ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НА АГРЕГАЦИЮ АСФАЛЬТЕНОВ В МОДЕЛЬНЫХ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМАХ

В.Н. Курьяков
Институт проблем нефти и газа РАН, Москва,
e-mail: kouryakov@ogri.ru

Введение

Фазовые превращения систем природных углеводородов в значительной степени определяют физические явления, сопутствующие процессу разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа. Знание закономерностей фазовых превращений и умение их прогнозировать позволяют развивать методы повышения нефте- и конденсатоотдачи пластов, проектировать эффективные технологические схемы промысловой обработки, заводской переработки и транспортировки добываемого сырья. В связи с ростом добычи тяжелых нефтей проблема устойчивости нефти к выпадению тяжелых фракций, состоящих, главным образом, из смол, асфальтенов и парафинов, становится все более актуальной. Образование асфальто-смолисто-парафиновых отложений (АСПО) значительно осложняет технологические процессы добычи и переработки углеводородного сырья. Воздействие ультразвуком – один из методов изменения физико-химических свойств нефтяных систем. Метод ультразвукового воздействия на пласт и нефтяные флюиды применяется уже давно и неизменно вызывает интерес исследователей во всем мире.

В работе [1] показано, что если образец раствора асфальтенов, в котором идет процесс агрегации, подвергнуть перемешиванию или ультразвуковому диспергированию, то можно разрушить образовавшиеся к этому времени асфальтеновые агрегаты до размеров, с которых начинался рост этих агрегатов, фиксируемый методом динамического рассеяния света (ДРС). При этом разрушенные агрегаты стремятся снова к ассоциации. Однако обнаруженный эффект не был детально изучен в указанной работе. В научных публикациях не удалось найти упоминаний об исследовании данного эффекта, который можно назвать повторной агрегацией или реагрегацией асфальтеновых агрегатов. Применению ультразвуковой обработки в процессе добычи нефти посвящен ряд статей, в частности [2, 3], но в них рассматривается конечный результат воздействия ультразвуковой обработки – повышение продуктивности скважины, а не исследуются механизмы воздействия ультразвука на надмолекулярные структуры в нефти. Большое число работ посвящено исследо-

ванию влияния ультразвукового диспергирования на физико-химические свойства нефти в лабораторных условиях [4–10]. Целью данных работ, в основном, было исследование влияния ультразвуковой обработки на вязкость и улучшение товарных свойств нефтей без детального экспериментального исследования надмолекулярных структур, воздействие на которые благодаря кавитационному эффекту ультразвукового диспергирования весьма эффективно.

Постановка эксперимента

Динамическое рассеяние света – это экспериментальный метод, используемый для определения размеров нано- и субмикронных частиц в жидкости в диапазоне размеров от 0,5 нм до нескольких микрометров. В основе метода лежит анализ спектра рассеянного лазерного излучения на броуновских частицах. Метод ДРС позволяет изучить влияние ультразвуковой обработки на процесс образования надмолекулярных структур в нефтяных системах в нано- и субмикронном масштабах. Данная работа является продолжением исследований процесса повторной агрегации асфальтенов в модельных системах толуол–асфальтены–гептан, начатых в работе [11]. В работе представлены результаты, полученные с применением методов динамического и статического рассеяния света, а также методом турбидиметрии. Все измерения проводились на оборудовании Photocor Complex (Россия, ООО «Фотокор»).

Образцы асфальтенов и смол предоставлены Институтом органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Асфальтены получены из нефти Ромашкинского месторождения (Татарстан, Россия) путем добавления к исходной нефти сорокакратного объема петролейного эфира ($T_{кип}$ = 40–70 ^{o}C). Образовавшуюся твердую фазу отфильтровывали и промывали гептаном, чтобы смыть оставшиеся смолы. Смолы получены из деасфальтизата (мальтенов) нефти Аканского месторождения (Татарстан, Россия) с использованием колоночной хроматографии. Описание методики выделения асфальтенов и смол можно найти в работах [12, 13].

