

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ С ПОМОЩЬЮ ДИНАМИЧЕСКОГО И СТАТИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Курьяков В.Н.¹, Косов В.И.¹, Муратов А.Р.^{1,2}

1 – Институт проблем нефти и газа РАН,

2 – Российский государственный университет нефти газа им. И.М. Губкина

e-mail: vladimir.kuryakov@ipng.ru

Введение

Процессу агрегации асфальтенов посвящены многочисленные работы (см., например, [1–3]). Как правило, изучаемой величиной в них является зависимость размера агрегата от времени. Точность данных, получаемых при динамическом рассеянии света на образце природных асфальтенов, существенно ограничивается возможностями эксперимента. В предлагаемой статье авторами исследован процесс агрегации с использованием данных статического рассеяния света. Обработка этих данных осуществлялась с применением теории рассеяния Ми для раствора достаточно сложных объектов. Полученные авторами результаты весьма самосогласованны, выглядят разумно и предоставляют дополнительную информацию о процессе агрегации, которая не была доступна без данных статического рассеяния света.

Эксперимент

Первичный раствор асфальтенов в толуоле с концентрацией 0,1 г/л был получен из асфальтенов, экстрагированных из нефти Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения (Республика Татарстан). Динамическое рассеяние света не позволяет обнаружить агрегаты асфальтенов в исходном растворе. Добавление гептана приводит к началу процесса агрегации. С помощью титрования была определена пороговая массовая концентрация гептана 57%, выше которой с помощью динамического рассеяния света в исследованном образце гептан-толуол-асфальтены наблюдается агрегация асфальтенов. Кинетика агрегации асфальтенов для аналогичных образцов при концентрациях гептана от 57 до 85% была изучена нами ранее [3, 4] с помощью динамического рассеяния света. Для данного исследования была выбрана концентрация гептана 73%. После добавления в раствор нужного количества гептана и последующего перемешивания полученной смеси в системе начинается процесс агрегации. Этот процесс изучался с помощью многоуглового спектрометра динамического и статического рассеяния света «Photocor Complex» [5]. Около 4 см³ раствора помещали в кювету и герметично закрывали резбовой крышкой. Кювета помещалась в термостат экспериментальной установки, который позволяет под-

держивать температуру с точностью около 0,1 К. Для повышения точности измерений статического рассеяния света в установке использовалась иммерсионная оптическая кювета.

Интенсивность рассеянного света $I(\theta, t)$ и автокорреляционная функция $\langle I(\theta, t), I(\theta, 0) \rangle$ измерялись и записывались с помощью компьютерной системы управления установкой. Данные по рассеянию света измерялись под восемью значениями угла рассеяния, равными 35, 50, 65, 80, 95, 110, 125 и 140 градусов. Измерения производились с помощью последовательных серий. Каждая серия состояла из последовательных измерений динамического и статического рассеяния под названными углами, следующая серия измерений начиналась с 35 градусов. На каждом угле измерялась корреляционная функция интенсивности рассеянного света (динамическое рассеяние) и средняя интенсивность рассеянного света (статическое рассеяние). Время накопления корреляционной функции и время усреднения интенсивности рассеянного света зависит от угла и обычно составляют десятки секунд.

Для контроля точности измерений статического рассеяния до исследований асфальтенов на установке была измерена угловая зависимость рассеянного света на растворе сферических частиц латекса с радиусом $R_L=36$ нм. В результате измерений в указанном выше диапазоне углов были получены значения интенсивности, которые согласуются с теоретическим выражением для Рэлеевского рассеяния

$$I(\theta) \sim (\sin(qR_L) - qR_L \cos(qR_L))^2 / q^6, \text{ где } q = 2\pi n \sin(\theta/2) / \lambda \quad (1)$$

с относительной точностью около 1,5%. В формуле (1) n – показатель преломления растворителя, λ – длина волны рассеиваемого света в вакууме, q – волновой вектор рассеяния. Для углов вне обозначенного диапазона результаты отличались от теоретических вследствие многократных отражений в стеклянных стенках ячейки. Для расширения доступного для измерений диапазона углов необходимо заметно уменьшить интенсивность отраженного света.

Анализ данных

Всего были исследованы два типа систем. Сначала была исследована первичная агрегация в растворе асфальтенов в толуоле, которая происходила сразу после добавления в этот раствор гептана и механического перемешивания полученной смеси в течение 2–3 секунд. После завершения измерений первичной агрегации и отстаивания раствора в течение не менее 12 часов раствор с образовавшимися агрегатами подвергался обработке в течение 30 секунд с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-А (75 Вт, 22 кГц).

