

© А. А. КИСЛИЦЫН¹, А. А. ФЕДОРЕЦ¹,
Е. В. ПОРТНЯГИНА²,
С. В. КУЗНЕЦОВ³, А. В. ПОДНЕБЕСНЫХ⁴

¹Тюменский государственный университет

²ПАО «Гипротюменнефтегаз»

³ООО «Газпромнефть НТЦ», ⁴компания «ОЙЛТИМ»

akislitsyn@utmn.ru

УДК 546.212

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ПАРАФИНОВ В НЕФТИ***

**EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY
OF PARAFFIN MICROCRYSTALLIZATION IN OIL**

Экспериментально и теоретически исследованы особенности и условия кристаллизации парафина в нефти. Разработана новая методика измерения температуры начала кристаллизации парафина с помощью анализатора жидкостей «Фотекон». Методами физико-математического моделирования построена P-T диаграмма трехкомпонентной системы «газ-нефть-парафин», позволяющая определить P-T область существования стабильного парафина в нефти. Теоретические оценки согласуются с результатами экспериментальных исследований.

The peculiarities and conditions of paraffin crystallization in oil are studied by experiment and theory. A new technique for measuring of paraffin crystallization point is developed by the Fotekon fluid analyzer. The P-T diagram of the gas-oil-paraffin ternary system, which allows determining the PT region of stable paraffin in oil, is built by the methods of physical and mathematical modeling. The theoretical estimates are in agreement with the results obtained in the experimental studies.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Фотекон, парафин, кристаллизация, аллотропия.

KEY WORDS. Fotekon, paraffin crystallization, allotropy.

Введение

К числу основных теплофизических характеристик нефтяных парафинов относится температура их фазовых превращений: кристаллизации или плавления. В настоящее время установлено [2], что в процессе кристаллизации на-

* Статья подготовлена в ведущей научной школе НШ-2669.2014.1 (руководитель — академик РАН Р. И. Нигматулин).

блюдаются две аллотропные формы твердого парафина, переход между которыми сопровождается изменением физических свойств. Первая форма существует в узком диапазоне ($3 \div 12^\circ\text{C}$) между температурой начала кристаллизации (ТНК) и более низкой температурой перехода во вторую форму. Первой аллотропной форме свойственны пластичность и способность отдельных частиц слипаться между собой при сжатии. При дальнейшем понижении температуры появляется вторая форма, которой присущи твердость и хрупкость. В результате, после кратковременного понижения температуры на несколько градусов, жидкое углеводородное сырье может приобрести гелеподобные свойства или даже затвердеть, практически полностью потерять текучесть. Как показывает практика, ТНК является одним из трудноопределяемых параметров. Сложность его определения вызвана тем, что с помощью обычных измерителей температуры, даже имеющих высокую чувствительность, удается зарегистрировать не начало фазового перехода, а уже развитый процесс кристаллизации: температуру, при которой уже произошло насыщение нефти кристаллами парафина.

В настоящее время применяются следующие методы определения ТНК парафинов нефти: вискозиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциальный термический анализ (ДТА), поляризационная микроскопия [3]. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки. Нами разработана новая методика измерения ТНК, основанная на применении анализатора жидкостей «Фотекон», имеющая ряд преимуществ перед известными методами.

Конструкция и принцип действия прибора «Фотекон» описаны в монографии [6], докторской диссертации [8], а также в статьях [9, 10]. В ходе измерения на образец жидкости в виде тонкого горизонтального слоя воздействуют слабыми тепловыми импульсами от точечного источника на дне ячейки (рис. 1а). В слое возникает термокапиллярное (ТК) течение, которое искривляет его свободную поверхность в виде осесимметричного углубления. На это углубление сверху направляется зондирующий лазерный луч, который после отражения проецируется на экран. Полученное оптическое изображение искривленного участка поверхности — ТК отклик — фиксируется камерой и обрабатывается компьютером. Зависимость диаметра ТК отклика от времени (рис. 1б), называется фотеконограммой [8]. Интенсивность и структура течений в слое определяются комплексом физических свойств жидкости, поэтому вид фотеконограммы индивидуален для каждой жидкости, а ее анализ позволяет определить эти свойства.

