

Влияние электрического поля на процессы 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

Образование отложений на поверхностях пор породы, стенках труб и оборудования при добыче и транспорте нефти определяется процессами осаждения высокомолекулярных компонент, в первую очередь - особенностями осаждения парафинов и смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) [1-3]. Одним из перспективных способов борьбы с отложениями является использование электрических полей. Однако электрофизические механизмы воздействия полей на характеристики отложений все еще плохо изучены [1,2]. Большинство отечественных публикаций посвящено роли электрических эффектов в процессах кристаллизации и отложения только парафинов [4-6] и практически отсутствуют исследования влияния электрического поля на процессы отложений и другие характеристики САВ, в частности, на характеристики асфальтеновой фракции. В зарубежной литературе первые публикации подобного рода относятся к 1940-м годам, когда было высказано предположение том, что влияние электрического поля обусловлено наличием нескомпенсированных электрических зарядов у смол и асфальтенов в жидких нефтяных системах. Так, в работах [7, 8] отложение отрицательно заряженных асфальтеновых микрочастиц рассматривалось как причина возникновения отличных от нуля потенциалов течения при продавливании природных нефтей сквозь плотные песчаники. В более поздних исследованиях [9] был сделан

вывод о том, что асфальтены, растворенные в нитробензоле, имеют положительный заряд. Аналогичное утверждение о наличии положительного заряда у асфальтенов, осажденных из природных нефтей Венесуэлы, было высказано в работе [10]. В недавно опубликованной работе [11] изучалось осаждение асфальтенов из природных нефтей и дистиллятов, а также из их растворов в гептане и толуоле. Для объяснения обнаруженных закономерностей была предложена модель, в которой постулируется наличие положительных зарядов у асфальтенов и отрицательных - у смол, а заряд, наблюдающийся в конкретной жидкой среде, определяется ассоциацией молекул САВ в достаточно крупные устойчивые агрегаты, структура которых зависит от состава исследуемой среды.

В данной работе приведены результаты лабораторных исследований влияния внешнего электрического поля на массу отложений из модельной жидкой среды, содержащей САВ. Основной жидкостью являлся прямогонный бензин БР-1 (Московский НПЗ). Источником САВ служила 3% (по массе) добавка гудрона западносибирской нефти (Новоуфимский НПЗ). Ранее [12], в такой же жидкой среде были изучены закономерности отложений в отсутствие электрического поля. Использование смеси бензин-толуол позволяло проводить сравнение результатов для среды, содержащей асфальтены в растворенном состоянии (свежеприготовленная модельная жидкость), с результатами для той же среды, не содержащей асфальтенов (после выдерживания при комнатной температуре в течение 3-х месяцев и удаления твердых осадков).

Электрофизические механизмы осаждения изучали в термостатируемой стеклянной емкости при температурах жидкости 10-35°C. Точность поддержания температуры составляла 0,1°C. Измеряли массы отложений САВ на двух одинаковых стальных электродах в форме плоских пластин с площадью каждой пластины 129 см². Точность определения массы равнялась $\pm 10^{-4}$ г. Electroды в растворе располагали вертикально и параллельно друг другу, с зазором ≈ 5 мм. На электроды подавали напряжение 254 ± 1 В от стабилизированного

выпрямителя с коэффициентом пульсаций $\leq 1\%$, так что до погружения в раствор напряженность электрического поля в пространстве между электродами составляла $50,8 \pm 0,2 \cdot \text{kV/m}$.

Каждый эксперимент начинали с измерений массы отмытых и высушенных электродов. В растворе гудрона электроды выдерживали в течении 20 минут. После удаления из раствора электроды просушивали при комнатной температуре до полного испарения растворителя, затем взвешивали и массу отложений определяли путем вычета массы электродов до погружения в раствор. По окончании каждого опыта отложения удаляли многократной промывкой в чистом растворителе и протиркой х/б ветошью. Удаление осадка с поверхности контролировали по степени восстановления первоначальной массы электродов.

