УДК 535.34.083.2:538.56

**Определение концентраций парафинов и асфальтенов нефти протонным магнитно-резонансным анализатором для предотвращения асфальто-смолисто-парафиновых отложений**

**Кашаев Р.С., Киен Н.Т., Тунг Ч.В., Козелков О.В.**

*kashaev2007@yandex.ru*

Описано применение проточного анализатора нефтей на основе метода протонной магнитной резонансной релаксометрии для непрерывного экспресс-контроля концентраций парафинов *П* и асфальтенов *Асф* с целью принятия мер по предотвращению образования асфальто-смолисто-парафиновых отложений. Предложена установка и технология для удаления парафинов и асфальтенов а с управлением от проточного анализатора.

***Ключевые слова***: проточный, анализатор; парафины, асфальтены, установка

**Determination of paraffin’s and asphaltene’s concentrations in oil by proton magnetic resonance analyzer for preventing of asphalt-resin-paraffin-depositions formation**

**Каshaev R.S., Кien N.C., Тung T.V., Коzelkov О.V.**

*kashaev2007@yandex.ru*

Described the use of on-line flow analyzer of oils on the base of proton magnetic resonance relaxometry method for permanent express-control of paraffin’s *П* and asphaltene’s *Асф* to prevent the asphalt-resin-paraffin-depositions. Proposed the installation and technology for removing of paraffin’s and asphaltene’s under the control by flow analyzer.

***Кew words***: flow, аnalyzer, paraffin’s, asphaltene’s, installation.

**Введение**

Добыча, подготовка и транспортировка сырой нефти с высокими концентрациями асфальтенов *Асф* и парафина *П* сложна и затратна. В процессе добычи и транспортировки такой нефти происходит образование асфальтено-смолисто-парафиновых отложений (АСПО) в скважинных трубах и трубопроводах. Это ведет к блокированию насосно-компрессорных труб и остановке добычи. Поэтому экспресс-анализ параметров и состава нефти играет важную роль при решении проблем, связанных с предотвращением АСПО и разработке методов снижения *Асф* и *П*. Контроль параметров является важным инструментом управления технологическим процессом.

АСПО – сложная углеводородная смесь, на 20-70% состоящая из парафинов, на 20-40% - из асфальто-смолистых веществ (АСВ), силикагелевой смолы, масл, воды и механческих примесей. В состав АСПО входят также азот, сера, кислород. Парафины от С16Н34 до С64Н130 в пластовых условиях находятся в растворенном состоянии. По их содержанию нефти по ГОСТ 912-66 классифицируются на малопарафиновые (*П* <1.5%), парафиновые (1.5% < *П* < 6%), высокопарафиновые (*П* > 6%). Асфальтены являются наиболее тугоплавкими и малорастворимыми остатками тяжелой части нефтей. По современным представлениям нефтяные дисперсные системы (НДС) относятся к классу коллоидов, в которых дисперсная фаза *С* из АСВ диспергирована в мальтеновой дисперсионной среде *А*.

Выделены три стадии образования и роста АСПО. Первая – зарождение центров кристаллизации и рост кристаллов. На второй стадии происходит осаждение мельчайших кристаллов на поверхности металла. На третьей – осаждение на запарафиненную поверхность более крупных кристаллов. Основным факторами, влияющими на АСПО являются: снижение температуры в стволе скважины; изменение состава УВ в каждой фазе смеси и соотношения объема фаз; состояние поверхности труб. Но главными причинами являются высокие значения концентраций *Асф* и *П.*

Для предотвращения АСПО применяют методы: использование гладких покрытий; химические – модификаторы, депрессаторы и диспергаторы; физические: вибрационные, магнитные, электромагнитные и ультразвуковые поля. Очистка труб от АСПО несет удельные затраты (МДж/НКТ): при использовании моечных агрегатов – 25-40; паровых генераторных установок – 80-200; авиационных газотурбинных двигателей (ТРД М701 и др.) в качестве теплогазогенераторов 450 и более. Максимальная удельная мощность для очистки достигает 87 кВт/м2 [1]

Для решения проблем предотвращения АСПО путем снижения концентраций *Асф* и *П* как контрольно-управляющий блок может быть применен ПМР-анализатор (ПМРА) многофазных потоков сырых нефтей на основе метода протонной магнитно-резонансной релаксометрии (ПМРР), к преимуществам которого можно отнести: экспрессность, неразрушающий контроль технологических параметров непрозрачных и плотных жидкостей в режиме реального времени; большой набор контролируемых параметров одним прибором; возможность отбора пробы из трубопроводов любых диаметров; отсутствие разрушающего действия агрессивных сред на оборудование; отсутствие потребности в расходных материалах.