Измерения проходили следующим образом. Образец толуол–асфальтены–гептан, в котором завершился процесс первичной агрегации и была измерена зависимость среднего размера агрегатов от времени, спустя более чем 10 ч после добавления в образец гептана, подвергался ультразвуковому диспергированию на диспергаторе УЗДН-А (рабочая часто-

та 22 кГц, мощность порядка 75 Вт) в течение 30 с. Затем образец помещали в установку ДРС и в автоматическом режиме измеряли временные зависимости интенсивности рассеянного и прошедшего света и средний радиус асфальтеновых агрегатов по протоколу измерения, аналогичному протоколу измерения при первичной агрегации (добавление осадителя) на этом образце. Измерения ДРС и интенсивности рассеянного света производились под углом 90 градусов. Предварительно было установлено, что продолжительность обработки ультразвуком не влияет на последующий результат измерений ДРС на данных образцах, по этой причине время обработки было принято равным 30 с. Для измерения интенсивности прошедшего через образец света на экспериментальной установке *Photocor Complex* [14] был дополнительно установлен фотодиод с фокусирующей линзой на пути распространения лазерного луча.

Результаты экспериментальных исследований

Первичная агрегация (с добавлением гептана)

Агрегацию асфальтенов, которая протекает после добавления осадителя, будем называть первичной, а агрегацию асфальтенов, которые выпали из раствора ранее и были подвергнуты механическому или кавитационному воздействию для дробления на более мелкие части, будем называть вторичной агрегацией. При этом на одном образце растворитель–асфальтены–осадитель вторичную агрегацию можно инициировать многократно, – в этом случае можно говорить о количестве циклов вторичной агрегации на данном образце. Один цикл вторичной агрегации состоит из процесса разбиения имеющихся в образце асфальтеновых агрегатов на более мелкие посредством механического перемешивания образца или ультразвукового диспергирования и процесса агрегации структур, образовавшихся после дробления.

Измеренные при первичной агрегации временные зависимости интенсивности прошедшего и рассеянного света, а также измеренный методом ДРС размер асфальтеновых агрегатов в исходном растворе 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с добавлением 69% (вес.) гептана представлены на рис. 1а и 1б.

Из рис. 1а и 1б видно, что первые 200 мин средний размер асфальтеновых агрегатов интенсивно растет при первичной агрегации, что сопровождается увеличением интенсивности рассеяния. Рост интенсивности рассеяния легко объясним, т.к. изначально, до добавления гептана, раствор асфальтенов в толуоле представлял собой истинный раствор,

в котором свет рассеивается только на флуктуациях концентрации [15], – это рассеяние достаточно слабое.