По окончании процесса диспергирования была исследована вторичная агрегация в обработанном растворе аналогично тому, как это было сделано для первичной агрегации.

Для упрощения анализа полученных данных мы использовали следующую процедуру. Как известно, корреляционная функция интенсивности рассеяния на разбавленном растворе зависит от времени как

$$\langle I(\theta, t), I(\theta, 0) \rangle \sim \exp(-Dq^2t), \quad (2)$$

где коэффициент диффузии частиц D можно оценить из формулы Стокса – Эйнштейна

$$D = k_B T / (6\pi\eta R_h). \quad (3)$$

Используя известные значения температуры T и динамической вязкости η растворителя, по измеренной корреляционной функции интенсивности можно определить гидродинамический радиус частиц R_h , характеризующий силу сопротивления для частицы, движущейся в растворителе. Таким образом, по данным динамического рассеяния света можно определить средний радиус агрегатов асфальтенов. В наших предыдущих работах [1–3] измерения динамического рассеяния света проводились при фиксированном значении угла рассеяния $\theta = 90^\circ$. В этом случае полученные зависимости среднего радиуса от времени можно с хорошей точностью аппроксимировать степенной зависимостью $R_h \sim t^x$, где показатель степени x имеет значение порядка $x \sim 0,35 \div 0,5$. Установка «Photocor Complex», на которой проводились измерения, содержит единственный детектор света, поэтому при измерении угловой зависимости интенсивности рассеянного света (индикатрисы) одновременно измеряется и зависимость от угла гидродинамического радиуса агрегатов. В результате зависимость среднего размера агрегата от времени, представленная на рис 1, а и 1, б, была измерена под различными углами. Такой способ измерений приводит к появлению в зависимости размера агрегата от времени заметных систематических отклонений, которых нет при измерениях под фиксированным углом. Эти отклонения связаны с процедурой измерения и не имеют отношения к процессу роста агрегатов. Чтобы избавиться от данной систематической зависимости, приходится аппроксимировать полученные данные степенной зависимостью, как это было сделано для измерений под фиксированным углом. Такая процедура позволяет достичь необходимой точности.

Полученная таким образом зависимость гидродинамического радиуса агрегата от времени была использована для анализа структуры агрегата на основе данных статического рассеяния света. Как правило, раствор содержит как большие агрегаты, так и

меньшие кластеры асфальтенов. Угловая зависимость интенсивности света, рассеянного большими частицами, значительно сильнее, чем соответствующая зависимость интенсивности рассеяния на малых частицах. Чтобы упростить анализ и избежать изучения угловой зависимости рассеяния от малых агрегатов, измеренная интенсивность $I_{\text{exp}}(t)$ была представлена в виде суммы:

$$I_{\text{exp}}(t) = b(t) + I(\theta, t). \quad (4)$$

Фоновое слагаемое $b(t)$ описывает рассеяние от малых кластеров асфальтенов, которое слабо зависит от угла. Второе слагаемое $I(\theta, t)$ описывает рассеяние на больших агрегатах, которое существенно зависит от угла.

Большие агрегаты имеют размеры порядка длины волны света в растворителе, поэтому для расчета рассеяния на этих агрегатах необходимо применять выражения теории Ми [6, 7]. Агрегаты асфальтенов представляют собой сложные конструкции, не обладающие простой симметрией. Однако измерение интенсивности – достаточно длительный процесс, поэтому наблюдаемая интенсивность соответствует результатам рассеяния, усредненным по вращениям частиц. Таким образом, можно выбрать сферически симметричную модель рассеивателя. Модельный агрегат задавался как сферически симметричный кластер, имеющий некоторую фрактальную размерность d . Зависимость показателя преломления от радиуса была записана как

$$\Delta n(r) = (\Delta n)_0 r^{d-3} \exp(-r/R_h). \quad (5)$$

Показатель преломления растворителя равен 1,385. Показатель преломления асфальтенов зависит от природы асфальтенов [8], мы положили его равным 1,45, т.е. $(\Delta n)_0 = 0,065$.