 Целью работы является выявление корреляций между основными параметрами нефти, формирующими АСПО, разработка он-лайн экспресс-методик их контроля и методов снижения *Асф* и *П* воздействием магнитных и электромагнитных полей.

**Образцы, аппаратура и методы измерения**

С точки зрения образцов, представляют интерес нефти Кыулонгского бассейна (Вьетнам), разрабатываемые СП ВьетСовПетро, включающего крупнейшее месторождение Bach Ho (Белый тигр). По данным сейсморазведочных работ [2], многие нефти данного месторождения имеют экстремальные физико-химические свойства (ФХС): кинематическую вязкость, достигающую ν50 = 27.6 мм2/с, содержат парафина до *П* = 28.3%, *АсфСмол* - до 14 %, температуру застывания *Т*з≈ 29-38оС и при комнатных температурах представляют собой ваксоподобное вещество, образующее АСПО. При содержании в сырой нефти *П =* 7-20% в состав АСПО входят: *П* до 85% масс., асфальтены – до 2-5%, смолы – до 11-30% , связанная нефть – 3-60% и механические примеси. ФХС нефтей Вьетсовпетро представлены в таблице 1.

Физико-химические свойства нефти Вьетсовпетро Таблица 1.

|  |  |
| --- | --- |
| Свойства | Месторождение |
| №4 | №3 ВК-8 | №2 MSP-10  |  Gau trang | Trang |
| Плотность 20 oC, ρ (кг/м3) | 851,9 | 867,8 | 879.0 | 873,5 | 831,5 |
| Темп. конденсации, *Т*конд (оС) | 35,5 | 34,5 | 38,5 | 34,4 | 28,7 |
| Вязкость кинематическая, ν (10-6 м2/ с): |
| - при 50 0C | 12,83 | 14,67 | 27,57 | 21,72 | 5,67 |
| - при 70 0C | 6,60 | 7,66 | 16,62 | 11,19 | 3,44 |
| Вязкость динамическая, η = νρ (10-3 Па⋅с): |
| - при 50 0C | 10,92 | 12,73 | 24,23 | 18.97 | 4,71 |
| - при 70 0C | 5,60 | 6,65 | 14,61 | 9,77 | 2,86 |
| Содерж. парафина, *П* (%)  | 26,00 | 21,2 | 28,3 | 23,75 | 20,68 |
| Темпер.плав *П*, *Т*пл (оС) | 58,7 | 58,9 | 60,5 | 59,5 | 58,7 |
| Содерж. Асф+Смол, %  | 7,21 | 9,06 | 14,04 | 11,53 | 4,04 |
| Молекулярный вес, а.е.м. | 257.7– 295.7 | 285.9 | 362.1 | - | - |

Для реализации преимуществ метода ПМР-релаксометрии (ПМРР) разработан проточный ПМРА-III для контроля скважинной жидкости по ГОСТ Р 8.615-2005 ГСИ, в состав которого входит релаксометр ПМР-*NP*2, защищенный патентами РФ №№ 67719, 2519496 С1 [3,4]. Режим работы – автоматический, непрерывно-циклический, время измерения < 2 мин.

С использованием ПМР-*NP*2 методом ПМР-релаксометрии разработаны методики экспресс-анализа [5-7] параметров нефти, описаны контроль и управление процессов подготовки нефти. Разрабатываются вопросы применения ПМРА для автоматического управления установками добычи нефти группой скважин [8]. Уникальные возможности метода ПМР связаны с его квантово-механической основой – эффектом взаимодействия ядер с постоянным и переменным электромагнитными полями. ПМР-параметры коррелируют с ФХС объекта исследования, что и используется для их анализа. В методе ПМР-релаксометрии зависимости огибающей амплитуд *А*е спин-эхо являются много экспоненциальными и описываются временам спин-решеточной и спин-спиновой релаксациипротонных фаз *i* = *А, В, С* с разной степенью упорядоченности, относящиеся соответственно к дисперсионной среде (*А*), сольватным оболочкам (*В*) и ядрам (*С*) коллоидных частиц нефти и несущим информацию о молекулярной структуре и вязкости фаз с населенностями *P*Аi, *P*Вi и *P*Сi.