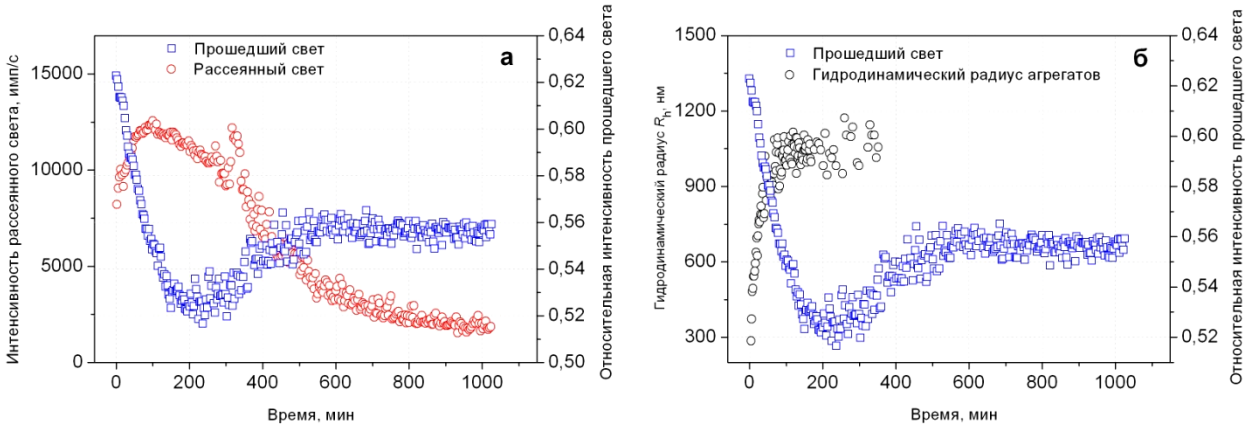

Рис. 1. Интенсивности прошедшего и рассеянного света (а) и гидродинамический радиус (б) асфальтеновых агрегатов в растворе 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с добавлением 69% (вес.) гептана

Добавление гептана приводит к нарушению устойчивости в данном растворе и выпадению из него части асфальтенов [16], которые склонны к ассоциации и образованию агрегатов [17–20], что и приводит к появлению новых оптических неоднородностей, вызывающих резкий рост интенсивности рассеяния. На фоне увеличения концентрации рассеивателей (выпадение асфальтенов из раствора) вклад в рост интенсивности рассеяния оказывает и рост размера асфальтеновых агрегатов. Поведение интенсивности проходящего света, которая уменьшается после добавления гептана, можно объяснить следующим образом: в образце на пути лазерного луча появляются рассеиватели, которых в истинном растворе, до добавления гептана, не было, – это должно приводить к уменьшению интенсивности проходящего света, т.к. часть этого света теперь будет рассеяна появившимися оптическими неоднородностями. Однако до выхода на равновесное значение интенсивность прошедшего света в интервале между 200 и 500 мин увеличивается. Вероятно, это связано с тем, что на этом интервале времени процессы седиментации преобладают над процессами агрегации, что приводит к осаждению асфальтенов и увеличению интенсивности прошедшего света. Выпадение асфальтенов из раствора и их агрегация к этому времени находятся на финальной стадии, а седиментация крупных агрегатов «просветляет» образец. После 500 мин интенсивность прошедшего света практически не меняется, образец приходит к равновесному состоянию.

Вторичная агрегация (после ультразвукового диспергирования)

На рис. 2а и 2б представлены измеренные при вторичной агрегации временные зависимости интенсивности прошедшего и рассеянного света, а также измеренный методом ДРС размер асфальтеновых агрегатов в том же растворе асфальтенов, что и на рис. 1а и 1б.

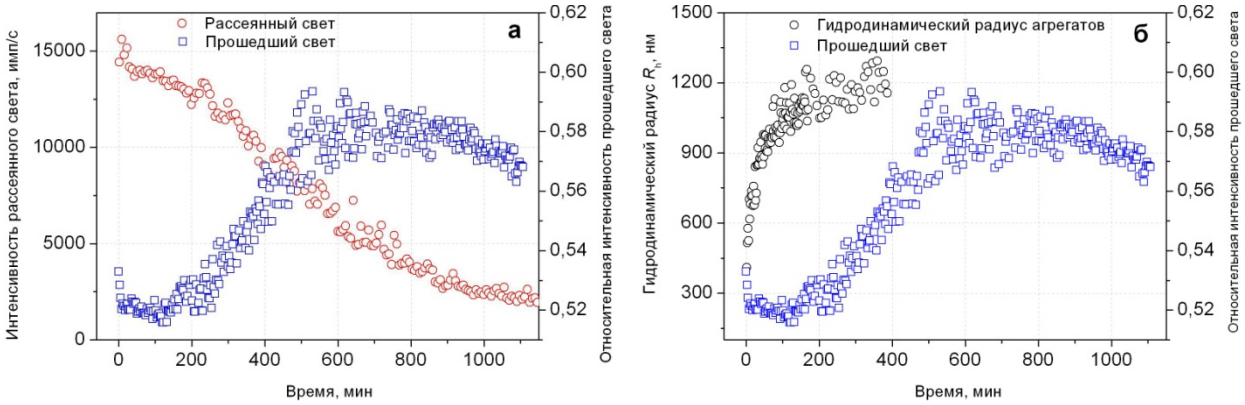

Рис. 2. Интенсивности прошедшего и рассеянного света (а) и гидродинамический радиус (б) асфальтеновых агрегатов в растворе 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с добавлением 69% (вес.) гептана при вторичной агрегации

