

УДК 621.892:622.276.72

СОСТАВ И СТРУКТУРА НЕФТЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СМОЛИСТОЙ НЕФТИ

© 2023 г. Ю. В. Лоскутова^{1,*}, И. В. Прозорова^{1,**}, Г. И. Волкова^{1,***}, Н. В. Юдина^{1,****}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, 634055 Томск, Россия

*e-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

**e-mail: piv@ipc.tsc.ru

***e-mail: pat@ipc.tsc.ru

****e-mail: natal@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 14.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Изучение распределения осадка, сформировавшегося на осадкообразующей поверхности из исследуемой нефти при различном градиенте температур, имеет типичный характер для нефтей смолистого типа: при снижении температуры нефти количество нефтяного осадка увеличивается, и его максимум соответствует температурам, наиболее приближенным к температуре застывания нефти. На свойства и структуру нефтяных отложений, отличающиеся местом и способом отбора, большое влияние оказывают термодинамические условия осадкообразования. В осадках, отобранных непосредственно из скважины и сформировавшихся в динамическом режиме при более высоких температурах в течение небольшого временного периода, содержание асфальтенов меньше, чем в нефтяных отложениях из приемной емкости. В образцах, отобранных на поверхности и сформировавшихся при пониженных температурах в течение более длительного периода, количество парафиновых углеводородов значительно выше, чем в осадках из скважины.

Ключевые слова: *нефть, осадок, нефтяные отложения, асфальтены, парафиновые углеводороды*

DOI: 10.31857/S0023117723020093, EDN: BHGSLD

ВВЕДЕНИЕ

Возникающие при добыче и транспорте парафинистых нефтей осложнения связаны с образованием на стенках трубопроводов и технологического оборудования нефтяных отложений [1–3]. При снижении температуры нефти до величины, равной или меньшей температуры насыщения нефти парафином, начинается процесс формирования микрокристаллов осадков. Если температура насыщения нефти парафином близка к пластовой, то создаются условия для выпадения нефтяных осадков в призабойной зоне пласта и нижней части ствола скважины [4–6].

Поверхностно-активные компоненты нефти, которыми являются смолы, органические кислоты и асфальтены, адсорбируются на поверхности труб, образуют первичный слой осадка. Образование нефтяных отложений начинается в зонах с температурой выше, чем температура плавления парафина (твердые *n*-алканы C₁₇ и выше). Так же при подъеме нефти к устью происходит снижение давления в скважине и разгазирование нефти, что обуславливает образование зародышей, рост и агломерацию кристаллов парафиновых углеводородов (ПУ).

После формирования пристенного слоя отложений адгезия осуществляется уже не к поверхности трубы, а к сформированному слою [1].

Существенное влияние на образование нефтяных отложений оказывают химический состав нефти и содержание в ней твердых углеводородов. Наличие в нефти песка, глины и других механических примесей способствует связыванию кристаллов ПУ, смол и асфальтенов в агломераты и осаждению их на стенках оборудования. Вода, содержащаяся в нефти в мелкодисперсном состоянии, понижает растворимость парафина и повышает вязкость нефти [7, 8].

В настоящее время существуют выработанные общепринятые механизмы образования нефтяных отложений, и основным направлением научных исследований остается решение конкретных технологических задач борьбы с нефтяными отложениями [9–12].

Цель работы – изучение влияния температурного градиента на процесс формирования нефтяного осадка смолистой нефти, а также состав и

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых образцов

№ образца	Массовая доля, %						
	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	масла	Аг-УВ	ПУ	А	БС	СБС
Нефть	—	81.2	8.3	3.6	0.1	11.5	7.2
1	55.5	81.6	1.8	47.0	1.9	3.9	11.2
2	42.1	77.0	0.0	29.6	4.5	9.8	7.0
3	40.5	76.7	3.1	31.5	4.2	4.4	12.7
4	49.5	83.0	0.0	49.5	7.8	2.3	5.0
5	−0.5	53.5	2.5	12.6	1.8	6.0	3.0

Таблица 2. Содержание воды, солей и механических примесей в образцах нефтяных осадков

№ образца	Содержание, мас. %		
	вода	соль	механические примеси
1	0.4	1.0	Отсутствуют
2	Отсутствует	0.3	1.4
3	1.0	0.2	1.4
4	0.3	0.1	1.5
5	0.5	15.7	19.5

