

ПОРТАТИВНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

Ашихмин В.С.¹, Дешабо В.А.², Долгушин С.А.³, Кваснов Б.А.³, Кияченко Ю.Ф.²,
Косов В.И.², Поднек В.Э.², Юдин Д.И.², Юдин И.К.²

1 – ООО «Фотокор», Москва

2 – Институт проблем нефти и газа РАН, Москва

3 – Московский институт электронной техники, Зеленоград

e-mail: yudin@photocor.com

Введение

Оптические методы исследования активно применяются для анализа свойств различных углеводородных систем, включая природные нефти и газоконденсаты. При этом один из самых информативных методов интегрального и динамического рассеяния света пока используется недостаточно широко вследствие относительно высокой сложности технической реализации измерительных приборов и экспериментальных методик [1, 2]. В то же время, методы, использующие рассеяние света, весьма чувствительны к таким важным на практике явлениям, как фазовый распад систем, нахождение в околоскритической области, а также к процессам агрегации таких компонентов систем, как парафины, асфальтены и пр.

Ряд новых технических и методических решений с использованием современных изделий электронной техники и оригинальных алгоритмов анализа экспериментальных данных позволили авторам данной работы создать многофункциональную измерительную систему нового поколения, предназначенную для решения различных задач, возникающих при добыче, транспортировке и переработке углеводородного сырья [3–5].

Физические основы метода интегрального и динамического рассеяния света

При измерениях обычно используют две характеристики рассеяния – интегральную (полную) интенсивность рассеяния и его спектральные свойства. Первая определяется количеством и «силой» рассеивателей, вторая – их динамикой, движением. В качестве рассеивателей рассматриваются либо тепловые флуктуации среды, либо малые образования, капли, агрегаты, твердые частицы и пр. Оба вида рассеяния информативны при исследовании углеводородных систем. Рассеяние на тепловых флуктуациях дают информацию о поведении термодинамических свойств систем. Оно полностью определяет характер рассеяния в окрестности критической точки. При наличии рассеивающих частиц в среде рассеяние вне критической области определяется, как правило, этими частицами. Такое рассеяние сопровождается фазовым распадом систем (рассеяние на каплях фаз),

выпадение твердой фазы, например, парафинов, агрегацию асфальтенов и другие подобные явления.

Интегральный коэффициент рассеяния света R может быть определен следующим образом:

$$R = \frac{W}{W_0} \frac{1}{\Omega l} , \quad (1)$$

где W_0 – мощность возбуждающего света; W – мощность света, рассеянного в телесный угол Ω с длиной пути возбуждающего света l .

Релеем было показано, что рассеяние света прозрачными средами является следствием флуктуаций показателя преломления среды $n = \sqrt{\varepsilon}$, где ε – диэлектрическая проницаемость рассеивающей среды. Релей получил выражение для коэффициента рассеяния света R для случая газов, где флуктуации имеют пуассоновский характер и, следовательно, могут быть легко вычислены.

Теория тепловых флуктуаций для произвольных равновесных сред была создана Смолуховским и Эйнштейном. Она связала среднеквадратические значения флуктуаций величин, описывающих равновесное состояние среды, с ее термодинамическими свойствами. Например, для среднего квадрата флуктуаций плотности $\Delta\rho$ было получено:

$$\langle \Delta\rho^2 \rangle = \frac{k_B T}{V} \rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T , \quad (2)$$

где k_B – константа Больцмана, V – объем системы, P , ρ и T – давление, плотность и абсолютное значение температуры рассеивающей среды. Это позволило Эйнштейну выписать выражение для коэффициента светорассеяния, известное, как формула Эйнштейна:

$$R = \frac{\pi^2 k_B T}{\lambda^4} \frac{\rho (\partial \varepsilon / \partial \rho)_T^2}{(\partial P / \partial \rho)_T} , \quad (3)$$

где λ – длина волны возбуждающего света. Указанная формула получена в приближении, когда диэлектрическая проницаемость среды является функцией только плотности. Кроме того, в ней не учтены вклады несущественного в большинстве случаев, так называемого, деполаризованного рассеяния и вклады других флуктуирующих величин.

