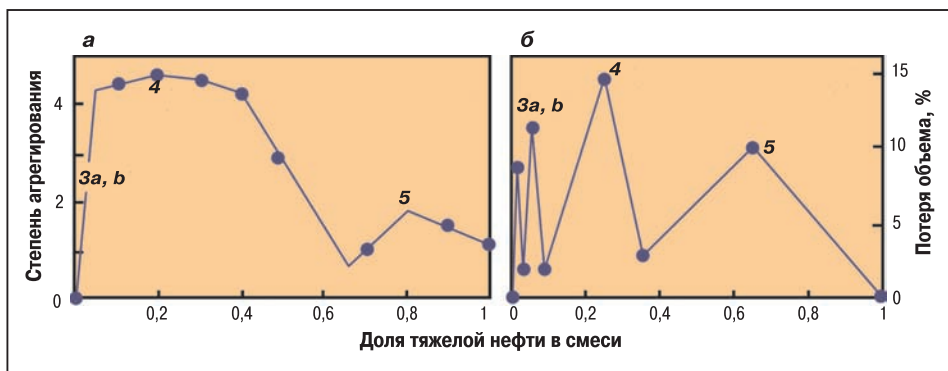


Рис. 4. Зависимость степени агрегирования (а) и потери объема (б) смеси: 3 а, в, 4, 5 – то же, что на рис. 1

Таким образом, можно сделать вывод, что нелинейные отклонения свойств смесей нефтей от моделей идеальных растворов прежде всего обусловлены неконтролируемыми превращениями нефтяных нанофаз. При концентрациях асфальтенов в смеси, соответствующих границам нанофаз, возможно возникновение таких нежелательных эффектов, как значительное повышение количества образующегося на поверхности оборудования осадка, усадка объема смеси по сравнению с простой суммой объемов смешиваемых компонентов, увеличение вязкости. Следовательно, рекомендации по «нанотехнологиям» смешивания должны содержать критерии, позволяющие оценивать «недопустимые» и «оптимальные» концентрации асфальтенов в смесях нефтей. Количественное уточнение этих критериев требует проведения дальнейших исследований диаграммы состояния нанофаз. Приближенные оценки «недопустимых» концентраций, соответствующих границам нанофаз, представлены выше при рассмотрении рис. 1. «Оптимальные» составы должны определяться с учетом начальных содержаний асфальтенов в смешиваемых нефтях. Так, для рассмотренной смеси нефтей Forties и Souedie оптимальными являются концентрации асфальтенов между фазовыми границами 4 и 5, составляющие 50-60 мг/л.

Преобразования нанофаз при термическом воздействии на нефть. Нанотехнологии термического воздействия в процессах разработки, транспорта и хранения нефтей

Технологии термического воздействия на пласт широко применяют при разработке нефтяных месторождений. Термообработка тяжелых нефтей часто проводится при их транспорте. Из-за суточных и сезонных колебаний температуры термические режимы хранения нефти могут изменяться в достаточно широких пределах. В монографиях по транспорту нефтей и нефтепродуктов обычно подчеркивается, что термообработка значительно улучшает реологические свойства, в частности, что если нефть нагревалась, то при последующем охлаждении происходит снижение температуры застывания [10]. Однако в практике термообработки нефтей наблюдалось и резкое ухудшение реологических свойств после предварительного подогрева [11]. Лабораторные исследования показали, что подобное ухудшение связано с преобразованием нанофаз асфальтенов нефти [2, 12]. Так, из рис. 5, а виден значительный рост температуры застывания нефти одного из месторождений Татарстана после термообработки при температурах, близких к фазовой границе I. Соответственно эффективные «нанотехнологии»

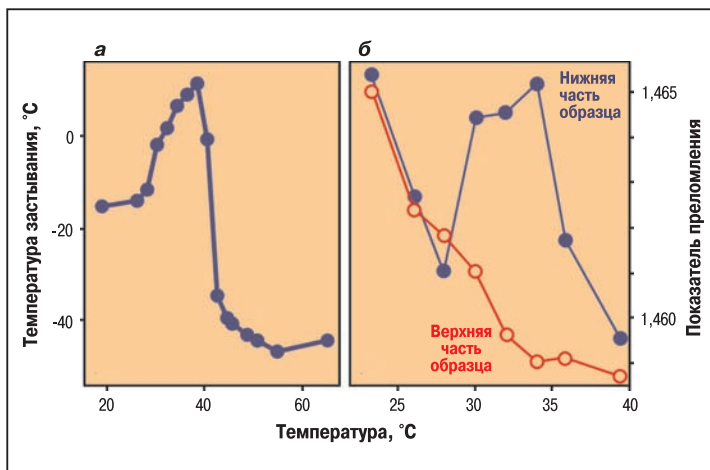


Рис. 5. Зависимость температуры застывания (а) и показателя преломления (б) от температуры вблизи фазовой границы /

термообработки должны предусматривать режимы прогрева/охлаждения, исключающие долговременное пребывание нефтей вблизи температурных границ нанофаз.

