

А.Э. Курбанбаева, У.К. Ахмедов, А.С. Зайнутдинов

Институт общей и неорганической химии АНРУз, Узбекистан, Ташкент

Влияние системы CO₂+ПАВ на свойства высоковязкой нефти

Изучено влияние композиции двуокиси углерода и ПАВ на аномально-вязкостные свойства нефтей. Показано, что воздействие на реологические показатели и тиксотропные свойства нефти композиции двуокиси углерода и ПАВ сильнее, чем влияние каждого из реагентов в отдельности. Под влиянием двуокиси углерода и ПАВ уменьшается вязкость нефти с разрушенной структурой. Степень уменьшения вязкости нефти зависит от количества растворенной двуокиси углерода, давления, температуры, состава нефти.

Ключевые слова: композиция двуокиси углерода и ПАВ, аномально-вязкостные свойства нефти, тиксотропные свойства нефти, напряжение сдвига.

Введение

Добыча, сбор и подготовка высоковязких нефтей затруднены в связи с их высокой вязкостью. Основной причиной аномальной вязкости тяжелых нефтей считается высокое содержание в них смолисто-асфальтовых компонентов. При достижении критической концентрации смолисто-асфальтовых компонентов наступает резкое изменение реологических свойств и начинают в значительной мере проявляться структурно-механические свойства, что объясняется межмолекулярными взаимодействиями смолисто-асфальтовых компонентов с другими молекулами нефтяной дисперсной системы [1].

Известно, что нефть является дисперсной системой состоящей из дисперсионной среды [2], которая состоит из смеси насыщенных и ароматических соединений, и дисперсионной фазы, состоящей из так называемых сложных структурных единиц. В нефтях с высоким содержанием смол и асфальтенов - асфальтены, образующие ядро, и смолы, формирующие сольватную оболочку. Предполагается, что снижение вязкости нефтей и нефтепродуктов достигается за счет диспергирования асфальтенов при вводе в нефть 0,1-25 вес.% диспергирующего вещества, растворимого в углеводородах.

Основными методами освоения вязких нефтей являются термические, газовые, химические, и физические. На практике часто снижают реологические характеристики высоковязких нефтей разбавлением более легкими растворителями [3].

Несмотря на актуальность проблемы и широкие исследования, подбор реагента, как правило, осуществляется чисто эмпирически; научные основы направленного подбора разработаны в малой степени из-за недостатка информации о структуре нефтяной дисперсной системы и характере её взаимодействий с реагентами различной природы.

Нами рассмотрены причины аномалий вязкости и разобраны известные способы воздействия на аномалии вязкости нефти.

Экспериментальная часть

В ходе изучения аномально-вязкостных свойств нефтей строились по экспериментальным данным линии консистентности и реологические кривые. Затем по этим кривым определялись такие реологические и фильтрационные показатели нефти, как: предельное динамическое напряжение сдвига (ПДНС), напряжение сдвига предельного разрушения структуры (НСПРС), индекс аномалий вязкости, градиент динамического давления сдвига (ГДДС), градиент давления предельного разрушения структуры (ГДПРС), индекс аномалий вязкости, градиент динамического давления сдвига, градиент давления предельного разрушения структуры (ГДПРС), индекс аномалий подвижности.

Структурированные нефти являются тиксотропными системами. Поэтому все эксперименты проводились при одинаковой степени разрушенности структуры в нефти. Для этого перед проведением опыта через капилляр и пористую среду пропускали исследуемую нефть при перепадах давлениях превышающих перепад, необходимый для полного разрушения структуры. Вначале изучались аномально-вязкостные свойства исходной нефти, а потом нефти, содержащей определенные количества двуокиси углерода и ПАВ. Для экспериментов были использованы

стабилизированные и пластовые пробы из залежей нижнего карбона. Вода из нефти удалялась путем длительного отстоя и последующего центрифугирования. Все эксперименты проводились при температуре 25⁰С. Реологические исследования проводились на ротационном вискозиметре «РЕОТЕСТ» с цилиндрическим измерительным устройством S1 и термостатированной рубашкой [5]. Скорость сдвига изменялась от 3 до 1300 с⁻¹.