Аномальное нарастание интенсивности рассеяния света в системах, приближающихся к критической точке, известно под названием критической

опалесценции. Суть этого явления стала понятной после работы Эйнштейна. Потеря устойчивости однородного состояния чистой жидкости, возникающая вблизи критической точки, связана с аномальным ростом изотермической сжимаемости $\rho(\partial\rho/\partial P)_T$. Это, в свою очередь, ведет к аномальному росту флуктуаций плотности и, соответственно, к аномальному росту интенсивности светорассеяния. В достаточно большом объеме среда теряет прозрачность, или, как говорят, «опалесцирует». Эйнштейн и Цернике показали, что для адекватного описания системы в околокритической области необходимо учитывать пространственную структуру флуктуаций.

В более сложных системах, например, смесях жидкостей, критические явления определяются потерей устойчивости по отношению к некоторому параметру порядка, связанному с комбинацией плотностей компонентов. Аномальный рост восприимчивости, связанной с этим параметром порядка, также как и в чистом веществе, приводит к неограниченному росту флуктуаций данного параметра. Таким образом, критическая опалесценция является наиболее характерным экспериментальным проявлением системы, находящейся в околокритической области. Соответственно, изучение критической опалесценции является прямым и непосредственным методом изучения поведения веществ в околокритическом состоянии. При переходе через пограничную кривую жидкость – газ в околокритической области интенсивность светорассеяния проходит через острый максимум, значение в котором спадает по мере удаления от критической точки. Формула Эйнштейна дает принципиальную возможность определения коэффициента изотермической сжимаемости $\rho(\partial\rho/\partial P)_T$ из данных по рассеянию света (не путать эту величину с так называемым Z -фактором, для нахождения которого достаточно измерения температурной зависимости давления на изохоре). Для относительных значений коэффициента светорассеяния, как правило, используется термин «интенсивность рассеяния» и размерность «количество фотоотчетов в секунду», связанная с работой современных фотоприемников в режиме счета фотонов. Этими терминами мы и пользуемся в дальнейшем.

Теория рассеяния света малыми частицами, ввиду важности этого явления в метеорологии, физической химии, военном деле и других отраслях развивалась очень интенсивно [6]. Главный результат – это то, что при размере частицы меньше или порядка длины волны интенсивность рассеяния света частицей пропорциональна шестой степени размера частицы. Это приводит к тому, что ничтожная по массе доля рассеивателей дает

наиболее существенный вклад в общее рассеяние средой, что делает метод чрезвычайно чувствительным к малым количествам дисперсных фаз или агрегатов.

Метод динамического рассеяния света (фотонной корреляционной спектроскопии – ФКС) является абсолютным бесконтактным экспресс-методом измерения размеров наночастиц в жидкости. Этот метод характеризуется высокой чувствительностью и точностью. Малое время измерения позволяет определять размер дисперсных частиц непосредственно в процессе их роста, исследовать явления потери устойчивости и кинетику агрегации в коллоидных системах.

Суть метода заключается в измерении временной корреляционной функции света, рассеянного на флуктуациях концентрации дисперсных частиц. Для простейшего случая сферических невзаимодействующих монодисперсных частиц корреляционная функция рассеянного света представляет собой спадающую экспоненту. Характерное время этой экспоненты t_c связано с коэффициентом диффузии частиц D следующим выражением:

$$D = \frac{1}{2t_c k^2} \quad , \quad (4)$$

где k – волновой вектор флуктуаций концентрации, $k = (4\pi n/\lambda)\sin(\Theta/2)$, n – показатель преломления растворителя, λ – длина волны света в вакууме и Θ – угол рассеяния.

Формула Эйнштейна–Стокса, описывающая движение шарика в вязкой жидкости, с успехом может быть использована для вычисления радиуса частиц R из измеренного коэффициента диффузии D :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad , \quad (5)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура и η – сдвиговая вязкость.

Строго говоря, выражения (4) и (5) справедливы только для невзаимодействующих частиц. В процессе агрегации частицы, несомненно, взаимодействуют. Тем не менее, эти выражения можно использовать для определения размеров агрегирующих частиц, если характерное время агрегации много меньше времени отдельного измерения. Это условие выполняется при исследовании процессов агрегации асфальтенов. Следует также отметить, что в непрозрачных нефтяных системах, характеризующихся большим поглощением света, интенсивность рассеяния света чрезвычайно мала. Это ограничивает возможности метода измерением только среднего размера образующихся агрегатов.

