

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НА КИНЕТИКУ АГРЕГАЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

**В.Н. Курьяков
ИПНГ РАН**

Экспериментальное и теоретическое изучение свойств коллоидных нефтяных систем в модельных и природных условиях актуально как для понимания фундаментальных основ процессов, происходящих в коллоидах, так и для создания теоретической базы разработки и усовершенствования технологических процессов добычи, транспортировки и переработки углеводородного сырья. Воздействие ультразвука – один из методов, позволяющих повлиять на физико-химические свойства нефтяных систем. Исследования ультразвукового воздействия на пласт и нефтяные флюиды ведутся уже давно, и до сих пор вызывают интерес многих исследователей во всем мире.

Оптические методы изучения коллоидных растворов являются наиболее адекватными при определении микроструктуры, размеров и формы дисперсных частиц. Динамическое рассеяние света (ДРС) [1, 2, 3], основанное на измерении спектрального состава света, рассеянного изучаемой жидкостью, позволяет определять размеры дисперсных наночастиц в интервале от 0,5 нанометров до нескольких микрон. Данный метод является бесконтактным, практически не вносящим возмущений в исследуемую среду. Кроме того, он не требует предварительной калибровки с использованием стандартных образцов, отличается высоким быстродействием и точностью. Специальная юстировка экспериментальной установки позволяет не только исследовать прозрачные образцы, но и измерять размеры частиц в непрозрачных жидкостях, например, в нефтях.

В работе представлены результаты измерений кинетики агрегации асфальтенов в модельных системах до и после ультразвукового диспергирования. Исследования проведены методом динамического и статического рассеяния света.

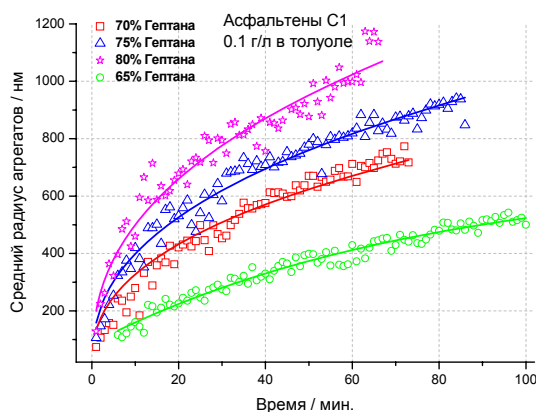
Образцы асфальтенов были предоставлены нам сотрудниками лаборатории химии и геохимии нефти Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (заведующий лабораторией д.х.н. Романов Г.В.). Образцы для исследований представляли собой раствор асфальтенов в толуоле 0.1 г/л. В качестве осадителя использовали гептан. Для образцов растворов асфальтенов в толуоле измерена кинетика

агрегации при добавлении осадителя и после обработки ультразвуковым диспергатором. Измерения корреляционных функций интенсивности рассеянного света осуществлялись под углом 90° . Проводилась обработка результатов на зависимость диффузионно-лимитированной агрегации (ДЛА).

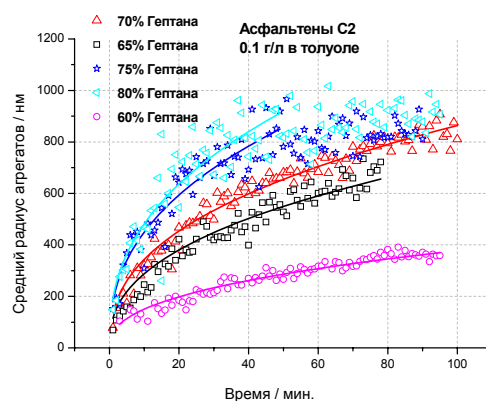
$$R(t) = R_0 \cdot \left(1 + \frac{t}{\tau_D}\right)^{\frac{1}{d_f}} \quad (1)$$

В этой формуле d_f - это фрактальная размерность в соответствии с определением $N=(R/R_0)^{d_f}$ (N - среднее число агрегаций), R_0 - характерный макроскопический размер, τ_D - характерное время агрегации.

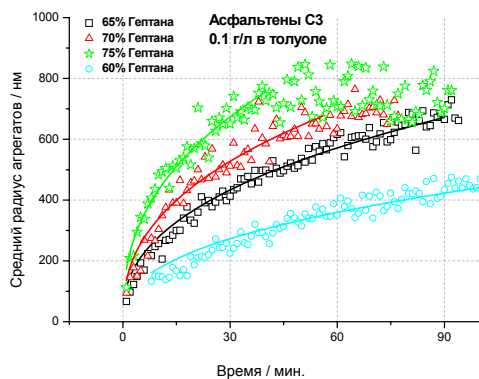
Вид измеренных зависимостей среднего размера агрегатов от времени при различных концентрациях осадителя представлен на рис. 1.