Для характеристики исследуемого материала с точки зрения реологических свойств снимали зависимость между сдвигающим напряжением и скоростью сдвига. Сдвигающее напряжение измеряли при возрастающей и убывающей скорости сдвига для определения кривой гистерезиса.

Результаты и их обсуждение

Многочисленными исследованиями установлено, что нефти некоторых месторождений Республики Узбекистан – Гармистан, Джаркурган, Бостон и др. – обладают неньютоновскими свойствами. Проявление нефтями неньютоновских свойств обусловлено повышенным содержанием высокомолекулярных компонентов: асфальтенов, смол и парафинов. Вязкость таких нефтей является величиной непостоянной и зависит от действующих напряжений сдвига. При малых напряжениях сдвига эффективная вязкость нефти наибольшая и постоянная, соответствующая вязкости нефти с неразрушенной структурой. С ростом напряжения сдвига эффективная вязкость нефти уменьшается и становится равной вязкости нефти с полностью разрушенной структурой.

Фильтрация парафинистых нефтей при температурах ниже температуры насыщения нефти парафином в пористой среде отличается от фильтрации ньютоновских жидкостей. Фильтрация таких нефтей происходит с отклонениями от линейного закона Дарси. Было установлено, что проявление парафинистыми нефтями структурно-механических свойств обусловлено образованием структуры из парафиновых углеводородов.

Но на некоторых месторождениях Республики Узбекистан пластовая температура превышает температуру насыщения нефти парафином. Однако, и в этом случае нефти с большим содержанием асфальтенов обладают аномально-вязкостными свойствами. У таких нефтей основным структурообразующим компонентом являются асфальтены. Ранее было показано, что нефти с большим содержанием асфальтенов, при температурах выше температуры насыщения парафином, являются аномально-вязкими. Также установлено, что основным структурообразующим компонентом нефти являются асфальтены. В высокосмолистых и тяжелых нефтях асфальтены являются дисперсной фазой, дисперсионная среда представлена жидкими углеводородами и смолами. Молекулы асфальтенов склонны к ассоциированию с образованием мицелл. В нефти асфальтены образуют частицы коагуляционного типа.

В.В. Девликамовым и М.К. Рогачевым [4] предложено характеризовать аномалии вязкости пластовых нефтей параметром «Индекс аномалий вязкости» (ИАВ), представляющим отношение эффективной вязкости нефти с неразрушенной структурой к вязкости нефти с полностью разрушенной структурой. Аномалии вязкости пластовых нефтей вызывают аномалии их подвижности в пористой среде. По аналогии с аномалиями вязкости аномалии подвижности предложено оценивать параметром «Индекс аномалий подвижности» (ИАП), который является отношением максимального к минимальному значению подвижности нефти в пористой среде.

Частицы асфальтенов в нефти взаимодействуют между собой через дисперсионную среду. Установлено, что такие дисперсные системы обладают тиксотропными свойствами. С увеличением времени покоя дисперсной коагуляционной структуры её связи упрочняются до такой степени, что при возобновлении движения системы степень разрушения структуры при одних и тех же скоростях будет меньше, а вязкость больше, чем до перерыва в движении.

На аномалии вязкости и подвижности нефти оказывают существенное влияние содержание высокомолекулярных компонентов, давление, температура, газонасыщенность нефти, состав нефтяного газа, а также коллекторские свойства продуктивных пластов.

Проявление нефтями аномалий вязкости приводит к различным осложнениям в добычи нефти: снижается темп разработки, увеличивается количество попутно-добываемой воды, возрастает неравномерность продвижения водонефтяного контакта, на участках пласта, где градиенты давления меньше градиента динамического сдвига нефти, образуются застойные зоны, уменьшается охват пласта фильтрацией и вытеснением, сильно ухудшаются тиксотропные свойства нефти.