Описание конструкции прибора и программного обеспечения

В качестве источников света в приборе использованы термостабилизированные одномодовые диодные лазеры с различной длиной волны излучения. В базовой модели прибора установлены два лазера: с длинами волн излучения 635 и 980 нм. Направление вектора поляризации излучения может устанавливаться любым в соответствии с поставленной задачей. Инфракрасный лазер позволяет исследовать непрозрачные для видимого света образцы нефти. При необходимости, например, для исследования флуоресцентных характеристик углеводородных образцов, прибор может быть дополнен лазерами с другими длинами волн в диапазоне от 370 до 1100 нм. В качестве приемника света применяется система счета фотонов на термостабилизированном лавинном фотодиоде, работающем в том же спектральном диапазоне. Температура исследуемого образца может устанавливаться и стабилизироваться в диапазоне от 0 до 150 °С с помощью прецизионного термостата. Управление температурой осуществляется с помощью 4 термоэлектрических модулей. В качестве датчика температуры используется пленочный платиновый термометр-сопротивление. Для измерений в широком диапазоне давлений, например, соответствующих пластовым условиям, используется специально разработанная оптическая ячейка высокого давления [7]. Для измерения давления применяется термостатированный тензометрический датчик, соединенный с измерительным объемом оптической ячейки тонким капилляром из нержавеющей стали с минимальным «паразитным» объемом. Для проведения измерений при атмосферном давлении в качестве измерительной ячейки возможно использование различных стандартных оптических кювет и пробирок.

Интегральная интенсивность и спектральные характеристики рассеянного света анализируются оригинальным корреляционным устройством. Обработка измеренных величин и управление прибором осуществляется внешним компьютером, информация в который передается из прибора по USB кабелю. Принципиальная схема анализатора представлена на рис. 1, его фотография – на рис. 2. Основные характеристики анализатора приведены в табл. 1.

Программное обеспечение прибора включает в себя программу управления прибором и процессом измерения, а также программы обработки результатов измерения статического и динамического рассеяния света. На рис. 3 представлен вид основного окна управления прибором при измерениях.

