

УДК 622.276.6

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ “ВЯЗКАЯ ПАРАФИНИСТАЯ НЕФТЬ–ВОДНАЯ ФАЗА–ПАВ”

© 2020 г. Л. К. Алтунина<sup>1</sup>, \*, В. А. Кувшинов<sup>1</sup>, Л. А. Стасьева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

\*E-mail: alk@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 14.10.2019 г.

После доработки 17.11.2019 г.

Принята к публикации 18.11.2019 г.

Методами вибрационной и ротационной вискозиметрии исследована возможность регулирования реологических свойств гетерогенных систем “вязкая парафинистая нефть–водная фаза–ПАВ” с помощью композиций на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и щелочных буферных растворов, способных длительное время сохранять в пласте комплекс коллоидно-химических свойств, оптимальный для вытеснения нефти. Изучена депрессорная способность неионогенных ПАВ – оксиэтилированных алкилфенолов с различной степенью оксиэтилирования – от 12 до 90 оксиэтильных групп в молекуле, по отношению к парафинам, позволяющая увеличить подвижность и уменьшать температуру застывания нефти. Изучена также депрессорная способность композиций неионогенных и анионоактивных ПАВ, совместимых с пластовыми минерализованными водами нефтяных месторождений и устойчивых в широком диапазоне пластовых температур.

**Ключевые слова:** реологические свойства, гетерогенные системы, вязкая парафинистая нефть, буферные растворы

**DOI:** 10.31857/S002824212003003X

Как известно, добыча и транспорт парафинистых нефтей осложнены их повышенной вязкостью и склонностью к застыванию. Физико-химическими причинами этого являются нестабильность и многообразие фазовых состояний алканов в нефти, обусловленных кооперативными процессами их ассоциатообразования [1–5]. Эти процессы весьма чувствительны к термобарическим условиям и компонентному составу нефти, так что парафинистая нефть вне ее исходной, техногенно не нарушенной геологической среды нахождения представляет собой резко индивидуальную неравновесную систему в динамическом стационарном состоянии. Поэтому, несмотря на широкий многоаспектный фронт исследований парафинистых нефтей в России и за рубежом, задачи поиска методов и способов регулирования и управления их поведением, в частности, реологическим, остаются актуальными для процессов добычи, транспорта и переработки. Общеизвестным является использование депрессоров, ингибиторов парафиноотложения [6]. В данной работе авторы ставили своей целью экспериментальным путем с использованием вибрационной вискозиметрии разработать методику тестирования ряда перспективных неионогенных ПАВ с идеей выбрать такое, которое бы обладало одновременно свойствами нефтевытесняющего

ПАВ и эффективного депрессора в процессах увеличения нефтеотдачи залежей парафинистой нефти путем закачки в пласт раствора нефтевытесняющей композиции. Эта идея возникла под влиянием результатов промысловых испытаний нефтевытесняющей композиции ИХН СО РАН (НИНКА) на пароциклической скважине месторождения высоковязкой нефти Ляохе в Китае в 2004–2006 гг. Было обнаружено заметное снижение температуры застывания добытой нефти, обусловленное влиянием композиции, с +6...+10 до –4...–8°С.

Малоамплитудная низкочастотная вибрационная вискозиметрия [7] в качестве основного метода исследования была выбрана на основе практического опыта авторов и следующих ее особенностей: зонд вискозиметра, представляющий собой титановый стержень диаметром 2 мм вибрирует с частотой несколько сотен герц и амплитудой несколько десятков микрометров, – в сравнении с другими методами, такой характер вибровоздействия на нефть в наибольшей степени отвечает пульсирующей деформации капли нефти при ее движении в синусоидальном поровом канале гранулярного нефтяного пласта. Полезным также является отложение парафина на стержне в процессе съемки реологических кри-

**Таблица 1.** Физико-химические свойства парафинистых нефтей

Параметр, размерность	Месторождение					
	Майское	Фестивальное	Ландау	Зуунбаян	Тамсагбулаг (сборная)	Цагаан-Элс (сборная)
Плотность, кг/м <sup>3</sup> , при 20°С	799.0	894.0	835.8	875.0	845.0	872.0
Вязкость, мПа с, при 20°С	1527	5243	6493.7	23148*	2244	22713
	при 50°С	3.48	4.18	6.1	69.57	3.69
Температура застывания, °С	19.5	25.5	21.2	34.5	21.5	29.5
Состав нефти:	Содержание, мас. %					
Парафины	9.4	15.31	13.27	15.0	16.6–21.0	11.1–24.2
Смолы	1.2	6.5	–	9.92	4.54–7.05	7.85–11.67
Асфальтены	0.15	1.05	0.69	–	0.1–0.93	0.00–1.00

\* Значение вязкости получено при 25°С.