структура отложений, различающихся условиями отбора на месторождении.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись смолистая нефть Верхнечонского месторождения (Иркутская область) и 5 образцов нефтяных осадков данного месторождения, отличающихся местом и способом отбора:

Образец № 1 — скв. А, проба устьевая, условия отбора — из сепаратора;

Образец № 2 — скв. Б, условия отбора — фреза;

Образец № 3 — скв. В, условия отбора — лубрикатор;

Образец № 4 — скв. Г, приемные емкости;

Образец № 5 — скв. Д, проба устьевая, условия отбора — фреза.

Физико-химические характеристики исследуемых образцов осадков и нефти приведены в табл. 1. Выделение асфальтенов осуществляли “холодным” способом Гольде по ГОСТ 11858, смолы определяли методом колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии по ГОСТ 11858-66, парафиновые углеводороды — по ГОСТ 11851-2018.

По содержанию ПУ нефть можно отнести к классу парафинистых (ПУ от 2 до 6 мас. %), а по суммарному содержанию смолисто-асфальтеновых компонентов (18.7 мас. %) — к высокосмоли-

стым нефтям. Асфальтены (А) присутствуют в нефти в следовых количествах, бензольные смолы (БС) преобладают над спиртобензольными (СБС). Бензольные или нейтральные смолы характеризуются как слабополярные гетероатомные нафтено-ароматические соединения (третичные амиды и кетоны и т.д.). Спиртобензольные или полярные смолы (СБС) — это сложные гетероатомные нафтено-ароматические нефтяные соединения, в структуре которых присутствуют полярные соединения (карбоновые кислоты, фенолы, амиды и т.д.).

Осадки представляют собой твердо-пластичные массы черного или бурого цвета с высоким содержанием нефтяных парафинов, смол, асфальтенов, песка, глины и минеральных солей. Анализ компонентного состава пяти образцов осадков показал, что осадки различаются между собой по температуре плавления $T_{пл}$, содержанию механических примесей, солей, бензольных и спиртобензольных смол, асфальтенов и парафиновых углеводородов (табл. 1 и 2).

По сравнению с нефтью, содержащей 3.6 мас. % ПУ, их количество в осадках существенно выше и составляет от 12.6 мас. % (№ 5) до 49.5 мас. % (№ 4), а содержание БС в осадках, напротив, в 1.2–5 раз ниже, чем в нефти. При этом если в нефти асфальтены практически отсутствуют или представляют собой коллоидные наноразмерные частички, не осаждаемые традиционным “холодным” способом Гольде, то в осадках их количество колеблется от 1.8 мас. % (№ 5) до 7.8 мас. % (№ 4). Таким образом, в осадках происходит накопление в основном твердых парафинов и асфальтенов.

Максимальное количество масел (83 мас. %) содержит образец № 4, при этом в нем так же, как и в образце № 2, полностью отсутствуют ароматические углеводороды (Аг-УВ). Наибольшим количеством смолисто-асфальтеновых компонентов характеризуются образцы № 2 и № 3, кроме того, в образце № 2 преобладают бензольные смолы (БС/СБС = 1.4), а в образце № 3 — спиртобензольные смолы (БС/СБС = 0.35). Максимальное содержание асфальтенов при минимальном количестве смолистых компонентов (~8 мас. %) отмечено в образце № 4.

Так как нефть является малообводненной, во всех образцах нефтяных осадков содержание воды не превышает 1 мас. % (табл. 2). Общее содержание солей в образцах определяли по сухому остатку, содержание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Cl^- в водном экстракте с помощью титрования [13]. Установлено, что 1 кг образца № 1 содержит 10.5 г солей, причем из этого количества солей на долю Ca^{2+} , Mg^{2+} и Cl^- приходится 7.36 г, что составляет 70 мас. %. Остальные 30% осадка представлены, по-видимому, щелочными металлами. Характер-

ное распределение элементов в этом образце приведено в табл. 3. Образец № 5 отличается максимальным количеством солей (15.7 мас. %) и механических примесей (19.5 мас. %). В образцах № 2, 3 и 4, по сравнению с образцом № 5, на порядок меньше механических примесей (1.4–1.5 мас. %) и в 50 и более раз солей.