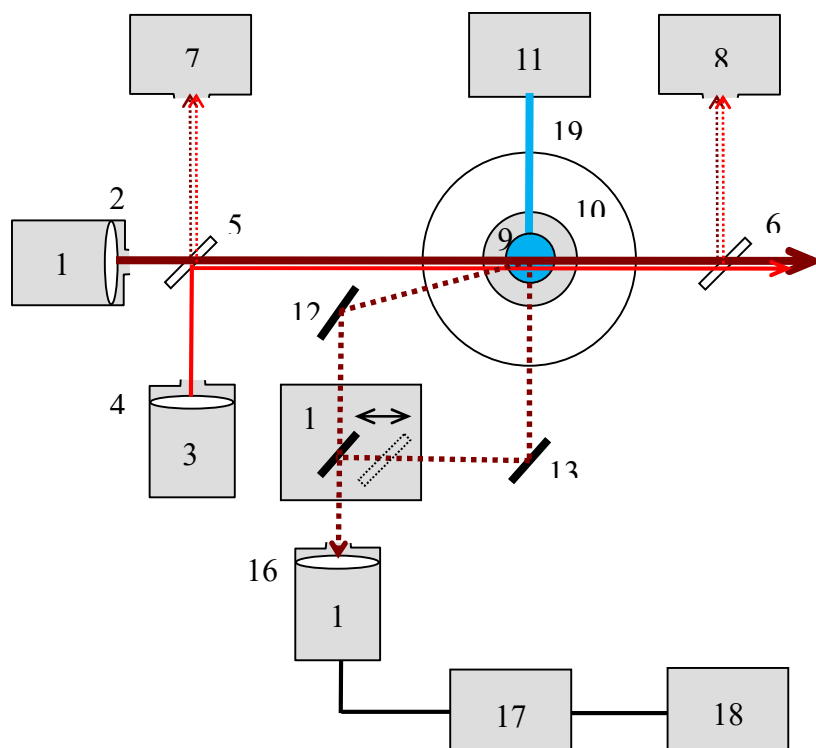


Рис. 1. Принципиальная схема анализатора углеводородных систем Photocor Petrotest, содержащая следующие элементы: 1 – инфракрасный лазер; 2, 4, 16 – линзы асферические; 3 – лазер видимого диапазона излучения; 5 и 6 – дихроичные зеркала; 7 и 8 – видеокамеры; 9 – ячейка с образцом, снабженная датчиками давления и температуры; 10 – термостат; 11 – термокомпрессор; 12 и 13 – зеркала; 14 – оптоэлектронный переключатель; 15 – система счета фотонов на микропиксельном лавинном фотодиоде; 17 – анализирующий блок; 18 – компьютер; 19 – капилляр



Рис. 2. Внешний вид анализатора Photocor Petrotest. На переднем плане – оптическая ячейка высокого давления, извлеченная из термостата

Основные характеристики анализатора Photocor Petrotest

| | |
|---|---|
| Размер частиц: Коэффициент диффузии: Интенсивность рассеяния: | От 0,5 до 10 мкм $10^{-5} \dots 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ $10^2 \dots 10^7 \text{ имп/с}$ |
| Погрешность измерения | $\pm 5\%$ |
| Объем образца | От 0,5 до 10 мл |
| Углы рассеяния | $90^\circ, 165^\circ$ |
| Анализ сигналов | Встроенный коррелятор Photocor-FC для авто- и кросс-корреляционных измерений; линейная и логарифмическая (мульти-тау) шкала времени |
| Источник света | Диодные лазеры: 635 нм, 50 мВт; 980 нм, 50 мВт |
| Фотоприемник | Система счета фотонов на лавинном фотодиоде |
| Температура | Диапазон температур: 0–150 °С, погрешность 0,05 °С |
| Давление | Рабочий диапазон давлений: 0,1–60 МПа |
| Размеры / вес / питание | 350 x 360 x 144 мм / 12 кг / 100...220 В, 70 Вт |

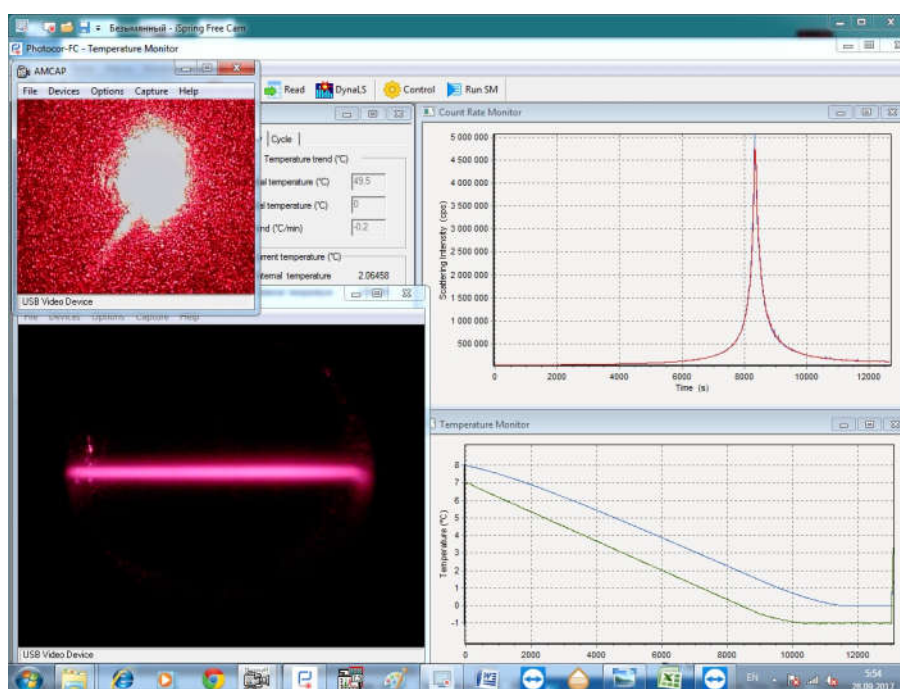


Рис. 3. Основное окно программы управления прибором с двумя окнами визуального контроля процесса измерения – видеоизображения прошедшего и рассеянного света

Для испытания описанного прибора с его помощью проведен ряд исследований углеводородных систем. Результаты двух из них кратко представлены ниже.

