

Температурные особенности образования отложений из жидких сред с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ

Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю.
РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина

Проблема защиты от отложений смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) приобретает все большее значение в связи с расширением использования в технологических процессах тяжелых структурированных нефтей. Накопление отложений САВ ухудшает технико-экономические показатели оборудования: снижается гидродинамическое сопротивление трубопроводов, вплоть до их закупорки, растет энергопотребление. Углеродистые отложения из жидких топлив ведут к снижению стабильности технико-экономических и экологических характеристик как карбюраторных, так и дизельных двигателей. В связи с тем, что тяжелые нефти представляют собой сложные коллоидно-дисперсные объекты, физико-химические механизмы образования отложений высокомолекулярных веществ все еще недостаточно изучены [1,2].

В работе приведены результаты лабораторных измерений массы отложений на стальных образцах в модельной жидкой среде с меняющимся содержанием САВ. Растворителем служил прямогонный бензин БР-1 (Московский НПЗ) с плотностью 705 кг/м³, температурой кипения 80-120°C и содержанием ароматических углеводородов не более 3%. Растворитель смешивали с 3% (по массе) гудрона западносибирской нефти (Новоуфимский НПЗ) со следующими характеристиками :

1. Фракционный состав:

температура начала перегонки, °С.....	342
1% перегоняется при температуре, °С.....	360
14% перегоняется при температуре, °С.....	800

- 85% перегоняется при температуре, °C.....>800
2. Плотность при 20°C , кг/м³.....979
3. Условная вязкость при 80°C , сек.....31,5
4. Температура застывания, °C.....18

Как известно, при растворении в бензине происходит постепенное осаждение из гудрона асфальтеновой фракции, переходящей в нерастворимую твердую фазу. Это позволило провести сравнение результатов для среды, содержащей асфальтены в растворенном состоянии (свежеприготовленная модельная жидкость), с результатами для той же среды, не содержащей асфальтенов (после осаждения в течении 3-х месяцев и удаления твердых осадков).

В процессе измерений модельную жидкость заливали в герметизируемый и термостатируемый стеклянный сосуд. Температуру жидкости контролировали с точностью 0,1°C. Исследовали характеристики отложений САВ на образцах из листовой стали в форме пластин толщиной 1,5 мм, с площадью открытой поверхности 129 см². Образцы в растворе располагали вертикально. Массу образцов определяли на аналитических весах с точностью $\pm 10^{-4}$ г. Начальные массы образцов составляли примерно 27 г. В типичном эксперименте характерная масса осадка на одном образце равнялась 8,0-10,0 мг.

Каждый эксперимент начинали с измерений массы отмытых и высушенных образцов. Взвешенные образцы погружали в раствор гудрона на требуемое время. После удаления из раствора образцы просушивали при комнатной температуре до полного испарения растворителя, затем взвешивали и массу отложений определяли путем вычета массы образцов до погружения в раствор. По окончании каждого опыта отложения с образцов удаляли многократной промывкой в чистом растворителе и протиркой чистой х/б ветошью. Удаление осадка с поверхности контролировали как визуально (по изменениям цвета ветоши), так и по степени восстановления первоначальной массы образцов.

На рис. 1 приведены результаты измерений кинетики отложений из свежеприготовленного раствора гудрона при температуре 20°C. Измеренные кинетические зависимости массы осадка имеют вид, характерный для адсорбции высокомолекулярных веществ [1, 3, 4]. При временах, не превышающих 1,5 - 2,0

мин., наблюдается "быстрая" начальная стадия роста, которая при больших временах сменяется "медленной" стадией, характеризуемой незначительным увеличением массы осадка. В первом приближении, кинетику роста массы осадка часто описывают [5] простым уравнением первого порядка:

$$-\frac{dm}{dt} = b(m_e - m) \dots \dots \dots (1)$$

или, после интегрирования:

$$m = m_e [1 - \exp(-bt)] \dots \dots \dots (2)$$

Здесь b - константа скорости процесса осаждения, m_e – равновесная масса осадка, величина которой определяется как концентрацией осаждающихся веществ в растворе, так и физико-химическими параметрами границы раздела жидкость - твердое тело. Аппроксимация измерений экспоненциальной зависимостью (2) показана сплошной линией на рис. 1. Подбор условий наилучшего совпадения с экспериментальными данными дает значение $b = 6,4$ мин⁻¹ для константы скорости исследуемого процесса осаждения.