В отличие от временных зависимостей интенсивности прошедшего и рассеянного света для первичной и вторичной агрегации, которые измерялись в течение более чем 1000 мин, измерение размера асфальтеновых агрегатов было возможным только в первые 300–400 мин после начала агрегации; по истечении этого времени, по всей видимости в следствие сильной полидисперсности образцов и седиментации, получить достоверный результат о среднем размере асфальтеновых агрегатов в образце методом ДРС не было возможным. Корреляционные функции интенсивности рассеянного света, измеренные на таком образце, не представлялось возможным обработать однозначно на экспоненциальную зависимость и получить достоверную информацию о среднем размере рассеивателей.

Зависимости среднего размера асфальтеновых агрегатов от времени для этих двух экспериментов были практически одинаковы (рис. 3).

На рис. 3 можно заметить разницу во времени, в течение которого образец становится сильно полидисперсным с седиментирующими, достигшим столь больших размеров асфальтеновыми агрегатами, что метод ДРС становится неприменим для измерений таких образцов. Для первичной агрегации это время составляет около 350 мин, а для вторичной – около 400 мин.

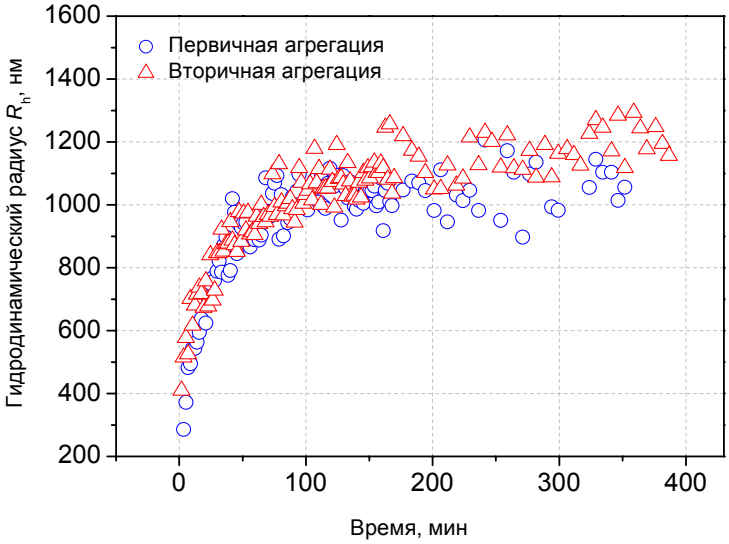

Рис. 3. Зависимость среднего размера асфальтеновых агрегатов от времени для образца 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с добавлением 69% (вес.) гептана. Первичная агрегация и вторичная агрегация на том же образце после ультразвукового диспергирования

Несмотря на то что средние размеры асфальтеновых агрегатов при первичной и вторичной агрегации ведут себя практически идентично, зависимости интенсивности рассеянного и прошедшего света от времени имеют существенные различия. Сравнение зависимостей интенсивностей прошедшего и рассеянного света от времени для первичной и вторичной агрегации представлены на рис. 4а и 4б.

