

Изучение строения сложной структурной единицы высоковязкой нефти Зюзеевского месторождения с помощью структурно-динамического анализа на основе ЯМР-релаксометрии и реологических исследований

А.Ф. Кемалов, Д.Т.Н.,

Р.А. Кемалов, К.Т.Н.,

Д.З. Валиев

(Казанский (Приволжский)
Федеральный Университет)

Адрес для связи: kemalov@mail.ru

Ключевые слова: высоковязкая нефть, реология, термодинамика, импульсная ЯМР-спектроскопия, нефтяная дисперсная система, сложная структурная единица (ССЕ).

Studying the structure of difficult structural unit of high-viscosity oil of the Zyuzeevskoye field by means of structural and dynamic analysis on the basis of a NMR and rheological researches

A.F. Kemalov, R.A. Kemalov, D.Z. Valiev
(Kazan (Volga Region) Federal University, RF, Kazan)

E-mail: kemalov@mail.ru

Key words: high-viscosity oil, rheology, thermodynamics, pulse nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, oil disperse system, difficult structural unit.

There are carried out physic-chemical researches of oil of the Zyuzeevskoye field. The atmospheric distillation is carried out for an assessment of the potential maintenance of light fractions. It's established that Zyuzeevskoye field's oil is heavy high-sulphurous, high-resinous, low-paraffinic oil of the aromatic basis with the average maintenance of light fractions. The structure of oil disperse system (ODS) was studied by nuclear magnetic resonance, and durability given to the ODS – on change of rheological characteristics. The disperse structure of considered oil was estimated at backs – a spin relaxation on size of molecular mobility of its components. Results of work can be useful to experts in the field of development high-viscosity oils and natural bitumens to an assessment of complex influence of their natural structure with a potential group chemical composition.

В последнее время наблюдается существенный рост доли высоковязких нефтей и природных битумов в общем объеме добываемой нефти, особенно в Республике Татарстан [1]. Основное нефтяное месторождение региона – Ромашкинское – находится на поздней стадии разработки, которая характеризуется увеличением обводненности добываемой продукции и повышенным содержанием высококипящих компонентов в нефти. В таких условиях становится более выгодным добывать тяжелые и вязкие нефти. В качестве объекта исследования была выбрана нефть Зюзеевского месторождения после стадии обезвоживания и обессоливания.

В современных условиях подготовленная высоковязкая нефть является непосредственным товарным продуктом, одновременно представляющим собой сырье для первичной переработки. На первом этапе были проведены исследования параметров нефти Зюзеевского месторождения, заложенных в ГОСТ 9965 на товарную нефть. Результаты исследований представлены ниже.

Концентрация хлористых солей, мг/дм ³	Не более 25,5
Массовая доля, %	
воды.....	Следы
механических примесей.....	Не более 0,05
Давление насыщенных паров,	
кПа (мм. рт. ст.).....	Не более 21,2 (159,5)
Плотность при температуре 20 °С, кг/м ³	928,5
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при температуре:	
20 °С.....	151,9
50 °С.....	31,8
Температура застывания, °С.....	-17
Массовое содержание, %:	
асфальтенов.....	7,5
смола силикагелевых.....	17,0
парафина.....	4,2
серы.....	4,0

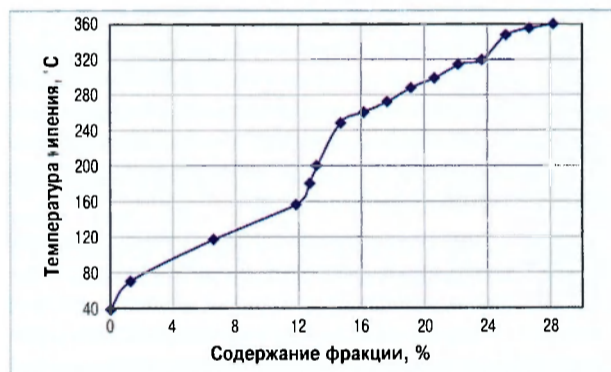


Рис. 1. Истинная температурная кривая нефти Зюзеевского месторождения

Дополнительно для оценки потенциального содержания светлых фракций была проведена атмосферная разгонка рассматриваемой нефти. Выход по массе бензиновой фракции при перегонке составил 13,16 %, дизельной – 15,02 %, остальное – мазут. Исходя из полученных данных была построена истинная температурная кривая нефти (рис. 1).