Температурные зависимости масс осадка измеряли при стандартном времени погружения образцов в раствор, равном 20 мин. Полученные результаты показаны на рисунке 2. Кривая 1 описывает закономерности осаждения из свежеприготовленной модельной жидкости, содержащей асфальтены в растворенном состоянии. Видно примерное постоянство параметров осаждения в области малых температур, вплоть до некоторой характерной температуры $T_x \approx 18^\circ\text{C}$. В окрестности T_x происходят заметные флуктуации масс осадков, а при дальнейшем увеличении температуры массы отложений возрастают. Рост отложений при нагреве жидкости является примечательной особенностью полученных результатов – как известно, прогрев жидких сред на нефтяной основе широко используют для уменьшения отложений [6-8]. Следует отметить также, что, характерная температура T_x , при которой наблюдались аномалии температурных зависимостей массы осадка, близка к температуре застывания (T_3) гудрона, использованного для приготовления 3%-го раствора. Таким образом, существует своеобразный "эффект памяти" – осаждение из раствора даже при

значительном разбавлении определяется параметрами растворяемого вещества в его исходной 100%-й концентрации.

Кривая 2 на рисунке 2 описывает закономерности, измеренные после удаления асфальтенов из модельной жидкости. Видно общее увеличение массы осадков, отсутствие существенного влияния температуры жидкой среды и исчезновение особенностей в окрестности $T \approx T_x$.

В целом, полученные результаты указывают на заметное ингибирующее воздействие асфальтенов на процессы отложений высокомолекулярных веществ на рабочих поверхностях оборудования - удаление асфальтенов приводит к росту масс осадков. В системе, содержащей асфальтены, степень их ингибирующего воздействия определяется соотношением температуры среды и некоторой характерной для асфальтенов температуры, величина которой по-видимому слабо зависит от концентрации САВ в жидкой среде.

Модельное объяснение наблюдавшихся закономерностей может быть дано с учетом высказанного еще в 1928 году [9] утверждения о том, что базовыми структурными единицами асфальтеновых компонент нефтяных систем являются не отдельные молекулы, а весьма стабильные микроскопические «мицеллы» или «ядра», состоящие из нескольких молекул асфальтенов. По современной терминологии [10,11] подобные микрочастицы, образуемые небольшим числом молекул (атомов) принято называть наночастицами или молекулярными (атомными) нанокластерами. Активные молекулы смолистых, ароматических и других высокомолекулярных веществ связываются в «сольватных оболочках» асфальтеновых нанокластеров, взвешенных в жидкой среде. Тем самым, предотвращается осаждение этих молекул на ограничивающих твердых поверхностях.

Таким образом, в производственных процессах с использованием жидких сред на углеводородной основе определяющими могут являться молекулярные механизмы взаимодействия среды не с поверхностью рабочего оборудования (площадью $S_{\text{обор.}}$), а с суммарной поверхностью микрочастиц дисперсной фазы жидкой среды (площадью $S_{\text{д.ф.}}$) - прежде всего с поверхностью кластеров, образуемых молекулами асфальтенов. В первом приближении, степень влияния дисперсной фазы определяется отношением соответствующих площадей. Так,

для цилиндрического трубопровода радиуса R , при отсутствии ассоциации базовых микрочастиц сферической формы:

$$\frac{S_{д.ф.}}{S_{обор.}} = \frac{3R}{d} \varphi \dots \dots \dots (3)$$

Здесь d – диаметр базовой микрочастицы, φ - объемная доля дисперсной фазы в жидкой среде. Очевидно, что поверхность дисперсной фазы становится доминирующей, если ее объемная доля превышает характерную величину $\varphi_{дисп} = d/3R$, определяемую размерами трубопровода. При меньшем содержании дисперсной фазы эффективно идет адсорбция молекул жидкости на поверхности металла. С другой стороны, если содержание дисперсной фазы превышает величину порога коагуляции $\varphi_{коаг}$, обеспечиваются условия для эффективного осаждения самих коллоидных микрочастиц. Таким образом, как проиллюстрировано на рис.3, для каждого трубопровода должен существовать некоторый оптимальный (с точки зрения минимизации отложений) диапазон концентраций асфальтенов в рабочей жидкой среде. Из рисунка видно, что если даже в трубопроводе большого радиуса (R_1) содержание дисперсной фазы являлось оптимальным и отложения были невелики, то подача той же жидкости в систему распределительных трубопроводов меньшего радиуса (R_2) может стимулировать процесс отложений.