Экспериментальная часть

В качестве эталонного метода определения ТНК парафина нефти нами был принят вискозиметрический метод. Измерения динамической вязкости проводились на ротационном вискозиметре РЕОТЕСТ RV 2.1 в комплекте с низкотемпературным жидкостным циркуляционным термостатом [5].

В качестве объектов исследования были выбраны нефти шести различных месторождений, отличающихся между собой составом основных структурообразующих компонентов (парафинов, смол, асфальтенов). Измерения вязкости были проведены в диапазоне температур от $+80$ до -10°C с интервалом 10°C . Зависимости динамической вязкости от температуры (в логарифмическом масштабе) были аппроксимированы прямыми линиями, у которых наблюдались два выраженных излома (рис. 2). Первый соответствует ТНК, второй — температуре насыщения нефти кристаллами парафинов.

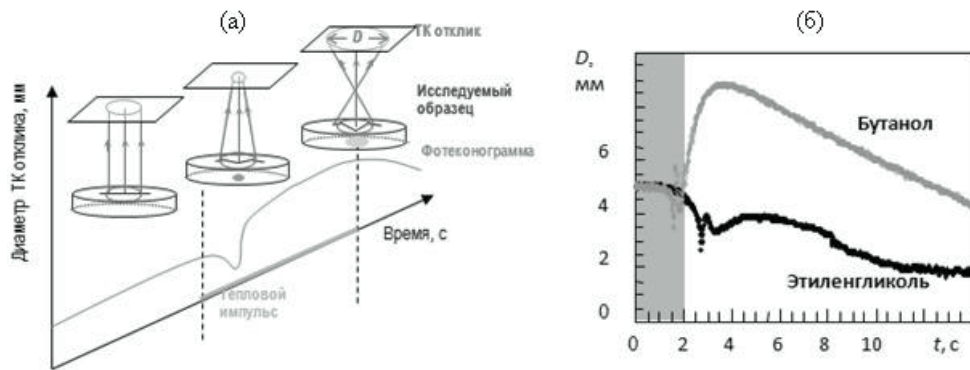


Рис. 1. (а) Схема процесса регистрации фотеконোগраммы; (б) Примеры фотеконোগрам жидкостей [8]

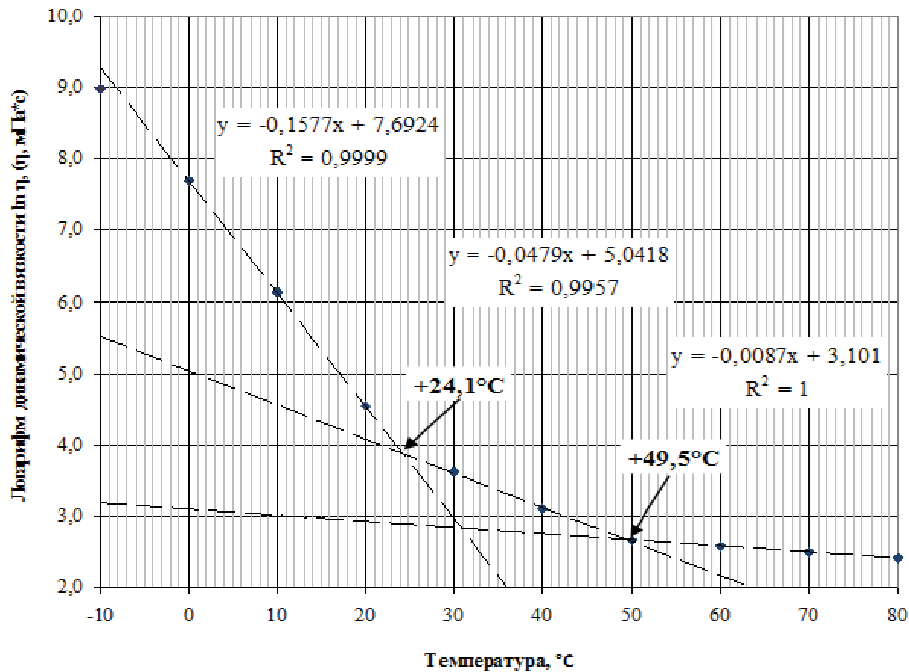


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости нефти Северо-Сарембойского месторождения от температуры