Измерение пограничной кривой жидкость–газ бинарной смеси метан–пентан в околокритической области

Оптимальная эксплуатация месторождения возможна только с учетом фазового состояния добываемого многокомпонентного углеводородного флюида. Важнейшую роль при этом играют экспериментальные методы оценки текущего фазового состояния различных образцов углеводородной смеси с устьевых устройств добывающей скважины или глубинных проб, полученных с помощью специальных пробоотборников. Существенные проблемы возникают при анализе ряда газовых и газоконденсатных месторождений, в которых углеводородная смесь находится в критической области фазового состояния. Для данных условий расчетные методы фазовых диаграмм не позволяют получить требуемую точность, и для таких месторождений особенно актуальными оказываются экспериментальные методы исследования фазового состояния природной газовой смеси. При этом оптические методы анализа фазовых диаграмм, основанные на использовании явления критической опалесценции, оказываются наиболее чувствительными в критической области кривой сосуществования.

С целью тестирования разработанного прибора были проведены исследования различных модельных углеводородных смесей. На рис. 4 и 5 представлены результаты измерения интенсивности рассеяния света (в условных единицах) для ряда последовательных изохор и пограничная кривая жидкость–газ в переменных температура–плотность бинарной смеси метан–пентан (50/50 вес.%) в околокритической области. Измерения интенсивности проводились на 13 изохорах в дискретном режиме при охлаждении из однофазной области со скоростью 0,05 град/мин. Максимумы интенсивности соответствуют точкам пересечения изохор с пограничной кривой. Явно выделяется область критической опалесценции, свидетельствующая о близости состояния смеси на пограничной кривой к критической точке. Кривая 4 с максимальной интенсивностью светорассеяния на пограничной кривой является наиболее близкой к критической изохоре. Максимум интенсивности светорассеяния на указанной изохоре достигается в точке пограничной кривой, соответствующей плотности смеси $\rho = 0,304$ г/см³ и температуре $T = 291,01$ К. Эти значения приняты за значения критических параметров обсуждаемой смеси, определенные оптическим методом. Очевидно, что точность определения критического значения температуры смеси описанным способом определяется шагом по плотности между исследованными изохорами.