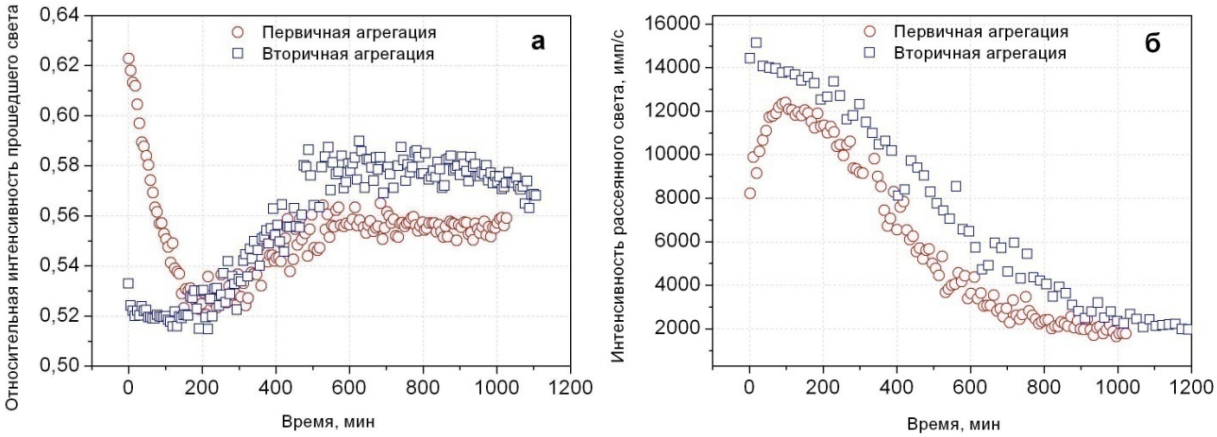

Рис. 4. Интенсивность прошедшего (а) и рассеянного (б) света как функция времени при первичной и вторичной агрегации для образца 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с добавлением 69% (вес.) гептана

Из рис. 4а и 4б видно, что первые 200 мин при первичной и вторичной агрегации зависимости интенсивностей прошедшего и рассеянного света от времени ведут себя поразному. Спустя это время зависимости интенсивности проходящего света и интенсивности рассеянного света от времени становятся практически одинаковыми для первичной и вторичной агрегации. Начальные этапы первичной и вторичной агрегации принципиально различаются. При первичной агрегации рост асфальтеновых агрегатов вызван выпадением молекул асфальтенов из раствора, а при вторичной агрегации выпадения асфальтенов из раствора, по всей видимости, не происходит, рост асфальтеновых агрегатов при этом обусловлен исключительно ассоциацией предварительно разбитых ультразвуковым диспергированием агрегатов в новые образования.

Важно отметить, что при вторичной агрегации интенсивность рассеянного света уменьшается в течение всего времени наблюдения, несмотря на то что средний размер асфальтеновых агрегатов за первые 200 мин увеличивается более чем в десять раз, что, казалось бы, должно приводить к росту интенсивности рассеяния.

Интенсивность прошедшего света при вторичной агрегации (см. рис. 4а) стремительно уменьшается первые 2–3 мин после диспергирования, затем уменьшение интенсивности происходит медленно, а спустя 150–200 мин интенсивность прошедшего света начинает расти и выходить на равновесное значение после 500 мин, как и при первичной агрегации. При этом первые 100–150 мин вторичной агрегации, когда средний размер агрегатов асфальтенов интенсивно растет, существенных изменений в интенсивности прошедшего света не наблюдается, как это было при первичной агрегации. Приблизительно с 200-й мин при вторичной агрегации интенсивность прошедшего света начинает расти, это соответствует тому моменту времени, когда средний размер асфальтеновых агрегатов перестает существенно меняться со временем и разброс этих значений увеличивается. Вероятно, на этом интервале времени, как отмечалось выше, преобладает процесс седиментации асфальтеновых агрегатов, выросших до размеров, не позволяющих им удерживаться за счет броуновского движения в объеме, и под действием гравитации осаждающихся на дно кюветы, приводя тем самым к росту интенсивности прошедшего света в образце.

Ситуация меняется при проведении нескольких циклов процедуры диспергирования. Как видно из рис. 5, четырехкратная обработка раствора ультразвуком не меняет характера процесса агрегации. Однако последующие циклы обработки резко замедляют

данный процесс. После седьмого цикла наблюдается стабилизация размеров агрегатов на отметке 200 нм.