вых охлаждения нефти, – повышается чувствительность измерений начальных стадий застывания нефти и, кроме того, метод совмещается с широко известным методом “холодного пальца” за счет влияния присоединенной массы отложившегося парафина на амплитудно-частотную характеристику вибрирующего зонда.

Большинство нефтяных месторождений разрабатывается методом заводнения, путем закачки воды в пласт с целью поддержания пластового давления и вытеснения нефти. На поздней стадии эксплуатации месторождений применяют физико-химические методы увеличения нефтеотдачи. В частности, применяют чередующуюся закачку воды и нефтевытесняющих композиций ПАВ, интенсифицирующих и увеличивающих добычу нефти [8–10]. Поэтому для месторождений парафинистых нефтей актуальной научно-технической задачей является разработка нефтевытесняющих композиций, обладающих, наряду с высокой смачивающей и диспергирующей функциями, также повышенной депрессорной способностью по отношению к парафинам, что позволяет предотвратить снижение подвижности и застывание нефти при заводнении и тем самым увеличить коэффициент извлечения нефти.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе проведено исследование с образцами вязких парафинистых нефтей различных месторождений: юга Западной Сибири – Майского и Фестивального; Германии – Ландау; Монголии – месторождений Тамсагбулаг, Цагаан-Элс, Зуунбаян (табл. 1).

Плотность нефтей определяли пикнометрическим методом при температуре 20°С. Температуру застывания нефтей определяли по ГОСТ 20287-91. Исследование реологических свойств нефтей и нефтевытесняющих композиций проводили в интервале температур 20–90°С методами вибрационной вискозиметрии с использованием вискозиметра “Реокинетика” с камертонным датчиком [7] и ротационной вискозиметрии с использованием вискозиметра “Реотест-2.1.М” (измерительная система коаксиальных цилиндров S/S1) при различных скоростях сдвига.

Исследования температурной зависимости вязкости нефти с помощью вибрационного вискозиметра проводили следующим образом: в термостабируемую ячейку помещали 5 мл нефти; зонд камертонного датчика опускали в нефть и включали термостат; фиксировали значения вязкости через каждые 5–10°С, предварительно выдержав при этой температуре 10 минут. Измерения проводили при атмосферном давлении в открытых ячейках.

В качестве калибровочной жидкости использовали дистиллированную воду.

С помощью ротационного вискозиметра исследовали зависимость вязкости нефти от температуры в процессе нагревания от 20 до 90°C при различных скоростях сдвига. Нефть до измерений при каждой температуре выдерживали в течение 10 мин.

Для определения температуры начала кристаллизации парафинов нефти ( $T_{\text{нкп}}$ ) использовали нестандартный реологический метод – метод вибрационной вискозиметрии с использованием вибрационного вискозиметра “Реокинетика” с камертонным датчиком. Исследуемые исходные или термообработанные нефти в количестве 5 мл помещали в термостатируемую ячейку с определенной температурой и выдерживали образец нефти при этой температуре в течение 10–15 мин. Затем зонд камертонного датчика опускали в нефть, включали термостат на режим охлаждения и фиксировали значения вязкости образца нефти при охлаждении со скоростью 0.75–1.0°C/мин. через каждые 0.2 градуса. Температуру предварительного прогрева изменяли от 30 до 90°C.

Для исследования при каждой температуре предварительного прогрева обязательно брали новую порцию нефти. В зависимости от этой температуры изменялась температура начала кристаллизации парафинов в нефти. За температуру начала кристаллизации парафинов взята температура, при которой происходит максимальное увеличение вязкости нефти при охлаждении (рис. 3).

