

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБРАБОТКИ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ, УЧАСТВУЮЩИХ В ПРОЦЕССАХ ДОБЫЧИ, ТРАНСПОРТИРОВКИ И ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

В.И. Лесин

Институт проблем нефти и газа РАН

e-mail: vilesin@inbox.ru

Введение

Магнитные наноразмерные коллоидные частицы окислов железа (МЧЖ), как правило, присутствуют в воде и нефти в концентрациях не менее 1 г/т, подобные частицы, обладающие спектром специфических свойств, можно создавать путем гидролиза солей железа в воде, содержащей примеси поверхностно-активных веществ. Такие частицы присутствуют в растворах в виде агрегатов, содержащих от нескольких десятков до нескольких сотен частиц. Энергии притяжения коллоидных частиц окислов железа (не учитывающие магнитную составляющую) составляют несколько единиц $kT = 10^{-14}$ эрг (где $T = 300$ °К) и сильно зависят от состава окружающей среды. При движении раствора в магнитном поле достаточно большой напряженности (порядка 10^3 э) происходит дробление агрегатов на отдельные частицы. Дробление вызывается совокупным действием внешнего, переменного по ходу течения раствора, магнитного поля и действием сил вязкого трения, обусловленных градиентом скорости dV/dx , поскольку $\text{rot}(dV/dx) \neq 0$. Внешние силы вызывают отталкивание и вращение частиц, что и сопровождается дроблением агрегатов. Для устройства магнитной обработки жидкости (МО) существуют оптимальные значения скорости течения раствора, при которых достигается максимальное дробление агрегатов [1, 2].

На рис. 1 показан пример полученного методом просвечивающей электронной микроскопии изображения ферромагнитной частицы окисла железа, находящейся в составе агрегата коллоидных частиц нефти. Частица окисла железа длиной порядка 100 нм (указана стрелкой) находится в составе агрегата коллоидных частиц нефти (округлые полупрозрачные частицы). Типичные характеристики таких частиц: длина 50–100 нм, диаметр 10–20 нм, масса $\approx 10^{-15}$ г, магнитный момент $m \approx 10^{(7-8)}$ магнетонов Бора, ось легкой намагниченности совпадает с длинной осью кристалла, площадь поверхности 1 г микрокристаллов составляет $\approx 30 \div 50$ м². Такие кристаллы в кислых водных растворах и

нефти имеют положительный электрический заряд, в щелочных водных растворах – отрицательный.

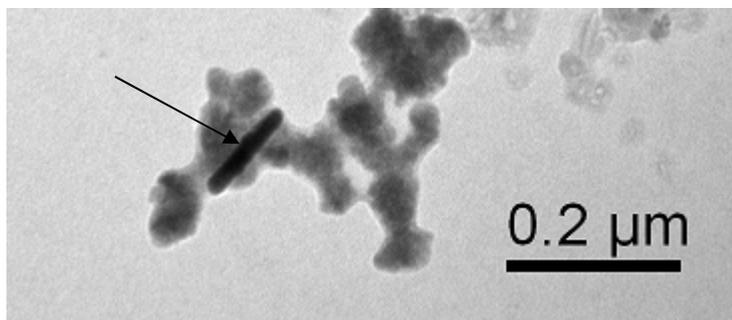


Рис. 1. Полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изображение образца отложений парафина

В сильном внешнем магнитном поле H магнитные моменты частиц ориентируются параллельно вдоль направления внешнего поля и между ними возникает отталкивание, которое может привести к разрушению агрегата. В области пониженного давления между частицами, возникающего при появлении сил отталкивания частиц, создаются условия преимущественного роста газовых пузырьков, когда жидкость находится в состоянии пересыщения по растворенному газу. Воздействие магнитного поля будет наиболее эффективным в условиях, когда агрегат находится на поверхности или внутри газового пузырька.

Эффект исчезновения «памяти» раствора [1], т.е. потери приобретенных после МО новых физико-химических свойств, в рамках предложенного механизма представляет процесс повторного образования агрегатов частиц железа.