Наблюдавшиеся в измерениях аномалии температурных зависимостей процесса осаждения могут быть объяснены с учетом того, что асфальтеновые нанокластеры имеют тенденцию к самоассоциации и коллоидная стабильность образуемой ими дисперсной фазы обеспечивается присутствием смолистых веществ в «сольватных оболочках» вокруг кластеров [1,12,13]. При этом присоединение молекул смол к асфальтенам осуществляется с помощью достаточно слабых водородных связей [14]. Любые факторы, приводящие даже к незначительному снижению поверхностной энергии нанокластеров, способствуют разрыву большинства водородных связей [15] и разрушению сольватных оболочек. Эффективным стоком высвобождающихся активных молекул становится поверхность рабочего оборудования и регистрируемые массы отложений возрастают.

Необходимо отметить, что стабильность дисперсной фазы и эффективность осаждения определяются тонким балансом целого ряда параметров, таких как температура, давление, состав жидкости и т.п. При этом нужно учитывать не только суммарную концентрацию САВ в жидкой среде, но и относительные концентрации отдельных компонент САВ. Так, смешивание нефтей различного происхождения может значительно влиять на величину образующихся осадков уже за счет изменения относительных концентраций асфальтены/смолы.

Резкие изменения измеренных масс осадков вблизи T_x позволяют предположить наличие у асфальтовых нанокластеров и резких изменений поверхностной энергии в сравнительно узком интервале температур, что характерно, например, для процессов структурных фазовых превращений. Поверхностная активность асфальтовых микрочастиц в значительной мере определяется особенностями структуры их внутреннего каркаса, образуемого атомами углерода. Известно [1,13], что основной структурный блок молекулы асфальтенов - плоская гексагональная сетка атомов углерода, подобная базисному монослою кристаллической решетки графита. В асфальтовых кластерах такие блоки имеют тенденцию к стэкингу [16] - образованию слоисто-столбчатых структур, где строение пространственных атомарных скелетов близко к строению различных модификаций углерода. Простейшие структурные превращения систем базовых шестичленных колец - смещения типа поворота или сдвига [16]. По имеющимся сведениям, температуры, при которых осуществляются фазовые преобразования структуры микрочастиц углерода, зависят от их размеров. У нанокластеров структурные фазовые переходы могут происходить и в области комнатных температур [11]. Приведенные выше аргументы позволяют отождествить характерную температуру T_x процессов осаждения с осуществлением структурных фазовых превращений асфальтовых кластеров в дисперсной фазе исследовавшейся жидкой среды.

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные и теоретические результаты указывают на возможность универсального характера обсуждавшихся молекулярных механизмов. Особенности фазовых превращений в асфальтовых микрочастицах по-видимому мало чувствительны к концентрационному и химическому составу окружающих жидких сред. Получены свидетельства о

возможном влиянии этих превращений на вязкость [17] и диэлектрические характеристики [18] растворов САВ в толуоле [17,18], на степень ассоциации асфальтеновых кластеров в четыреххлористом углероде [19]. Системный анализ ранее опубликованных данных [6,7,12] указывает на осуществление подобного влияния и в природных нефтях.

Литература

1. Сергиенко С.Г., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти.- М.: Наука, 1979. – 269 с.
2. Storm D.A., Edwards J.C., DeCanio S.J., Sheu E.Y. // Energy and Fuels. – 1994. - V.8. - P.561.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. /Пер. с англ./ Под ред. З.М. Зорина и В.М. Муллера. - М.: Мир, 1979. – 568 с.
4. Шелудко А. Коллоидная химия. . /Пер. с болг./ Под ред. Б.В. Дерягина и С.С. Воюцкого. - М.: Изд. ин. лит., 1960. –332 с.
5. Taylor S.E. // Fuel. - 1998. - V.77. - No.8. - P.621-828.
6. Тронов В.П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними. - М.: Недра, 1970. 192 с.
7. Девликамов В.В., Хабибуллин З.А., Кабиров М.М. Аномальные нефти. - М.: Недра, 1975. -168 с.
8. Борьба с отложениями парафина. / Под ред. Бабаляна Г.А. - М.: Недра, 1965.
9. Nellensteyn F.J. // J. Inst. Petrol. Tech. – 1928. - V.14. - P.134.
10. Гусев А.И. // УФН. – 1998. - Т.168. - № 1. - С.55-83.
11. Gamarnik M.Y. // Physical Review. – 1996. - V.54. - No.3. - P.2150-2156.
12. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. - М.: Химия, 1998. – 448 с.
13. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. - Л.: Изд. ЛГУ, 1980. -172 с.

