

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

А. А. Злобин, И. Р. Юшков

Пермский государственный технический университет

Работа посвящена анализу структурных изменений реальных нефтей в свободном (неограниченном) объеме и в поровом пространстве пород-коллекторов с использованием метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Данная работа продолжает экспериментальные исследования нефтяных дисперсных систем (НДС), начатые ранее в работах [1, 2]. До сих пор практически отсутствуют публикации, посвященные анализу по ЯМР структурных изменений реальных нефтей в свободном (неограниченном) объеме и непосредственно в поровом пространстве пород-коллекторов. Это направление исследований имеет, несомненно, большой научный и практический интерес в связи с разработкой новых методов увеличения нефтеотдачи (МУН), а также добычи, транспортировки и переработки нефти.

Следует вначале остановиться на некоторых методических особенностях работы. Наблюдаемыми параметрами ЯМР являются времена спин-решеточной релаксации T_1 протонов, которые через подвижность отражают степень связи межмолекулярных взаимодействий УВ. По изменению времен релаксации от температуры определяют динамические и структурные параметры вещества: времена корреляции различных типов молекулярных движений τ_c и энергию активации E_a . Для интерпретации результатов используют ряд теоретических моделей строения жидкостей [3].

Однако реальные нефти имеют существенные отличия. Анализ большого количества экспериментальных данных показывает [2], что в нефтях в диапазоне вязкости 3–300 мПа·с наблюдается не одно время релаксации T_1 , как в чистых гомогенных диамагнитных жидкостях,

например воде, керосине, бензоле и др., а два времени релаксации, отражающих внутреннюю сложность структуры НДС. В этом случае говорят о нелинейной релаксации, свойственной гетерогенным системам. Для описания таких систем Циммерманом и Бриттином [3] предложена теоретическая модель, предполагающая существование двух неэквивалентных фаз (областей), характеризуемых относительными парциальными объемами V_a и V_b ($V_a + V_b = 1$) и временами релаксации T_{1a} и T_{1b} ($T_{1a} > T_{1b}$). Эти молекулярные параметры получают из расчета экспериментальной кривой релаксации, которая описывается уравнением, состоящим из суммы двух экспонент:

$$A_t = A_0[V_a \exp(-t/T_{1a}) + V_b \exp(t/T_{1b})]. \quad (1)$$

Исследование нефтей показывает, что двухфазный характер ядерно-магнитной релаксации сохраняется во всем диапазоне температур от 0 до 90 °С, что формально констатирует факт наличия устойчивой структуры и фазовых границ, не «размываемых» броуновским движением молекул. При этом для каждой нефти наблюдается свой набор характеристических параметров V_i , T_{1i} . Причиной проявления многофазного характера протонной релаксации являются неуглеводородные высокоактивные компоненты нефти – смолы и асфальтены, которые являются внутренними адсорбционными центрами, носящими название структурных элементов НДС.

Для обозначения структурного элемента НДС принят термин «сложная структурная единица» (ССЕ). Сложная структурная единица – это элемент дисперсной структуры нефтяных систем, преимущественно сферической формы, способный к самостоятельному существованию при данных неизменных условиях и построенный из компонентов нефтяной системы [4]. В составе ССЕ различают более упорядоченную внутреннюю область – ядро – и адсорбционно-сольватную оболочку, окружающую ядро. Частица ССЕ имеет определенный геометрический размер R , включающий радиус твердого ядра r и толщину сольватного слоя h . Баланс сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ) между ядром, сольватным слоем и дисперсионной средой обеспечивает стабильность и устойчивость системы при данной температуре, например, к расслоению или коалесценции.

Если предположить, что энергия активации фаз углеводородов, находящихся как вблизи ядра ССЕ, так и на его периферии, функционально зависит от активности ядра, связанной с его внутренней струк-

турой, то по измеренным характеристикам фаз можно классифицировать текущую структуру нефтяных дисперсных систем и прогнозировать их поведение при внешних воздействиях, например при использовании физико-химических методов увеличения нефтеотдачи.

Экспериментально наблюдаемую фазу молекул УВ, находящихся непосредственно вблизи ядра ССЕ, будем называть *связанной* фазой и обозначим индексом «2», а фазу вдали от ядра, на периферийной области ССЕ – *подвижной* фазой с индексом «1».