Для исследования влияния состава и структуры ПАВ на температуру начала кристаллизации парафинов в нефтях после их термостатирования с композициями ПАВ, подготовку образцов нефти проводили следующим образом: в герметично закрывающуюся ячейку объемом 150 мл помещали систему: нефть–композиция на основе щелочной буферной системы и различных по составу и структуре ПАВ в соотношении 2 : 1 в количестве 120 г; систему термостатировали в воздушном термостате при температуре 125°C в течение 32 ч, затем выдерживали при комнатной температуре (20–25°C) в течение 15 ч; после охлаждения нефтяную фазу отделяли от водной и методом вибрационной вискозиметрии исследовали зависимость вязкости нефтяной фазы этих систем от температуры в процессе охлаждения со скоростью 0.75–1.0 град/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование физико-химических свойств парафинистых нефтей показало, что наблюдается корреляция между плотностью и составом нефтей – содержанием асфальто-смолистых веществ

и легких углеводородов в нефти. Чем больше асфальто-смолистых веществ содержится в нефти, тем выше ее плотность. Вязкость нефтей, как и плотность, зависит от содержания в нефти легких УВ и асфальто-смолистых веществ, а также от температуры. Наличие в нефти парафина приводит к сильной зависимости ее вязкости от температуры. С уменьшением температуры происходит кристаллизация парафина, при этом вязкость нефти резко возрастает. Так, нефти месторождений Тамсагбулаг и Цагаан-Элс содержат более 20% парафина. После извлечения этих нефтей на поверхность, их дегазации и снижения температуры до 25°C, нефти теряют текучесть вследствие возрастания вязкости.

Изучение нативных образцов нефтей показало, что нефть Майского месторождения является типичной псевдопластичной жидкостью, нефти месторождений Тамсагбулаг, Цагаан-Элс, Зуунбаян, Ландау и Фестивального при температурах ниже 25–30°C являются типичными вязкопластичными жидкостями с соответствующими предельными напряжениями сдвига (рис. 1 и 2). При температуре больше 30°C и скорости сдвига выше 100 с<sup>-1</sup> они теряют неньютоновские свойства и становятся классическими ньютоновскими жидкостями, с линейной зависимостью напряжения сдвига от скорости сдвига.

Зависимости температур начала кристаллизации парафинов в нефтях различных месторождений от температуры предварительного прогрева имеют экстремальный характер (рис. 4), максимальные температуры начала кристаллизации парафинов в нефтях соответствуют температурам предварительного прогрева 50–60°C. При снижении температуры происходит переход от свободно-дисперсных систем к связнодисперсным, когда образующаяся структура занимает весь объем нефти. При температурах ниже температуры кристаллизации парафинов нефть обладает структурно-механическими свойствами, причем парафин в нефти образует пространственную структуру кристаллизационного типа. Причем для более вязкой нефти месторождения Зуунбаян кривая зависимости выше, чем для менее вязких нефтей.

Изучены возможности регулирования реологических свойств нефтяных дисперсных систем “вязкая нефть–водная фаза” с применением композиций на основе ПАВ и щелочных буферных растворов, длительное время сохраняющих и самоподдерживающих в нефтяном пласте комплекс коллоидно-химических свойств, оптимальный для целей нефтевытеснения [10]. Исследована способность неионогенных ПАВ (НПАВ) – оксиэтилированных алкилфенолов с различной степенью оксиэтилирования, от 12 до 90, проявлять депрессорные свойства по отношению к парафинистым нефтям, снижать вязкость нефтей и