14. Moschopedis S.E., Speight J.G. // Fuel. – 1976. - V.55. - P.187.
15. Salou M., Siffert B., Jada A. // Fuel. - 1999. - V.77. - No.4. - P.339-341.
16. Giywka M.L., Martynowski D., Koziowska K. // Journal of Molecular Structure. – 1999. - V.474. - P.81-89.
17. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. // ХТТМ. – 1999. - № 6. – С.
18. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. // ХТТМ. – 2000. – (в печати)
19. Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Коллоидные структуры асфальтенов. - М.: Изд. Нефть и газ, 1994. - 50 с.

Рис. 1. Зависимость массы отложений на стальном образце от времени погружения в раствор гудрона. Точки - результаты измерений; сплошная кривая - расчет по формуле (2).

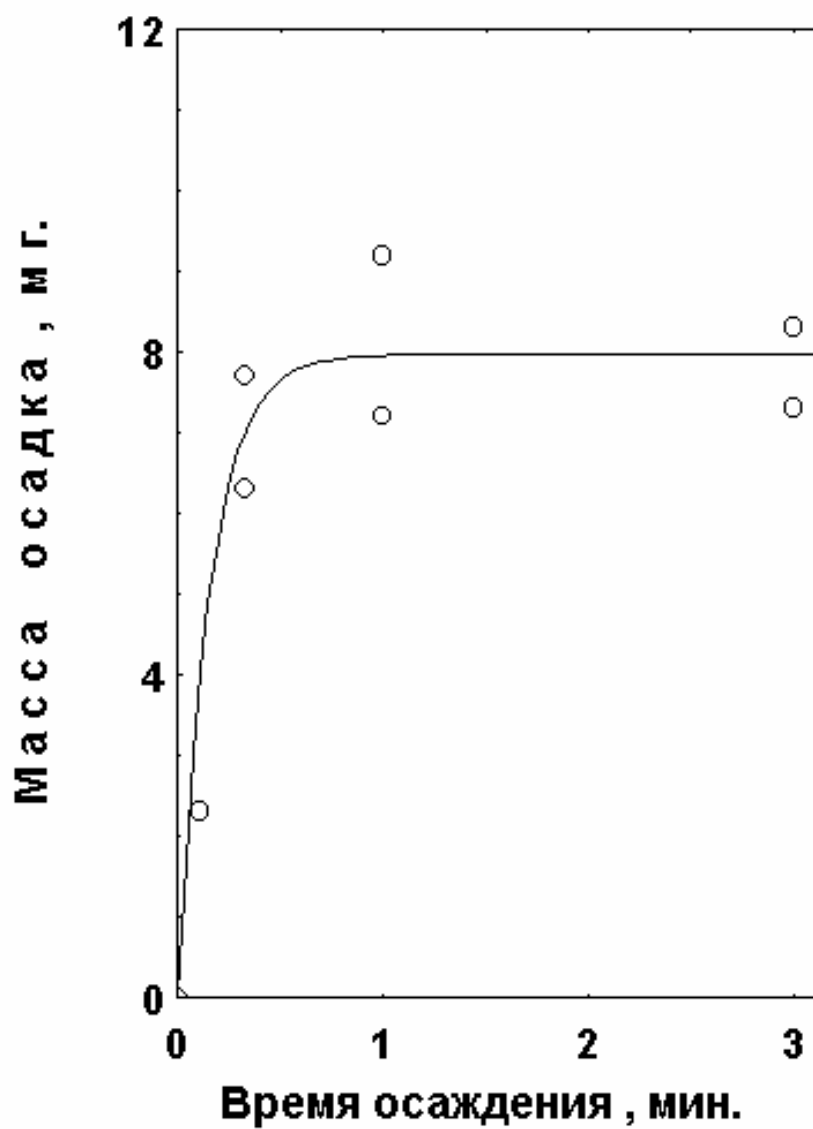


Рис. 2. Температурные зависимости массы отложений на поверхности стали в растворе гудрона, содержащем асфальтены (1), и после удаления асфальтенов из жидкой среды (2).

