

благодаря взаимодействиям боковых алкильных цепей молекул асфальтенов. При переходе через эту границу в результате нагрева, преобладающими становятся связи между ароматическими пластинами асфальтенов, и частицы уплотняются, уменьшая свои размеры. Между фазовыми границами в диапазоне температур 100 – 180°C некоторые нанофазы асфальтенов приобретают определенную кристаллическую упорядоченность. Кристаллические образования начинают плавиться вблизи фазовой границы при 220 – 240°C.

Так, на рисунке 2 приведен график корреляции плотности нефти с содержанием в них асфальтенов. Для наглядности, отдельные точки не показаны, сплошными линиями соединены данные, соответствующие нефти с наибольшими и наименьшими плотностями. На рисунке хорошо видны значительные «всплески» плотности нефти, в которых содержание асфальтенов приближается к положению выявленных ранее границ нанофаз. В этой же нефти наблюдается и аномальное увеличение вязкости (до нескольких десятков раз).

Таким образом, наноявления определяют особенности многих нефтегазовых технологий. Это означает необходимость более глубокого изучения наноявлений в науках о Земле с целью повышения долгосрочной эффективности добычи нефти и газа.

Литература

1. Хавкин А.Я. Наноявления в нефтегазодобыче // Вестник РАН, 2009, – № 6, С. 519 – 522.
2. Хавкин А.Я. Перспективы развития нефтегазовой наноиндустрии // НANOтехнологии Экология Производство, 2009, – № 1, – С. 98 – 102.
3. И.Н. Евдокимов. Нанотехнологии управления свойствами природных нефтегазовых флюидов.
4. Хавкин А.Я. Российские нанотехнологии должны служить России // Интервью, ИТАР-ТАСС, 22 ноября 2010 года, Интернет, 4 с., <http://www.itar-tass.com>.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СПИРТОВ НА ПРОЦЕСС АГРЕГАЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ

Г.А. Гесь

Научный руководитель: аспирант А.М. Горшков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

На сегодняшний день при добыче и транспортировке нефти возникает важная проблема, это выпадение асфальтеновых осадков из нефти вызывающее закупоривание оборудования при добыче и транспорте нефти. Термин «асфальтены» был введен Ж.Б Буссенго в 1837 г., так он назвал остаток от перегонки битума. Современная трактовка асфальтенов звучит так: остаток не растворимый в n-алканах таких как, n-пентан или n-гептан, но растворимый в толуоле. [1] Как было сказано выше, асфальтены оказывают пагубное воздействие на оборудование и являются причиной нарушения функциональности системы добычи и транспортировки нефти, поэтому их исследование постепенно получило некий приоритет. Изучение условий сохранения и потери устойчивости асфальтенов дает возможность регулировать эти процессы, то есть, возможна стабилизация асфальтенов. Исследование асфальтенов затрудняется тем, что стандартные оптические методы не эффективны ввиду сильного поглощения света асфальтенами. Для разрешения этой проблемы предложено использовать метод спектроскопии оптического смещения – метод фотонной корреляционной спектроскопии.

Цель данной работы – изучить влияние природы спиртов на процесс агрегации асфальтенов в модельной системе методом фотонной корреляционной спектроскопии.

Фотонная корреляционная спектроскопия (ФКС) – метод, использующий явление рассеяния света, и предназначенный для измерения размеров нано- и субмикронных дисперсных частиц. Метод является бесконтактным, не вносящим возмущение в исследуемую среду и отличается высоким быстродействием и точностью [3].

Метод ФКС позволяет измерять коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости. Информация о коэффициенте диффузии частиц содержится во временной корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Если форма частиц известна или задана, их размер может быть рассчитан с использованием соответствующей формулы. Например, для сферических частиц можно использовать формулу Стокса-Эйнштейна [3]:

$$R = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot D} \quad (1)$$

где k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура, μ – сдвиговая вязкость среды, в которой взвешены частицы радиуса R , D – коэффициент диффузии.

Объектом исследования являлись асфальтены, выделенные из высокопарафинистой нефти. Процесс агрегации асфальтенов был изучен на модельной системе. В качестве растворителя использовался толуол. Концентрация асфальтенов в толуоле составляла 0,065 г/л. Инициирование агрегации асфальтенов осуществлялось добавлением n-гептана 80% об. Для исследования влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на процесс агрегации асфальтенов были выбраны три различных спирта: изопропиловый, гексиловый и октиловый. Количество спирта в смеси асфальтены-толуол-гептан составляло 1,96% об. Все растворители, используемые в экспериментах, подвергались очистке согласно стандартной методике. Обеспыливание проводилось с помощью мембранных фильтров. Перед измерением размеров частиц исследуемые растворы подвергались диспергированию в ультразвуковой ванне в течение 15 секунд.