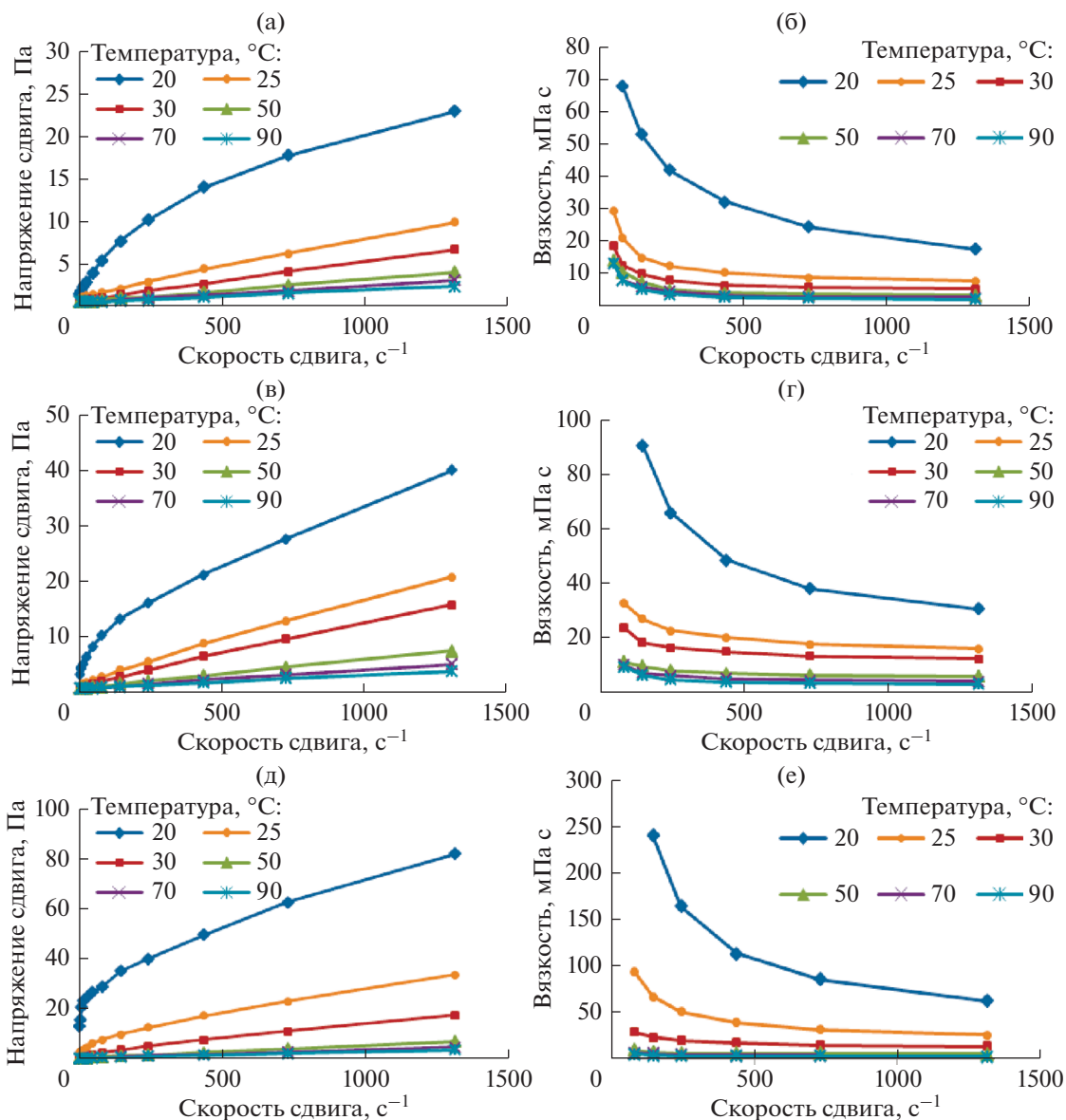
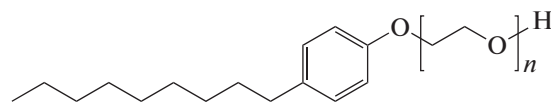


Рис. 1. Реологические кривые течения и зависимость вязкости нефти месторождений Майского (а, б); Тамсагбулаг (в, г) и Ландау (д, е) от скорости сдвига.

температуру начала кристаллизации парафинов. Для исследования использовали также композиции неионогенных и анионоактивных, обеспечивающих совместимость с минерализованными закачиваемыми водами и возможность применения в широком интервале температур – выше 100°C.

В качестве НПАВ для исследований использовали оксиэтилированные алкилфенолы с различной степенью оксиэтилирования общей формулы  $R\text{ArO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , где Ar – бензольное кольцо, R – длинный углеводородный радикал (обычно  $\text{C}_9\text{--}\text{C}_{18}$ ),  $n$  – среднее число оксиэтильных групп в молекуле НПАВ (степень оксиэтилирования), структурная формула:



– НПАВ производства РФ неонолы АФ 9-12 – оксиэтилированные изононилфенолы на основе триммеров пропилена со степенью оксиэтилирования 12;

– НПАВ производства КНР – NP-30, NP-40, NP-50, NP-70 и NP-90 – оксиэтилированные изононилфенолы со степенью оксиэтилирования 30, 40, 50, 70 и 90, соответственно.

