

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

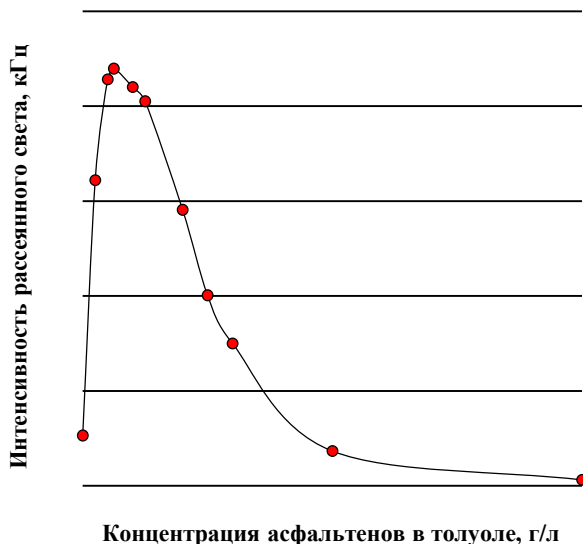


Рис.1 Зависимость интенсивности рассеянного света от концентрации асфальтенов, полученная на приборе PhotoCor Complex

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

дисперсной среде. Источником излучения света в приборе PhotoCor Complex являлся полупроводниковый лазер с длиной волны 654 нм. Рассеяние света наблюдалось под углом 90°.

В связи с тем, что высококонцентрированные растворы асфальтенов в толуоле являются сильно поглощающими непрозрачными средами, оптические методы имеют свои ограничения. На рис. 1 представлен график зависимости интенсивности рассеянного света от концентрации асфальтенов. Из рис.1 видно, что для концентрации асфальтенов 2 г/л интенсивность рассеяния составляет порядка 3 кГц, что соизмеримо с «теневой» интенсивностью рассеяния, исходящей от окружающих предметов. Таким образом, для получения достоверных результатов необходимо исследовать концентрации асфальтенов в диапазоне от 0 до 1 г/л.

В связи с вышесказанным, объектом данного исследования стали растворы асфальтенов, выделенных из высоковязкой нефти, в толуоле с концентрациями 0.4 г/л и 0.6 г/л. Далее к исходным растворам асфальтенов в толуоле добавлялось определенное количество н-гептана и определялись оптические параметры, характеризующие систему.

Все эксперименты выполнялись при комнатной температуре. После добавления н-гептана в исходный раствор асфальтенов в толуоле смесь встряхивалась и обрабатывалась ультразвуком в течение 15 секунд для тщательного перемешивания толуола и н-гептана. Оптическая плотность и интенсивность рассеянного света определялись через минуту после начала измерения. Эксперименты выполнялись параллельно на спектрофотометре ПЭ-3200 УФ и приборе PhotoCor Complex на свежеприготовленных растворах асфальтенов в толуоле исследуемых концентраций.

На рис.2 представлен график зависимости оптической плотности от концентрации н-гептан для двух исследуемых концентраций.

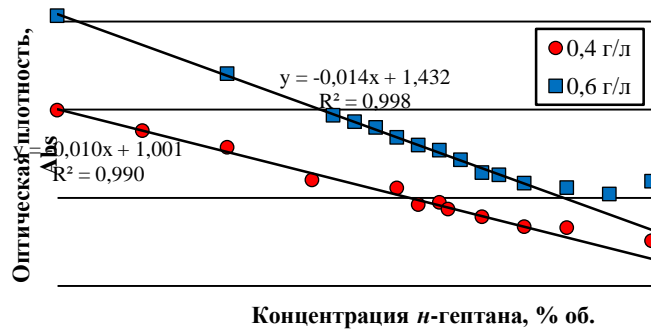


Рис.2 Зависимость оптической плотности раствора от количества н-гептана в системе асфальтены-толуол-гептан

Из рис.2 видно, что для обеих исследуемых концентраций при добавлении н-гептана меньше 50% об наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации осадителя (достоверность аппроксимации $R^2 > 0.99$), что подтверждает закон Бугера-Ламберта-Бера. Однако при добавлении н-гептана более 55% об. происходит отклонение экспериментальных точек от основного закона светопоглощения, что указывает на начало агрегации асфальтенов в толуоле обеих исследуемых концентраций (рис. 2). Таким образом, параметр «onset» для концентрации асфальтенов в толуоле 0,4 г/л и 0,6 г/л составляет в среднем 57.5% об.

На рис.3 представлен график зависимости интенсивности рассеянного света от концентрации н-гептана для двух исследуемых концентраций асфальтенов в толуоле.

