

П. М. Зобов (к.т.н., зав.лаб.)¹, В. А. Любименко (д.х.н, проф.)²,
Т. Д. Хлебникова (д.х.н., проф.)³, И. Н. Гришина (к.т.н., доц.)²,
И. В. Хамидуллина (к.т.н., доц.)⁴, В. Н. Хлебников (д.т.н., проф.)²

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РЕОЛОГИИ АЧИМОВСКОГО И ВАЛАНЖИНСКОГО ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

¹ Центр исследования углеводородов Сколковского института науки и технологий
121205, г. Москва, Большой бульвар, д. 30, стр. 1; e-mail: p.zobov@skoltech.ru

² Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина,
кафедра физической и коллоидной химии

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 65, корп. 1; e-mail: khlebnikov_2011@mail.ru

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра прикладной экологии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

⁴ Бауманская инженерная школа №1580

117639, г. Москва, Балаклавский проспект, 6А; e-mail: khamidullina_iv@mail.ru

P. M. Zobov¹, V. A. Lyubimenko², T. D. Khlebnikova³,
I. N. Grishina², I. V. Khamidullina⁴, V. N. Khlebnikov²

INVESTIGATION OF THE COMPOSITION, OPTICAL PROPERTIES AND RHEOLOGY OF ACHIMOV AND VALANGINSKY GAS CONDENSATES

¹ Center for Hydrocarbon Research of the Skolkovo Institute of Science and Technology
121205, Moscow, Bolshoy Bulvar, 30, p. 1; e-mail: p.zobov@skoltech.ru

² Gubkin Russian State University of Oil and Gas

119991, Moscow, Leninsky Prospekt, 65, building 1; e-mail: khlebnikov_2011@mail.ru

³ Ufa State Petroleum Technological University

1 Kosmonavtov str., Ufa, 450064; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

⁴ Bauman Engineering School No.1580

6A Balaklavsky Prospekt, Moscow, 117639; e-mail: khamidullina_iv@mail.ru

Изучен состав и свойства газовых конденсатов Валанжинского и Ачимовского месторождений. Установлено, что валанжинский конденсат практически не содержит парафинов, а Ачимовский конденсат содержит два типа парафинов: условно «тугоплавкий» (выпадает ниже 20 °С) и условно «легкоплавкий» (выпадает ниже 11 °С), который составляет основную долю от общего парафина в газовом конденсате. Оба вида парафинов образуют общие структуры при выделении из растворов путем охлаждения. Температура помутнения ачимовского конденсата равна 19–23 °С. Ачимовский конденсат, в отличие от валанжинского, содержит значительное количество нафthenовых и ароматических углеводородов. Высокоточная ротационная вискозиметрия позволила получить кривые зависимости эффективной вязкости ачимовского конденсата от температуры и определить темпера-

The composition and properties of gas condensates of the Valanginsky and Achimov deposits have been studied. It was found that Valanginsky condensate practically does not contain paraffins, and Achimov condensate contains two types of paraffins: conditionally «refractory» (falls below 20 °C) and conditionally «low-melting» (falls below 11 °C), which makes up the bulk of the total paraffin in gas condensate. Both types of paraffins form common structures when isolated from solutions by cooling. The turbidity temperature of the Achimov condensate is 19–23 °C. Achimov condensate, unlike Valanginsky condensate, contains a significant amount of naphthenic and aromatic hydrocarbons. High-precision rotational viscometry made it possible to obtain curves of the dependence of the effective viscosity of the Achimov condensate on temperature and to determine the temperature range of the release of

Дата поступления 06.11.21

турную область выделения основного количества твердых парафинов при охлаждении тяжелых технологических потоков.

Ключевые слова: газовые конденсаты; парафины; дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК); реологическое исследование; ротационная вискозиметрия; спектрофотометрическое исследование; эффективная вязкость.