Образцы этих же нефтей в том же диапазоне температур с шагом $0,5^{\circ}\text{C}$ были исследованы методом фотеконскопии. Зависимости среднего диаметра ТК отклика от температуры (в логарифмическом масштабе) на участке фотеконнограммы в интервале $11-15^{\circ}\text{C}$ также были аппроксимированы прямыми линиями, по изломам которых были определены ТНК и температура насыщения кристаллами парафинов (рис. 3). Результаты определения температур фазовых переходов в нефти обоими методами представлены в табл. 1.

Таблица 1

Температуры фазовых переходов в нефти, полученные методами вискозиметрии и фотеконскопии

№ п/п	Месторождение	ТНК парафинов нефти, °С			Температура насыщения нефти кристаллами парафина, °С		
		Вискозиметр	Фотеконскопия	Δ, °С	Вискозиметр	Фотеконскопия	Δ, °С
1	Северо-Сарембойское	49,5	50,9	-1,4	24,1	25,9	-1,8
2	Западно-Лекейягинское	49,5	50,9	-1,4	22,0	23,4	-1,4
3	Северо-Мукеркамьльское	53,3	54,2	-0,9	35,5	37,8	-2,3
4	Урненское	58,8	59,2	-0,4	23,4	24,5	-1,1
5	Русское	49,8	49,9	-0,1	12,5	-	-
6	Новопортовское	49,5	50,1	-0,6	24,3	26,1	-1,8

Как видно из этой таблицы, полученные значения температур кристаллизации парафинов методами вискозиметрии и фотеконскопии хорошо согласуются (температуру насыщения нефти Русского месторождения не удалось определить по ряду технических причин). По ТНК максимальное расхождение не превышает 1,5°С; по температуре насыщения нефти кристаллами парафина — не более 2,3°С. Температуры, полученные методом фотеконскопии, систематически несколько выше, что, как мы считаем, свидетельствует о более высокой чувствительности нашего метода по сравнению с вискозиметрическим. Учитывая, что время, затрачиваемое на анализ одной пробы, сокращается с 8-часов (вискозиметрия) до 2-х часов (фотеконскопия), можно констатировать перспективность новой технологии для практического внедрения.

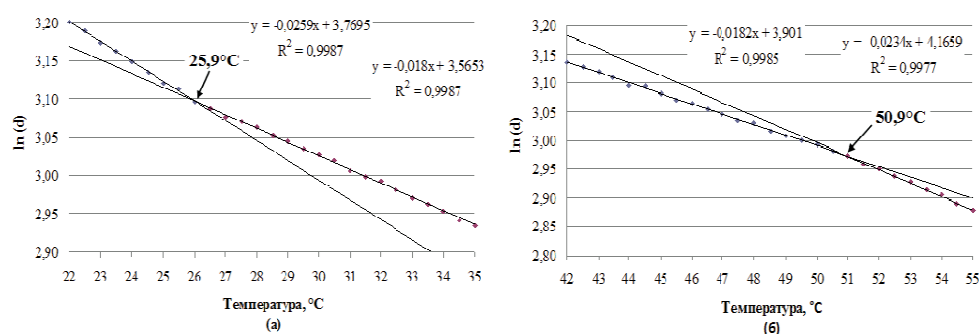


Рис. 3. Зависимость среднего диаметра ТК отклика от температуры для разных диапазонов сканирования: (а) от 22,0 до 35,0°С; (б) от 42,0 до 55,0°С