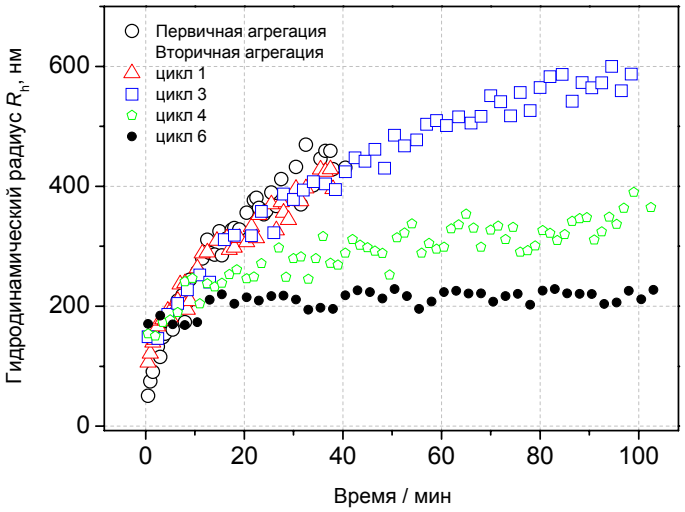

Рис. 5. Гидродинамический радиус при многократном ультразвуковом диспергировании. Образец 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с добавлением 69% (вес.) гептана

Вторичная агрегация с добавлением смол

Исследования вторичной агрегации были проведены на ряде образцов асфальтенов Абдрахмановской площади (Ромашкинское месторождение), выделенных из нефтей разных отложений. Для асфальтенов из нефти карбоновых отложений было проведено девять циклов вторичной агрегации на образце 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с добавлением 65% (вес.) гептана. При этом эффект стабилизации асфальтеновых агрегатов на этом образце не наблюдался. В связи с предположением, что эффект стабилизации асфальтеновых агрегатов, описанный выше, может быть вызван смолами, не отмытыми до конца в процессе выделения асфальтенов из нефти, было решено добавить в образец, на котором эффект стабилизации асфальтеновых агрегатов отсутствует, небольшое количество смол. Зависимости интенсивности рассеяния и среднего радиуса асфальтеновых агрегатов от времени при вторичной агрегации с добавлением смол для этого образца представлены на рис. 6а и 6б.

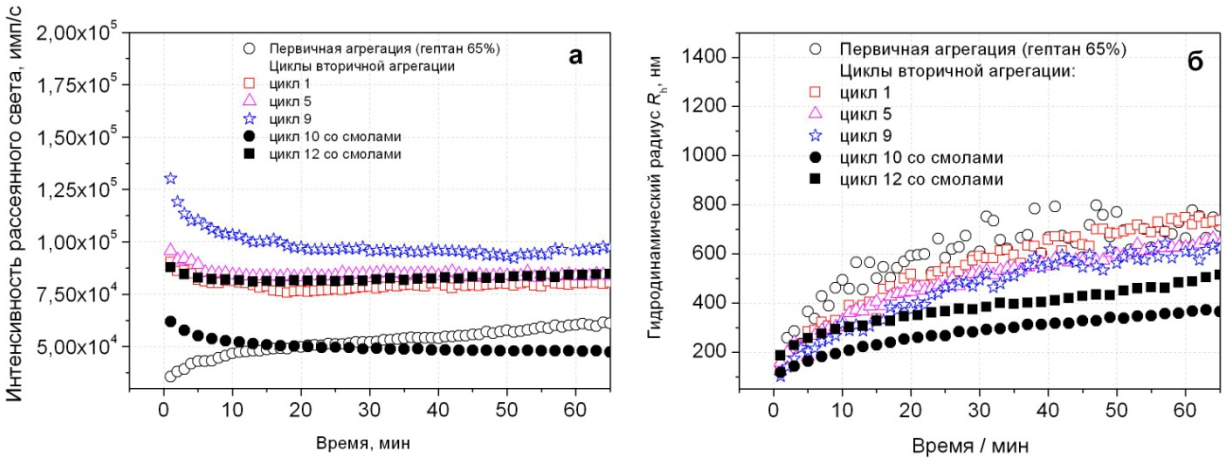

Рис. 6. Интенсивность рассеяния света (а) и средний радиус асфальтеновых агрегатов (б) при вторичной агрегации с добавлением смол для образца 0,1 г/л асфальтенов каменноугольного периода (карбон) в толуоле с добавлением 65% (вес.) гептана. Смолы добавлены после девятого цикла вторичной агрегации