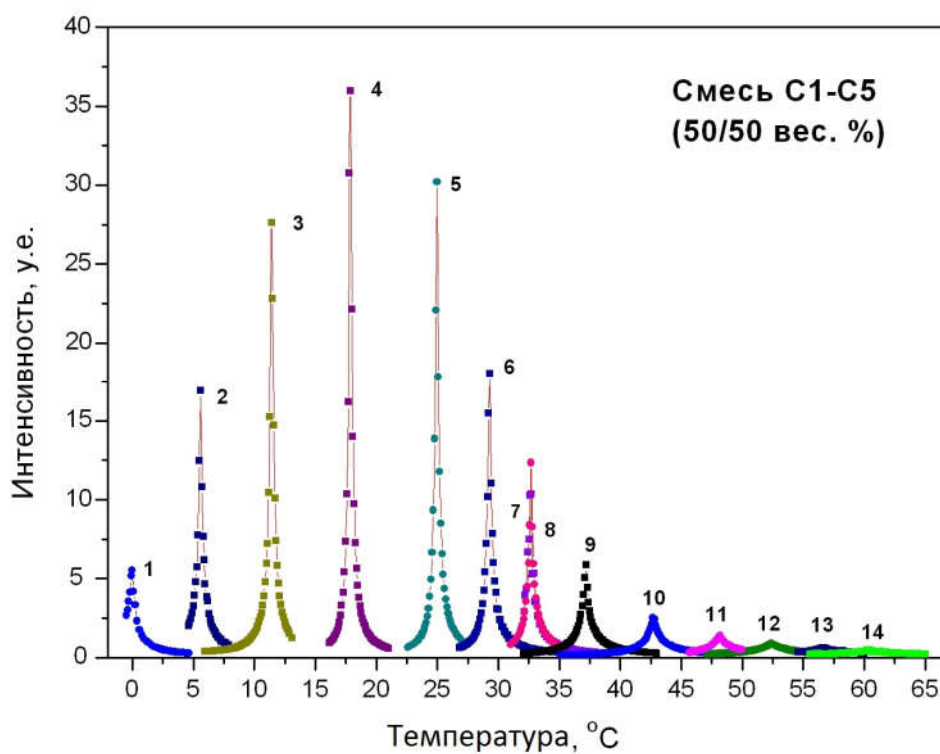


Рис. 4. Интенсивность рассеяния света на изохорах в околокритической области бинарной смеси метан–пентан

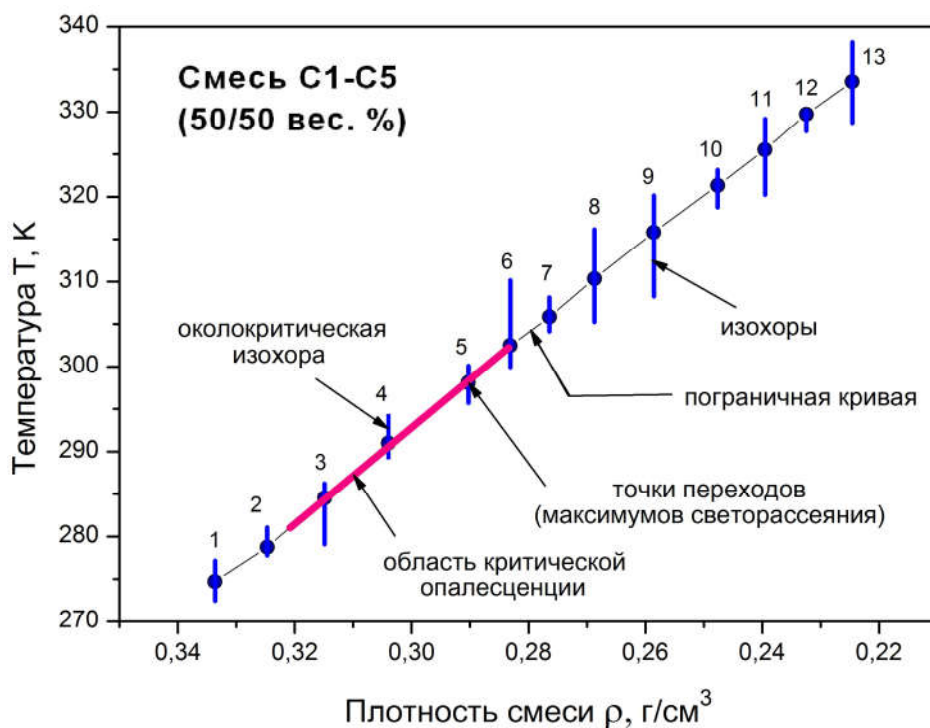


Рис. 5. Фазовая диаграмма бинарной смеси метан–пентан в переменных температура–плотность, определенная оптическим методом; красным цветом выделена область критической опалесценции на пограничной кривой

Исследование процессов агрегации асфальтенов в нефти

Пример применения метода динамического рассеяния света – исследование агрегации асфальтенов. Метод дает возможность контролировать в реальном времени все стадии процессов образования асфальтено-смолисто-парафиновых коллоидных структур в нефтяных системах. Динамическое рассеяние света позволяет фиксировать появление в жидкости дисперсных частиц нанометровых размеров, что важно для обнаружения и анализа начальных стадий процессов агрегации, например, асфальтеновых фракций нефти. На рис. 6 и 7 представлены результаты исследования кинетики агрегации тяжелых фракций нефти месторождения Swanson River (Аляска). В данной нефти даже без добавления гептана в качестве инициатора агрегации (осадителя) в течение нескольких десятков часов наблюдается очень медленный рост характерного времени релаксации (см. рис. 6).