Рассеяние на многослойном шаре в теории Ми можно рассчитать с помощью нескольких программ, доступных в Интернете. Нами был использован способ расчета на слоистом шаре, описанный в [9] и основанный на [10]. Агрегат был представлен как шар, состоящий из десяти сферических слоев с равными толщинами и показателями преломления, определяемыми выражением (5). Таким образом, интенсивность рассеяния на модельном агрегате является функцией от размера агрегата R_h и его фрактальной размерности d : $I = I_{\text{Mie}}(R_h, d)$. При обработке средний размер агрегата выбирался равным значению, которое получалось из данных динамического рассеяния света. Фрактальная размерность агрегата определялась из подгонки данных по зависимости интенсивности рассеяния от угла.

Рассмотрим результаты обработки данных эксперимента. Зависимости гидродинамического радиуса частиц при первичной и вторичной агрегации от времени представлены на рис. 1, а и 1, б.

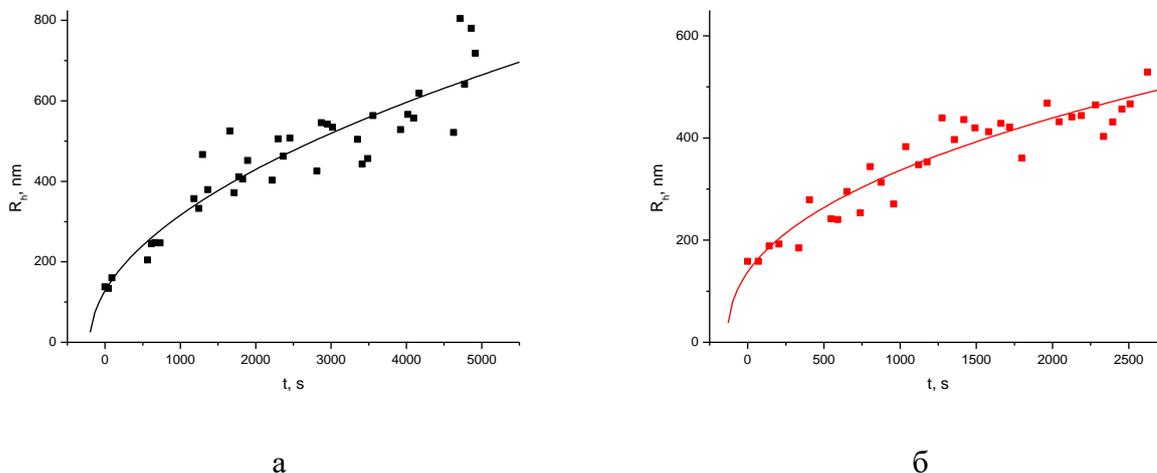


Рис. 1. Измеренные зависимости гидродинамического радиуса от времени при первичной (а) и вторичной (б) агрегации

Точки представляют собой значения, рассчитанные по экспериментальным данным, а сплошные линии – это аппроксимации этих данных степенными функциями. Зависимость радиуса от времени при первичной агрегации может быть аппроксимирована как

$$R_h(t) = -0980 / 8.06 \cdot t_1^{0.51}, \text{ где } t_1 = t + 206 .$$

Действуя таким же образом, для вторичной агрегации получаем:

$$R_h(t) = 17.55 \cdot t_2^{0.42}, \text{ где } t_2 = t + 135 .$$

Полученное поведение аналогично результатам, которые получаются при измерениях под постоянным углом, значения показателей также близки к тем, которые определялись в этом случае.

Обратимся теперь к данным статического рассеяния и исследуем структуру образующихся агрегатов. Результаты обработки измеренной зависимости интенсивности рассеяния от угла для первичной и вторичной агрегации приведены на рис. 2, а и 2, б соответственно. Точки изображают измеренные значения, а линии являются результатом подгонки выражения, основанного на теории Ми, к экспериментальным данным.