Влияние изменения термического режима хранения нефти на превращения нанофаз показано на рис. 5, б. Нефть Ямала выдерживали при различных температурах, пробы для анализа отбирали из верхней и нижней частей объема образца. Изменения плотности (состава) нефти фиксировали, измеряя показатель преломления проб. «Стереотипные» представления предполагают постепенное его снижение из-за термического расширения при незначительном превышении плотности в нижней части образца за счет гравитационного разделения (стратификации) компонентов нефти. На самом деле такое изменение наблюдалось только при температурах ниже 28 и выше 37 °С. Между указанными температурами, т.е. в области фазовой границы асфальтенов I, обнаружена резко усиленная стратификация плотности (состава) среды.

В настоящее время ведущие зарубежные нефтегазовые компании проводят многочисленные исследования в области «нанотехнологий», а Россия пока делает только первые шаги в данном направлении. Одним из решающих сдерживающих факторов при внедрении новой техники и технологий обычно являются необходимость больших капитальных вложений на серийное производство нового оборудования и создание соответствующей инфраструктуры для организации продаж,

проведения монтажных работ, ремонта и др. Для широкомасштабного внедрения нефтяных «нанотехнологий» этого не требуется – все необходимое уже есть. По сути их внедрение сводится к распространению знаний о критическом влиянии нанофаз нефти на свойства и качество добываемого сырья. Если при выполнении производственных операций нефтяники будут следовать требованию «не навреди» по отношению к тонкой природной организации нанофаз, то это позволит сохранить основные преимущества традиционных технологий и получить ранее неизвестные преимущества.

Список литературы

1. Кузьмичев Н.П. Кратковременная эксплуатация скважин и перспективы развития нефтедобывающего оборудования//Территория НЕФТЕГАЗ. – 2005. – №6. – С. 22-36.
2. Перспективные нефтегазовые нанотехнологии для разработки месторождений/И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев, А.П. Лосев, М.А. Новиков. Доклады SPE Российской нефтегазовой технической конференции и выставки «Мир технологий для уникальных ресурсов» (Москва, 3-6 октября 2006 г.). – М.: CD-Rom издание 2007.
3. Evdokimov I.N. T-C Phase Diagram of Asphaltenes in Solutions//Petroleum Science and Technology. – 2007. – V.25. – № 1-2. – P. 5-17.
4. Григорьев М.Н. Дифференциация НДПИ: группы факторов//Бурение и нефть. – 2005. – № 11. – С. 2-5.
5. Ермаков С.А. Прогнозирование технологических показателей подготовки нефти в зависимости от свойств продукции, поступающей на установку подготовки//Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – Уфа, 2007. – 17 с. (http://www.ogbus.ru/authors/Ermakov/Ermakov_2.pdf)
6. Evdokimov I.N. Bifurcated correlations of the properties of crude oils with their asphaltene content//Fuel. – 2005. – Vol. 84. – № 1. – P. 13-28.
7. Девликамов В.В., Мархасин И.Л., Бабалян Г.А. Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений. – М.: Недра, 1970. – 160 с.
8. Мусаев А.А., Никитин В.А. Оптимальное управление процессом смешения товарного топлива в потоке//Приборы и системы. – 2007. – №4. – С. 5-11.
9. Patent USA № 7029570B2 Disaggregation of asphaltenes in incompatible petroleum oil mixtures/T.G. Mason, M.Y. Lin.
10. Тугунов П.И. Нестационарные режимы перекачки нефтей и нефтепродуктов. – М.: Недра, 1984. – 224 с.
11. Трубопроводный транспорт нефти и газа/Р.А. Алиев, В.Д. Белоусов, А.Г. Немудров и др. – М.: Недра, 1988. – 368 с.
12. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Eliseev D. Yu. Thermophysical properties and phase-behaviour of asphaltene-containing petroleum fluids//Fluid Phase Equilibria. – 2003. – V. 212. – № 1-2. – P. 269-278.