Физико-математическое моделирование процесса кристаллизации парафинов. Условием фазового равновесия в многокомпонентной системе, как известно [8], является равенство парциальных термодинамических потенциалов Гиббса каждого компонента во всех фазах. Однако практическое использование потенциала Гиббса не всегда удобно из-за наличия произвольных постоянных в выражениях для внутренней энергии и энтропии. В то же время при фазовом равновесии (как и при всяком термодинамическом равновесии) температура во всех частях системы должна быть одинаковой. С учетом этого обстоятельства для записи условия равновесия часто более удобной является величина, называемая летучестью или фугитивностью f [4, 11]. Аналитическим определением этой величины является дифференциальное уравнение:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = V = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T, \quad (1)$$

где φ и V — термодинамический потенциал и объем, отнесенные к одному молю. Для идеального газа летучесть тождественно равна давлению, а для конденсированного состояния она приближенно равна давлению насыщенного пара при заданной температуре, с чем связано происхождение данного термина.

Модель смеси «жидкость-газ» заданного состава. Исходными данными при моделировании являются: давление p , температура T и компонентный мольный состав смеси z_i ($i = 1, 2, \dots, N$); N — количество компонентов в смеси. Задача решена, если найдены мольные доли газа V , жидкости L , а также составы газовой y_i и жидкой x_i фаз, на которые разделяется исходная смесь при заданных условиях ($2N+2$ величин). Для практических вычислений, как сказано выше, условие фазового равновесия удобнее записать не в виде равенства потенциалов Гиббса, а в виде равенства летучестей:

$$\begin{cases} f_{i,L} - f_{i,V} = 0, \\ x_i L + y_i V - z_i = 0, \\ \sum_{i=1}^N y_i - 1 = 0, \\ L + V = 1. \end{cases} \quad (2)$$

В этой системе первые N уравнений (первая строка) описывают условие термодинамического равновесия: равенство летучестей компонентов в газовой $f_{i,V}$ и жидкой $f_{i,L}$ фазах. Следующие $N+2$ уравнений (2, 3, 4 строки) описывают материальный баланс компонентов в фазах. Таким образом, имеется $2N+2$ уравнений для определения $2N+2$ величин, зависящих от температуры и давления. Летучести компонентов в газовой $f_{i,V}$ и жидкой $f_{i,L}$ фазах могут быть определены с помощью известных термодинамических соотношений с использованием уравнения состояния, в частности, уравнения Пенга-Робинсона [4]:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}.$$

где $a(T)$ и b — коэффициенты, определяемые экспериментально.

Модель системы «жидкость-твердое тело» заданного состава. Процесс выпадения парафинов определяется отклонением системы нефть — парафин от фазового равновесия, вызванным изменением летучести жидкой фазы при выделении газа. Молярную долю твердой фазы удобно выразить через константы равновесия твердой и жидкой фаз K_i , которые для каждого компонента рассчитываются следующим образом:

$$K_i = \frac{\gamma_{i,L} \left(\frac{f_{i,L}}{f_{i,S}} \right) \exp \left[\int_0^p \frac{\Delta V_i}{RT} dp \right]}{\gamma_{i,S}} \quad (3)$$

где $f_{i,L}$, $f_{i,S}$ — летучесть i -го компонента в жидкой и твердой фазах соответственно, ΔV_i — разница молярных объемов в жидкой и твердой фазах. Величины $\gamma_{i,L}$ и $\gamma_{i,S}$ в формуле (3) — это коэффициенты активности i -го компонента в жидкой и твердой фазах, которые характеризуют отклонение летучести компонентов реального раствора от идеального (подчиняющегося закону Рауля) [9, 10]:

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_i^0} \quad (4)$$

где f_i^0 — летучесть чистого i -го компонента. Также как и для смеси «жидкость-газ» летучести компонентов в жидкой $f_{i,L}$ и твердой $f_{i,S}$ фазах, а также коэффициенты активности $\gamma_{i,L}$ и $\gamma_{i,S}$, могут быть определены с помощью известных термодинамических соотношений с использованием уравнений состояния фаз [4, 11].