Опыты проводились на импульсном когерентном протонном спектрометре Minispec P-20 с резонансной частотой 20 МГц, оснащенном жидкостной системой термостабилизации датчика с ультратермостатом NBER. Минимальное разрешение по воде $-1,5 \cdot 10^{-3}$ г. Точность измерения амплитуды сигнала – 0,4 % отн., а энергии активации – 3,3 % отн.

Количественно энергию активации E_a получают из температурных зависимостей с использованием уравнения Аррениуса для времени корреляции τ молекулярных движений:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / kT), \quad (2)$$

где τ_0 – период колебаний в положении равновесия; k – постоянная Больцмана; $\tau = C/T_1$, C – константа диполь-дипольных взаимодействий.

На рис. 1 в качестве примера показан температурный график для пробы нефти Кирилловского месторождения с вязкостью 124,5 мПа·с. Всего было исследовано 22 пробы различных нефтей.

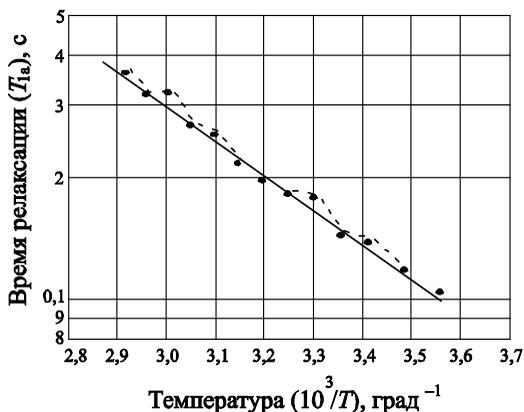


Рис. 1. Температурная зависимость времени продольной релаксации для нефти Кирилловского месторождения, скв. 106:

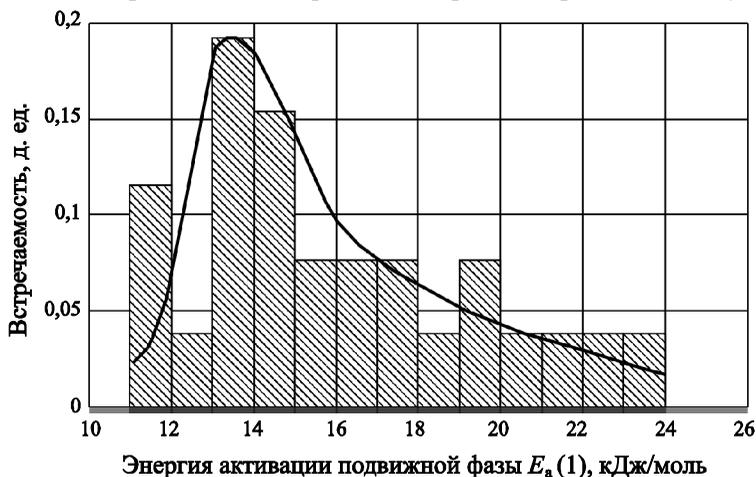
$$E_a(1) = 14,79 \text{ кДж/моль, вязкость } 124,5 \text{ мПа}\cdot\text{с}$$

Рассмотрим полученные данные. На рис. 2 приведены графики функции дифференциального распределения значений энергии активации $E_a(1)$, $E_a(2)$ молекул УВ на периферии и вблизи ССЕ и их отношение $E_a(1)/E_a(2)$. Анализ первых двух графиков показывает, что функции распределения в целом унимодальные: для $E_a(1)$ среднее значение составляет 15,65 кДж/моль (11,31–23,25); для $E_a(2)$ – 17,18 кДж/моль (7,81–28,92). Для сравнения, по данным [4] энергия активации электрической проводимости нефтей составляет 9,7–35,2, что находится в корреляции с нашими исследованиями. Что касается энергии ассоциативной связи в асфальтенах – 59,87 кДж/моль [5], то она значительно больше водородной связи, полученной нами в опытах.

Особый интерес представляет график функции распределения отношения энергии активации $E_a(1)/E_a(2)$, которая, по теории, определяет текущий размер ядра ССЕ и его стабильность [4]. В исследованных нефтях отношение энергии фаз (рис. 2) имеет двухмодальное распределение в интервале 0,8–0,85 ед. и 1,05–1,10 ед., а вероятность состояния системы в случае $E_a(1)/E_a(2) = 1$ равна нулю. Это согласуется с тем, что теоретически область с предельным граничным условием $E_a(1) = E_a(2)$ соответствует метастабильному (неустойчивому) термодинамическому состоянию системы [4], когда знаменатель выражения

$$r = r_k / (1 - E_1 / E_2) \quad (3)$$

где r_k – минимально возможный радиус ядра; E_1 и E_2 – объемные энергии дисперсной и дисперсионной среды, обращается в нуль.