Для подавления аномалий вязкости нефтей можно использовать композиции двуокиси углерода (СО₂) + ПАВ (основе госсиполовой смолы и сивушного масла (АМК-5)). Взаимодействуя с водой, двуокись углерода+ПАВ, вызывает увеличение её вязкости, уменьшение межфазного натяжения на

границе нефть-вода. Под влиянием двуокиси углерода+ПАВ уменьшается вязкость нефти с разрушенной структурой. Степень уменьшения вязкости нефти зависит от количества растворенной двуокиси углерода, давления, температуры, состава нефти и т.д. Переход в нефть двуокиси углерода+ПАВ вызывает некоторые структурные изменения, при этом эффективная вязкость снижается. Влияние двуокиси углерода+ПАВ на реологические свойства нефти наблюдается уже при малых концентрациях, начиная 0,003- 0,015%. Дальнейшее увеличение концентрации двуокиси углерода+ПАВ в нефти до 0,05% приводит к еще более значительному изменению реологических параметров нефти. Уменьшение индекс аномалии вязкости исследуемых нефтей произошло, в основном, за счет действия двуокиси углерода+ПАВ на эффективную вязкость нефти с неразрушенной структурой. Полученные данные представлены в таблице 1. Как видно из таблицы 1 ИАВ быстро уменьшается с ростом концентрации двуокиси углерода +ПАВ до 0,02%. Дальнейшее увеличение концентрации двуокиси углерода +ПАВ уже слабо влияет на ИАВ.

Таблица 1 – Влияние двуокиси углерода+ПАВ на основные реологические параметры пластовой нефти скважины №10

Параметры	Концентрация двуокиси углерода+ПАВ, %			
	0	0,01	0,02	0,05
ПДНС, дин/см ²	0,100	0,065	0,045	0,037
НСПРС, дин/см ²	0,102	0,093	0,088	0,075
Эффективная вязкость, сПз: с неразрушенной структурой с разрушенной структурой	280,0	169,0	110,0	75,5
	18,5	16,3	15,8	14,9
ИАВ	15,7	10,3	7,5	6,5
ГДДС x10 ² , кгс/(см ² .м)	3,5	2,9	1,5	0,9
ГДПРС x10 ² , кгс/(см ² .м)	4,8	3,9	2,7	1,6
Подвижность нефти x10 ³ , Д/сП: с неразрушенной структурой с разрушенной структурой	0,373	0,452	0,745	0,915
	5,25	5,38	5,65	6,00
ИАП	13,5	12,6	8,5	7,6

Экспериментальные данные показали, что наиболее заметное изменение аномально-вязкостных свойств происходит у нефти, содержащей растворенный газ. Растворяясь в нефти, молекулы двуокиси углерода адсорбируются на поверхности мицелл асфальтенов, вытесняя из сольватной оболочки азот и легкие предельные углеводороды от C₁ до C₅. А, именно, эти газы обуславливают усиление аномалии вязкости нефтей. В результате десорбции азота и легких предельных углеводородов взаимодействие между мицеллами асфальтенов ослабляется, и аномалии вязкости становятся менее заметными.

Изучалось также влияние последовательности растворения агентов композиции на изменение аномалий вязкости. При изменении последовательности растворения в нефти реагентов были получены практически идентичные результаты. Опыты показали, что влияние композиции АМК-5 и двуокиси углерода на аномалии вязкости оказалось сильнее, чем действие каждого из этих реагентов в отдельности.

Наряду с непосредственным растворением композиции АМК-5 и двуокиси углерода в нефтях, испытывалось и действие водного раствора композиции двуокиси углерода и АМК-5 на аномалии вязкости и подвижности нефти. Композиция ПАВ и двуокиси углерода в нефти способствует уменьшению аномалий вязкости и улучшению фильтруемости нефти в породе.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод, что наиболее сильное подавление аномалий вязкости и подвижности нефти наблюдается при использовании композиции двуокиси углерода и АМК-5. Влияние композиции двуокиси углерода и АМК-5 на реологические показатели и тиксотропные свойства нефти значительно сильнее, чем действие на аномалии вязкости и подвижности каждого из реагентов в отдельности.

Литература

1 Доломатов М.Ю. Физико-химические основы направленного подбора растворителей асфальтосмолистых веществ. – М: ЦНИИТЭНефтехим., 1991. – 47 с.