Использовали также комплексный ПАВ Нефтенол ВВД марки ЗТ – частично сульфированный неонол АФ 9-12 – смесь НПАВ неонол АФ

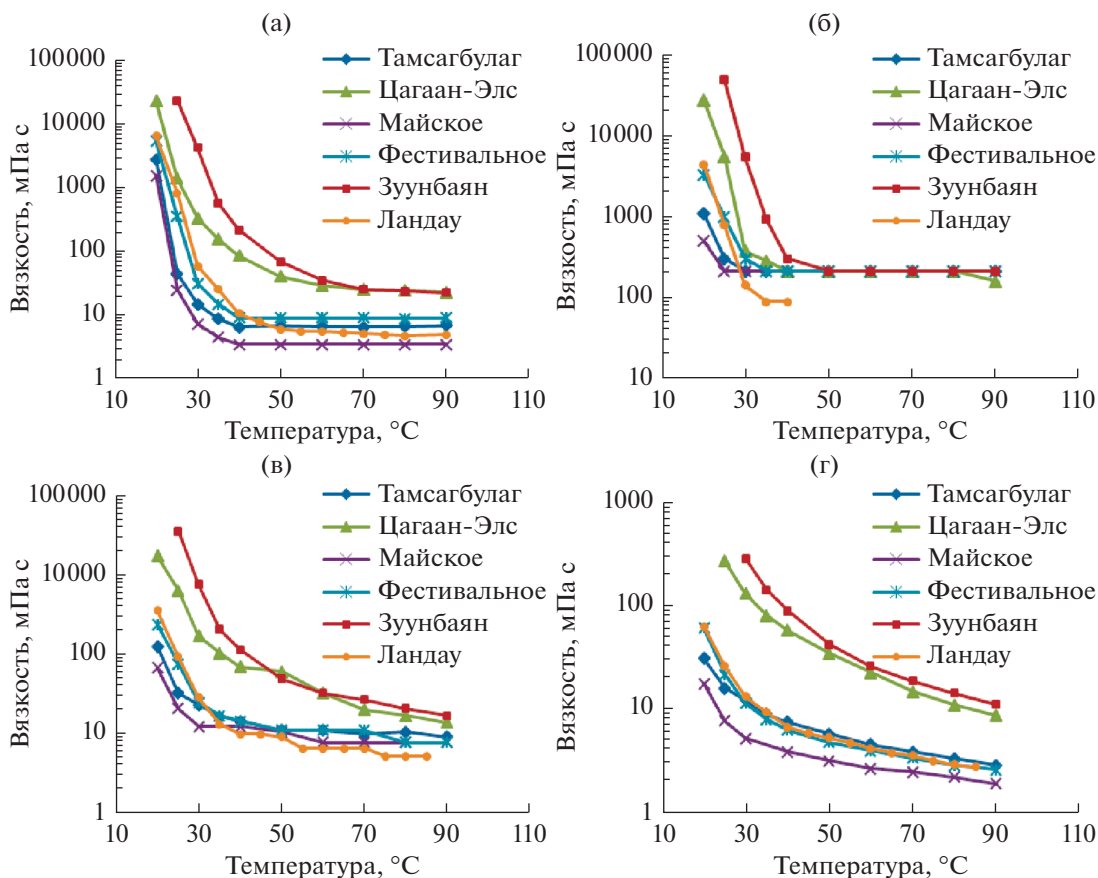


Рис. 2. Температурные зависимости вязкостей нефтей различных месторождений, измеренные вибрационным методом (а) и ротационным методом со скоростями сдвига: (б) 3; (в) 81; (г) 1312 с<sup>-1</sup>.

9-12 и АПАВ – его сульфэтоксилата (29–35%) с этиленгликолем (25–30%).

Для применения ПАВ в широком интервале температур – выше 100°С – использовали композиции НПАВ и АПАВ в соотношении 2 : 1. В качестве АПАВ использовали алкилсульфонат на-

трия волгонат, химическая формула R–SO<sub>2</sub>ONa с длиной цепи алкильного радикала C<sub>11</sub>–C<sub>18</sub>, полученного из *n*-парафинов.