Результаты численного моделирования

Алгоритм расчетов описан в статье [1]. В процессе расчетов были использованы приведенные выше экспериментальные данные для ТНК и температуры насыщения кристаллами парафинов, соответствующие значения энтальпии фазового перехода и аллотропного превращения, а также компонентный состав глубинной пробы одной из нефтей, полученный в результате анализа лабораторных исследований пластовой нефти (табл. 2).

Таблица 2

Компонентный состав глубинной пробы нефти

Компонент	Компонентный состав, %		Компонент	Компонентный состав, %	
	массовые	мольные		массовые	мольные
1	2	3	4	5	6
Метан	3.578	39.503	C18	4.436	3.093
Этан	0.053	0.311	C19	3.758	2.483
Пропан	0.006	0.025	C20	3.618	2.272
Изобутан	0.010	0.030	C21	3.236	1.936

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
Н-бутан	0.007	0.023	C22	3.534	2.019
Изопентан	0.009	0.023	C23	3.254	1.778
Н-пентан	0.015	0.037	C24	3.364	1.763
C6	0.033	0.068	C25	3.214	1.617
C7	0.241	0.426	C26	2.432	1.177
C8	0.985	1.528	C27	2.764	1.288
C9	1.400	1.934	C28	2.430	1.092
C10	1.705	2.122	C29	2.720	1.181
C11	2.373	2.694	C30	2.322	0.974
C12	2.772	2.887	C31	2.151	0.874
C13	3.713	3.574	C32	1.827	0.719
C14	3.912	3.499	C33	1.927	0.736
C15	4.376	3.656	C34	1.873	0.694
C16	3.907	3.061	C35	1.766	0.636
C17	4.232	3.123	Группа 36+	7.931	15.956

Результат моделирования — рассчитанная диаграмма фазового равновесия системы «газ-нефть-парафин» приведена на рис. 4.

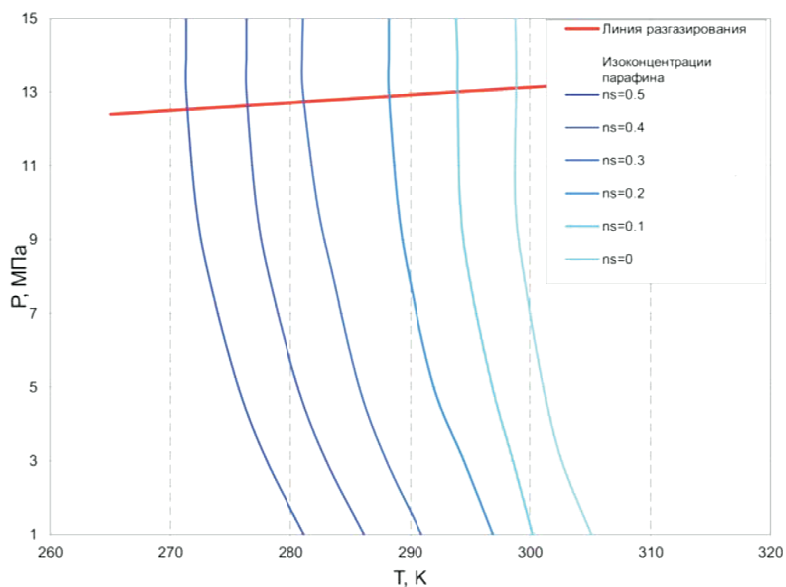


Рис. 4. Изолинии концентраций твердых фракций нефти

На рисунке изображены кривые равновесия при различных значениях концентрации твердой фазы, а также линия разгазирования. Выше этой линии концентрация твердой фазы парафина в жидкости практически не зависит от давления (изолинии идут почти вертикально). Ниже линии разгазирования снижение давления существенно смещает фазовое равновесие в сторону повышения температуры, что объясняется изменением летучести жидкой системы при выделении из нее газа.