**Исследования физико-химических свойств нефтей стандартными методами**

 АСПО формируются под действием высоких температур застывания *Т*З нефти, больших вязкостей и концентраций парафинов *П,* асфальтенов *Асф* и смол *См.*Поэтому логично исследовать корреляции между этими параметрами при разных температурах *Т.*

Зависимости вязкостей ν50 и ν70 от парафинов *П* представлены на рис.1.

Как видно из рис.1, точки вязкости ν70 с малым коэффициентом корреляции *R*2 = 0.285 зависят от парафина *П* при 70оС согласно формуле:

ν70  = 577/*П* - 14 (1)

Кроме того, наблюдается падение вязкости от *П*, что свидетельствует о неньютоновском типе жидкости.

На рис.2. представлена вязкость нефтей Вьетсовпетро от асфальтенов-смол.



Рис.1. Зависимости вязкостей ν50 (кривая 1) и ν70 (кривая 2) от парафинов *П* Две ломаные кривые – между точками, исследованными ПМРР.



Рис.2. Зависимости кинематических вязкостей ν(мм2/с) нефтей №4, 3 и 2 при 50 оС (кривая 1) и 70оС (кривая 2) от концентрации *АсфСм* на фоне вязкостей ν(мм2/с) нефтей Вьетсовпетро при 50 оС (кривая 3)

Для всех нефтей Вьетсовпетро ν50(мм2/с) описываются уравнением:

ν50(мм2/с) = 4.5ехр(0.047*АсфСм*) (2)

Из рис.2 и ур.(2) видно, что ν50 экспоненциально пропорциональна *АсфСм.*

**Исследования физико-химических свойств нефтей методами ПМР-релаксометрии**

Для разработки экспресс-методик определения важных для параметров необходимо увязать их значения с параметрами ПМР-релаксации. По предоставленным нам результатам анализа углеводородного (УВ) состава нефти, например, образца №4 месторождения Bach Ho методом *D*2892/D5236 [8] в нефти содержится в масс. %: н-парафинов – 36.7; изо-парафинов - 29.6; нафтенов 12.9, ароматики 15.8. Населенности протонов *P*2А, *P*2В и *P*2С, соответствующие фазам с разной (увеличивающейся) вязкостью,для данного образца №4 имеют значения *P*2А = 50%; *P*2В = 38% и *P*2С = 12%. То есть в первом приближении фазу *А* можно идентифицировать с н- и частично с изопарафинами, фазу *В* - с циклическими парафинами, включающими гетероатомы, фазу *С* – с радикальной полиароматикой – асфальтенами и смолами.

На рис.3 приведены полученные нами зависимости скоростей релаксации *R*2A = (*T*2A)-1 от концентраций парафина для отечественных нефтей: стандартных Омских образцов (кривые 1-3) и растворов парафина С10Н22 в нефти НГДУ «Джалильнефть» (кривая 4), скорости релаксации *R*2A от длины *CL* цепочки атомов углерода в линейной части парафина (кривая 5 по данным [9]. Приведены также точки из работы [10].

Для нефтей Вьетсовпетро они описываются уравнениями:

Кривая 1 *R*2A = 0.922exp(0.038*П*) (3)

Кривая 2 *R*2В = 3.785exp(0.017*П*) (4)

Рис.3. Зависимости *R*2A = (*T*2A)-1 от парафинов *П* для: стандартных образцов (кривые 1-3), растворов С10Н22 в нефти «Джалильнефть» (кривая 4), *R*2A от длины цепочки *CL* атомов C (кривая 5 [9]. Приведены также точки Х [10]

На рис.4. приведены корреляции асфальтенов+смол с временами релаксации *Т*1,2А для нефтей отечественных и Вьетсовпетро.



Рис.4. Корреляции асфальтенов+смол с временами релаксации *Т*1,2А для отечественных (кривые 1,2) и нефтей Вьетсовпетро (кривая3).