Парафины являются компонентами нефти и газовых конденсатов, при этом их свойства и концентрация могут меняться в широком диапазоне. Можно выделить два направления работ и исследований, связанных с парафинами. Первое направление — получение и очистка технических парафинов, которые являются сырьем в пищевой промышленности, а также применяются при производстве бумаги, получении синтетических жирных кислот (СЖК), альфа-олефинов, упаковочных материалов, белково-витаминных концентратов и т.п.^{1–3}. Второе направление — борьба с отложениями асфальто-смолистых веществ и парафинов (АСПО) при добыче и транспорте газового конденсата и нефти⁴.

Основным источником парафинов является нефть и продукты ее переработки. Однако газовый конденсат, содержащий парафин, также может стать первоклассным сырьем для получения парафина, т.к. в нем практически нет асфальтенов и смол. Состав, строение парафинов и их физические свойства подробно описаны в работах^{1,2}. Методы исследования состава и свойств парафинов описаны в работах^{1–3}. Для определения содержания парафинов в минеральном сырье (нефти) рекомендуется методика по ГОСТ 11851-85⁵. Предлагаемый метод длителен и сложен.

Для исследования процессов отложения парафинов на охлаждаемой поверхности наиболее применим метод «холодного стержня», позволяющий моделировать реальный процесс образования твердых отложений на поверхности трубопроводов и теплообменников. Метод «холодного стержня» заключается в погружении охлаждаемого стержня в термостатируемую пробу и может дать важную информацию о процессе отложения парафинов на трубах при транспортировке различных технологических потоков, в том числе, и газовых конденсатов⁶. Примеры исследования модельных смесей, полученных растворением парафина в углеводородном растворителе, приведены в работах^{6–8}.

Для решения задачи экспресс-определения содержания парафинов в технологических потоках и оценки количества парафинов, выделяющихся при их охлаждении до определен-

ной температуры, могут быть использованы современные модификации дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), чему посвящено данное сообщение. По выделению тепла можно достаточно быстро определить количество выделившихся парафинов. Различить эффекты на кривой ДСК от фазовых переходов и химических реакций достаточно легко, т.к. фазовые переходы обратимы, а химические реакции не обратимы. Процесс стеклования также обратим, но воспроизводимость его хуже, чем у фазовых переходов.

Key words: differential scanning calorimetry (DSC); effective viscosity; gas condensates; paraffins; rheological study; rotational viscometry; spectrophotometric study.

ной температуры, могут быть использованы современные модификации дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), чему посвящено данное сообщение. По выделению тепла можно достаточно быстро определить количество выделившихся парафинов. Различить эффекты на кривой ДСК от фазовых переходов и химических реакций достаточно легко, т.к. фазовые переходы обратимы, а химические реакции не обратимы. Процесс стеклования также обратим, но воспроизводимость его хуже, чем у фазовых переходов.

Материалы и методы исследования

Исходные конденсаты. Образцы газовых конденсатов получены непосредственно в г. Новый Уренгой. Объем и внешний вид проб конденсатов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика образцов конденсатов

Номер образца	Тип конденсата	Объем пробы, мл	Внешний вид образца при 20 °С
1	Валанжинский	10	Прозрачная неокрашенная жидкость с легкой взвесью, исчезающей при слабом нагреве
2	Ачимовский	10	Желтая прозрачная жидкость с твердой фазой
4		50	
5		50	
6		1000	

Исследование состава. Объем образцов №№1–5 был недостаточен. Образец №6 был получен в значительном количестве, поэтому основные исследования были проведены с его использованием. Состав образцов исследовали методом имитационной дистилляции по ASTM D5307-97 (рис. 1). Образцы №2–6 близки по составу, что указывает на надежность отбора образцов. Ачимовский конденсат содержал более высоко кипящие компоненты, чем валанжинский, т.е. являлся существенно более тяжелым сырьем. Пробы №4 и №5 были объединены, чтобы провести определение температуры помутнения.

Определение температуры помутнения проводили по ГОСТ 5066-91. Она составила 23 °С для образца №4+5, и 19 °С для образца

№6, т.е. получены достаточно близкие значения температуры помутнения.