Для измерения размера ассоциатов асфальтенов и изучения процесса агрегации нами использована система PhotoCorr Complex. В установке использовался полупроводниковый лазер ($\lambda=654$ нм). Все эксперименты были проведены при температуре 27° С. Угол рассеяния составил 40° . Во избежание проявления эффекта «тепловой» линзы для каждого эксперимента отдельно подбирались нейтральные фильтры. Процесс агрегации асфальтенов исследовался в режиме реального времени, что позволяло наблюдать рост частиц и их выпадение из раствора. Замеры осуществлялись до того момента пока седиментационные процессы не начинали доминировать над диффузионными.

На рисунке представлены результаты исследования процесса агрегации асфальтенов в исходном растворе и при добавлении спиртов разной природы. Сплошные кривые – результат обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов (МНК) по степенной зависимости в соответствии с режимом диффузионно-лимитированной агрегации (ДЛА) [2].

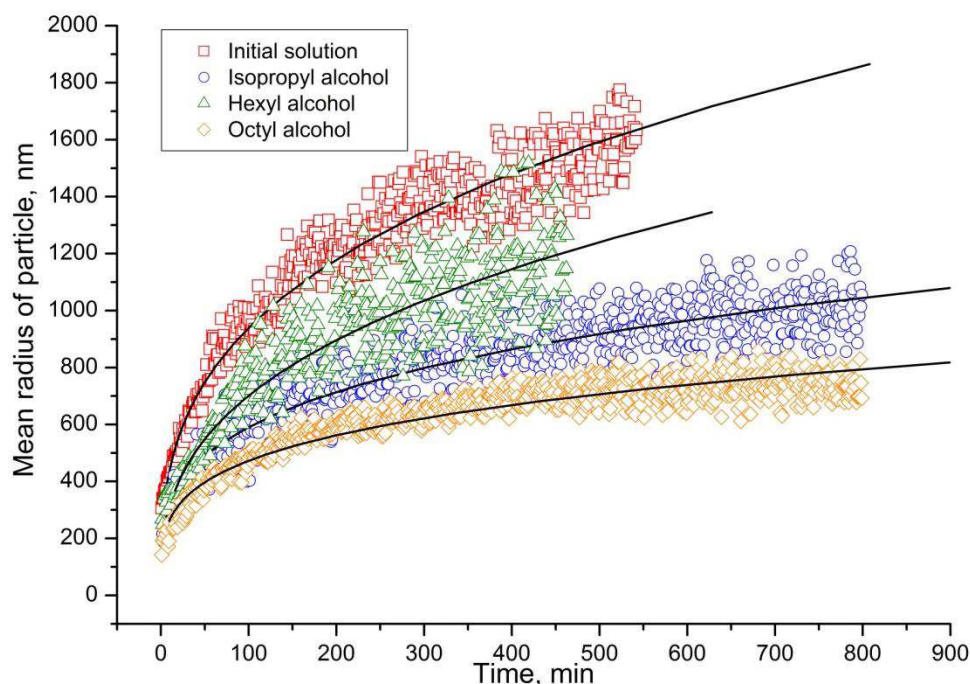


Рис. Агрегация асфальтенов в исходном растворе и при добавлении спиртов разной природы

Результаты показывают, что процесс агрегации в исходном растворе удовлетворительно описывается степенной зависимостью и это дает основание считать, что агрегация асфальтенов идет по режиму ДЛА. Также следует отметить, что спирт сильно влияет на процесс агрегации асфальтенов. Добавление спирта не меняет режим агрегации асфальтенов, однако уменьшает начальный размер частиц (табл.).

Таблица

Параметры агрегации асфальтенов

Исследуемая система	Аппроксимация по МНК	R2	Время агрегации асфальтенов, мин.
Исходный раствор	$R=207,2 \cdot t^{0,328}$	0,97	542
+Изопропиловый спирт	$R=166,0 \cdot t^{0,275}$	0,92	>800
+Гексиловый спирт	$R=136,9 \cdot t^{0,355}$	0,90	463
+Октиловый спирт	$R=149,3 \cdot t^{0,250}$	0,95	>800

Из таблицы видно, что добавление гексилового спирта в систему асфальтены-толуол-гептан приводит к увеличению скорости агрегации, что приводит в конечном итоге к более раннему выпадению асфальтенов по сравнению с исходным раствором. Остальные спирты проявляют себя как ингибиторы процесса агрегации асфальтенов, так как замедляют рост взвешенных частиц, тем самым приостанавливая их выпадение. Наилучший результат показывает октиловый спирт. Возможно, это объясняется тем, что октиловый спирт имеет самую большую длину углеводородного радикала. А согласно правилу Дюкло-Траубе [4], такие ПАВы имеют самую высокую поверхностную активность.

Подобные исследования асфальтенов в дальнейшем помогут понять их природу, а также найти механизм воздействия, позволяющий контролировать фазовое поведение асфальтенов в нефти.