Пространственное расположение атомов железа и кислорода на поверхности МЧЖ (рис. 2) подобно взаимному расположению атомов углерода в органических соединениях, приводит к высокой энергии адсорбции асфальтенов и смол на поверхности, что проявляется как каталитическая активность в процессах крекинга углеводородов [3]. Благодаря такой структуре МЧЖ являются центрами адсорбции асфальтенов и смол и центрами роста агрегатов, образованных коллоидными частицами тяжелых компонентов нефти [4].

Из-за наличия магнитных моментов, электрических зарядов, особой структуры поверхности МЧЖ можно использовать для уменьшения размеров дисперсных частиц в

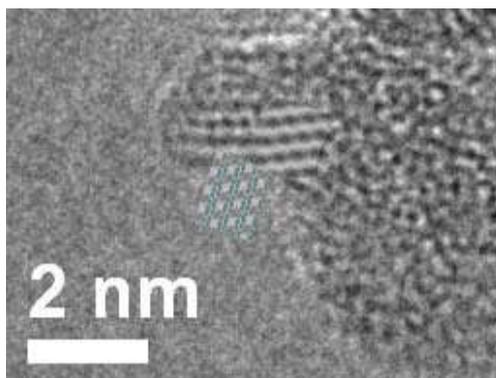


Рис. 2. Полученное методом ПЭМ высокого разрешения изображение поверхности коллоидной частицы окисла железа, полученной методом гидролиза соли в воде (на изображении видны атомы железа и кислорода на поверхности)

коллоидных растворах (тяжелая нефть, буровые растворы, цементные растворы, вода) путем перераспределения коллоидных частиц по увеличенному количеству центров кристаллизации–роста.

Изменение дисперсной составляющей выражается в увеличении количества и уменьшении размеров кристаллов и агрегатов коллоидных частиц, выпадающих из раствора, в снижении вязкости нефти и буровых растворов, росте рН воды, снижении темпов отложения парафинов, в ускорении разрушения водонефтяных эмульсий, увеличении проницаемости коллекторов нефти для воды, увеличении прочности и снижении пористости цементного камня.

Установлено, что эффекты снижения вязкости и темпов отложений парафинов после магнитной обработки проявляются всегда одновременно. Это позволяет, обнаружив проявление одного из эффектов, утверждать проявление второго: при снижении вязкости следует ожидать, что магнитная обработка приведет к снижению темпов отложения парафинов в НКТ и наземных трубопроводах.

Использование акустических полей и других способов увеличения скорости сдвига при течении нефти также может сопровождаться разрушением агрегатов коллоидных частиц окислов железа и нефти. Однако для осуществления таких воздействий необходимы затраты либо внешней энергии, либо энергии пластового флюида, тогда как магнитная обработка осуществляется в потоке флюида с использованием высококоэрцитивных постоянных магнитов и не требует никаких затрат энергии.

Ниже более подробно показано, как МО вызывает ряд вышеизложенных эффектов.

Физико-химический механизм воздействия магнитным полем и напряжением сдвига на вязкость тяжелой нефти и скорость отложений парафина

Согласно [5] вязкость нефти η связана со средним радиусом фрактальных агрегатов R и их концентрацией n соотношением:

$$\eta = \eta_{\infty}(1 + Ka^3n(R/a)^{S+1}),$$

где η_{∞} – вязкость при полностью разрушенных агрегатах, a – радиус коллоидной частицы, S и K – постоянные, зависящие от параметров фрактальных агрегатов, определяемых температурой и внешними физическими воздействиями, n – концентрация центров роста агрегатов МЧЖ.

При дроблении агрегатов МЧЖ в результате МО увеличивается концентрация n , и происходит перераспределение коллоидных частиц нефти между центрами роста агрегатов (количество которых увеличивается) и снижение R . В результате величина $n(R/a)^{S+1}$ уменьшается, что приводит к уменьшению вязкости на величину, которая зависит от содержания МЧЖ и, как правило, составляет несколько десятков процентов.

Аналогичный эффект снижения вязкости после МО имеет место и для буровых растворов, содержащих примеси МЧЖ. Уменьшения размеров агрегатов коллоидных частиц нефти и, следовательно, снижения вязкости нефти, можно добиться путем акустического (сдвигового воздействия) на нефть в пласте [6].

