

Неоднозначность состояний асфальтеносодержащих жидких сред

Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю.

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М.Губкина

Важной задачей нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности является обеспечение оптимальных свойств жидких сред во всей цепочке технологических процессов. С этой целью нефтяные системы на различных стадиях производства подвергаются разнообразным воздействиям, в частности, механической и термической обработке. В отличие от химических методов воздействия, при механо- и термообработке компонентный состав жидкостей не меняется, а желаемую оптимизацию свойств обеспечивают путем модификации структурно-механических свойств нефтяных дисперсных систем [1], коллоидные характеристики которых определяются, в значительной степени, присутствием асфальтенов [2,3]. Практическая ценность подобных методов обработки обусловлена наличием у большинства нефтей и нефтепродуктов так называемых «эффектов памяти». Под «памятью» понимают способность структурных жидкостей в течение достаточно продолжительного времени сохранять свойства, приобретенные в результате предшествующего механического или термического воздействия и проявлять их в процессе последующей эксплуатации. Таким образом, нефтяная система, обладающая «памятью», при заданном наборе внешних параметров может находиться не в одном (термодинамически равновесном) состоянии, а в нескольких достаточно стабильных состояниях, характеристики которых определяются условиями предыдущего воздействия.

Недавно нами проведена серия исследований физико-химических эффектов, происходящих при термическом воздействии на коллоидную

систему асфальтенов в модельных нефтяных жидкостях. Обнаружено существование характерных температур, при которых происходят резкие изменения макроскопически наблюдаемых реологических [4,5] и электрофизических [6] характеристик, а также интенсивности формирования отложений [7,8]. Эти изменения интерпретированы как следствия фазовых преобразований в структуре суспензии асфальтенов, стабилизируемой смолами. В качестве базовых элементов структуры рассмотрены стабильные нанокластеры молекул асфальтенов, которые в результате диполь-дипольных взаимодействий образуют более крупные коллоидные ассоциаты, имеющие характерное «стержневое» или «кольцевое» строение [9].

В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований, указывающих на то, что основным носителем «эффекта памяти» нефтяных жидкостей является, скорее всего, коллоидная подсистема смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). Так, установлено, что особые фазовые состояния этой подсистемы, формирующиеся при упомянутых характерных температурах, достаточно долго сохраняются и в области более низких температур, что и обуславливает неоднозначность состояний всей нефтяной системы.

Исследования проводили с использованием модельной нефтяной жидкости, представляющей собой раствор в толуоле гудрона западносибирской нефти (массовая доля 11,6%, концентрация 113,2 г/л). В первой серии экспериментов было изучено влияния температуры T на массу M отложений САВ на поверхности стальных образцов, погруженных в модельную жидкую среду. Аппаратура и методика измерений аналогичны использованным в [7].

На рис.1 показаны измеренные зависимости $M(T)$. Существенно, что они не отражают последовательность изменений системы при непрерывном однонаправленном возрастании или уменьшении T , а характеризуют возможные состояния жидкости при данном наборе внешних параметров. За рабочий день измеряли две-три точки при произвольных T , в промежутках возвращались к комнатной t -ре ($T_k=18-20^\circ\text{C}$). Светлые квадраты (1) - данные для смеси толуол-гудрон, приготовленной при T_k и выдержанной при T_k в течение четырех недель.

В этом состоянии жидкой среды наблюдался рост массы осадка вплоть до $T=19-21^{\circ}\text{C}$ и примерное постоянство (небольшое снижение) M при более высоких температурах. Результаты (1) воспроизводились на протяжении трех недель при любых $T=11-28^{\circ}\text{C}$, пока температура впервые не превысила величину $T=29^{\circ}\text{C}$. После этого состояние системы резко изменилось и его характеристики воспроизводились во всех последующих измерениях на протяжении месяца. Новая серия данных представлена темными кружками (2) на рис.1. Характерным отличием нового состояния от начального является значительно возростание массы осадка при $T \geq 18^{\circ}\text{C}$. При меньших температурах различие величин M для начального и нового состояния постепенно уменьшается. В области $T \approx 11-18^{\circ}\text{C}$ наблюдается двузначность состояний (2) – при измерениях получены как результаты, совпадающие с (1), так и результаты, со скачкообразным ростом M (промежуточные значения не зафиксированы).

По совокупности показанных на рис.1 закономерностей, и с учетом рассматривавшихся ранее модельных представлений [4-9], наблюдаемые изменения состояний исследованной жидкой среды (1→2) можно интерпретировать как следствия осуществления в этой среде структурного фазового перехода с образованием укрупненных коллоидных агрегатов асфальтенов. Увеличение массы осадка происходит в результате снижения удельной поверхности дисперсной фазы, вследствие чего в дисперсионную среду высвобождается дополнительное количество активных молекул смол, эффективно адсорбируемых на поверхности стального образца.