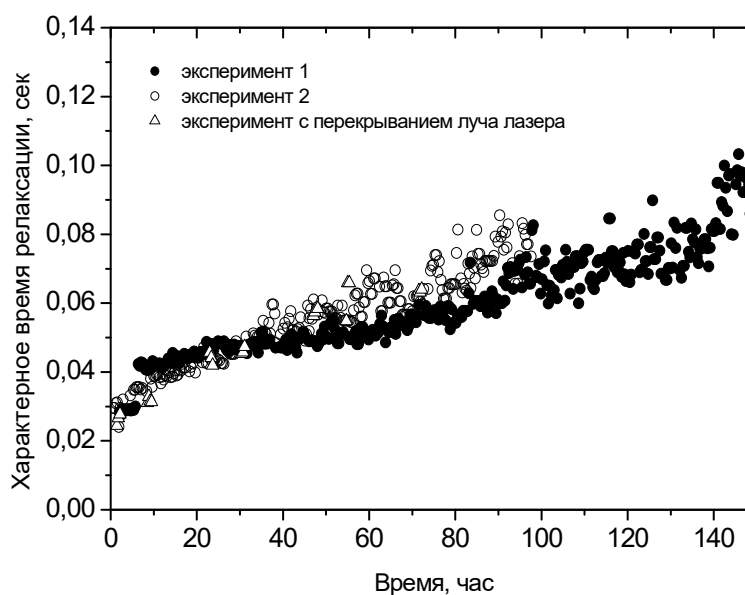


Рис. 6. Медленный рост времени релаксации в нефти Swanson River без добавления гептана

Пересчет этого времени релаксации с использованием значения вязкости нефти, измеренного ротационным вискозиметром, дает характерный размер частиц около 0,7 мкм. Такие большие дисперсные частицы при невысокой плотности нефти должны быстро оседать под действием силы тяжести, и такая коллоидная система должна быть кинетически неустойчивой. Однако этого не происходит. Повторные эксперименты показали, что процесс роста характерного времени релаксации в системе воспроизводится и каждый раз начинается примерно с одного и того же значения. Рост имеет место также

при перекрытии луча лазера, что позволяет исключить фотохимические механизмы изменения времени релаксации. Процесс медленного роста характерного времени релаксации при отсутствии осадителя хорошо воспроизводился для пяти проведенных экспериментов. Подобная динамика может быть объяснена существованием в нефти исходной гелеподобной надмолекулярной структуры, очень «хрупкой», то есть крайне неустойчивой по отношению к механическим воздействиям. Незначительные механические воздействия (при заполнении кюветы, извлечении ее из установки) приводят к разрушению данной структуры, которая в дальнейшем начинает вновь восстанавливаться. Подобные структурно-механические эффекты могут возникать в результате образования пространственной сетки из частиц дисперсной среды, между которыми действуют силы сцепления, противостоящие тепловому движению. В образовании таких структур, очевидно, участвуют асфальтены, смолы и высокоплавкие парафины. Исследование подобных эффектов чрезвычайно важно в практическом смысле, поскольку образование таких структур в пластовых условиях может приводить к радикальным изменениям реологических свойств нефти. В частности, эффективная вязкость такой системы при медленном движении в коллекторе в ходе добычи нефти может быть значительно выше по сравнению с вязкостью, измеренной для того же образца нефти с помощью ротационного вискозиметра.

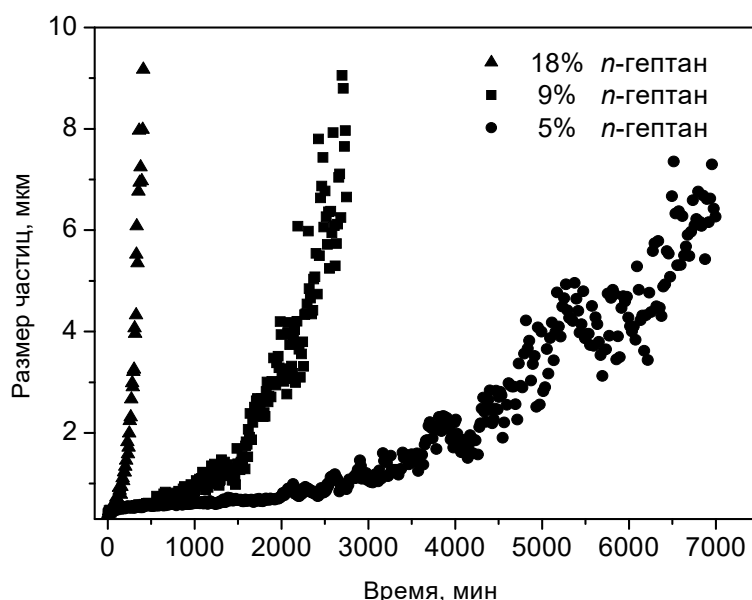


Рис. 7. Реакционно-лимитированная агрегация в нефти Swanson River при добавлении гептана