Щелочная буферная система обеспечивает высокие нефтewытесняющие свойства композиций ПАВ, снижает адсорбцию НПАВ на породах пласта,

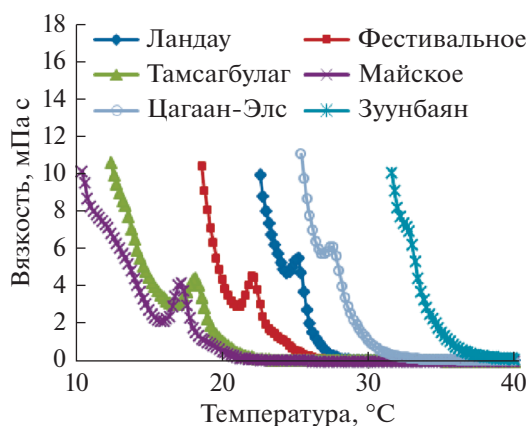


Рис. 3. Изменение вязкостей исходных нефтей при охлаждении после предварительного прогрева при 50°С.

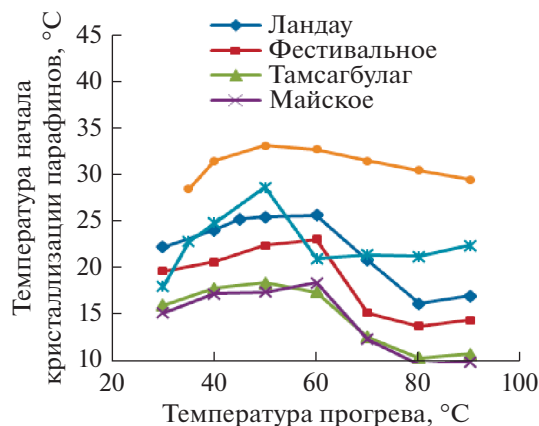
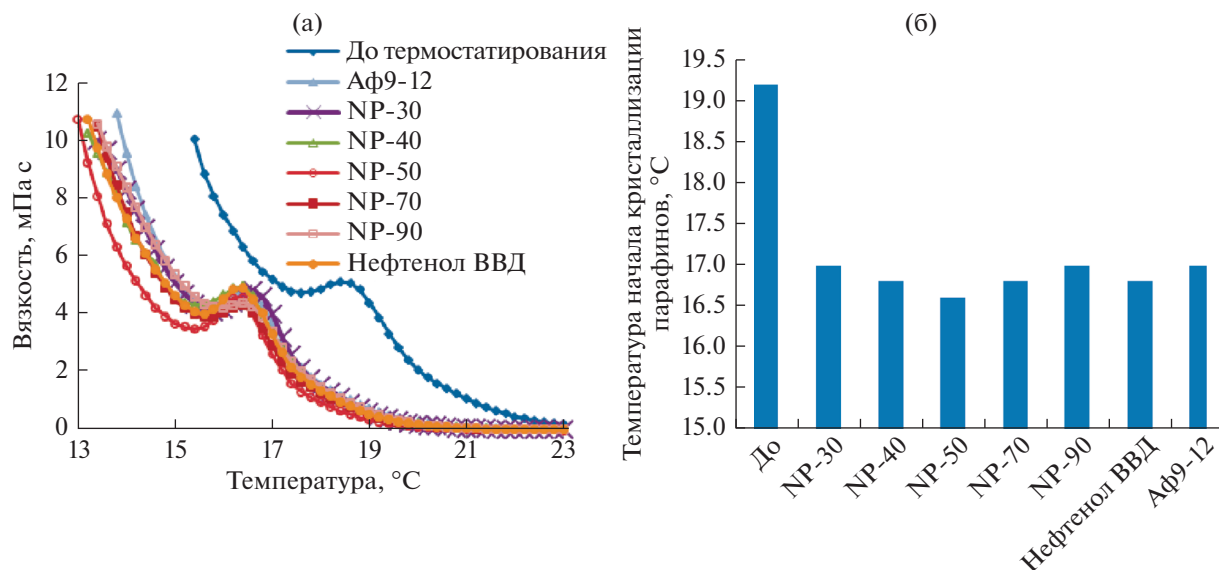


Рис. 4. Зависимость температуры начала кристаллизации парафинов в нефтях от температуры предварительного прогрева.



**Рис. 5.** Изменение вязкости нефти месторождения Тамсагбулаг при охлаждении после предварительного прогрева при 30°C до и после термостатирования с растворами различных ПАВ (а) и изменение температуры начала кристаллизации парафинов (б) в зависимости от состава и структуры ПАВ.

деэмульгирует водо-нефтяные эмульсии, снижает набухаемость глин и глинистых цементов пород-коллекторов [10].