На рисунке 1 показано влияние температуры свежеприготовленной жидкой среды на величину полной массы осадка на поверхности обоих электродов. Кривая 1 описывает результаты измерений осадка в электрическом поле. Для сравнения, на рисунке приведены и полученные ранее [12] температурные зависимости осаждения из этой же жидкой среды в отсутствии электрического поля (кривая 2). Видно, что при наложении электрического поля сохранялась отмеченная в [12] примечательная особенность растворов, содержащих САВ - так называемый **"эффект памяти"**. Этот эффект состоит в том, что даже в растворе малой концентрации (3%) происходят резкие изменения параметров осаждения при характерной температуре $T_x \approx 18^\circ\text{C}$, практически совпадающей с характерной температурой застывания исходного концентрированного гудрона, использованного для приготовления раствора.

Данные рисунка 1 показывают, что при охлаждении жидкой среды ниже T_x масса осадка, измеренная как в электрическом поле, так и без поля, практически переставала зависеть от температуры. Включение электрического поля приводило к росту общей массы осадка на полной поверхности электродов обеих полярностей. При более детальном анализе результатов был установлен ориентационный характер электрофизических механизмов осаждения - зависимость массы

отложений от направления вектора напряженности электрического поля вблизи поверхности (от знака полярности электрода). В результате воздействия электрического поля масса осадка на катоде изменялась незначительно и суммарный результат был обусловлен, в основном, увеличением массы осадка на аноде.

Начиная с температур, несколько превышающих T_x , и вплоть до 28-29^oC, нагрев жидкой среды приводил к монотонному увеличению общих масс осадков, измеренных как в электрическом поле, так и при отсутствии поля. Как и в области низких температур, массы осадков возрастали при включении электрического поля, но различия электроосаждения на катоде и аноде нивелировались при повышении температуры.

При температурах, близких к T_x , наблюдали резкие изменения массы отложений - на температурных зависимостях рис.1 видны отчетливые максимумы и минимумы. В этом узком температурном интервале зарегистрировано качественное изменение характера влияния электрического поля - при $T=18,5-19,5^oC$ включение поля приводило к *уменьшению* измеренных масс осадков. Тем не менее, и в данной области температур наблюдался тот же ориентационный эффект электрофизических механизмов осаждения – масса осадка на аноде M_a была всегда большей, чем масса осадка на катоде M_k .

Наглядной мерой ориентационного эффекта может служить относительное превышение массы осадка на аноде ($M_a/M_k - 1$), выраженное в процентах. На рисунке 2 приведены результаты измерений величины ориентационного эффекта при различных температурах свежеприготовленной жидкой среды. Видно, что вблизи характерной температуры T_x наблюдается резкое усиление ориентационного характера электрофизических механизмов осаждения. При этом температурная зависимость величины ориентационного эффекта имеет хорошо выраженную двухпиковую структуру.

Исследования электрофизических механизмов осаждения при различных температурах были повторены после удаления асфальтенов из модельной жидкой среды. Как и в [12], для жидкости, не содержащей

асфальтенов, наблюдалось : 1) увеличение массы осадка на обоих электродах до значений, регистрировавшихся в свежеприготовленной жидкости при 28-29^oC; 2) примерное постоянство массы осадка во всем исследованном диапазоне температур 10-34^oC; 3) исчезновение особенностей осаждения в окрестности характерной температуры T_x . После удаления асфальтенов более не наблюдались никакие воспроизводимые эффекты, связанные с влиянием электрического поля на характеристики осаждения. В пределах точности проведенных измерений, включение электрического поля не приводило к изменению суммарных масс осадков на обоих электродах. Различия осадков на катоде и аноде также не регистрировались.