Снижение скорости парафиноотложений в результате МО обусловлено уменьшением размеров агрегатов коллоидных частиц нефти, сформированных на МЧЖ. Так как начало парафиноотложений связано с частичной дегазацией связинного флюида то рост центров кристаллизации–газообразования приводит к уменьшению размеров газовых пузырьков, образованных на таких центрах. При уменьшении среднего радиуса пузырьков уменьшается скорость их транспорта к стенкам трубопровода, уменьшается сила электростатического взаимодействия агрегатов МЧЖ-коллоидных частиц нефти и стенок скважины, трубопровода, растет эффективность флотационного выноса коллоидных частиц, что в итоге приводит к многократному (в 5–100 раз) снижению темпов отложения парафинов [7, 8].

Физико-химический механизм воздействия магнитного поля на процесс разработки нефтяного месторождения с использованием заводнения

В ряде лабораторных экспериментов было показано, что МО сопровождается ростом приемистости пласта для воды, увеличением полноты вытеснения нефти,

отсутствием или малой величиной эффекта при использовании дистиллированной воды и большой величиной эффекта при использовании водопроводной воды [9].

Известно, что глинистые минералы (особенно монтмориллонит) адсорбируют на своей поверхности полярные органические молекулы смол и асфальтенов, что широко используется, например, для осветления и демеркаптанизации нефтепродуктов. Благодаря особенностям строения содержащихся в нефти полярных компонентов поверхности глинистых минералов могут приобретать гидрофобные свойства из-за адсорбции на их поверхности смол и асфальтенов. Наличие на поверхности поры гидрофобных участков препятствует проникновению в нее воды, из-за чего определенный объем порового пространства не подвергается воздействию заводнения. Чтобы гидрофилизировать пору, необходимо десорбировать смолы и асфальтены с поверхности глинистых минералов, что можно реализовать за счет их переадсорбции на поверхность ферромагнитных примесей, присутствующих в воде. Высокая проникающая способность для микрочастиц железа обеспечивается формированием на их поверхности газовых микропузырьков, образованных растворенным в воде газом. Более того, сама поверхность раздела фаз газовой пузырьки-жидкость служит в качестве поверхности, адсорбирующей смолы и асфальтены, что также способствует десорбции нефти с поверхности глинистых частиц и гидрофилизации пор [10].

Результаты лабораторных экспериментов согласуются с результатами промышленных экспериментов [11], в которых достигнуто увеличение приемистости водонагнетательных скважин более, чем на 100%.

Таким образом физико-химический механизм увеличения эффективности заводнения после магнитной обработки состоит в вовлечении в процесс движения объемов нефти, содержащихся в поровых пространствах, ранее заблокированных гидрофобизированными узкими порами, содержащими частицы глины с адсорбированными на них слоями полярных молекул нефти.

Физико-химический механизм воздействия магнитного поля на процессы сепарации нефти, воды и газа

Эмульсии воды в нефти относятся к термодинамически неустойчивым дисперсным системам, свободная энергия которых повышена благодаря значительной площади раздела фаз. Термодинамическая неустойчивость выражается в снижении величины свободной энергии путем самопроизвольного расслоения смеси на нефть и воду в

результате слияния капель эмульсии. Все существующие способы, за исключением отстаивания, можно рассматривать как технологические приемы ускорения естественных процессов разделения фаз для минимизации свободной энергии системы, т.е. минимизации площади поверхности раздела фаз воды и нефти. Слиянию капель воды препятствует наличие на границе раздела двух фаз относительно прочной пленки, создающий барьер для взаимного слияния при столкновениях капель воды и нефти. В состав пленок – бронирующих оболочек входят как структурные элементы механические примеси, молекулы асфальтенов, смол, тяжелых масел и нефтяных остатков, кристаллы парафинов.