С целью дополнительной проверки подобных выводов, для исследованной модельной нефтяной жидкости проведены измерения динамической вязкости – характеристики, обладающей повышенной чувствительностью к изменениям структуры дисперсных систем [4,5,10]. При измерениях использован стандартный термостатируемый вискозиметр Хопплера с катящимся шариком, методика измерений аналогична описанной в [4].

Температурные зависимости коэффициентов динамической вязкости $\eta(T)$ показаны на рис. 2. Как и на рис. 1, светлые квадраты (1) относятся к состояниям жидкости, не прогревавшейся выше 29°C . Темные кружки соответствуют состояниям (2) после осуществления фазового перехода, в которых наблюдается заметное снижение вязкости при тех же температурах измерений.

Анализ энергетики структурных превращений в изучаемых жидкостях часто осуществляют с помощью экспоненциальных аппроксимаций температурных зависимостей вязкости :

$$\eta = A \exp(U/kT)$$

где множитель A считают постоянным для данной среды, а U интерпретируют как энергию активации вязкого течения. Для неструктурированных жидкостей величина U постоянна в широком диапазоне температур, резкие максимумы (минимумы) U в коллоидных системах связаны с затратами (выделением) энергии при структурном преобразовании в среде. Стандартный метод определения энергий активации состоит в построении температурных зависимостей вязкости в координатах $y=\ln(\eta)$; $x=1/T$ и аппроксимации характерных участков графика прямыми линиями. Результаты подобной обработки данных рис.2 представлены на рис.3. Видно, что энергии активации изученной жидкости сравнительно невелики и колеблются вблизи среднего уровня $U \approx 0,75$ эВ (7,2 кДж/моль), характерного, например, для «слабых» водородных связей [1], что указывает на отсутствие протяженных (связанно-дисперсных) коллоидных структур. Для исходных состояний (1) жидкости, не прогревавшейся выше 29°C , характерно резкое увеличение энергии активации до 11 кДж/моль при температурах $19-21^{\circ}\text{C}$. Появление подобного максимума U указывает на осуществление в коллоидной системе структурных преобразований, связанных с преодолением некоторого энергетического барьера. Из рис.3 видно, что подобное преобразование структуры не характерно для состояний (2) жидкости, прогретой выше 29°C . С другой стороны, в состоянии (2) $T=29^{\circ}\text{C}$ продолжает оставаться особой точкой – при этой температуре наблюдается резкое уменьшение энергии активации, которое можно

связать с осуществлением самопроизвольной ассоциации в дисперсной фазе. Минимум величины U наблюдается вплоть до температур 35-36⁰С, после чего энергия активации вновь возрастает до общего среднего уровня.

Информация о геометрических характеристиках дисперсной фазы может быть получена путем анализа изменений "удельной вязкости" $\eta_{уд}=(\eta-\eta_0)/\eta_0$, где η - вязкость среды, η_0 - вязкость используемого растворителя. Согласно правилу Эйнштейна [10], при отсутствии структурных изменений удельная вязкость разбавленных суспензий должна линейно зависеть от объемной доли ϕ дисперсных частиц:

$$\eta_{уд} = \alpha \phi ,$$

где фактор формы $\alpha=2,5$ для сферических частиц, а изменения этого значения указывают на осуществление структурных преобразований.

Факторы формы α для изученной нефтяной системы были рассчитаны на основании данных рис.2, с использованием измеренных зависимостей $\eta_0(T)$ чистого толуола. Результаты расчетов представлены на рис.4. Для исходных состояний (1) непрогретой жидкости минимальное значение фактора формы $\alpha=5,3$, что свидетельствует о существенной несферичности дисперсных частиц. При температурах, превышающих 19-21⁰С, изменяется наклон зависимостей $\alpha(T)$ указывающий на появление процессов, приводящих к еще более быстрому отклонению от сферичности с ростом температуры. Для состояния (2) жидкости, прогретой выше 29⁰С, характерно общее снижение величин α , что указывает на формирование более компактных коллоидных образований. После перехода в новое состояние, при $T=29^0\text{C}$ наблюдается перегиб зависимости $\alpha(T)$ и начинается более быстрый рост фактора формы, прекращающийся при $T=35-36^0\text{C}$, что может быть следствием распада рыхлых коллоидных агрегатов на более мелкие и компактные образования.

Модельная интерпретация экспериментально наблюдавшихся закономерностей проведена на основе анализа современных отечественных и зарубежных научных публикаций и с учетом ранее полученных данных [4-9]. Модельная базовая структура нефтяной среды

схематически показана на рис.5. Крупные молекулы асфальтенов (А) формируют устойчивые нанокластеры диаметром 3-4 нм [5,9], которые являются базовыми микрочастицами твердой дисперсной фазы. Молекулы смол (С) связываются в защитных оболочках микрочастиц асфальтенов, препятствующих их коагуляции, либо находятся в свободном состоянии в окружающей фазе «раствора». Основная часть молекул «раствора» (р) принадлежит легким углеводородам (в нашем случае – толуолу).