Таким образом, нефтяные осадки, отличающиеся местом и способом отбора, различны по компонентному составу и содержанию солей и механических примесей. Образец № 5, отобранный в устье с помощью фрезы, характеризуется высоким содержанием солей и механических примесей.

Количественную оценку процесса осадкообразования методом “cold finger” осуществляли на лабораторной установке, моделирующей процесс формирования нефтяного осадка на осадкообразующей поверхности (ОП) [11]. Установка состоит из четырех стальных полых внутри стержней, на поверхности которых с помощью циркулирующего хладагента поддерживалась температура от 30 до -30°C . Стержни помещали в герметичные стаканы с анализируемыми пробами нефти, температура которой поддерживалась с помощью термостата в диапазоне от 50 до 20°C с шагом изменения 10°C . Формирование осадка на “металлическом стержне” (или ОП) происходит за счет градиента температур при постоянном перемешивании и термостатировании. Количество отложений (m) на ОП из 100 г нефти определяли гравиметрически через фиксированные проме-

Таблица 3. Содержание элементов в нефтяном осадке № 1

Элемент	мг/кг	мг-экв/кг
Ca^{2+}	1306.2	65.18
Mg^{2+}	156.4	12.86
Cl^{-}	5898.3	166.40

жутки времени (1 ч) как среднее двух параллельных опытов (рис. 1).

Микроструктуру исследуемых образцов нефтяных осадков оценивали методом оптической микроскопии с помощью микроскопа *AxioLabA1* (*CarlZeiss*), оснащенного цифровой камерой *AxiocamERc5s* при 400-кратном увеличении (рис. 2).

Относительное содержание структурных фрагментов осадка и нефти определяли с использованием данных ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на *FTIR*-спектрометре *NICOLET 5700* в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения *OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation*. В качестве примера на рис. 3 приведены ИК-спектры смолисто-асфальтеновых компонентов, выделенных из исходной нефти (2) и осадка № 1 (1).

Для определения относительного содержания структурных фрагментов использовали следующие характеристические полосы поглощения (п.п.): 1730 см^{-1} – C=O -группы в сложных эфирах,

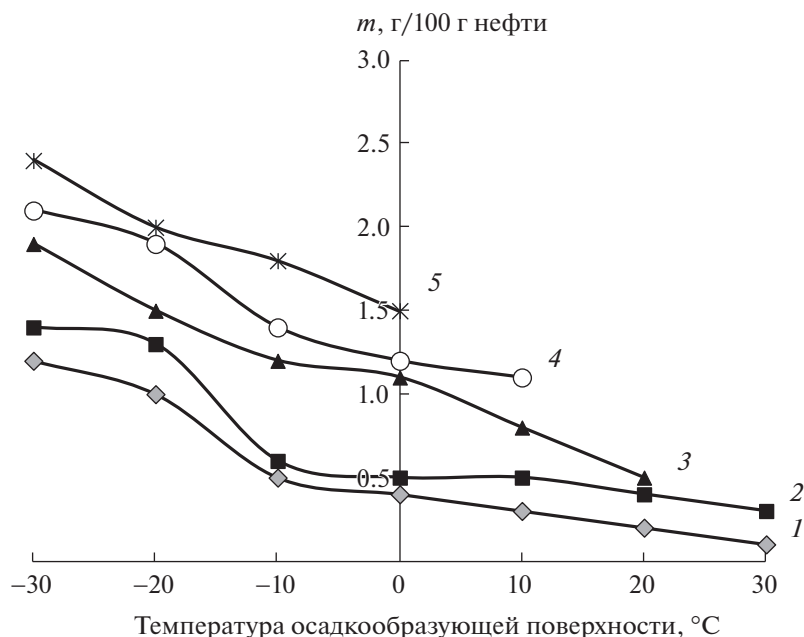


Рис. 1. Влияние градиента температур “нефть / осадкообразующая поверхность” на количество m сформировавшегося нефтяного осадка при температуре нефти: 1 – 50°C , 2 – 40°C , 3 – 30°C , 4 – 20°C , 5 – 10°C .