Выводы

Процесс кристаллизации парафинов в нефти происходит не при фиксированной «температуре застывания», а в некоторой области температур и давлений. Замена этой области одной «точкой застывания нефти» может привести к существенной погрешности при оценке вязкости нефти и условий ее транспортировки. Эксперименты и результаты физико-математического моделирования позволяют определить диапазон температур и давлений кристаллизации парафинов, а также найти пороговые значения давления и температуры начала кристаллизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данько М. Ю. Расчет фазового равновесия в системе «газ-нефть-парафин» / М. Ю. Данько, С. В. Кузнецов // Нефть. Газ. Новации. 2012. № 8. С. 40-43.
2. Евдокимов И. Н. Поведение молекулярных наноструктур в углеводородном сырье / И. Н. Евдокимов, Н. Ю. Елисеев // Тезисы докладов международной конференции «Физико-химические основы новейших технологий 21 века». Москва: ИНХ РАН, 2005.
3. Емельянов П. Е. Новый метод экспериментального определения температуры появления парафинов / П. Е. Емельянов, Е. В. Крайнова, Н. Н. Кисленко // Газовая промышленность. 2013. № 12. С. 44-47.
4. Зозуля Г. П. Физика нефтегазового пласта / Г. П. Зозуля, Н. П. Кузнецов, А. К. Ягафаров. Тюмень: ТюмГНГУ, 2006.
5. Инструкция по эксплуатации. РЕОТЕСТ RV2.1 Цилиндрический и конусно-пластинчатый ротационный вискозиметр, 2004. 34 с.
6. Кислицын А. А. Термокапиллярные и концентрационнокапиллярные течения в тонких слоях жидкости: научная монография / А. А. Кислицын, А. А. Федорец. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2008. 176 с.
7. Ландау Л. Д. Теоретическая физика. Том V: Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. М.: Наука, 1964.
8. Федорец А. А. Эффекты тепломассопереноса при локальном нагреве межфазной поверхности «жидкость-газ»: дисс. доктора технич. наук / А. А. Федорец. Тюмень: ТГУ, 2011. 276 с.
9. Федорец А. А. О возможности измерения температуропроводности жидкости по фотеконнограмме / А. А. Федорец, П. Ю. Бакин, Э. Э. Колмаков // Вестник ТюмГУ. 2009. № 6. С. 118-124.
10. Федорец А. А. Метод детектирования пороговой концентрации ароматических углеводородов в триэтиленгликоле / А. А. Федорец, А. А. Иванов, П. Ю. Бакин, Т. С. Даутов // Известия вузов. Нефть и газ. 2012. № 6. С. 81-84.
11. Шпильрайн Э. Э. Основы теории теплофизических свойств веществ / Э. Э. Шпильрайн, П. М. Кессельман. М.: Энергия, 1977.