Полученное соответствие всюду таково, что отклонение теории от эксперимента порядка ошибки измерения. Неожиданным результатом явилось то, что в отличие от первичной агрегации при вторичной агрегации угловая зависимость интенсивности в

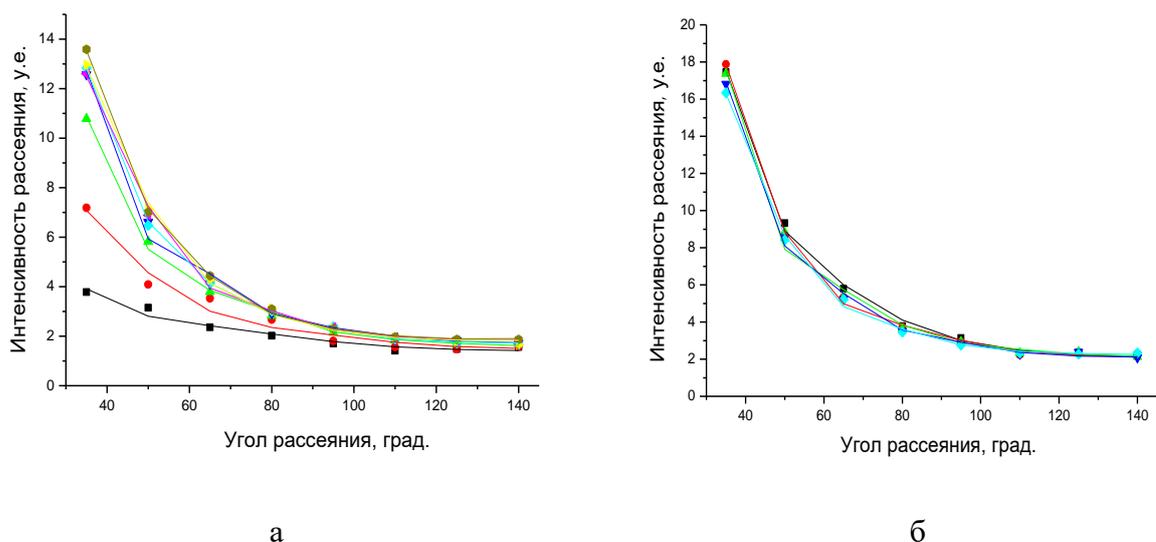


Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния от угла как функция времени для первичной (а) и вторичной (б) агрегации

исследованном диапазоне времен почти не зависит от времени. Заметим, что это вовсе не означает, что обработка соответствующей угловой зависимости дает результаты, не зависящие от времени, так как размер агрегата монотонно увеличивается.

При обработке зависимость интенсивности от угла была аппроксимирована функцией с тремя подгоночными параметрами a , b и d :

$$I(\theta, t) = a(t) \cdot I_{Mie}(\theta, R_h(t), d(t)) + b(t). \quad (5)$$

Очевидно, значение параметра a пропорционально концентрации больших агрегатов в растворе. Аналогично, параметр b пропорционален эффективной концентрации малых частиц (например, небольших кластеров). Третий параметр d – это размерность модельного агрегата.

Фрактальная размерность агрегатов d , полученных с помощью обработки, представлена на рис. 3, а. Для упрощения процедуры обработки радиус агрегата был взят из результатов динамического рассеяния света. На рис. 3, б точки, определенные из обработки данных, представляют полученные зависимости параметров a и b от времени, сплошные линии изображают приближения этих зависимостей степенными функциями времени.

Как видно из рис. 3 при первичной агрегации фрактальная размерность агрегата не остается постоянной, а уменьшается с 1.6 до 1.42. Ультразвуковое перемешивание разрушает крупные и рыхлые агрегаты, уменьшает гидродинамический радиус и делает остающиеся ядра агрегатов более плотными, в результате чего фрактальная размерность в