Они c *R*2 = 0.827 описываются уравнениями:

 *АсфСм =* 3.48ln((*Т*1А) + 24 (5)

*АсфСм =* 2.28ln((*Т*2А) + 14 (6)

*АсфСм =* 16.6ln((*Т*2А) + 111 (7)

Полученные уравнения могут быть использованы для экспресс-анализа вязкости и *АсфСм* отечественных и нефтей Вьетсовпетро методом ПМРР и принятия мер по их снижению для транспорта и подготовки. Однако, для радикального уменьшения вязкости нефти, необходимо удаление парафинов и асфальтенов, о чем можно сделать вывод по результатам выявленных корреляций, полученных на рис.2.

 С целью разработки методов снижения образования АСПО, были исследованы влияния постоянного магнитного поля (ПМП), и высокочастотного (ВЧ) полей на нефти Вьетсовпетро. Результаты показали, что ПМП увеличивает *Т*2АВ и *Р*А, уменьшая *Т*2С, что является свидетельством снижения вязкости протонных фаз *А* и *В* и ее повышения для фазы *С*. Под действием ПМП на движущуюся жидкость происходит разрушение агрегатов из субмикронных ферромагнитных микрочастиц, которые содержатся в концентрациях 10-100 г/т в нефти и попутной воде. Разрушение агрегатов приводит к 100-1000 кратному увеличению центров кристаллизации парафинов и солей воды и формированию на поверхности частиц пузырьков газа микронных размеров. В результате кристаллы парафина выпадают в виде тонкодисперсной, объемной, устойчивой взвеси, а скорость роста отложений АСПО падает пропорционально уменьшению средних размеров совместно со смолами и асфальтенами в твердую фазу кристаллов парафина.

При ВЧ облучении *Т*2АВ растут, населенности протонов *Р*2АВсвч также становятся больше первоначальных *Р*2АВ. Это свидетельство существенного снижения вязкости в результате облучения ВЧ в течение 2 минут, например для образца №4 Вьетсовпетро 2 минут облучения приводит к снижению вязкости для фазы *А* на 2.2 мм2/с, для фазы *В* – на 4.5 мм2/с.

То есть, ПМП и ВЧ по разному действуют на протонные фазы *А* и *В* и снижают вязкость ν50(мм2/с) фазы *В* в 2-3 раза эффективнее. Это физически объяснимо, учитывая, что к данной фазе относятся более полярные молекулы, содержащими гетероатомы и нафтенами, и, следовательно, обладающие более значительными по сравнению с н- и изопарафинами дипольными моментами. Так, парафин имеет диэлектрическую проницаемость ε = 2.0-2.5, ацетон (СН3СОСН3) ε = 31, а нитробензол ε = 36.

Может быть предложена технологическая схема установки для снижения парафина и удаления воды и из нефти, представленная на рис.5.



Рис.5. Схема установки для удаления воды и парафина из нефти.

В установке на рис.5: 1 – блок удаления раствора реагента с парафином и разделения фаз во вращающихся магнитном и неоднородном электрическом полях, 2 – магнит с датчиком ПМР-анализатора, 3 – емкость для нефти, 4 – реагент, 5 – блок перемешивания нефти с реагентом, 6 – шестеренный насос, 7 – емкость для очищенной нефти, 8 - трехходовой кран, 9 – автоматический кран. УМРЧ – усилитель мощности РЧ сигналов, УПМР – усилитель ПМР-сигналов, на входном (для нефти) патрубке имеется насадка для обработки ПМП или ВЧ-полем,.

 Процесс снижения концентрации парафина в нефти включает стадии:

1. Входной контроль физико-химических свойств сырья (концентрации *П*, *Асф,* воды *W* и вязкости) экспресс-методом в ПМР-анализаторе.

2. Смешение и эмульгирование нефти в соответствующем блоке 5 с реагентами, связывающими парафин. Эмульгирование происходит также в пробоотборнике ПМР-анализатора;

3. Непрерывный контроль дисперсности распределения капель раствора в эмульсии методом ПМР по среднеарифметическому диаметру *D*СА(мкм)= ∑*N*iDi/∑*N*i с целью поддержания постоянной площади контакта с реагентом;

4. Водная фракция смеси, образующаяся в результате реакции сырья с реагентом удаляется в блоке 1 под действием вращающегося магнитного поля при непрерывном ПМР экпресс-контроле концентрации *П* и *Асф*.