На основе результатов исследований можно сделать вывод, что нефть месторождения является тяжелой высокосернистой, высокосмолистой, малопарафинистой, ароматического основания со средним содержанием светлых фракций. В то же время необходимо отметить, что нефть представляет собой не молекулярный раствор высококипящих компонентов в низкокипящих, а дисперсную систему, взаимодействия в которой значительно влияют на свойства нефти в целом в процессе как транспорта, так и переработки. На втором этапе были исследованы свойства нефти Зюзеевского месторождения с позиций физико-химической механики нефтяных дисперсных систем (НДС) [2]. Строение НДС изучалось с помощью неразрушающего метода импульсного ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) [3,

4), ее прочность – по изменению реологических характеристик. Дисперсное строение нефти оценивалось по молекулярной подвижности ее компонентов при спин-спиновой релаксации. Первоначально строение сложной структурной единицы (ССЕ) нефти определяли при температуре 20 °С.

Согласно классическим воззрениям З.И. Сюняева [1, 2] надмолекулярные структуры могут изменять степень своей дисперсности под действием внешних факторов. Наименьшее количество массы надмолекулярной структуры, способное к самостоятельному существованию, получило название простейшей (первичной) структурной единицы, или зародыша. Зародыши могут иметь различные геометрические формы (сферические, цилиндрические др.). Поскольку они обладают избыточной поверхностной энергией, вокруг них образуются сольватные оболочки определенной толщины. Под действием внешних факторов зародыши могут разрушаться (формируются молекулярные растворы) или расти (формируются вторичные ССЕ). Вторичные ССЕ отличаются от зародыша тем, что в них по мере регулирования межмолекулярных взаимодействий среды изменяется отношение объемной энергии к поверхностной, что приводит к изменению как диаметра надмолекулярной структуры, так и толщины сольватной оболочки, а также степени упорядочения молекул в ассоциате. Таким образом, в реальных нефтяных дисперсных системах ССЕ могут находиться в виде зародыша (частный случай) и чаще всего в виде ССЕ различной степени дисперсности. Модель строения и свойства ССЕ зависят от типа надмолекулярной структуры (асфальтеновый, парафиновый и др.) и для физических ассоциатов и химических комплексов не являются одинаковыми. Известно, что в основе модели ССЕ лежит ассоциат или комплекс, обладающие разной прочностью связей внутри этих видов надмолекулярных структур, а также при одинаковой степени дисперсности разной поверхностной энергией. В результате контакта ассоциата или комплекса с дисперсионной средой формируется ССЕ с полностью компенсированной поверхностной энергией, обладающая определенными физико-химическими свойствами.

При высоких температурах, при которых энергия, воспринимаемая надмолекулярной структурой, достигает прочности химической связи в молекуле соединений, в наиболее «слабом» месте такая связь разрывается с образованием свободных радикалов, обладающих неспаренным электроном, различающихся степенью сопряжения связей внутри них и, следовательно, активностью и стабильностью.

В нефтяных системах обратимые равновесные ССЕ могут образовываться при низких (100 °С и ниже) и средних (300–450 °С) температурах. В процессе перехода ССЕ под влиянием внешних факторов из одного состояния дисперсности в другое или из одного равновесного состояния в другое образуются неравновесные, неустойчивые состояния ССЕ, которые по аналогии с активными радикалами ССЕ предложено называть активными ССЕ. Последние обладают некомпенсированной поверхностной энергией и стремятся к ее компенсации, что способствует формированию новых сложных структурных единиц с компенсированной поверхностной энергией.

В классической теории импульсного ЯМР в нефти фазы А, В, С характеризуют поведение соответственно дисперсионной среды (совокупности светлых фракций), сольватного слоя (масел и низкомолекулярных смол) и собственно ядра (конгломерата асфальтосмолистых веществ). Как следует из табл. 1, нефть Зюзеевского месторождения является чрезвычайно структурированной, что подтверждается чрезвычайно малым временем релакса-

Таблица 1

Фаза	Время релаксации, мс	Населенность протонов, %
А	17,30	41,1
В	4,92	58,9
С	-	0,0

ции фазы А (традиционно этот показатель достигает 100, 150, 180 мс) и высокой кинематической вязкостью нефти, а также отсутствием выделения из структуры ССЕ центральной части – ядра, или фазы С, при температуре 20 °С. Достаточно высокая населенность протонов фазы А хорошо соотносится с содержанием светлых фракций, полученным при построении истинной температурной кривой (см. рис. 1), хотя в то же время массовое содержание дисперсионной среды (41,1 %) в исследуемом образце свидетельствует о заметной взаимной диффузии более высококипящих компонентов дисперсионной среды и менее высокомолекулярных масел. Необходимо также отметить, что достаточно большое время релаксации фазы В может быть обусловлено не только вкладом мальтеновой части, но и более высокой молекулярной подвижностью высокомолекулярных парафинов, встроенных, по-видимому, в ядро данной ССЕ.