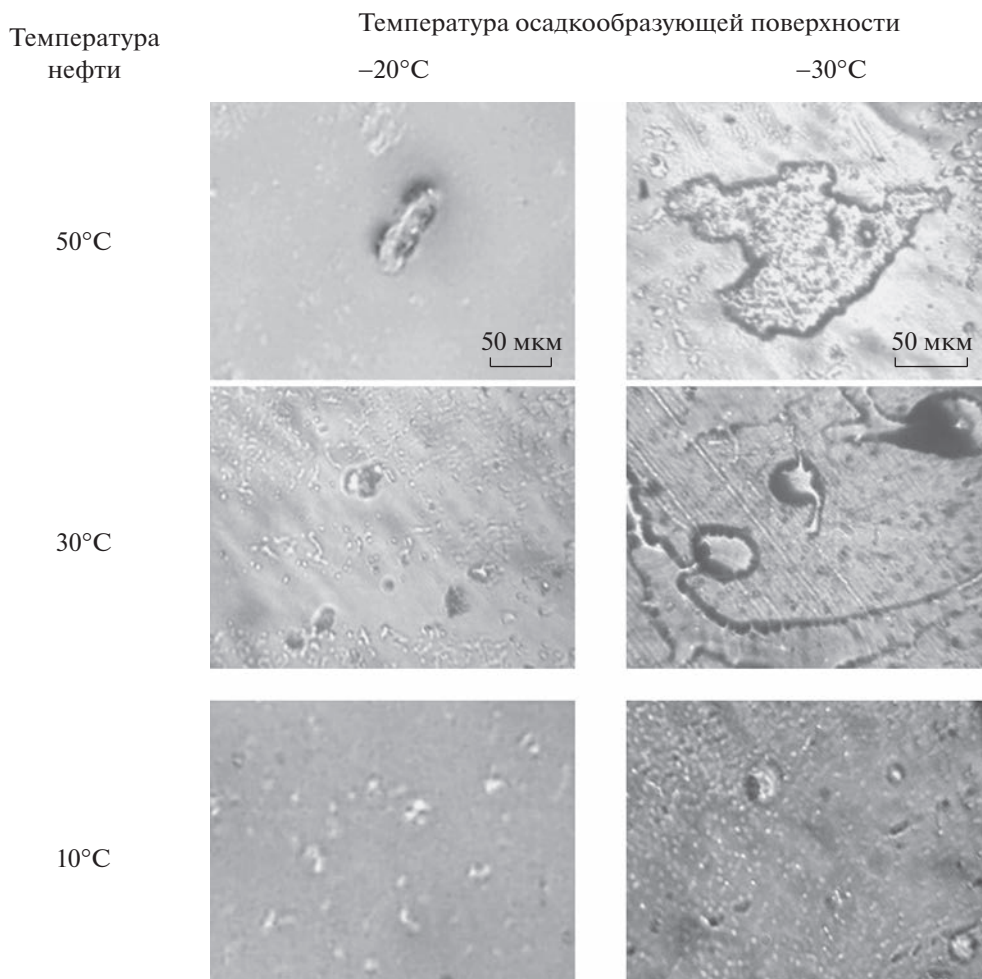


Рис. 2. Микроструктура нефтяного осадка, отобранного при температурах нефти 50, 30 и 10°C и температуре “холодного стержня” –20 и –30°C.