Определение типа углеводородов проводили по ASTM D 1319-03. В образцах №4+5 и №6 ачимовского конденсата во фракции, выкипающей до 320 °С, объемное содержание ароматических углеводородов составляло 13.4 и 12.0 % соответственно, т.е. ачимовский конденсат содержит большее количество ароматических углеводородов.

Определение углеводородного состава фракции с температурой выкипания до 200 °С проводили по ASTM D 5134. Фракция ачимовского конденсата с температурой кипения до 200 °С составляла 40% об. исходного газового конденсата. Результаты анализов представлены в табл. 2.

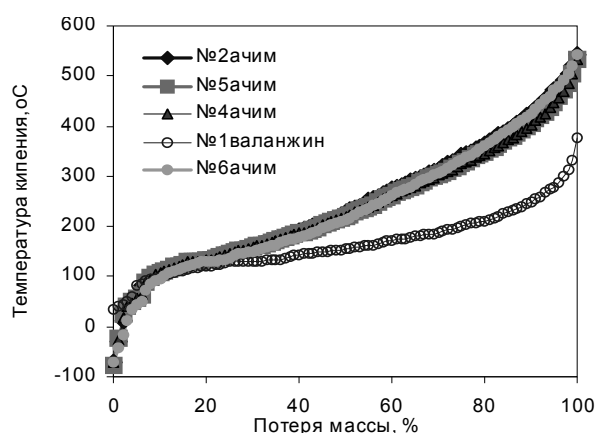


Рис. 1. Результаты определения фракционного состава газовых конденсатов

Таблица 2

Общий состав образцов ачимовского конденсата фракции с температурой выкипания до 200 °С (ASTM D 5134)

Тип углеводорода	Образец №4+5	Образец №6
	Мольная доля, %	
n-Алканы	26.690	28.418
Изоалканы	23.967	25.795
Нафтеновые углеводороды	34.056	32.511
Ароматические углеводороды	13.724	12.123
Олефины	0.191	0.187
Суммарно C ₁₅ +	0.254	0.107
Неидентифицированные соединения	1.118	0.859
Всего	100	100

Исследование влияния охлаждения на реологические свойства ачимовского конденсата проводили с помощью ротационного вискозиметра «Реостресс-600» (фирма Хааке). Эксперимент проводили следующим образом: образец №6 помещали в измерительную ячейку вискозиметра, поднимали температуру до 30 °С и перемешивали измерительным ротором. Измерение вязкости проводили при скорости сдвига 300 с⁻¹ при ступенчатой программе изменения

температуры с шагом около 0.5 °С через каждые 300 с, после чего прибор переходил к следующей температурной ступени. После достижения минимума температуры (около –14 °С) по аналогичной температурной программе температуру ступенчато поднимали до 30 °С.

Последний этап работы был посвящен спектрофотометрическому исследованию газовых конденсатов с помощью спектрофотометра фирмы Перкин-Элмер, модели UN/VIS/NIP Spectrometer. Длина оптического пути (толщина кварцевой кюветы) 1 см. Спектр снимали относительно воздуха (пустой кюветы). Спектры валанжинского конденсата (образец 1) и ачимовского конденсата (образцы 4+5) приведены на рис. 2 и 3.

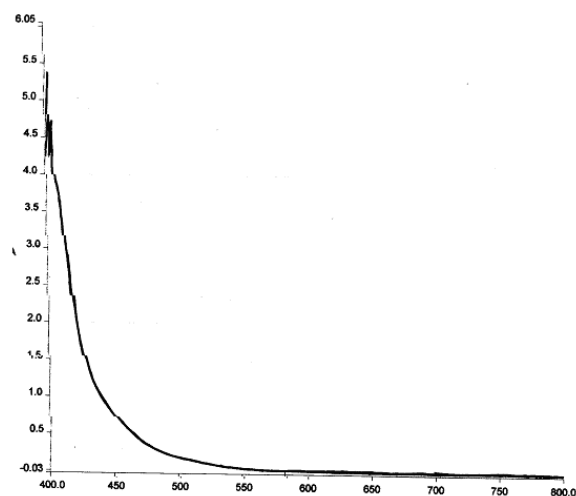


Рис. 2. Спектр поглощения валанжинского газового конденсата (образец №1): по оси Y — оптическая плотность, по оси X — длина волны света, нм