В результате исследования влияния ПАВ на вязкость нефтей и температуру начала кристаллизации парафина в нефтях ( $T_{\text{нкп}}$ ) установлено следующее. Для нефти Майского месторождения  $T_{\text{нкп}}$  снижается с 12.6°C для исходной нефти до 2.0–6.4°C после термостатирования с растворами ПАВ, то есть на 6–10 градусов (в 1.8–5.5 раза). Для месторождения Тамсагбулаг и Фестивального снижение  $T_{\text{нкп}}$  составляет 2.2–3.2 градуса, для нефтей месторождений Зуунбаян и Цагаан-Элс снижение незначительно, на 0.2–1.6 градуса. Из результатов исследования видно, что композиции ПАВ проявляют депрессорные свойства, при этом наибольшее снижение  $T_{\text{нкп}}$  после термостатирования с растворами ПАВ наблюдается в нефти с наименьшим содержанием парафинов: так, в нефти Майского месторождения, содержащей 9.4% парафинов (табл. 1),  $T_{\text{нкп}}$  снижается на 6–10 градусов, в то время, как в нефти Фестивального месторождения, содержащей 15.31% парафинов, – на 2.2–3.2 градуса. Так как концентрация ПАВ во всех композициях была одинакова, удельное количество ПАВ, приходящееся на единицу массы парафинов в нефти, будет больше для нефтей с меньшим содержанием парафинов, что и обуславливает больший депрессорный эффект. Чем меньше смол в нефтях (малосмолистые нефти месторождений Тамсагбулаг, Фестивальное и Майское, табл. 1), тем заметнее влияние ПАВ на температуру начала кристаллизации парафинов в нефтях.

Исследовано влияние состава и структуры ПАВ, содержащих щелочную буферную систему, на температуру начала кристаллизации парафинов в нефтях после термостатирования их с этими растворами. Исследование способности оксиэтилированных алкилфенолов со степенью оксиэтилирования от 12 до 90 проявлять депрессорные свойства по отношению к парафинистым нефтям показало, что при увеличении степени оксиэтилирования с 12 до 50 депрессорные свойства усиливаются, наибольшее снижение вязкости и температуры начала кристаллизации парафинов в нефтях практически всех исследованных месторождений наблюдается в композициях, содержащих НПАВ NP-50 (рис. 5). При дальнейшем увеличении степени оксиэтилирования до 70–90 наблюдается некоторое увеличение температуры начала кристаллизации парафинов. Вязкость нефти месторождения Тамсагбулаг, измеренная при 30°C, снижается после термостатирования с растворами ПАВ в 3–4 раза; вязкость нефти Фестивального месторождения снижается в 2–11 раз. В наибольшей степени снижают вязкость нефтей и температуры начала кристаллизации парафинов ПАВ NP-50 и Нефтенол ВВД (рис. 6).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании исследования методами вибрационной и ротационной вискозиметрии динамики реологических характеристик парафинистых нефтей месторождений юга Западной Сибири, Германии и Монголии установлено:

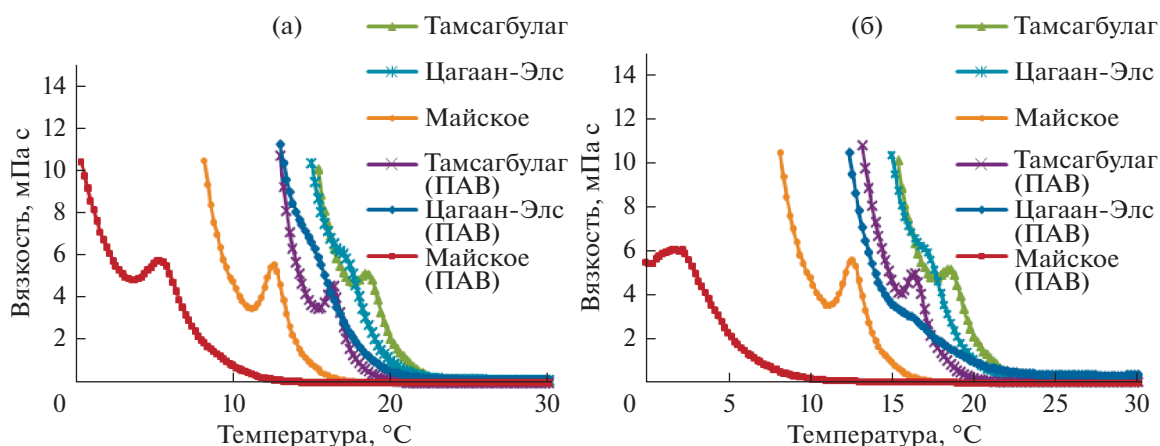


Рис. 6. Изменение вязкостей нефтей – исходных и термообработанных с композициями на основе NP-50 (а) и Нефтенола ВВД (б) – при охлаждении после предварительного прогрева при 30°C.