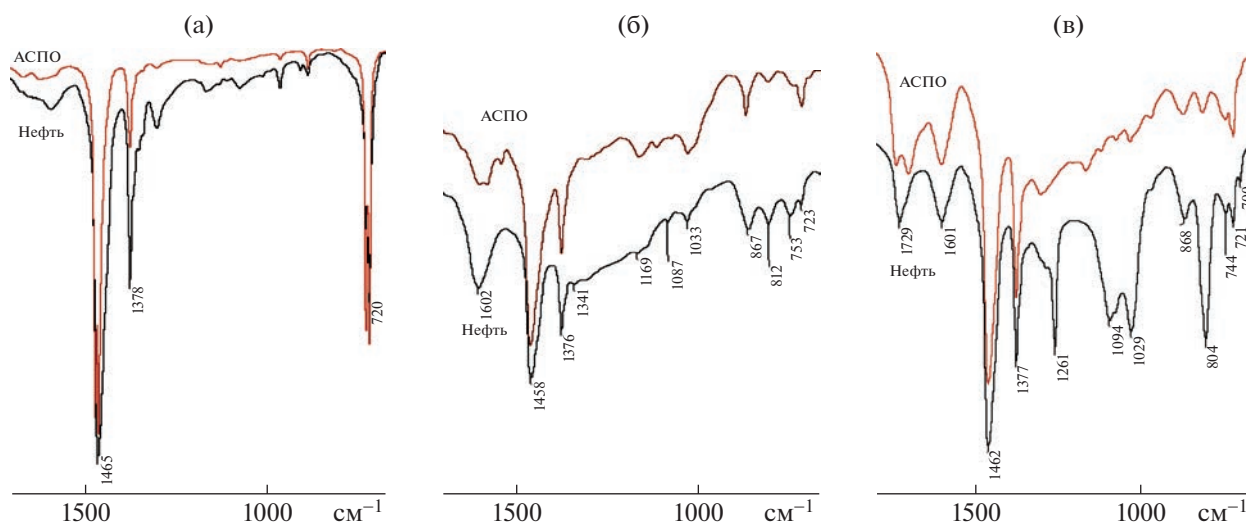


Рис. 3. ИК-спектры фракций (а) парафинов; (б) асфальтенов и (в) бензолных смол, выделенных из нефти и нефтяного осадка № 1.

1700 см^{-1} — C=O-группы в кислотах, 1650 см^{-1} — C=O-группы в амидах, 1600 см^{-1} — ароматические C=C-связи, 850, 805 и 760 см^{-1} — полосы в “ароматическом триплете”, 1380 см^{-1} — CH_3 -группы, 1030 см^{-1} — S=O-группы, 720 см^{-1} — $(\text{CH}_2)_n$ -группы в алифатических структурах с $n > 4$ [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При понижении температуры в нефтяных системах проходят фазовые превращения в следующей последовательности: молекулярно-дисперсное (жидкое) $\leftrightarrow$ жидкокристаллическое $\leftrightarrow$ твердое состояние $\leftrightarrow$ полиморфные переходы (гексагональная, ромбическая, моноклинная, триклинная сингонии). Снижение растворимости парафиновых углеводородов в нефти является главным фактором, влияющим на выпадение твердой фазы. Их растворимость в значительной мере зависит от температуры нефти, с понижением которой формирующиеся кристаллы ПУ соединяются между собой, образуя прочную 3-D-структурную решетку [2, 12, 15]. Это приводит к значительному ухудшению вязкостно-температурных характеристик нефти вплоть до полной потери ее текучести и выпадению на ОП нефтяных отложений, снижающих дебит скважин и пропускную способность нефтепроводов.

Результаты изучения процесса формирования нефтяного осадка из исследуемой нефти в зависимости от температуры представлены на рис. 1. Распределение количества нефтяных отложений от температуры имеет типичный характер для нефтей смолистого типа: при снижении температуры нефти количество нефтяного осадка увеличивается и максимальное количество осадка образуется при температурах, наиболее приближенных к температуре застывания нефти (в нашем исследовании это температура нефти -10°C и температура ОП -30°C).

Так как количественная оценка нефтяных отложений не дает представления о структуре нефтяного осадка, были проведены микроскопические исследования образцов, отобранных при различных температурах нефти и ОП (рис. 2). Микроструктура осадков, сформировавшихся при температуре нефти 50, 30 и 10°C и температуре ОП -20 и -30°C , представлены на рис. 2.

Из литературных данных известно [2, 7], что в нефтяных дисперсных системах осадкообразование начинается с формирования и роста кристаллов высокомолекулярных ПУ непосредственно при механическом сцеплении с трещинами, неровностями поверхности нефтяного оборудования, причем температура начала кристаллизации ПУ может составлять порядка $60\text{--}70^\circ\text{C}$. Микрофотографический анализ нефти при температуре начала осадкообразования 50°C показал, что оса-

док, отобранный при градиенте $50^\circ\text{C}/-20^\circ\text{C}$, представляет собой крупные сферолитные фибриллярные структуры размером до 100 мкм, характерные для высокомолекулярных ПУ, состав которых представлен в основном твердыми *n*-алканами, начиная с C_{17} . Состав ПУ оказывает значительное влияние на свойства нефтяного осадка, так как высокомолекулярные ПУ характеризуются повышенной хрупкостью и пониженной растворимостью в среде органических растворителей.