Резкое ослабление электрофизических эффектов после удаления асфальтенов свидетельствует об отсутствии нескомпенсированных электрических зарядов у подавляющего большинства молекул САВ в изучавшейся жидкой среде. При наличии подобных зарядов, согласно [11], удаление положительно заряженных асфальтенов должно было бы приводить к значительному росту массы осадка отрицательно заряженных молекул смол на аноде. Одна из вероятных причин расхождения с выводами работы [11] - использование в этой работе значительно большей напряженности электрического поля (до 300 кВ/м), что могло приводить к частичной деструкции молекулярных комплексов и, возможно, некоторых полярных молекул.

Учитывая сходство температурных зависимостей 1 и 2 на рис.1, для объяснения полученных результатов можно использовать модель механизмов осаждения в отсутствие электрического поля, приведенную в [12]. По этой модели, основными структурными единицами асфальтеновых компонент нефтяных систем являются молекулярные нанокластеры (МНК), состоящие из нескольких молекул асфальтенов, и слабо взаимодействующие с твердыми поверхностями. При низких температурах поверхностно-активные молекулы смолистых, ароматических и других веществ связываются в «сольватных оболочках» МНК, что препятствует осаждению этих молекул на электродах. Другим фактором, препятствующим осаждению активных молекул, является

частичная блокировка поверхности твердого тела тонким слоем малоактивных МНК и их более крупных коллоидных ассоциатов. Особенности, наблюдаемые вблизи T_x , соответствуют осуществлению структурных фазовых превращений в асфальтеновых МНК, в результате которых уменьшается их поверхностная энергия, начинается перестройка сольватных оболочек и снижается эффективность блокировки поверхности. Высвобождающихся при этом активные молекулы обуславливают увеличение массы отложений при дальнейшем повышении температуры. Процессы перестройки молекулярных структур завершаются, по-видимому, при 28-29^oC, когда массы осадков в свежеприготовленной жидкости достигают значений, наблюдавшихся после удаления асфальтенов из жидкой среды.

При отсутствии заряда у молекул САВ и комплексов этих молекул, влияние электрического поля, наблюдаемое в данных рис.1 и рис.2 не может быть результатом процессов электрофореза. Причиной же обнаруженных электрофизических эффектов могут являться особенности диэлектрических характеристик асфальтенов. Имеющиеся данные [3,13] указывают на то, что большая величина дипольного момента асфальтенов коррелирует с повышенным содержанием в них функциональных групп, содержащих гетероатомы (S,N,O), а также атомы металлов. При этом функциональные группы, определяющие распределения зарядов соответствующих диполей, расположены преимущественно в периферийных участках молекул асфальтенов, являясь, вероятно, и центрами поверхностной активности как отдельных молекул, так и асфальтеновых МНК. Анализ данных рис. 1 и рис. 2 позволяет предположить, что на периферии находится область положительного заряда диполя, так что при адсорбции эта область располагается ближе всего к поверхности электрода. В результате, включение электрического поля не влияет на ориентацию диполей асфальтеновых МНК вблизи катода и условия осаждения на этом электроде практически не меняются. Электрическое же поле вблизи анода разворачивает активные центры в сторону, противоположную поверхности электрода, препятствуя формированию блокирующих слоев

асфальтенов. Масса осадка на аноде возрастает вследствие улучшения условий осаждения других поверхностно-активных компонентов САВ, прежде всего – смол. Усиление электрофизических эффектов вблизи температуры T_x , связано, скорее всего, с упоминавшейся перестройкой сольватных оболочек, что способствует уменьшению эффективных расстояний МНК - поверхность электрода.

Основным результатом проведенных экспериментов можно считать подтверждение заметной роли электрофизических механизмов образования поверхностных отложений в нефтепродуктах, содержащих асфальтены. Полученные данные указывают, что причиной осуществления этих механизмов является не наличие электрических зарядов у молекул САВ, а значительная асимметрия расположения функциональных групп, определяющих дипольный момент асфальтенов. Непосредственное прикладное значение имеет вывод о том, что в результате воздействия электрического поля на конкретную жидкую среду масса отложений может не только возрастать, но и уменьшаться, в зависимости от сочетания таких рабочих параметров, как напряженность поля, температура жидкости и концентрация смолисто-асфальтеновых веществ.