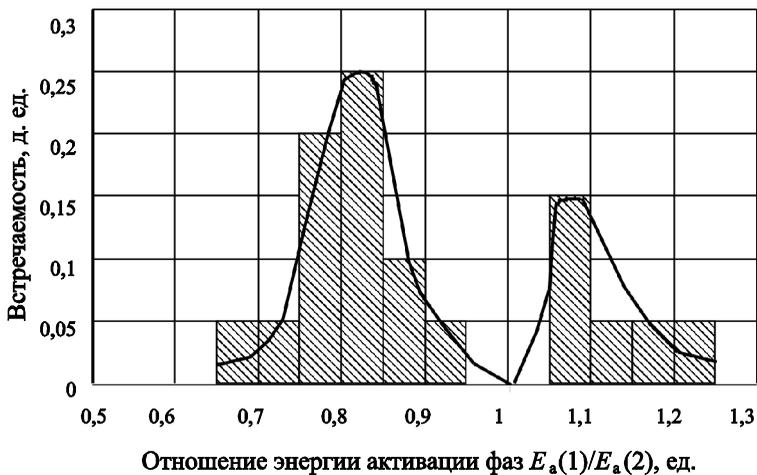
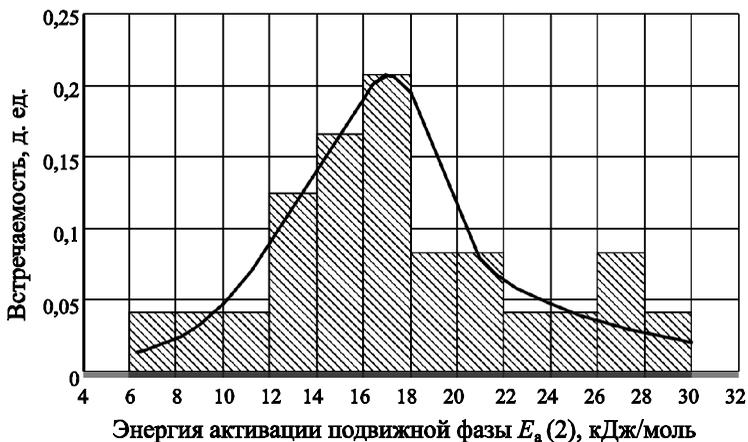


Рис. 2. Графики функций распределения энергии активации $E_a(1)$, $E_a(2)$ углеводородов НДС и их отношения $E_a(1)/E_a(2)$ для нефтей Пермского края

При значениях $E_1 \approx E_2$ радиус r становится максимальным и ядро самопроизвольно диспергируется (дробится). Естественно, такое критическое состояние в нефтях не реализуется. С другой стороны, появление двухмодального распределения формально указывает на два различных статистически независимых фактора, контролирующих состояние системы.

Отсюда можно сделать вывод, что реальные НДС по величине характеристического отношения энергии активации связанной и подвижной микрофаз дифференцируются на две структурные группы нефтей. Более наглядно этот вывод иллюстрируется рис. 3, на котором построены графики взаимосвязи энергии активации $E_a(2) = f[E_a(1)]$ молекул УВ. На рисунке четко выделяются две группы нефтей, расположенные выше (I гр.) и ниже (II гр.) линии равных значений (показана пунктиром). Для первой группы всегда выполняется условие $E_a(2) > E_a(1)$, соответственно, для второй – $E_a(1) > E_a(2)$. Полученные зависимости достаточно надежно описываются линейными уравнениями вида:

$$\text{I группа: } E_a(2) = 1,406 E_a(1) - 2,411, R = 0,952; \quad (4)$$

$$\text{II группа: } E_a(2) = 1,028 E_a(1) - 2,761, R = 0,942. \quad (5)$$

Наличие тесной корреляционной связи ($R > 0,9$ д. ед.) отражает тот факт, что ориентирующее действие ядра ССЕ синфазно распространяется как на молекулы вблизи сольватной оболочки, так и на удаленные, более подвижные молекулы углеводородов. Однако направленность силового механизма ММВ в каждой группе, как можно видеть, существенно отличается. Первый тип структуры НДС можно описать как систему с высоким потенциалом ядра ССЕ, приводящим к упрочнению связей ММВ молекул вблизи ядра и закономерному убыванию их в радиальном направлении от ядра. Второй тип, аномальный, напротив, отражает молекулярную систему, в которой градиент силового поля направлен от периферии к центру. В итоге, вблизи ядра ССЕ молекулы обладают меньшей энергией активации, а на периферии – большей. По аналогии с отрицательной сольватацией ионов солей в воде (работа О. Я. Самойлова [6]), можно говорить о структуроразрушающем эффекте вблизи частицы ССЕ. Однако, в отличие от эксперимента с водой, по всей видимости, происходит не увеличение реальной подвижности «ближних» молекул за счет ослабления водородных связей как таковых, а выборочная, селективная адсорбция на ядре молекул углеводородов с более низкой молекулярной массой и малой энергией активации [3], например n-алканов. Это, по-видимому, энергетически выгодно НДС с точки зрения минимизации поверхностной энергии (поверхностного натяжения) на ядре. Тенденция к постоянно-му снижению удельной поверхностной энергии является универсальным законом и движущей силой природы.

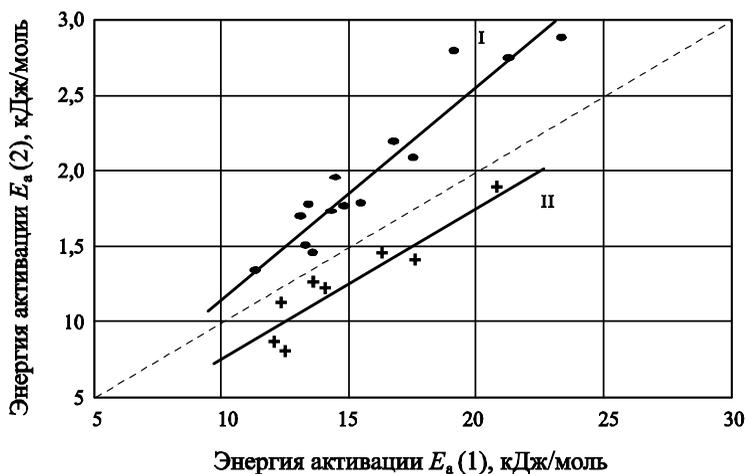


Рис. 3. Взаимосвязь энергии активации подвижной $E_a(1)$ и связанной $E_a(2)$ фаз УВ нефтей Пермского края:
I, II – структурные группы нефтей

Наблюдаемая аномалия 2-й группы, статистически менее представительной, по всей видимости, обусловлена природой дисперсной фазы самого ядра ССЕ с сольватной оболочкой и составом углеводородов дисперсионной среды. Следует подчеркнуть, что структурные группы I и II нефтей по вязкости не дифференцируются. Но указанные группы нефтей несколько отличаются по среднему составу компонентов.

В таблице приведены данные по содержанию в нефтях парафинов, САВ, серы и газового фактора. Из таблицы видно, что во II структурной группе в 2,1 раза больше содержание асфальтенов и на 18,9 % больше смол и серы вместе взятых. Снижение газового фактора и парафинов во II группе указывает на большую долю ароматических УВ в составе нефтей.

Группа нефтей	Среднее содержание компонентов, %				Газовый фактор, $\text{м}^3/\text{м}^3$
	Асфальтены	Смолы	Парафины	Сера	
I	2,22	14,06	5,87	1,40	81,55
II	4,58	15,19	2,69	2,00	66,39

Выделяемые в эксперименте подвижная и связанная фазы молекул обладают реальным физическим объемом и несут дополнительную информацию о структуре НДС. Введем объемный коэффициент, равный отношению долевого вклада парциальных объемов фаз $K_y = V_a/V_b$. По физической сути этот параметр определяет характер «упаковки» связанных и подвижных молекул УВ вблизи i -го активного центра адсорбции. Из общих соображений ясно, что чем выше энергетическая активность ядра ССЕ, тем большая доля шарового пространства вокруг активного центра будет заполнена жестко связанными молекулами, и наоборот, слабое ядро внесет лишь незначительные возмущения в окружающем пространстве и сможет «задержать» около себя меньшее число молекул УВ. Описанная качественная модель действия центрального потенциального поля хорошо подтверждается в нашем эксперименте. На рис. 4 для I структурной группы приведена зависимость объемного коэффициента K_y от разности $\Delta E = E_a(2) - E_a(1)$ энергии активации между выделенными микрообластями ССЕ. Из рисунка видно, что фактически устанавливается функциональная степенная зависимость между объемными и энергетическими характеристиками системы. Следует заметить, что если использовать абсолютные значения энергий $E_a(1)$ и $E_a(2)$, то теснота связи значительно снижается.