При температуре потока нефти 30°C и температуре ОП -20°C в структуре нефтяного осадка наблюдается снижение размеров сферолитных кристаллических образований ПУ, а для осадков, отобранных при градиенте температур нефть/ОП: $10^\circ\text{C}/-20^\circ\text{C}$, характерно повышение доли аморфности и однородности твердой фазы. Значительных изменений в структурах осадков при этих температурах не отмечено.

Изменение микроструктуры нефтяных осадков, отобранных при температуре ОП -30°C , с понижением температуры потока нефти от 50 до 10°C носит сходный характер. Так, микроструктура осадка нефти, отобранного при температуре нефти 50°C и температуре ОП -30°C , представляет собой сферолитные фибриллярные образования порядка 250–300 мкм, характерные для высокомолекулярных ПУ.

При температуре потока нефти 30°C и температуре ОП -30°C наряду с крупными сферолитами происходит формирование одиночных фибриллярных образований незначительных размеров. Наличие на поверхности кристаллов ПУ смолистой оболочки свидетельствует о значительном увеличении в составе нефтяного осадка доли смолистых компонентов.

В отобранных при температурах нефти 10°C и ОП -30°C нефтяных осадках доля аморфности и однородности твердой фазы в структуре возрастает.

Так как интенсивное выпадение нефтяных отложений связано с составом дисперсной фазы, включающей гетерокомпоненты, методом ИК-спектроскопии на примере нефти и нефтяного осадка № 1 изучена структура нефтяных смол и асфальтенов (рис. 3).

В настоящее время большое внимание исследователями и практиками уделяется гетероатомным компонентам нефти, в основном азот- и серосодержащим, так как они являются каталитическими ядами и отрицательно влияют на каталитические процессы нефтепереработки. Обладаящие поверхностно-активными свойствами кислородсодержащие соединения не оказывают заметного влияния на процессы переработки нефти, однако играют важную роль в процессах добычи и транспорта нефти [16]. Наибольшей по-

Таблица 4. Спектральные коэффициенты для бензольных и спиртобензольных смол, выделенных из осадка №1

Смоли	Отношение оптических полос поглощения			
	D_{1610}/D_{725}	D_{1610}/D_{1465}	D_{1710}/D_{1465}	D_{3295}/D_{1465}
БС	0.95	0.15	0.15	0.06
СБС	2.07	0.32	0.29	0.18

верхностной активностью характеризуются нефтяные кислоты, сосредоточенные в смолах и асфальтенах, которые принимают участие в образовании нефтяных ассоциатов [17]. Кислоты и фенолы в большей степени обнаруживаются в спиртобензольных смолах. В табл. 4 приведены спектральные коэффициенты для бензольных и спиртобензольных смол, выделенных из осадка № 1, рассчитанные по соотношению оптических полос поглощения при разных длинах волн. Коэффициент ароматичности, рассчитанный по соотношению оптических плотностей D_{1610}/D_{725} , в два раза выше в СБС. Для последних характерно увеличение относительного содержания карбонильных, карбоксильных D_{1710}/D_{1465} и гидроксильных групп D_{3295}/D_{1465} по отношению к БС.

Парафиновые углеводороды, выделенные из осадка, имеют интенсивные полосы ~ 1380 и $\sim 1465 \text{ см}^{-1}$, обусловленные CH_2 - и CH_3 -группами как длинных парафиновых цепей, так и алкильных заместителей в циклах (рис. 3). Спектры ПУ имеют более интенсивную резко суженную полосу дуплета $\sim 720 \text{ см}^{-1}$, так как выделенные из осадка парафины отличаются более высоким содержанием высокомолекулярных n -алканов с большим количеством углеродных атомов.

В [14] установлено, что в твердых парафинах нефтяных отложений присутствуют n -алканы с фрагментами гибридной структуры большей молекулярной массы и более сложной конфигурации, чем в твердых ПУ нефти. Основным структурным элементом таких углеводородов является углеводородный каркас с алкильным числом углеродных атомов не менее восьми. В качестве заместителей в хвостовой части этих молекул присутствуют ароматические и нафтеновые структуры, в том числе и циклические фрагменты, содержащие гетероатомы. При этом степень изомеризации основного углеродного скелета невысока.