Литература

1. Тронов В.П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними. - М.: Недра, 1970. - 192 с.
2. Девликамов В.В., Хабибуллин З.А., Кабиров М.М. Аномальные нефти. - М.: Недра, 1975. -168 с.
3. Сергиенко С.Г., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные углеводородные соединения нефти.- М.: Наука, 1979. – 269 с.
4. Шейх-Али Д.М. // Борьба с отложениями парафина. / Под ред. Бабаляна Г.А. - М.: Недра, 1965. - С. 139-152.
5. Федоров Е.Е. // Известия ВУЗов. Нефть и газ. – 1973. -№ 12. – С. 75-77.
6. Агаев С.Г., Савченков А.Л. // ХТТМ. – 1996. - №6. – С.18-19.
7. Dykstra H., Beu K., Katz D.L. // Oil and Gas Journal. – 1944. - V.30. - P.79.
8. Preckshot G.W., DeLisle N.G., Cottrell C.E., Katz D.L. // Trans. AIME. – 1943. - V.151. - P.188.
9. Wright J.R., Minesinger R.R. // J. Coll. Sci. – 1963. - V.18. - P.223.
10. Lichaa P.M., Herrera L. // Preprints, AIME Soc. Petrol. Eng. American Institute of Mechanical Engineers, Dallas, TX, January 1975. - P.107.
11. Taylor S.E. // Fuel. – 1998. - V.77. - No.8. - P.821-828.
12. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. // Наука и технология углеводородов. – 2000. (в печати).
13. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. - Л.: Изд. ЛГУ, 1980. -172 с.

Рис. 1. Температурные зависимости массы отложений на поверхности стальных электродов в растворе гудрона, помещенном в электрическое поле (1), и при отсутствии электрического поля (2).

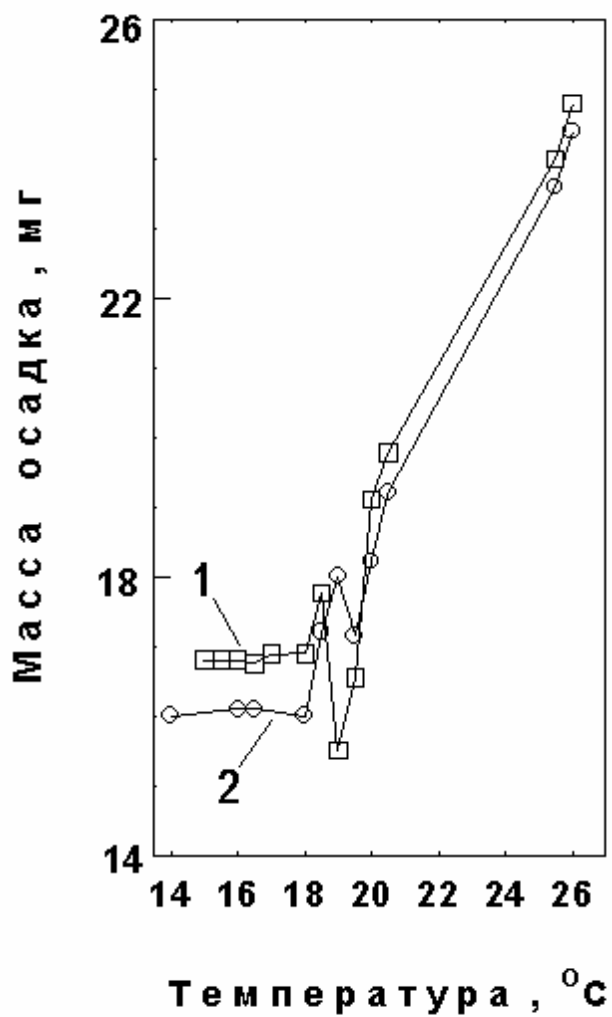


Рис. 2. Влияние температуры на ориентационный эффект электроосаждения – стабильное превышение массы осадка на аноде.