Эмульсии из смеси свободной воды и нефти возникают в результате длительного взаимного перемешивания (затрат энергии на создание дополнительной поверхности раздела), что приводит к появлению капель, на поверхности которых в силу особенностей своего строения адсорбируются асфальтены, смолы и твердые частицы, имеющие электрический заряд. Адсорбированный на поверхности капли сплошной слой – бронирующая оболочка обладает прочностью к разрыву, способностью к растяжению и упругими свойствами, поэтому только столкновение с высокой относительной скоростью приводит к разрыву оболочки и слиянию капель. Роль бронирующей оболочки, таким образом, состоит в создании энергетического барьера для слияния капель.

Ускорить разделение фаз, следовательно, можно путем разрушения или уменьшения прочности бронирующих оболочек, создания в них разрывов. Разрывы могут создаваться при дроблении входящих в состав оболочек агрегатов примесей ферромагнитных частиц железа под действием МО. Разрушение бронирующих оболочек при МО приводит к значительному (на 200–400%) ускорению скорости отделения воды от нефти [12].

Промышленный эксперимент, проведенный на установке предварительного сброса воды с производительностью до 1,5 млн тонн жидкости в год показал, что с помощью МО возможно достичь снижения расхода деэмульгатора на 40–30%, снижения температуры сепарации на 10–12 °С, предотвращения образования стойкой эмульсии на границе раздела фаз нефть–вода.

Физико-химический механизм увеличения прочности и снижения проницаемости цементного камня

МО цементного раствора приводит к увеличению концентрации центров кристаллизации МЧЖ, в результате чего после затвердевания – гидратации силикатов кальция характерный размер кристаллов значительно уменьшается. Сформированный из более мелких кристаллов цементный камень обладает более высокой прочностью, более низкой проницаемостью и более высокой адгезией к стенкам, например, обсадной колонны скважины [13].

Физико-химический механизм снижения pH водного раствора

Поскольку МЧЖ в воде имеют положительный электрический заряд [14], то агрегаты МЧЖ удерживают ионы OH^- в своем поровом пространстве. Измерение pH состоит в измерении тока ионов через пористую поверхность электрода, которая не пропускает более крупные частицы. В результате дробления агрегатов МЧЖ ионы OH^- переходят в водную среду, увеличивая концентрацию свободных ионов OH^- , что и приводит к росту pH (снижению концентрации ионов H^+) – защелачиванию водной среды. Поскольку рост pH сопровождается снижением активности среды по отношению к коррозии металла, то магнитная обработка с успехом применяется для защиты трубопроводов от коррозии.

Физико-химический механизм снижения скорости отложений солей жесткости на поверхности нагревательных элементов

Установлено, что после МО увеличивается количество кристаллов, выпадающих из раствора, и уменьшаются их размеры. При этом кристаллы формируются в форме кристаллов арагонита игольчатого типа [15]. В отличие от кристаллов кальцита они образуют прочных отложений на поверхности нагревательных элементов, более того, применение МО воды приводит к постепенному удалению накипи – кристаллов кальцита с поверхности металла–нагревательного элемента.

В рамках механизма МО защита от отложений кальцита вызвана следующим:

1. Уменьшением размеров кристаллов благодаря увеличению количества центров кристаллизации – магнитных частиц окислов железа.
2. Изменением формы кристаллов с таблитчатого (кальцит) на игольчатый (арагонит).
3. Ростом pH.

При уменьшении размеров кристаллов уменьшается их электрический заряд и, как следствие, сила притяжения к металлу. Таблитчатые кристаллы имеют более высокую площадь соприкосновения с поверхностью металла и более высокий электрический заряд, чем игольчатые благодаря большему объему. Игольчатые кристаллы арагонита имеют форму, сходную с кристаллами – коллоидными частицами окислов железа (см. рис. 1), благодаря чему и происходит выпадение в твердую фазу карбоната кальция в виде арагонита. Снижение рН снижает скорость процессов коррозии поверхности металла. Совокупность перечисленных факторов приводит к уменьшению скорости образования накипи и к удалению накипи после МО.