REFERENCES

1. Dan'ko M. Ju., Kuznetsov S. V. Raschet fazovogo ravnovesija v sisteme "gaz-neft'-parafin" [Calculation of Phase Equilibrium in the Gas-oil-paraffin System] // Neft'. Gaz. Novacii [Oil. Gaz. Novation]. 2012. No 8. Pp. 40-43. (In Russian)
2. Evdokimov I. N., Eliseev N. Ju. Povedenie molekuljarnyh nanostruktur v uglevodorodnom syr'e [Behavior of Molecular Nanostructure in Hydrocarbon Crude] // Tezisy докладov mezhdunarodnoj konferencii "Fiziko-himicheskie osnovy novejsih tehnologij 21 veka" [Scientific International Conference Abstracts "Physics and Chemistry of Innovation Technologies in the 21st century]. M.: Institute of Inorganic Chemistry, RAS, 2005. (In Russian)
3. Emel'janov P. E., Krajnova E. V., Kisenko N. N. Novyj metod jeksperimental'nogo opredelenija temperatury pojavlenija parafinov [New Method of Experimental Determination of Wax Appearance Point] // Gazovaja promyshlennost' [Gas Industry]. 2013. No 12. Pp. 44-47. (In Russian)
4. Zozulja G. P., Kuznetsov N. P., Jagafarov A. K. Fizika neftegazovogo plasta [Physics of Oil and Gas Reservoir]. Tjumen': TjumGNGU [Tyumen State Oil and Gas University Publishing House], 2006. (In Russian)
5. Instrukcija po jekspluatácii. REOTEST RV2.1 Cilindricheskij i konusno-plastinchatyj rotacionnyj viskozimetr [Operating Instructions. Reotest RV2.1 Cylindrical Cone-Plate Rotational Viscometer]. 2004. 34 p. (In Russian)
6. Kislitsyn A. A., Fedorets A. A. Termokapilljarnye i koncentracionnokapilljarnye techenija v tonkih slojah zhidkosti: nauchnaja monografija [Thermo Capillary and Concentrated Capillary Flows in the Thin Fluid Films: Scientific Monograph]. Tjumen': Izd-vo TjumGU [Tyumen State University Publishing House], 2008. 176 p. (In Russian)
7. Landau L. D., Lifshic E. M. Teoreticheskaja fizika. Tom V: Statisticheskaja fizika [Theoretical Physics. Vol. V: Statistical Physics]. M.: Nauka [Science], 1964. (In Russian)
8. Fedorets A. A. Jeffekty teplomassoperenosa pri lokal'nom nagreve mezhfaznoj poverhnosti "zhidkost'-gaz": diss. doktora tehnič. nauk [Effects of Heat and Mass Transfer in the Local Heating of the Phase Interface Liquid-Gas: Diss. Dr. Sci. (Engin.)]. Tjumen': Izd-vo TjumGU [Tyumen State University Publishing House], 2011. 276 p. (In Russian)
9. Fedorets A. A., Bakin P. Ju., Kolmakov Je. Je. O vozmozhnosti izmerenija temperatury i provodnosti zhidkosti po fotekonogramme [On Possible Use of the Photoconogram for Measuring the Temperature Conductivity of Liquid] // Vestnik Tjumenskogo gosudarstvennogo universiteta [Tyumen State University Herald]. 2009. No 6. Pp. 118-124. (In Russian)
10. Fedorets A. A., Ivanov A. A., Bakin P. Ju., Dautov T. S. Metod detektirovanija porogovoj koncentracii aromatičeskikh uglevodorodov v trijetilenglikole [Method for Detection of Threshold Concentration of Aromatic Hydrocarbons in Triethylene Glycol] // Izvestija vuzov. Neft' i gaz [Higher Educational Institutions News. Oil and Gas]. 2012. No 6. Pp. 81-84. (In Russian)
11. Shpil'rajn Je. Je., Kessel'man P. M. Osnovy teorii teplofizičeskikh svojstv veshhestv [Fundamentals of the Theory of Thermal Properties of Substances]. M.: Energija [Energy], 1977. (In Russian)

Авторы публикации

Кислицын Анатолий Александрович — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой микро- и нанотехнологий ТюмГУ

Федорец Александр Анатольевич — доктор технических наук, профессор кафедры микро- и нанотехнологий ТюмГУ

Портнягина Елена Викторовна — ведущий инженер ПАО «Гипротюменнефтегаз»

Кузнецов Сергей Викторович — главный специалист ООО «Газпромнефть НТЦ»

Поднебесных Александр Владимирович — кандидат геолого-минералогических наук, главный инженер проекта компании «ОЙЛТИМ»

Authors of the publication

Anatoliy A. Kislitsin — Dr. Sci. (Phys. and Math.), Professor, Head of the Department of Micro- and Nanotechnologies, Tyumen State University

Aleksandr A. Fedorets — Dr. Sci. (Engin.), Professor at the Department of Micro- and Nanotechnologies, Tyumen State University

Elena V. Portnjagina — Leading Engineer at the Giprotjumenneftegaz

Sergej V. Kuznetsov — Chief Specialist at the Gazprom Neft R&D Center

Aleksandr V. Podnebesnyh — Cand. Sci. (Geol. and Mineral.), Project Chief Engineer at the OILTEAM Company