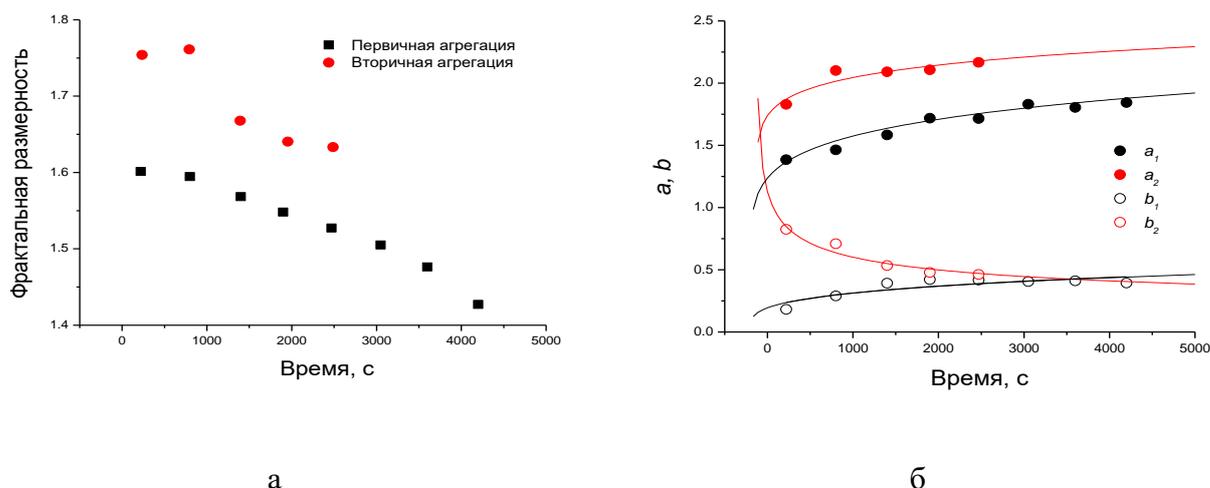


Рис. 3. Зависимости фрактальной размерности d (а) и параметров a и b от времени (б); результаты для первичной агрегации изображены черным цветом, для вторичной – красным цветом

начале вторичной агрегации возрастает до 1.75, в отличие от 1.6 для первичной агрегации. При последующем росте размерность уменьшается до значений, близких к размерности агрегатов при первичной агрегации. Заметим, что, хотя рассчитанное значение размерности агрегатов зависит от величины показателя преломления асфальтенов, использованного при расчетах, качественное поведение параметров оказывается одинаковым и не зависит от выбранного показателя преломления. Амплитуда $a(t)$ возрастает как при первичной, так и при вторичной агрегации, ее рост описывает увеличение концентрации крупных агрегатов. Параметр $b(t)$ характеризует концентрацию небольших кластеров. Как следует из обработки результатов, при первичной агрегации количество этих кластеров увеличивается со временем. Однако при вторичной агрегации концентрация небольших кластеров уменьшается, поскольку они являются строительным материалом для крупных агрегатов.

Полученные зависимости $a(t)$ и $b(t)$ для первичной и вторичной агрегации могут быть аппроксимированы как

$$a_1(t) \approx 0.6 \cdot t_1^{0.136}, \quad b_1(t) \approx 0.047 \cdot t_1^{0.267}, \quad (6)$$

$$a_2(t) \approx 1.2 \cdot t_2^{0.076}, \quad b_2(t) \approx 4.79 \cdot t_2^{-0.29}.$$

Проанализируем полученные результаты. Используя уравнения баланса для массового роста [11], можно записать:

$$dm/dt \sim a(t) \cdot R_h(t)^d \cdot t^{-1} \sim c(t), \quad (7)$$

где $m(t)$ – полная масса вещества в больших агрегатах, а $c(t)$ – концентрация мелких кластеров, являющихся строительными блоками для крупных агрегатов.

Подставляя полученные выше значения, для первичной агрегации мы имеем:

$$dm_1/dt \sim t^{0.14+1.6 \cdot 0.51-1} \sim t^0 \sim c(t). \quad (8)$$

Таким образом, при первичной агрегации концентрация (нано)кластеров, являющихся строительным материалом для роста больших агрегатов, остается приблизительно постоянной. Число крупных агрегатов, пропорциональное $a(t)$, медленно увеличивается одновременно с процессом коалесценции. Как следует из соотношений (6), при первичной агрегации изменение фонового рассеяния численно мало, в результате изменение соответствующей части в уравнении материального баланса оказывается порядка неточности вычисления.

Рассмотрим теперь вторичную агрегацию. Прежде всего, заметим, что при малом времени t функции $a(t)$ и $b(t)$ для вторичной агрегации близки друг к другу. Это означает, что в начале вторичной агрегации исследуемый раствор содержит значительное количество небольших кластеров, появившихся в результате перемешивания, и очень небольшое количество крупных агрегатов. Как следует из рис. 1б, характерный размер малых кластеров, остающихся в растворе после перемешивания, не превышает 100 нм. После начала агрегации распределение агрегатов по размеру становится бимодальным, так как наряду с малыми кластерами возникают большие агрегаты. Для вторичной агрегации $a_2(t) \sim t^{0.076}$ и $R_h(t) \sim t^{0.42}$, поэтому уравнение материального баланса имеет вид:

$$dm_2/dt \sim t^{0.076+0.42 \cdot 1.75-1} = t^{-0.21} \sim c(t) \sim b_2(t) \sim t^{-0.29}. \quad (9)$$

Таким образом, концентрация в растворе малых кластеров асфальтенов, которые являются строительными блоками для больших агрегатов, уменьшается со временем по степенному закону с показателем экспоненты, близким к показателю скорости роста суммарной массы крупных агрегатов. Мы видим, что получающиеся результаты – самосогласованны, а процесс вторичной агрегации представляет собой агрегацию малых кластеров, оставшихся в растворе после перемешивания, в крупные частицы.