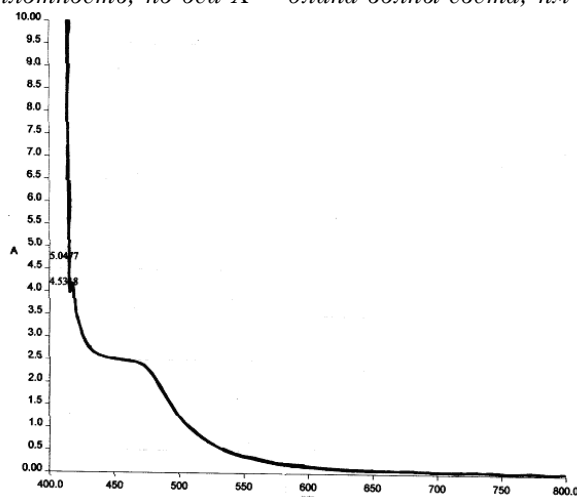


Рис. 3. Спектр поглощения ачимовского газового конденсата (образец №4+5): по оси Y — оптическая плотность, по оси X — длина волны света, нм

Результаты и их обсуждение

Предварительный эксперимент при 0 °С показал, что твердый парафин не осаждается

на поверхности измерительного цилиндра и в корпусе ячейки, а выделяется в жидкой фазе, что объясняется перемешиванием при вращении измерительного цилиндра (233.1 об./мин). Визуально определить состояние системы при более низких температурах не удалось из-за невозможности разобрать охлажденную измерительную ячейку (части смерзались). Результаты измерения вязкости приведены на рис. 4–6.

Данные рис. 4 показывают, что охлаждение ачимовского газового конденсата сопровождается ростом его вязкости. Так, при температуре ниже 10–11 °C начинается быстрый рост эффективной вязкости, что указывает на образование кристаллов парафина в жидкости. На этапе прогрева от –14 до +30 °C изменение вязкости проходит по другому закону – на кривых зависимости вязкости от температуры наблюдается гистерезис, что типично для тиксотропных дисперсных систем. По-видимому, частицы парафина образуют в растворе кристаллы, способные структурироваться, а разрушение структур и расплавление кристаллов при нагреве идет по другому пути.

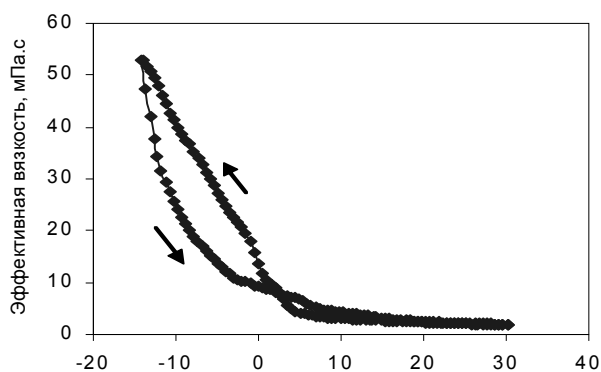


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости ачимовского конденсата (образец №6) от температуры

Визуальное наблюдение показывает, что при охлаждении конденсата №6 до температуры ниже 10 °C наблюдается сильное помутнение раствора, вследствие интенсивного выпадения твердых кристаллов парафина. При температурах около –20 °C выпадение парафина приводит к потере текучести газового конденсата (текучесть можно восстановить, если палочкой перемешать застывшую массу). Во всем температурном интервале ниже 0 °C газовый конденсат представляет собой пастообразную субстанцию.