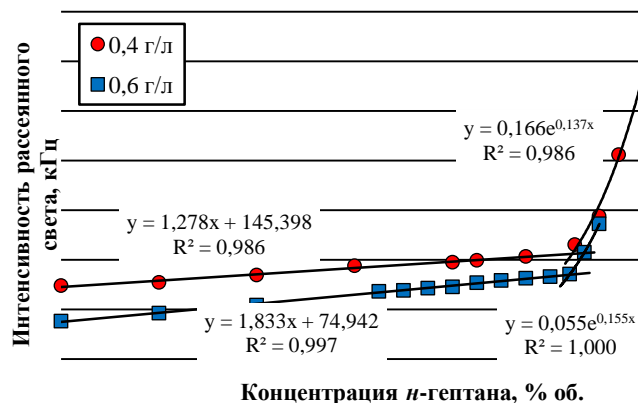


Рис.3 Зависимость интенсивности рассеянного света от количества н-гептана для исследуемых концентраций асфальтенов в толуоле

Из рис.3 видно, что при добавлении н-гептана до 50 % об. наблюдается линейный рост интенсивности рассеянного света от количества добавленного н-алкана для обеих концентраций асфальтенов в толуоле

(достоверность аппроксимации $R^2 > 0.98$). Возможно, это связано с тем, что при данных концентрациях н-гептана агрегация асфальтенов не происходит, а добавление н-гептана в раствор приводит к повышению прозрачности системы асфальтены-толуол и тем самым к линейному увеличению интенсивности рассеяния света от количества н-гептана. Причем рост интенсивности для концентрации асфальтенов в толуоле 0.6 г/л больше, чем для концентрации 0.4 г/л, так как он является менее прозрачным (Рис.1). При добавлении более 50% об. н-гептана наблюдается резкий рост интенсивности рассеянного света для обеих концентраций асфальтенов в толуоле, что свидетельствует о начале агрегации. Подтверждением данного факта является то, что при концентрациях н-гептана более 50% об. определяется конкретный размер частиц асфальтенов. Кроме того эти экспериментальные данные хорошо аппроксимируются экспоненциальной зависимостью (достоверность аппроксимации $R^2 > 0.98$). Точка пересечения линейной и экспоненциальной функций и будет являться точкой начала агрегации. Таким образом, для концентрации асфальтенов в толуоле 0.4 г/л параметр «onset» составляет 52.2% об, а для концентрации 0.6 г/л – 51.9% об.

Таким образом, в данной работе впервые был определен параметр «onset» асфальтенов методом фотонной корреляционной спектроскопии. Также была предложена методика определения начала агрегации асфальтенов методом ФКС. Полученные данные о параметре «onset» асфальтенов на приборе PhotoCor Complex подтверждаются результатами определения начала агрегации согласно стандартной методике на приборе спектрофотометр ПЭ-3200 УФ (разница около 10%). Такая разница значений параметра «onset» асфальтенов связана с тем, что при определении начала агрегации асфальтенов на спектрофотометре необходимо подбирать оптимальную длину волны источника света, т.е. исследовать спектр асфальтенов в толуоле во всем диапазоне длин волн [2]. А так как длина волны лазера в приборе PhotoCor Complex является постоянной величиной, и измерения необходимо было проводить в одинаковых условиях, все это наложило ограничение на длину волны света в спектрофотометре и внесло погрешность измерения. Также следует отметить, что при увеличении концентрации асфальтенов в 1.5 раза начало агрегации для обеих концентраций наступает при добавлении практически одинаковых количеств н-гептана (52% об на приборе PhotoCor Complex и 57.5% об. на спектрофотометре ПЭ-3200 УФ).

Литература

1. ASTM D6703-13 Standard test method for automated heithaus titrimetry.
2. Safieva J.O., Likhatsky V.V., Filatov V.M., Syunyaev R.Z. Composition of asphaltene solvate shell at precipitation onset conditions and estimation of average aggregate sizes in model oils // Energy and Fuels, 2010. – N24. – P. 2266 – 2274.
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. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов. Пер. с англ. / Под ред. Г. Камминса и Э. Пайка. – Москва, 1978, – 574 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРГИРУЮЩЕЙ ПРИСАДКИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

А.М. Горшков

Научный руководители профессор А.Т. Росляк, доцент Л.В. Шишмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Исчерпание нефтяных запасов делает необходимым более рационально использовать нефтяные ресурсы путем повышения коэффициента извлечения нефти. В течение последних лет в нефтяной промышленности наблюдается устойчивая тенденция роста добычи трудно извлекаемой тяжелой нефти, характерной особенностью которой является высокое содержание таких высокомолекулярных компонентов как смолы и асфальтены.

Асфальтены обладают наибольшей склонностью к самоассоциации и образованию агрегатов в нефтях даже при небольших концентрациях. В связи с этим возникает необходимость регулирования фазового поведения асфальтенов с целью повышения их устойчивости к выпадению в процессе добычи и транспортировки нефти.

Одним из перспективных методов стабилизации асфальтенов в нефти является использование амфифильных поверхностно-активных веществ (ПАВ), позволяющих понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз нефть – асфальтены. В настоящее время многие ученые пытаются выявить закономерности влияния структуры присадки на устойчивость асфальтенов как в органических модельных системах, так и в нефтях в связи, с чем проводят исследования действия химических добавок, различающихся по строению, составу и механизму воздействия [1, 2]. На сегодняшний день среди амфифильных веществ огромный интерес проявляется к диспергирующим присадкам. Механизм действия диспергирующих присадок изучен для дизельных топлив и масел [6], но для углеводородных растворов асфальтенов до конца не выяснен.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния диспергирующей присадки С-5А на устойчивость нефтяных асфальтенов в модельной системе методом фотонной корреляционной спектроскопии. Сущность метода заключается в определении коэффициента диффузии D коллоидных частиц путем измерения корреляционной функции рассеянного света. Аппроксимируя измеренную автокорреляционную функцию флуктуации интенсивности рассеянного света теоретической экспоненциальной функцией можно найти D . Если