5. Конечный контроль нефти и закачка ее в нефтепровод, либо направление на новый цикл очистки от *П* и *Асф*.

 Технические преимущества установки заключаются в возможности автоматического многопараметрического ПМР экспресс-контроля и управления процессом удаления или снижения концентрации *П и Асф* с использованием методов управления статором ЭД по статье [12].

**Выводы**

По исследованиям параметров нефти стандартными методами и методами ПМР-релаксометрии получены:

- зависимости вязкостей ν50(мм2/с) и ν70(мм2/с) нефтей Вьетсовпетро от концентрации парафина *П*, демонстрирующиеаномальную тенденцию, очевидно связанную с неньютоновским характером нефти при больших концентрациях парафинов;

- зависимости вязкостей нефтей Вьетсовпетро от концентрации асфальтенов показывают, что ν50 и ν70 экспоненциально пропорциональна концентрации асфальтенов+смол;

- корреляции вязкостей ν50 и ν70, концентраций парафинов и асфальтенов+смол с временами *Т*1,2А и скоростями спин-спиновой релаксации *R*2А для отечественных и нефтей Вьетсовпетро.

- полученные уравнения могут быть использованы для экспресс-анализа параметров нефтей Вьетсовпетро методом ПМРР и принятия мер по снижению ее вязкости для транспорта и подготовки;

- исследованы влияния постоянного магнитного поля (ПМП), и сверхвысокочастотного (СВЧ) полей на вязкости нефтей Вьетсовпетро и установлено, что ПМП и СВЧ снижают вязкость фазы *В* в 2-3 раза эффективнее;

- предложена схема установки и технология очистки нефти/нефтепродуктов от парафина с управлением и непрерывным контролем процесса проточным ПМР-анализатором.

**Список литературы**

1. Орлов А.И. Метод оперативного контроля состояния парафиновых отложений при очистке демонтированных нетепроводных труб: автореф. дисс…. к.т.н. : 05.11.13. Орлов Александр Ильич ; ФГБОУ ВО КГЭУ, - Казань, 2007.

2. Горюнов Е.Ю. Закономерности строения месторождений нефти и газа в фундаменте Кыулонгского бассейна (Вьетнам)/ Горюнов Е.Ю., Нгуен М.Х. // Нефть Газ. Москва, -2018. -№4(64). - C.18-21.

3. Патент 67719 (РФ).

4. Патент 2519496 (РФ).

5. Кашаев Р.С.,Козелков О.В., Малев Н.А., Кубанго Б.Э. /Автоматическое управление УЭЦН используя измерения СКЖ проточным ПМР-анализатором// Изв. Вузов. Пробл. энергетики, 2017, №5-6, с.119-131

6. Kashaev R.S. //Applied Magnetic Resonance. – 2018. - №49, - Р.309-325. https://doi.org/10.1007/s00723-018-0977-2

7. Kashaev R.S., Gazizov E.G. // Chemical and Materials Engineering. *–* 2014. - №7, - Р.160-165, DOI 10.13189/cme.2014.020703

8. Пат. 2681738 (РФ)

9. Quang Ngai. Crude Oil Assays Report # 02/2016. Bach Ho Crude Oil. Viet Nam National Oil and Gas Group // "Binh Son Refining& Petrochemical Co., Ltd”. -2016.

10. Nikolskaya E. Determination of carbon Chain Length of fatty acid mixtures by time domain NMR./ Nikolskaya E., Hiltunen Y. //Applied Magnetic Resonance. – 2018. - 49: РР. 185-193.

11. Злобин А.А. // Вестник ПНИПУ.Геология. Нефтегазовое и горное дело. - 2015. - №15. с.57-72.

12. Корнилов В.Ю. [Исследование процесса ЭМ преобразования энергии в АД с комбинированной двухслойной обмоткой/ Корнилов В.Ю., Мухаметшин А.И., Цветков А.Н.](http://www.radiotec.ru/article/20144)// Нелинейный мир» 2017, №6, с.33-39.