Для того, чтобы лучше оценить изменения зависимости вязкости от температуры, было проведено дифференцирование полученных кривых. На рис. 5 (этап охлаждения), видно, что в температурном интервале от 30 до 10–11 °C

скорость изменения (роста) вязкости по мере снижения температуры постоянна. При температурах ниже 10 °C и до 3–5 °C скорость снижения вязкости увеличивается с $6.6 \cdot 10^{-2}$ мПа·с/°C до 2.76 мПа·с/°C, т.е. в 42 раза, что указывает на образование и структурирование в растворе большого количества твердых частиц парафина. После достижения температуры около 3 °C скорость роста вязкости стабилизируется, что указывает на завершение процесса выделения твердого парафина из газового конденсата.

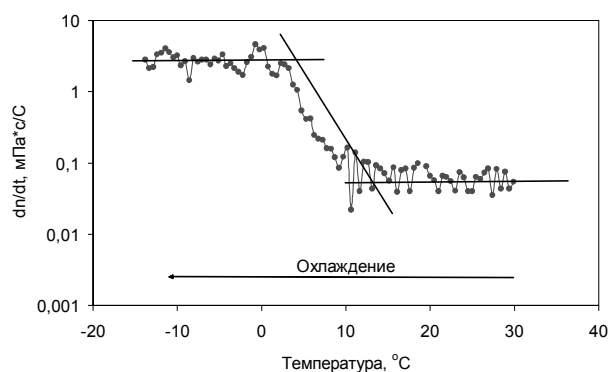


Рис. 5. Результаты дифференцирования кривой на рис. 4 (этап охлаждения)

Данные рис. 4 указывают на выпадение из конденсата как легко-, так и тугоплавкого парафинов, причем первого в явно большем количестве. Основной процесс выделения парафинов из конденсата происходит при охлаждении от 10.9 до 3.2–2.7 °C, что значительно ниже температуры помутнения (помутнение связано с выпадением «тугоплавкого» парафина).

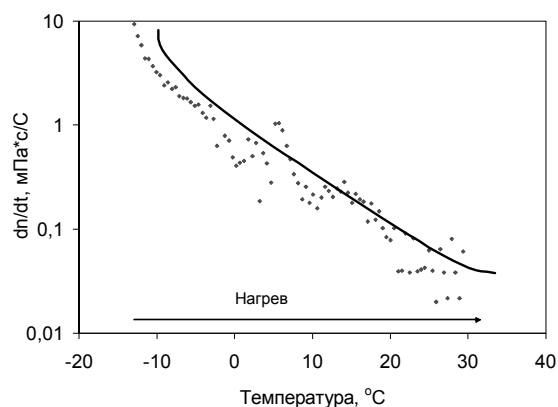


Рис. 6. Результаты дифференцирования кривой зависимости эффективной вязкости ачимовского конденсата (образец №6) от температуры (этап нагрева)

Данные рис. 6 (этап нагрева) показывают, что на всем температурном интервале происходит экспоненциальное снижение скорости изменения вязкости по мере роста температуры. Вязкость газового конденсата при нагреве в температурном интервале от –14 до 2.5 °C

ниже, чем вязкость его же при охлаждении. Кривые зависимостей при охлаждении и нагреве сливаются только при температурах выше 18–19 °С, т.е. после плавления обоих типов парафина. По-видимому, «легкоплавкий» и «тугоплавкий» парафины образуют общие кристаллы и/или структуры, разрушающиеся одновременно. Причиной гистерезиса вязкости является неравновесность процесса из-за малой скорости образования и растворения (плавления) смесевых кристаллов парафина.

Таким образом, в результате реологических исследований обнаружен гистерезис на кривых зависимости эффективной вязкости ачимовского конденсата от температуры; вискозиметрический метод при использовании высокоточных ротационных вискозиметров позволяет определять температурную область, в которой происходит интенсивное выделение твердых парафинов при охлаждении тяжелых технологических потоков; ачимовский газовый конденсат содержит два вида парафинов: «тугоплавкий», который выпадает при температу-

ре ниже 18–20 °С, и «легкоплавкий», который выпадает при температуре ниже 11 °С и составляет основную долю от общего парафина в газовом конденсате. Легко- и тугоплавкий парафины образуют общие структуры при кристаллизации из растворов.