Выводы

Предложенные ранее модели действия МО и напряжений сдвига позволяют с единой позиции объяснить наблюдающиеся эффекты. На основе моделей возможно на научной основе совершенствовать методики воздействия МО и напряжений сдвига на технологические процессы нефтегазового производства, разрабатывать новые методики воздействия на коллоидные растворы с целью изменения важных технологических характеристик процессов нефтегазового производства.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности», № АААА-А16-116031750016-3).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Миненко В.И.* Магнитная обработка водно-дисперсных систем. Киев: Техника. 1970. 168 с.
2. *Мартынова О.И., Гусев Б.Т., Леонтьев Е.А.* К вопросу о механизме влияния магнитного поля на водные растворы солей // Успехи физических наук. 1969. Т. 98. С. 195–199.
3. *Лесин В.И., Лесин С.В., Иванов Е.В.* Окислительный крекинг нефти пероксидом водорода в присутствии наночастиц оксида железа // Наногетерогенный катализ. 2017. Т. 2, № 1, С. 38–42.
4. *Nassar N.N., Betancur S., Acevedo S. et al.* Development of a population balance model to describe the influence of shear and nanoparticles on the aggregation and fragmentation

of asphaltene aggregates // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol. 54, P. 8201–8211.

5. *Lesin V.I., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B.* Viscosity of liquid suspensions with fractal aggregates: magnetic nanoparticles in petroleum colloidal structures // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011. Vol. 392. P. 88–94.

6. *Лесин В.И., Клепиков И.А., Лесин С.В.* Использование сдвигового воздействия для снижения вязкости нефти [Электронный ресурс] // *Георесурсы, геоэнергетика, геополитика*. 2016. № 1(13). – Режим доступа: oilgasjournal.ru (Дата обращения 12.10.2017).

7. *Лесин В.И.* Область наиболее эффективного применения магнитных депарафинизаторов при защите от отложений насосно-компрессорных труб добывающих скважин // *Бурение и нефть*. 2002. № 12. С. 24–27.

8. *Персиянцев М.Н., Сазонов Ю.А., Однолетков В.С., Василенко И.Р., Лесин В.И.* Анализ результатов опытно-промышленного применения магнитных депарафинизаторов на нефтяных месторождениях Оренбургской области // *Нефтепромысловое дело*. 1998. № 2. С. 24-26.

9. *Михельман А.И., Федоров Л.В., Радыш В.И.* Изменение нефтеотдачи пласта при вытеснении нефти намагниченной водой // *Баку. Изв. ВУЗов СССР, Нефть и газ*. 1977. № 12. С. 78.

10. *Лесин В.И., Михайлов Н.Н., Сечина Л.С.* Использование коллоидных частиц железа в воде для модификации поверхности порового пространства коллекторов нефти и газа // *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. 2002. № 5. С. 78–81.

11. *Муслимов Р.Х., Хисамов Р.С., Сулейманов Э.И., Хавкин А.Я., Лесин В.И., Василенко И.Р.* Повышение приемистости нагнетательных скважин с помощью магнитных устройств в НГДУ ИРКЕННЕФТЬ // *Нефтяное хозяйство*. 1998. № 7. С. 24–25.

12. *Лесин В.И.* Физико-химический механизм разрушения водонефтяных эмульсий под действием магнитного поля // *Актуальные проблемы теории адсорбции, модификации поверхности и разделения веществ: Материалы VII Всерос. симпоз. М.-Клязьма*. 2002. С. 102.

13. *Василенко И.Р., Лесин В.И., Хавкин А.Я.* Пат. RU 2117750. Способ обработки цементного тампонажного раствора и устройство для его осуществления. № 96118040/03; Заявл. 10.09.1996; Оpubл. 20.08.1998. – Режим доступа: <http://www1.fips.ru>.

14. *Голикова Е.В., Иогансон О.М., Дуда Л.В. и др.* Агрегативная устойчивость водных дисперсий α -Fe₂O₃, α -FeOOH и Cr₂O₃ в условиях изоэлектрического состояния // Коллоидный журнал. 1998. Т. 60. № 2. С. 188–193.

15. *Kobe S., Dražić G., Cefalas A.C. et.al.* Nucleation and crystallization of CaCO₃ in applied magnetic fields // Crystal Eng. 2002. Vol. 5. P. 243–253.