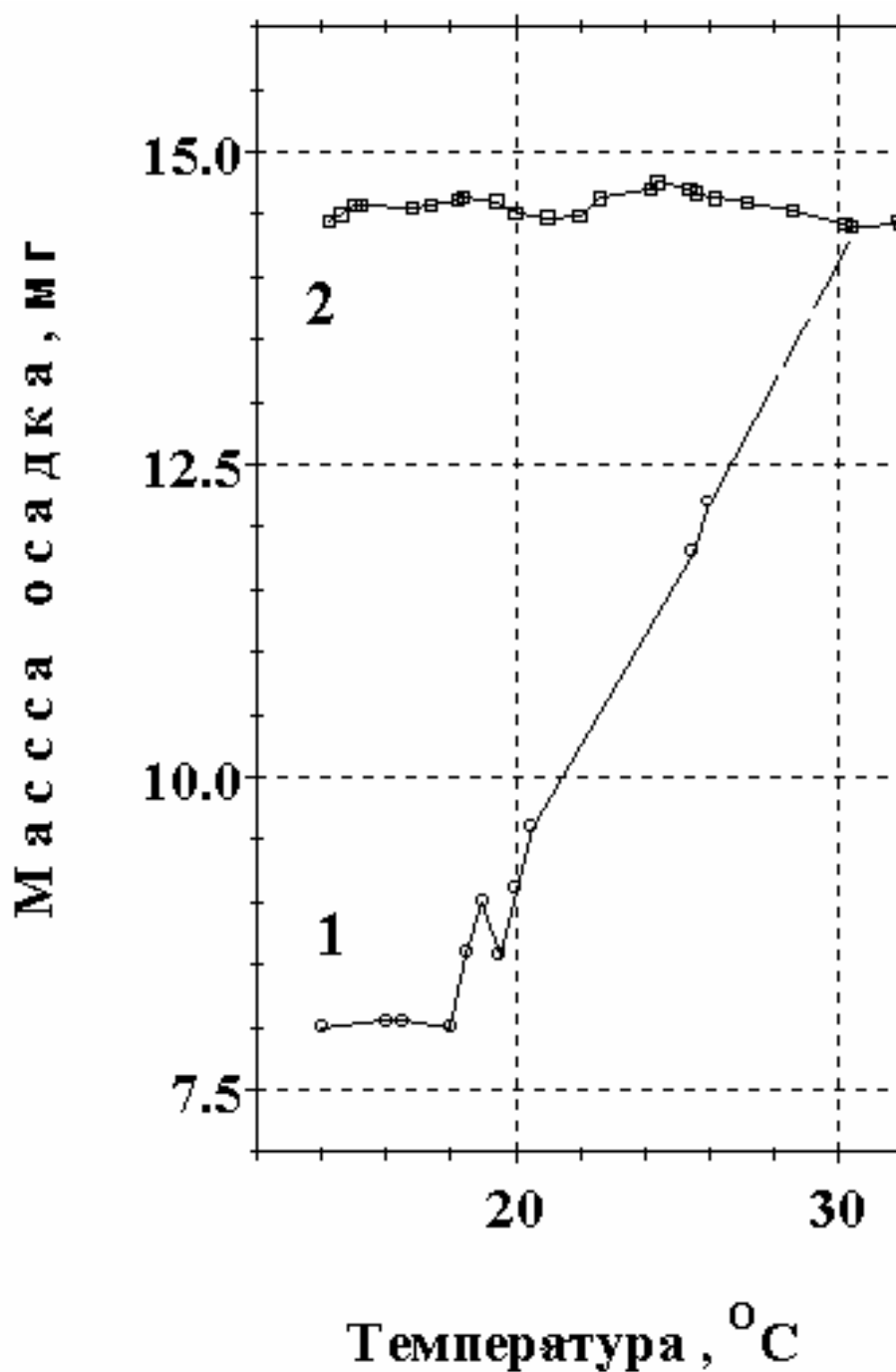


Рис. 3. Влияние радиуса трубопровода и объемной доли дисперсной фазы рабочей жидкой среды на эффективность образования отложений.