Заключение

С помощью измерений динамического и статического рассеяния света исследован процесс роста агрегатов асфальтенов. Изучены два случая: первичная агрегация из раствора асфальтенов в толуоле сразу после добавления гептана и вторичная агрегация в растворе малых кластеров асфальтенов, который образуется после ультразвуковой обработки раствора агрегатов асфальтенов, возникшего в результате первичной агрегации.

Полученные данные проанализированы с использованием теории рассеяния Ми. Для упрощения анализа раствор рассматривался как растворитель с двумя типами рассеивателей – крупными растущими агрегатами асфальтенов и небольшими кластерами асфальтенов.

Зависимость радиуса агрегатов от времени при первичной и вторичной агрегации может быть аппроксимирована степенной функцией времени с показателями 0.51 и 0.43 соответственно. С использованием данной зависимости была определена структура крупных агрегатов. Модель агрегата была выбрана в виде сферически-симметричного объекта с радиусом, равным гидродинамическому радиусу, и некоторой фрактальной размерностью, значение которой определялось с помощью обработки экспериментальных данных по зависимости интенсивности рассеяния от угла. Найденная величина фрактальной размерности незначительно уменьшается в процессе роста, для первичной агрегации ее начальное значение составляет $d_0=1.6$. В начале процесса роста фрактальная размерность агрегатов, полученных при вторичной агрегации, больше d_0 . При последующем росте значение размерности уменьшается и оказывается близким к величине d_0 .

Неожиданным результатом работы стала обнаруженная слабая зависимость от времени угловой зависимости интенсивности при вторичной агрегации. Заметим, что данное обстоятельство не является тривиальным, так как размер агрегата в процессе роста постоянно увеличивается.

Курьяковым В.Н. исследования выполнены в рамках работы по гранту РФФИ № 17-08-00362-а.

Муратовым А.Р. и Косовым В.И. 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. Anisimov M.A., Ganeeva Yu.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 Fuels. 2014. Vol. 28, N 10. P. 6200–6209.

2. *Yudin I.K., Anisimov M.A.* Asphaltene, heavy oils and petroleomics / eds. O.C. Mullins et al. N. Y.: Springer, 2007. 439 p.
3. *Городецкий Е.Е., Курьяков В.Н., Юдин И.К., Дешабо В.А., Косов В.И., Юдин Д.И.* Исследование устойчивости и кинетики агрегации тяжелых фракций в модельных системах и природных нефтях [Электрон. ресурс] // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика: электрон. науч. журн. 2012. Вып. 2(6). 19 с. – Режим доступа: <http://oilgasjournal.ru> (Дата обращения 01.08.2018).
4. *Курьяков В.Н.* Исследование воздействия ультразвукового диспергирования на кинетику агрегации асфальтенов в модельных системах // [Электрон. ресурс] // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика: электрон. науч. журн. 2013. Вып. 2(8). 5 с. – Режим доступа: <http://oilgasjournal.ru> (Дата обращения 01.08.2018).
5. ООО «Фотокор»: Сайт российского производителя оборудования динамического рассеяния света. – Режим доступа: <http://www.photocor.ru> (Дата обращения 01.08.2018).
6. *Van de Hulst H.C.* Light scattering by small particles. N. Y.: Dover publ. inc., 1957. 446 p.
7. *Bohren C.F., Huffman D.R.* Absorption and scattering of light by small particles. N. Y.: Wiley, 1998. 530 p.
8. *Evdokimov I.N., Losev A.P.* Effects of molecular de-aggregation on refractive indices of petroleum-based fluids // Fuel. 2007. Vol. 86, No. 15. P. 2439–2445.
9. *Wu Z.S., Wang Y.P.* Electromagnetic scattering for multilayered sphere: Recursive algorithms // Radio Science. 1991. Vol. 26, No. 6. P. 1393.
10. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* Course of theoretical physics. Physical kinetics. N. Y.: Pergamon Press, 1980.