- нефть Майского месторождения является псевдопластичной жидкостью, нефти месторождений Тамсагбулаг, Цагаан-Элс, Зуунбаян, Ландау и Фестивального при температурах ниже 25–30°C являются вязкопластичными жидкостями с соответствующими предельными напряжениями сдвига. При температуре больше 30°C и скорости сдвига выше 100 с<sup>-1</sup> они теряют неньютоновские свойства и становятся ньютоновскими жидкостями;

- зависимости температур начала кристаллизации парафинов в нефтях от температуры предварительного прогрева имеют экстремальный характер, максимальные температуры начала кристаллизации парафинов в нефтях соответствуют температурам предварительного прогрева 50–60°C.

Для регулирования коллоидно-химических и реологических свойств парафинистых нефтей предложены композиции на основе ПАВ и щелочных буферных систем, способные проявлять депрессорные свойства, то есть увеличивать подвижность и снижать температуру застывания нефтей.

Установлена оптимальная степень оксиэтилирования неионогенных ПАВ, равная 50, при которой снижение вязкости нефтей и температуры начала кристаллизации парафинов максимальны. В ряду оксиэтилированных алкилфенолов со степенью оксиэтилирования от 12 до 90 при увеличении степени оксиэтилирования с 12 до 50 депрессорные свойства усиливаются, наибольшее снижение вязкости и температуры начала кристаллизации парафинов в нефтях наблюдается в композициях, содержащих НПВВ NP-50. При дальнейшем увеличении степени оксиэтилирования до 70–90 наблюдается небольшое увеличение температуры начала кристаллизации парафинов.

Вязкость нефти месторождения Тамсагбулаг, измеренная при 30°C, снижается после термо-

статирования с растворами ПАВ в 3–4 раза, Фестивального месторождения – в 2–11 раз. В наибольшей степени снижают вязкость нефтей и температуры начала кристаллизации парафинов композиции на основе ПАВ, содержащие NP-50 и Нефтенол ВВД.

Предлагаемые композиции могут быть использованы для разработки технологии увеличения нефтеотдачи высоковязких парафинистых нефтей.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Алтунина Любовь Константиновна, д. т. н., проф., зав. лаб., ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-9502-1864>

Кувшинов Владимир Александрович, к. х. н., в. н. с., ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-1718-9853>

Стасьева Любовь Анатольевна, н. с., ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-1010-2778>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрова Л.М., Фосс Т.Р., Юсупова Т.Н., Мухаметшин Р.З., Романов Г.В. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 3. С. 189 [Petrol. Chemistry. 2005. V. 45. № 3. P. 177].
2. Злобин А.А., Юшков И.Р. // Вестник пермского университета. Геология. 2013. Вып. 1(18). С. 81.
3. Нелюбов Д.В., Семихина Л.П., Важенин Д.А., Меркульев И.А. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 143 [Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 2. P. 134].
4. Ильин С.О., Пахманова О.А., Костюк А.В., Антонов С.В. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 763 [Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 6. P. 1141].

5. *Малкин А.Я., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 4. С. 303 [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 4. P. 541].
6. *Голин Жин, Пин Же, Янли Жан* // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 235 Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 2. P. 293].
7. *Богословский А.В., Алтунина Л.К.* Патент РФ № 1229647, МКИ G 01 N 11.16. // Б.И. 1985. № 17.
8. *Romero-Zeron L.* Chemical Enhanced Oil Recovery (сEOR). A Practical Overview. IntechOpen, 2016. 200 p.
9. *Xiaohu Donga, Huiqing Liua, Zhangxin Chena, Keliu Wua, Ning Lua, Qichen Zhanga* // J. Applied Energy. Elsevier. 2019. V. 239. P. 1190.
10. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 3. С. 261.