Кривые кинетики агрегации достаточно хорошо аппроксимируются экспоненциальными функциями, что позволяет утверждать, что процесс агрегации асфальтенов в данной нефти имеет реакционно-лимитированный характер [8, 9].

В заключение следует отметить перспективность использования разработанного прибора для решения целого ряда задач нефтегазовой отрасли. Прибор может быть использован для исследования коллоидных свойств, устойчивости и кинетики агрегации асфальтенов; анализа процессов стабилизации асфальтеновых агрегатов с помощью синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ) и контроля эффективности применяемых ингибиторов асфальтено-смолисто-парафиновых отложений; определения размеров частиц и устойчивости водо-нефтяных микроэмульсий; диагностики содержания дисперсных частиц технического углерода (сажи) и дисперсных частиц воды в углеводородных жидкостях, включая дизельное топливо и авиационный керосин и ряда других аналогичных задач.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Исследование термодинамических свойств углеводородных смесей в околокритической области и моделирование гидротермодинамических, физико-химических и геомеханических процессов в геосредах с целью повышения эффективности разработки трудноизвлекаемых запасов нефти и газа», № АААА-А16-116030110081-2).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Yudin I.K., Anisimov M.A.* Dynamic light scattering monitoring of asphaltene aggregation in crude oils and hydrocarbon solutions // *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics* / Eds.: O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall. N.Y.: Springer, 2006. P. 431–459.
2. *Anisimov M.A., Ganeeva Y.M., Gorodetskii E.E., Deshabo V.A., Kosov V.I., Kuryakov V.N., Yudin D.I., Yudin I.K.* Effects of resins on aggregation and stability of asphaltenes // *Energy and Fuels*. 2014. Vol. 28. P. 6200–6209.
3. Анализаторы размеров наночастиц, дзета-потенциала и молекулярной массы [Электронный ресурс] // Сайт компании «Фотокор». – Режим доступа: <https://www.photocor.ru/> (Дата обращения: 12.04.2018).
4. *Акишкин Д.А., Ашихмин В.С., Дешабо В.А., Косов В.И., Юдин Д.И., Юдин И.К.* Пат. на полез. модель RU 118055 U1. Портативный спектрометр динамического рассеяния света. № 2012106878/28; Заявл. 27.02.2012; Опубл. 10.07.2012 // Изобретения. Полез. модели. Бюл. № 19. – Режим доступа: <http://www1.fips.ru>

5. *Ашихмин В.С., Дешабо В.А., Косов В.И., Юдин Д.И., Юдин И.К.* Пат. на полез. модель RU 136567 U1. Спектрометр динамического рассеяния света с инфракрасным лазером. № 2013140364/28; Заявл. 02.09.2013; Оpubл. 10.01.2014 // Изобретения. Полез. модели. Бюл. № 1. – Режим доступа: <http://www1.fips.ru>
6. *Ван де Хюлст Г.* Рассеяние света малыми частицами. М.: ИИЛ, 1961. 536 с.
7. *Кияченко Ю.Ф., Поднек В.Э.* Простая оптическая ячейка высокого давления для экспериментального изучения околокритического фазового поведения модельных и природных углеводородных смесей [Электронный ресурс] // Актуальные проблемы нефти и газа: Науч. сет. изд. 2017. Вып. 3(18), 7 с. – Режим доступа: <http://www.oilgasjournal.ru> (Дата обращения 30.05.2018).
8. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 352 с.
9. *Weitz D.A., Lin M.Y., Huang J.S.* Fractals and scaling in kinetic colloid aggregation // Physics of complex and supramolecular fluids / Eds.: S.A. Safran, N.A. Clark. N.Y.: Wiley-Interscience, 1987. P. 509–549.