Литература

1. Kamran Akbarzadeh, Ahmed Hammami, Abdel Kharrat, Dan Zhang, Stephan Allenson, Jefferson Creek, Shah Kabir, A. (Jamal) Jamaluddin, Alan G. Marshall, Ryan P. Rodgers, Oliver C. Mullins, Trond Solbakken. *Asphaltenes – Problematic but Rich in Potential*, 2007.
2. Yudin I. K., Nikolaenko G. L., Gorodetskii E. E., Markhashov E. L., Frot D., Briolant Y., Agayan V. A., Anisimov M. A. *Universal behavior of asphaltene aggregation in hydrocarbon solution // Petroleum Science and Technology*, – 1998. – N 3. – P. 395 – 414.
3. Буря Е.Г. Исследование процессов агрегации асфальтенов в углеводородных системах: На правах рукописи. Дис. на соискание ученой степени канд. тех.наук. – Москва, 2001. – 109 с.
4. Вережников В.Н. Избранные главы коллоидной химии. – Воронеж, 2011.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ИЗУЧЕНИИ НАЧАЛА АГРЕГАЦИИ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ

А.М. Горшков, Ву Зуи Кхань

Научные руководители заведующая лабораторией Л.В. Чеканцева, доцент Л.В. Шишмина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция роста добычи трудно извлекаемых тяжелых нефтей и битумов, характеризующихся высоким содержанием асфальтенов. Отложения этих веществ приводит к снижению дебита скважин, повышенному износу оборудования дополнительным энергетическим и материальным затратам. В зависимости от соотношения в нефти дисперсной фазы (асфальтенов) и дисперсионной среды (мальтенов) при определенных условиях возможно нарушение ее седиментационной устойчивости, первичным проявлением которого является точка начала агрегации асфальтенов или параметр «onset». Оценка склонности молекул асфальтенов к самоассоциации и формированию надмолекулярных структур на начальных стадиях этого процесса является актуальной научной и практической задачей, так как она позволяет прогнозировать устойчивость нефтяных дисперсных систем (НДС) и изучать тенденцию выпадения асфальтенов под действием различных факторов (введения добавок, изменения состава дисперсионной среды, температуры и др.). При исследовании структуры и свойств дисперсных систем в последнее время большое распространение получили бесконтактные оптические методы.

Известно, что при прохождении электромагнитной световой волны через дисперсную среду, свет может поглощаться или рассеиваться частицами. В современной литературе для определения начала процесса агрегации асфальтенов (параметр «onset») используется методика ASTM D6703-01 [1], основанная на поглощении света. В данной методике предлагается определять параметр «onset» по отклонению от линейной зависимости оптической плотности исследуемой дисперсной системы от концентрации н-алкана в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера [2]. Однако, при агрегации асфальтенов также происходит рост размера частиц,

что приводит к увеличению рассеяния света. Таким образом, появляется новый перспективный метод определения начала агрегации асфальтенов – метод фотонной корреляционной спектроскопии, основанный на явлении рассеяния света и предназначенный для измерения размеров нано и субмикронных частиц. Данный метод позволяет определять интенсивность рассеянного света в режиме реального времени, а также размер частиц [3, 4].

Целью данной работы было определить параметр «onset» асфальтенов двумя оптическими методами. Для определения начала процесса агрегации асфальтенов по стандартной методике использовался однолучевой сканирующий спектрофотометр ПЭ-3200 УФ. Он позволяет проводить измерения оптической плотности (Abs), процент пропускания (Т%). Данный прибор функционирует в диапазоне длин волн от 190нм до 1100нм, выполняет измерения в видимой и ультрафиолетовой области длин волн электромагнитного спектра. При выполнении экспериментов длина волны источника света составляла 654 нм. Оптический путь оставался неизменным во всех опытах и составлял 10 мм.

Для определения параметра «onset» асфальтенов методом фотонной корреляционной спектроскопии использовалась система PhotoCor

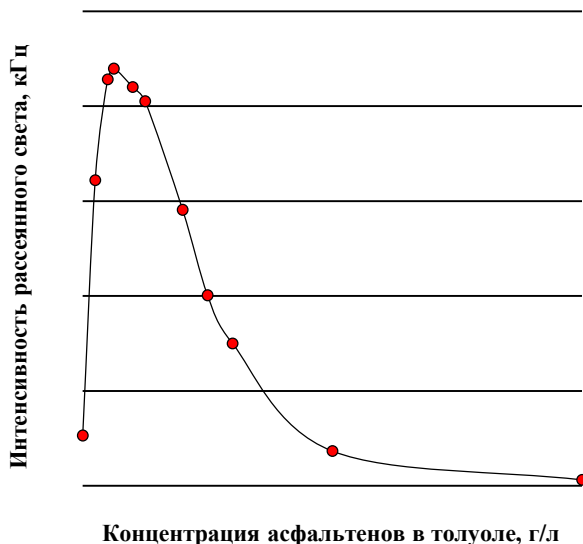


Рис.1 Зависимость интенсивности рассеянного света от концентрации асфальтенов, полученная на приборе PhotoCor Complex

Complex. Основным измерительным элементом прибора является фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) Photocor-PC3, работающий в режиме счета фотонов. Благодаря использованию высокочувствительного лавинного фотодиода в составе ФЭУ появляется возможность отслеживать незначительные изменения, происходящие в