Фракции асфальтенов и смол, выделенные из осадков, имеют характерные интенсивные полосы, свидетельствующие о наличии гетероатомных, парафино-нафтеновых структур и их большей степени ароматизированности, чем у смол и асфальтенов, выделенных из нефти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучение процесса осадкообразования смолистой нефти Верхнечонского месторождения и пяти образцов нефтяных отложений, отличающихся местом и способом отбора на месторождении, показало, что термодинамические условия образования осадков оказывают влияние на их свойства и структуру. Формирование осадка начинается при довольно высокой температуре нефти 50°C и осадкообразующей поверхности 20°C . Понижение температуры не вызывает образование больших количеств осадка, что характерно для нефтей смолистого типа.

В осадках, отобранных непосредственно из скважины и сформировавшихся в динамическом режиме при более высоких температурах в течение небольшого временного периода, содержание асфальтенов меньше, чем в нефтяных отложениях из приемной емкости. В образцах, отобранных на поверхности и сформировавшихся при пониженных температурах в течение более длительного периода, количество парафиновых углеводородов значительно выше, чем в осадках из скважины. В спиртобензольных смолах в два раза выше количество кислородсодержащих групп, чем в бензольных смолах, концентрация которых в нефти больше.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУН Института химии нефти СО РАН при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазена Б.А. Защита нефтепромыслового оборудования от парафиноотложений. М.: Недра, 1972. 117 с.
2. Персиянцев М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях. М.: ООО "НедраБизнесцентр", 2000. 653 с.
3. Волкова Г.И., Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Березина Е.М. Подготовка и транспорт проблемных нефтей (научно-практические аспекты). Томск: Издательский Дом ТГУ, 2015. 136 с.
4. Andrade D.E.V., Neto M.A.M., Negrão C.O.R. // Rheologica Acta. 2018. V. 57. P. 673. <https://doi.org/10.1007/s00397-018-1108-6>
5. Huang Z., Lu Y., Hoffmann R., Amundsen L., Fogler H.S. // Energy&Fuel. 2011. V. 25. P. 5180. <https://doi.org/10.1021/ef201048w>
6. Paiva F.L., Calado V.M.A., Marchesini F.H. // Fuel. 2017. V. 202. P. 216. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.039>
7. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. М.: Недра, 1969. 192 с.

8. Yao B., Li C., Yang F., Zhang Y., Xiao Z., Sun G. // *Fuel*. 2016. V. 184. P. 544.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.056>
9. Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В., Небогина Н.А. // *Петролеомика*. 2022. Т. 2. № 1. С. 64. [*Petroleum Chemistry*. 2022. vol. 62. p. 183.]
<https://doi.org/10.53392/27823857-2022-2-1-64>
10. Юдина Н.В., Небогина Н.А., Лоскутова Ю.В., Волкова Г.И. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27. № 1. С. 99. [*Chemistry for sustainable development*. 2019. vol. 27. no. 1. p. 86.
<http://dx.doi.org/10.15372/KhUR20190114>]
11. Loskutova Y.V., Ryzhova N.S., Yudina N.V., Beshagina E.V. // *Procedia Chemistry*. 2015. V. 15. P. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.10.008>
12. Dimitriou C.J., McKinley G.H. // *Soft Matter*. 2014. No. 35. P. 6619.
<https://doi.org/10.1039/c4sm00578c>
13. Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А. *Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды*. Киев: Наук. думка. Ч. 2. 680 с.
14. Шарифуллин А.В., Хамидуллин Р.Ф., Фаррахова Л.И., Байбекова Л.Р. // *Вестн. Казанск. технол. ун-та*. 2006. № 1. С. 190.
15. Lopes-da-Silva J.A., Coutinho J.A.P. // *Energy & Fuel*. 2007. V. 21. P. 3612.
<https://doi.org/10.1021/ef700357v>
16. Савиных Ю.В. *Кислородсодержащие соединения в нефтях и битумах*. Москва-Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. 160 с.
17. Прозорова И.В., Лоскутова Ю.В., Коваленко Е.Ю., Мин Р.С., Небогина Н.А. // *Изв. вузов. Нефть и газ*. 2008. № 3. С. 96.