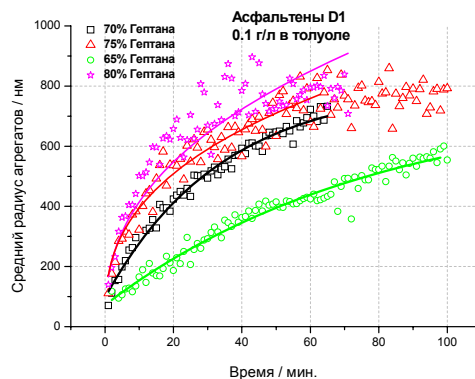
а



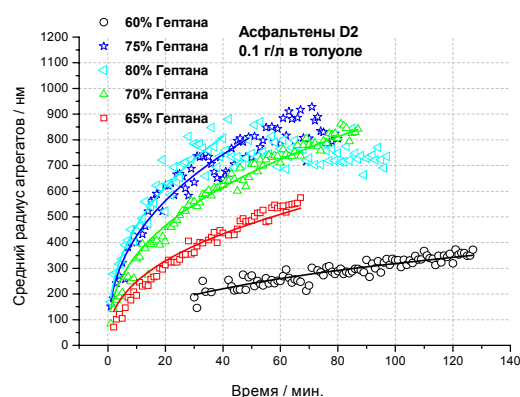
б



в



г



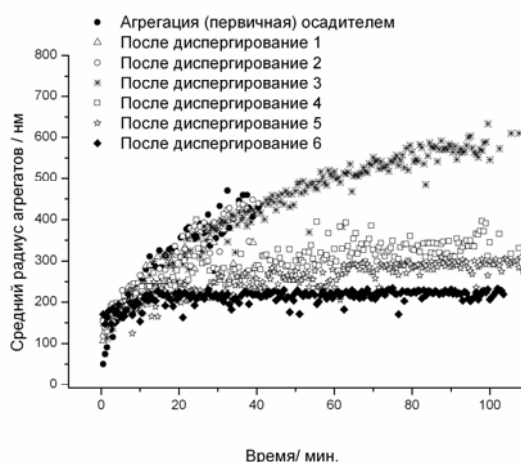
Д

Рис. 1. Характерный вид зависимостей среднего радиуса асфальтовых агрегатов от времени при нарушении устойчивости системы

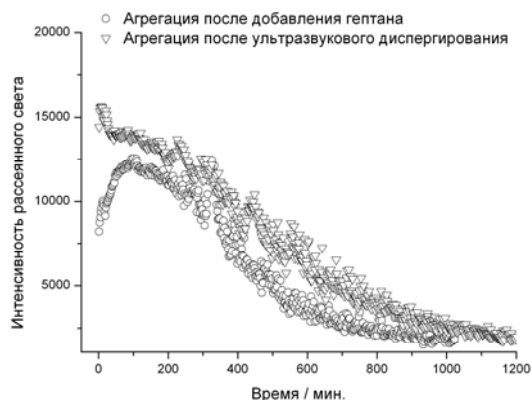
Сплошные линии на рис. 1 – результат обработки зависимости среднего размера от времени для образца толуол-асфальтены (0,1 г/л)-гептан в рамках ДЛА.

Процесс агрегации в растворах асфальтенов можно инициировать двумя способами. Первый из них, так называемая первичная агрегация, – добавление осадителя в раствор асфальтенов в растворителе. Второй способ, или вторичная агрегация, – воздействие механического перемешивания на уже агрегировавшую систему асфальтены-растворитель-осадитель. Механическое воздействие приводит к разбивке крупных макроагрегатов на составляющие их наноагрегаты, которые склонны к последующей агрегации. При этом последующая агрегация развивается схоже с первичной.

Были обнаружены два типа образцов асфальтенов. Для асфальтенов первого типа повторная агрегация протекала схоже с первичной и существенно не менялась при многократном инициировании ее ультразвуковым диспергированием. Процесс протекания агрегации для второго типа асфальтенов при многократном инициировании ее диспергированием существенно менялся. В таких образцах наблюдался эффект стабилизации агрегатов. Размер стабилизированных агрегатов был около 200 нм. На рис. 2 представлены результаты измерения кинетики агрегации в образце раствора асфальтенов, в котором многократное инициирование повторной агрегации привело к стабилизации агрегатов.



а



б

Рис. 2. Изменение кинетики агрегации асфальтенов при многократном диспергировании. Эффект стабилизации при ультразвуковом воздействии

Вероятно, эффект стабилизации в некоторых образцах асфальтенов связан с тем, что при получении данных образцов не были отмыты все смолы, которые могут работать как ингибиторы агрегации.

Выводы

Методом динамического рассеяния света проведено исследование агрегации асфальтенов после добавления осадителя и после воздействия ультразвука. Обнаружены два типа образцов асфальтенов. Многократная повторная агрегация, вызванная механическим разрушением макроагрегатов асфальтенов, в одних случаях проходит по одинаковому пути, в других случаях, — может наблюдаться эффект самостабилизации агрегатов с размерами около 200 нм. Вероятно, добавление смол в раствор асфальтенов приводит к эффекту, схожему с эффектом самостабилизации.

Метод динамического рассеяния света показал свою высокую эффективность в исследовании надмолекулярных нефтяных структур. Как один из эффективных инструментов нанотехнологий он должен быть включен в перечень основных экспериментальных методов относительно нового направления исследований в нефтегазовом секторе, таком, как ПЕТРОЛЕОМИКА (Petroleomics). Это практически единственный метод, который позволяет непосредственно измерять размеры надмолекулярных структур на наноуровне в реальном времени и в условиях, приближенных к пластовым.

ЛИТЕРАТУРА

1. MicroscopeWorld.ru: Научно-популярный сайт о микроскопии и рассеянии света / Режим доступа: <http://www.microscopeworld.ru>
2. ООО «Фотокор»: Сайт российского производителя лабораторного оборудования динамического рассеяния света / Режим доступа: <http://www.photocor.ru>
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 // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика (электронный журнал). 2012. Вып. 2(6) / Режим доступа: <http://oilgasjournal.ru/>