Спектрофотометрическое исследование газовых конденсатов позволило установить, что при длинах волн 550–800 нм валанджинский конденсат свет не поглощает. В интервале более коротких волн происходит поглощение света, что указывает на наличие в составе конденсата ароматических углеводородов. При длинах волн менее 425 нм оптическая плотность раствора превышает 2 и далее возрастает с уменьшением длины волны.

Ачимовский конденсат хорошо поглощает свет не только в ближней УФ-области, но и в видимой области, что обуславливает его окраску. Максимум поглощения около 450 нм показывает, что спектроскопия может быть использована для определения момента начала выделения парафина, но точность ее будет невысока.

Литература

1. Переверзев А.Н., Богданов Н.Ф., Рощин Ю.Н. Производство парафинов.— М.: Химия, 1973.— 224 с.
2. Казакова Л.П. Твердые углеводороды нефти.— М.: Химия, 1986.— 176 с.
3. Казакова Л.П. Физико-химические основы процессов производства нефтяных смол.— М.: Изд. МИНХ и ГП, 1983.— 89 с.
4. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними.— М.: Недра, 1969.— 192 с.
5. ГОСТ 11851-85. Нефть. Метод определения парафина.— М.: Стандартиформ, 2006. Электронный ресурс: <https://docs.cntd.ru/document/1200024284>.
6. Бешагина Е.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В. Кристаллизация парафина в присутствии поверхностно-активных веществ // Сетевое издание Нефтегазовое дело.— 2007.— №2.— С.26.
7. Агаев С.Г., Березина З., Халин А.Н., Кравченко Г.В. Процесс парафинизации и его ингибирование при добыче и транспорте нефти // Известия вузов. Нефть и газ.— 1997.— №1.— С.89-93.
8. Агаев С.Г., Березина З., Халин А.Н. Ингибирование процесса парафинизации скважин и нефтепроводов // Нефтепромысловое дело.— 1996.— №5.— С.16-17.

References

1. Pereverzev A.N., Bogdanov N.F., Roshchin Yu.N. *Proizvodstvo parafinov* [Production of paraffins]. Moscow, Khimiya Publ., 1973, 224 p.
2. Kazakova L.P. *Tverdye uglevodorody nefiti* [Solid hydrocarbons of oil]. Moscow, Khimiya Publ., 1986, 176 p.
3. Kazakova L.P. *Fiziko-khimicheskie osnovy protsessov proizvodstva neftyanykh smol* [Physicochemical bases of petroleum resin production processes]. Moscow, MINKH Publ., 1983, 89 p.
4. Tronov V.P. *Mekhanizm obrazovaniya smoloparafिनovыh otlozheniy i bor'ba s nimi* [The mechanism of formation of resin-paraffin deposits and the fight against them]. Moscow, Nedra Publ., 1969, 192 p.
5. GOST 11851-85. *Metod opredeleniya parafina* [Oil. Method of paraffin determination]. Moscow, Standartinform Publ., 2006.
6. Beshagina E.V., Yudina N.V., Loskutova Yu.V. *Kristallizatsiya parafina v prisutstvii poverhnostno-aktivnykh veshchestv* [Crystallization of paraffin in the presence of surfactants]. *Neftegazovoe delo* [Oil and gas business], 2007, no.2, p.26.
7. Agaev S.G., Berezina Z., Khalin A.N., Kravchenko G.V. *Protsess parafинizatsii i ego ingibirovanie pri dobyche i transporte nefiti* [The process of paraffinization and its inhibition during oil production and transportation]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft' i gaz* [News of higher educational institutions. Oil and gas], 1997, no.1, pp.89-93.
8. Agaev S.G., Berezina Z., Khalin A.N. Ингибирование процесса парафинизации скважин и нефтепроводов [Inhibition of the process of paraffinization of wells and oil pipelines]. *Neftepromyslovoye delo* [Oilfield Business], 1996, no.5, pp.16-17.