Известно, что температуры плавления входящих в состав нефтей твердых парафинов и асфальтосмолистых веществ составляют соответственно 40 и 80 °С. В связи с этим для получения более полной информации о строении ССЕ нефти Зюзеевского месторождения молекулярная подвижность ее компонентов оценивалась при спин-спиновой релаксации при температурах 40, 60, 80 и 100 °С (рис. 2). Из рис. 2 видно, что при температуре 40 °С из фазы В выделяется фаза С. Это, видимо, обусловлено расплавлением кристаллических парафинов, расположенных на границе сольватного слоя и ядра ССЕ и связывающих эти фазы при температуре 20 °С. Резкое увеличение подвижности фазы А при одновременном снижении населенности протонов, по-видимому, объясняется повышением четкости разделения дисперсионной среды и сольватного слоя за счет значительного различия вязкости светлых фракций и мальтеновой части нефти при рассматриваемых температурах. Существенное увеличение населенности протонов фазы С при изменении температуры от 40 до 60 °С при малом изменении ее подвижности обусловлено скорее всего разжижением высокомолекулярных парафиновых углеводородов, входящих в состав масляной части нефти, и переходом большей части смол в состав фазы С. Данное предположение полностью подтверждается плавным снижением населенности протонов фазы С и ее увеличением для фазы В при дальнейшем повышении температуры до 80 и 100 °С. Необходимо отметить, что именно при температуре 80 °С подвижность фаз В и С скачкообразно увеличивается, причем в большей степени это заметно по фазе В, которая при указанных температурах состоит из масел и низко- и среднемолекулярных смол. В то же время при оценке относительного изменения подвижности фаз В и С молекулярная подвижность обеих фаз возрастает в 1,5 раза, что позволяет предположить наличие в составе сольватного слоя и ядра структуры одинаковой природы, но с разной молекулярной массой.

Таким образом, ССЕ нефти Зюзеевского месторождения можно представить следующим образом. При температуре 20 °С это агрегативная комбинация асфальтосмолопарафинистых веществ с адсорбированными на границе тугоплавкими парафинами, окруженная высокомолекулярными смолами и вязкими маслами; близко расположенные сольватные слои соседних

Таблица 2

Температура °С	Динамическая вязкость, мПа·с, при скорости сдвига, с ⁻¹											
	3,0	5,4	9,0	16,2	27,0	48,6	81,0	145,8	243,0	437,4	729,0	1312
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
20	-	-	112,8	132,3	142,0	150,9	153,2	155,5	156,7	96,1	170,5	164,7
40	-	-	37,6	38,3	41,8	52,2	57,1	58,4	61,7	61,4	61,0	58,2
60	-	-	-	-	20,9	24,4	27,9	30,6	29,0	28,6	28,5	28,3
80	-	-	-	-	-	11,6	13,9	14,7	14,7	14,6	14,6	14,1
100	-	-	-	-	-	11,6	10,4	11,2	11,7	11,6	11,6	11,2

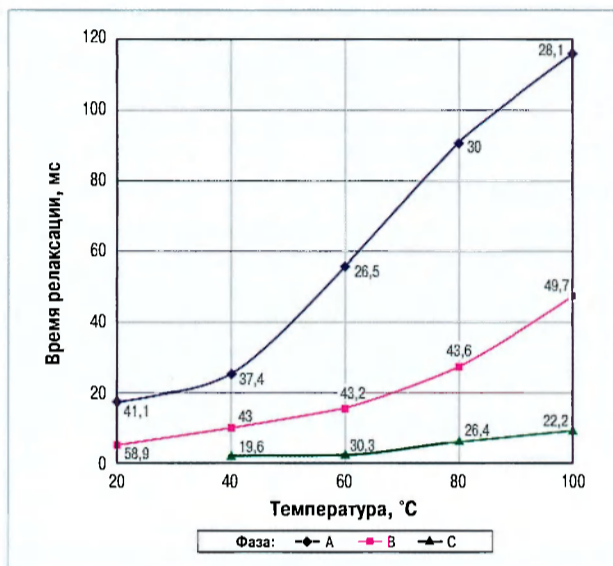


Рис. 2. Зависимость времени спин-спиновой релаксации нефти Зюзеевского месторождения от температуры (цифры на кривых обозначают населенность протонов)