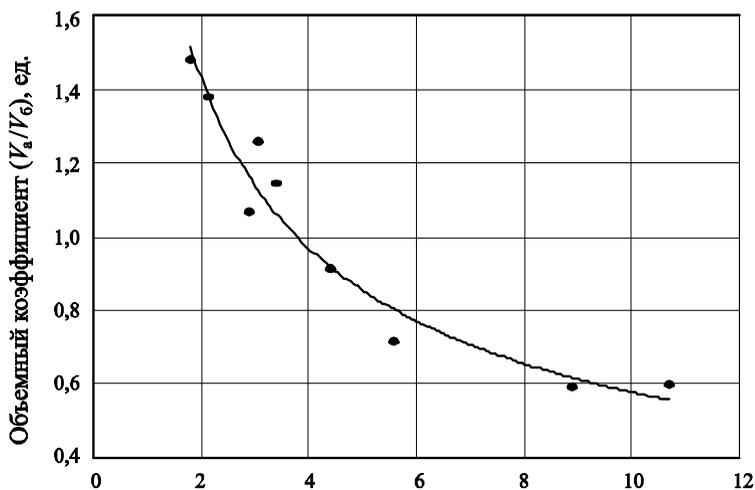


Рис. 4. Изменение объемного коэффициента упаковки V_a/V_6 от разности энергий активации ΔE_a для нефтей I структурной группы:
 $\ln Y = -0,564$, $\ln X + 0,752$, $R = 0,976$

Отсюда следует вывод, что процесс объемного перераспределения молекул по фазам контролируется не абсолютной величиной энергии в той или иной фазе, а градиентом потенциальной энергии ($dE_a/dr = F(r)$), который равен центральной силе, ответственной за формирование конкретной структуры жидкости вокруг центра адсорбции.

Если градиент потенциальной энергии равен 1 кДж/моль, то на долю подвижных молекул в нефти приходится 68,3 % УВ, а связанных, соответственно, 31,7 %. При увеличении градиента в 10 раз доля подвижных молекул снижается до 36,7 %, а связанных – увеличивается до 63,3 %.

Монотонное изменение энергии в радиальном направлении обуславливает перегруппировку молекул углеводородов вокруг ядра ССЕ. Около ядра, как правило, располагаются высокомолекулярные УВ, а на периферии, соответственно, – низкомолекулярные гомологи. Это подтверждается прямыми опытами: чем выше молекулярный вес УВ, тем выше его энергия активации. Для сравнения, например, в керосине с углеродным составом $C_{10}-C_{16}$ и молекулярным весом 158 г/моль $E_a = 10,76$ кДж/моль, а в техническом парафине ($C_{16}-C_{34}$, $M = 430$ г/моль) – 30,9 кДж/моль.

Для II структурной группы зависимость K_y от ΔE_a не устанавливается, но общая тенденция уменьшения объемного коэффициента с увеличением энергии $E_a(1)$ и $E_a(2)$ также сохраняется.

Таким образом, в результате исследований определена энергия активации углеводородов НДС, которая изменяется от 7,8 до 28,9 кДж/моль. Установлено, что реальные нефти по энергии активации дифференцируются на две структурные группы, отличающиеся характером сил межмолекулярного взаимодействия внутри частиц ССЕ. Показано, что величина энергии фазового перехода между центром и периферией ССЕ функционально связана с процессом объемного перераспределения молекул УВ.

Список литературы

1. Злобин А. А. Изучение фазового состояния парафинов в нефтяных углеводородах импульсным методом ЯМР / А. А. Злобин // Радиоспектроскопия. – Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1993. – Вып. 21. – С. 140–148.
2. Митрофанов В. П. Остаточная нефтенасыщенность и особенности порового пространства карбонатных пород / В. П. Митрофанов, А. А. Злобин; Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2003. – 240 с.

3. Вашман А. А. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике / А. А. Вашман, И. С. Пронин. – М.: Наука, 1979. – 235 с.
4. Сюняев З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева. – М.: Химия, 1990. – 224 с.
5. Сергиенко С. Р. Высокмолекулярные неуглеводородные соединения нефти / С. Р. Сергиенко, Б. А. Таимова, Е. И. Талалаев. – М.: Наука, 1979. – 270 с.
6. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О. Я. Самойлов. – М.: Наука, 1957. – 179 с.