Для образцов асфальтенов из отложений девона было проведено пятнадцать циклов вторичной агрегации на образце 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с 65% (вес.) гептана. При этом эффект стабилизации асфальтеновых агрегатов на этом образце не наблюдался. В данный образец также было добавлено небольшое количество смол. Зависимость интенсивности рассеяния света и среднего радиуса асфальтеновых агрегатов от времени при вторичной агрегации с добавлением смол для этого образца представлены на рис. 7а и 7б.

Из рис. 6 и 7 видно, что смолы могут существенно замедлять и практически стабилизировать асфальтеновые агрегаты при многократной ультразвуковой обработке.

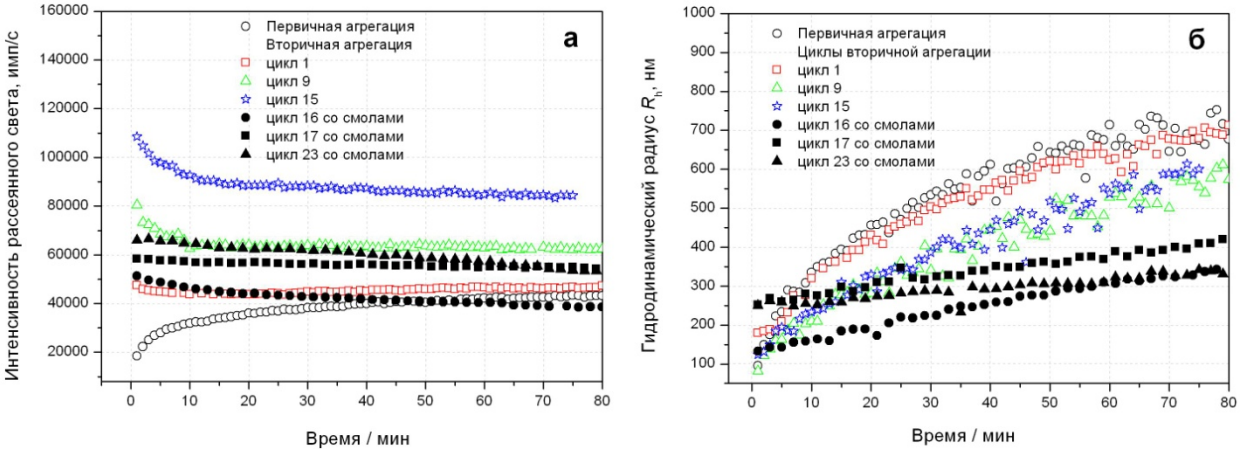

Рис. 7. Интенсивность светорассеяния (а) и средний радиус (б) асфальтеновых агрегатов при вторичной агрегации с добавлением смол для образца 0,1 г/л асфальтенов (девон) в толуоле с добавлением 65% (вес.) гептана. Смолы добавлены после пятнадцатого цикла вторичной агрегации