- 2 Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1998. – 448 с.
- 3 Халимов Э.М., Колесникова Н.В. Промышленные запасы и ресурсы природных битумов и сверхвысоких нефтей России, перспективные геотехнологии их освоения //Журн. геология нефти и газа. – 1997. – №3. – С.35-39.
- 4 Девликамов В.В., Рогачев М.К. и др. Применение поверхностно-активных веществ для уменьшения аномалий вязкости неньютоновских нефтей. // Тез.докл. всесоюз. совещ. по применению неньютоновских систем в нефтедобыче. – Ухта, 1977. —С. 58.
- 5 Жуйко П.В., Пятибрат В.П., Крейнин Р.Е. Вискозиметры для исследования вязкоупругих свойств нефтей. //Журн. нефтепромысловое дело и транспорт нефти. – 1984. – №3 – С.37-38.

А.Э. Құрбанбаева, У.К. Ахмедов, А.С. Зайнутдинов
CO₂+ БАЗ жүйесінің тұтқырлығы жоғары мұнайлардың қасиеттеріне әсері

Көміртек тотығы және БАЗ композицияларының аномалиялы – тұтқырлы мұнайлардың қасиеттеріне әсері зерттелген. Көміртек қостотығы және БАЗ композицияларының мұнай тұтқырлығына әсері жеке реагенттердің ықпалына қарағанда күштірек екені көрсетілген.

Кілттік сөздер: көміртек қостотығы мен БАЗ композициясы, аномалиялы-тұтқырлы мұнайлардың қасиеттері, мұнайдың тиксотропиялық қасиеттері, жылжу кернеуі.

A.E. Kurbanbayeva, U.K. Akhmedov, A.S. Zainutdinov
The influence of the system of CO₂+surfactants on the properties of high-viscosity oil

The influence of the composition of carbon dioxide and surfactants on the anomalous-viscous oil properties was studied. It was shown that the influence of the composition of carbon dioxide and surfactant on the anomalies of oil viscosity is stronger than the influence of each of the reagents separately.

Keywords: composition of carbon dioxide and surfactants, anomalous-viscous oil properties, oil thixotropic properties, shear stress.

ӘОЖ 547.368+661.74

Н.О. Әкімбаева, И.Н. Әнуарбекова, Ж.С. Асылханов, Р.Р. Ермағамбетов, Қ.Б. Ержанов
 «Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Қазақстан, Алматы қ.
 E-mail: akimbaeva@mail.ru

Екіншілік аминдер негізінде жаңа беттік активті заттарды іздестіру

Екіншілік аминдерді алкилдеудің оңтайлы жағдайлары жасалған. Алынған алкиламиннің күкіртті көміртекпен әрекеттесуінен алкилксантогенаттардың натрий тұздары синтезделген және олар флотациялық активтілікке сыналған.

Кілттік сөздер: екіншілік аминдер, беттік активті заттар, алкилдеу, флотация, алкилксантогенаттар.

Мұнай және газ өндіру кезінде алынатын қолжетімді органикалық және күкірторганикалық қосылыстар: күкірт, әртүрлі сульфидтер, гидроксиалкандар, гидроксиалкиламиндер, күкіртті көміртек және олардың туындылары, карбонилді, карбоксилді, ароматты және гетероароматты қосылыстар және басқа заттар мұнай химиясы өндірісінің нәтижесі болып табылады. Бұл заттардың өздері және олардың туындылары эффективтілігі жоғары беттік-активті заттар болып келеді. Олар қазіргі таңда өндірістің көптеген салаларында, ауыл шаруашылығында, медицинада, ғылымда және техникада кеңінен қолданыс табуда.

Сол сияқты бұл қосылыстардың арасынан құрамында азот бар қосылыстар да кеңінен таралған беттік-активті заттарға жатады. Жалпы амин тобының әртүрлі қасиеті туралы зерттеулер бұрыннан жүргізіліп келеді, соған қарамастан олардың арасынан эффективтілігі жоғары және селективті БАЗ іздестіру бүгінгі күнге дейін БАЗ жасаудың басты бағыты болып саналуда.

Химиялық құрамы және құрылысы жағынан әртүрлі ксантогенаттар, негізінен сілтілік металдардың алкилксантогенаттары немесе олардың S-туындылары түсті, сирек кездесетін және бағалы металдар кен жинауыштар ретінде кеңінен қолданылатын класқа жатады.