ССЕ переводят дисперсионную среду (светлые фракции) в ряд интермицеллярной жидкости. При температуре 40 °С за счет расплавления тугоплавких парафинов и снижения вязкости масляных фракций толщина сольватного слоя уменьшается и подвижность дисперсионной среды резко увеличивается. Кроме того, асфальтосмолопарафинистые вещества выделяются как отдельная фаза. При температуре 60 °С вследствие увеличения интенсивности броуновского движения масляных компонентов нефти смолы десорбируются из сольватного слоя и переходят в состав ядра; подвижность дисперсионной среды продолжает возрастать, толщина сольватного слоя остается неизменной. При температуре 80 °С смолистые компоненты нефти разжижаются и снижается их агрегирующее влияние на остальную часть нефти. При температуре 100 °С наблюдается увеличение толщины сольватного слоя за счет десорбции смол из ядра; с увеличением температуры возрастает молекулярная масса смол, участвующих в обратной миграции. При этом, однако, нефть еще не переходит в состояние раствора, а остается дисперсной системой.

Окончательный ответ, переходит ли нефть Зюзеевского месторождения в неассоциированное состояние с ростом температуры, можно получить при исследовании ее реологических характеристик при этих же температурах (табл. 2).

Результаты реологических исследований полностью подтверждают выводы, сделанные на основе данных ЯМР. Температура 40 °С является температурой фазового перехода для рассматриваемой нефтяной дисперсной системы. Расплавление высокомолекулярных парафинов приводит к снижению вязкости почти в 3 раза (с 120-170 до 37-60 МПа·с), хотя при этом в нефти сохраняется тенденция изменения вязкости с ростом скорости сдвига: первоначально вязкость увеличивается, а затем

выходит «на плато». Дальнейшее повышение температуры способствует закономерному снижению вязкости и при температуре 100 °С нефть становится ньютоновской жидкостью, поскольку ее вязкость уже не зависит от скорости сдвига.

Таким образом, можно дать первоначальную оценку реологических изменений при различных скоростях сдвига исходя из неоднозначного поведения реологических моделей образцов нефти Зюзеевского месторождения. Образцы представляют собой сложную физико-химическую модель высоковязкой нефти высокосернистого типа, при этом в некоторых образцах массовое содержание нормальных прямоцепочных парафиновых углеводородов превышало 4 %. Было так же отмечено повышенное содержание металлов, преимущественно V и Ni. Это, видимо, комплексно повлияло на возникновение кооперативных эффектов при структурно-динамическом анализе. Вместе с тем известно, что в течение некоторого времени нефть Зюзеевского месторождения компаундировалась с более легкой по фракционному составу, что могло внести свой вклад в определенную неоднозначность оценки ассоциативной природы объекта исследований.

Список литературы

1. Кемалов А.Ф. Изучение природного битума Нагорного месторождения ОАО «Троицкнефть» (Республика Татарстан) с целью определения вариантов переработки / А.Ф. Кемалов, Т.Ф. Ганиева, И.Н. Дияров (и др.) // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 2. – С. 29-32.
2. Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. Научно-практические основы физико-химической механики и статистического анализа дисперсных систем. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 472 с.
3. Структурно-динамический анализ импульсной ЯМР-спектроскопией в исследовании остаточных нефтяных систем различной природы / Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов, Н.Р. Муллахметов (и др.) // Экспозиция Нефть Газ (Переработка) 1/Н (04) февраль 2010 г.
4. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. Структурно-динамический анализ с помощью ЯМР-релаксометрии в нефтегазовых технологиях. В сб. Увеличение нефтеотдачи – приоритетное направление производства запасов углеводородного сырья: материалы Международной научно-практической конференции. – Казань: Фэн АН РТ, 2011. – С. 526-528.

References

1. Kemalov A.F., Ganieva T.F., Diyarov I.N. et al., *Neftepереработка i neftekhimiya*, 2007, no. 2, pp. 29-32.
2. Kemalov A.F., Kemalov R.A., *Nauchno-prakticheskie osnovy fiziko-khimicheskoy mekhaniki i statisticheskogo analiza dispersnykh sistem* (Scientific and practical basis of physico-chemical mechanics and statistical analysis of disperse systems). Kazan: Publ. of Kazan State Technological University, 2008, 472 p.
3. Kemalov R.A., Kemalov A.F., Mullakhmetov N.R. et al., *Ekspozitsiya Neft' Gaz*, 2010, no. 1, pp. 25-28.
4. Kemalov R.A., Kemalov A.F., *Collected works "Uvelichenie nefteotdachi – prioritnoye napravlenie proizvodstva zapasov uglevodородного syr'ya"* (Enhanced oil recovery – a priority direction of production of hydrocarbon reserves). Proceedings of the International scientific and practical conference. Kazan: Fen Publ., 2011, pp. 526-528.