Заключение

В работе показано, что после однократной обработки ультразвуком осадка, образовавшегося в результате добавления гептана и последующей агрегации асфальтенов, характер повторной агрегации этих диспергированных асфальтенов воспроизводит характер первичной агрегации, вызванной добавлением осадителя. Однако многократная обработка осадка ультразвуком может приводить к замедлению повторных агрегаций и к последующей стабилизации агрегатов асфальтенов на сравнительно небольших размерах, порядка 200 нм. Показано, что присутствие смол при многократной ультразвуковой обработке выпавших из раствора асфальтенов может приводить к их стабилизации. Наблюдаемый эффект ингибирования асфальтеновых агрегатов является важным свойством асфальтенов, которое может быть использовано для повышения эффективности добычи и переработки нефти.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-08-07727_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Yudin I.K., Anisimov M.A.* // Asphaltene, heavy oils and petroleomics eds. Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshal A.G. N.Y., 2007. P. 460–461.
2. *Wong S., Van der Bas F., Groenenboom J., Zuiderwijk P.* Near wellbore stimulation by acoustic waves // Proceedings SPE European Formation Demage Conference. 2003. doi:10.2118/82198-MS.
3. *Champion B., Van der Bas F., Nitters G.* The application of high-power sound waves for wellbore cleaning // Proceedings SPE European Formation Demage Conference. 2003. doi:10.2118/82197-MS.
4. *Najafi I., Amani M.* Asphaltene flocculation inhibition with ultrasonic wave radiation: A detailed experimental study of the governing mechanisms // Adv. Petrol. Expl. Devel. 2011. Vol. 2, №2. P. 32–36.
5. *Simkin E.M.* A possible mechanism of vibroseismic action on an oil-bearing bed // J. Eng. Phys. Thermophysics. 1993. Vol. 64, №4. P. 355–359.

6. *Mousavi S.M.R., Najafi I., Ghazanfari M.H., Amani M.* Comparison of ultrasonic wave radiation effects on asphaltene aggregation in toluene–pentane mixture between heavy and extra heavy crude oils // J. Energy Resour. Technol. 2012. Vol. 134, №2.
7. *Yudong S., Qiang Z., Honghong S., Xue W., Bo L.* Effects of ultrasonic treatment on residue properties // China Petrol. Processing Petrochem. Technol. 2013. Vol. 15, №4. P. 14–19.
8. *Kang N., Hua I., Xiao C.* Impacts of sonochemical process variables on number average molecular weight reduction of asphaltene // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. P. 5239–5245.
9. *Najafi I., Mousavi S.M.R., Ghazanfari M.H., Ghotbi C, Ramazani A., Kharrat R., Amani M.* Quantifying the role of ultrasonic wave radiation on kinetics of asphaltene aggregation in a toluene – pentane mixture // Petrol. Science Technol. 2011. Vol. 29, №9. P. 966–974.
10. *Kaushik P., Kumar A., Bhaskar T., Sharma Y.K., Tandon D., Goyal H.B.* Ultrasound cavitation technique for up-gradation of vacuum residue // Fuel Processing Technol. 2012. Vol. 93. P. 73–77.
11. *Курьяков В.Н.* Исследование воздействия ультразвукового диспергирования на кинетику агрегации асфальтенов в модельных системах // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика: электрон. науч. журн. 2013. Вып. 2(8). Режим доступа: http://oilgasjournal.ru/vol_8/kuryakov.html
12. *Богомолов А.И., Темянко М.Б., Хотынцева Л.И.* Современные методы исследования нефтей. Л.: Недра, 1984.
13. *Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V.* Asphaltene Nanoaggregates: Structure, phase transformations, effect on the properties of petroleum systems // Russ. Chem. Rev. 2011. Vol. 80. P. 1034–1050.
14. ООО «Фотокор». Российская компания разработчик и производитель приборов динамического рассеяния света: [Сайт]. Режим доступа: http://www.photocor.ru/
15. *Фабелинский И.Л.* Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965.
16. *Boussingault M.* Memoire sur la composition des bitumens // Ann. Chim. Phys. II. 1837. Vol. 64. P. 141.
17. *Sheu E.Y., Storm D.A.* Colloidal properties of asphaltenes in organic solvent. // Asphaltenes: Fundamentals and Applications eds. Sheu E.Y., Mullins O.C. N.Y., 1995.
18. *Yen T.F.* Asphaltenes: Types and sources // Structure and dynamic of asphaltenes eds. Mullins O.C., Sheu E.Y. N.Y., 1998.

19. *Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З.* Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990.
20. *Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A. Zhang D., Allenson S., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A., Marshall A.G., Rodgers R.P., Mullins O.C., Solbakken T.* Asphaltene – problematic but rich in potential // Schlumberger Oilfield Rev., Summer 2007.