На рис.1-4 состояние (1) соответствует «стабилизированной» нефтяной жидкости, температура которой не превышала некоторую пороговую величину (в наших измерениях 29°C) и на которую не оказывали внешних воздействий (механических, акустических, электромагнитных и т.п.). В этом состоянии базовые микрочастицы образуют (например, путем диполь-дипольных взаимодействий) более крупные коллоидные агрегаты существенно несферической формы – в виде вытянутых «стержней» или плоских «колец» [9]. С увеличением энергии теплового движения размеры этих агрегатов растут вплоть до $T=19-21^{\circ}\text{C}$ (рис.4). В процессе ассоциации базовых микрочастиц между ними возникают связи благодаря «десорбции» части молекул из защитных оболочек (рис.5), что, в свою очередь, приводит к возрастанию массы осадка (рис.1). Оставшиеся защитные оболочки создают потенциальный барьер, препятствующий «слипанию» самих стержневых агрегатов в этом температурном интервале. При $19-21^{\circ}\text{C}$ энергия теплового движения становится достаточной для преодоления потенциального барьера (рис.3) и начинается формирование «фрактальных» коллоидных образований путем объединения стержневых (кольцевых) агрегатов с большими факторами формы (рис.4). Образование слабых связей во «фрактальных» структурах не приводит к заметной «десорбцией» смол в раствор и масса осадка остается примерно постоянной (рис.1). В целом, структурные преобразования в состоянии (1) не связаны со значительными нарушениями первичной структуры защитных оболочек базовых микрочастиц асфальтенов. Поэтому все происходящие процессы

являются обратимыми и может быть воспроизведены после нового охлаждения.

По рассматриваемой модели, состояние (2) на рис.1-4 устанавливающееся после превышения пороговой температуры $T \approx 29^{\circ}\text{C}$, связано с существенными изменениями (фазовыми переходами) в структурах упомянутых защитных оболочек. В результате становится возможным термически активированное проникновение в защитную оболочку новых молекул из фазы «раствора» (р) и вытеснение из нее заметной доли молекул (С) (рис.5), что ведет к резкому увеличению массы осадка (рис.1) и снижению антикоагуляционного действия оболочек асфальтовых микрочастиц. При повторном понижении температуры эффективное обратное проникновение молекул смол в защитные слои крайне затруднено и они лишь слабо связываются на внешних поверхностях реконструированных защитных оболочек. Из-за принципиального изменения молекулярной структуры в дисперсной фазе, состоянию (2) присущ «эффект памяти» - возврат к характеристикам прежнего состояния (1) крайне затруднен и наблюдается лишь в виде отдельных флуктуаций при температурах $11-18^{\circ}\text{C}$ (рис.1).

Возникновение «памяти» в состоянии (2) обусловлено «слабостью» стабилизирующих оболочек базовых частиц асфальтенов. В результате при температурах $29-36^{\circ}\text{C}$ происходит самопроизвольное «сворачивание» стержневых и кольцевых агрегатов (и фрактальных структур) в рыхлые «комки», с достаточно прочными связями между отдельными частями их пространственной структуры. Этому процессу соответствует минимум энергии активации на рис.3, а образующиеся округлые «комки» характеризуются меньшими значениями фактора формы (рис.4). При дальнейшем повышении температуры сказывается конкуренция между подобными процессами ассоциации и процессами термического диспергирования образующихся коллоидных структур. Начиная с $36-40^{\circ}\text{C}$ процессы термической деструкции начинают, по-видимому, доминировать, на что указывает прекращение роста фактора формы (рис.4).

Литература

1. *Туманян Б.П.* Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем – М.: Техника, 2000. – 336 с.
2. *Сергиенко С.Г., Таимова Б.А., Талалаев Е.И.* Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти.- М.: Наука, 1979. – 269 с.
3. *Поконова Ю.В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти. - Л.: Изд. ЛГУ, 1980. -172 с.
4. *Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю.* Особенности вязкого течения жидких сред со смолисто-асфальтовыми веществами // ХТТМ. – 1999. - № 6. - С.32-34.
5. *Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Eliseev D.Yu.* Rheological evidence of structural phase transitions in asphaltene-containing petroleum fluids // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2001. (в печати)
6. *Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю.* Особенности электрофизических свойств жидких углеводородных сред // ХТТМ. – 2001. - № 1. - С.29-31.
7. *Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю.* Температурные особенности образования отложений из жидких сред с повышенным содержанием смолисто-асфальтовых веществ // Наука и технология углеводородов. – 2000. - № 1. С.52-56.
8. *Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю.* Влияние электрического поля на процессы образования отложений из жидких сред с повышенным содержанием смолисто-асфальтовых веществ // Наука и технология углеводородов. – 2000. - № 2. - С.54-58.
9. *Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю., Уланцев А.Д.* Коллидные наносистемы в нефтяных средах // Наука и технология углеводородов. – 2001. - № 1. - С.55-59.
10. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы – М.: Химия, 1989. – 464 с.

Рис. 1. Влияние температуры на массу отложений на стальном образце из модельной нефтяной жидкости с различными состояниями дисперсной фазы : (1) – до прогрева выше 29°C , (2) – после прогрева выше 29°C .

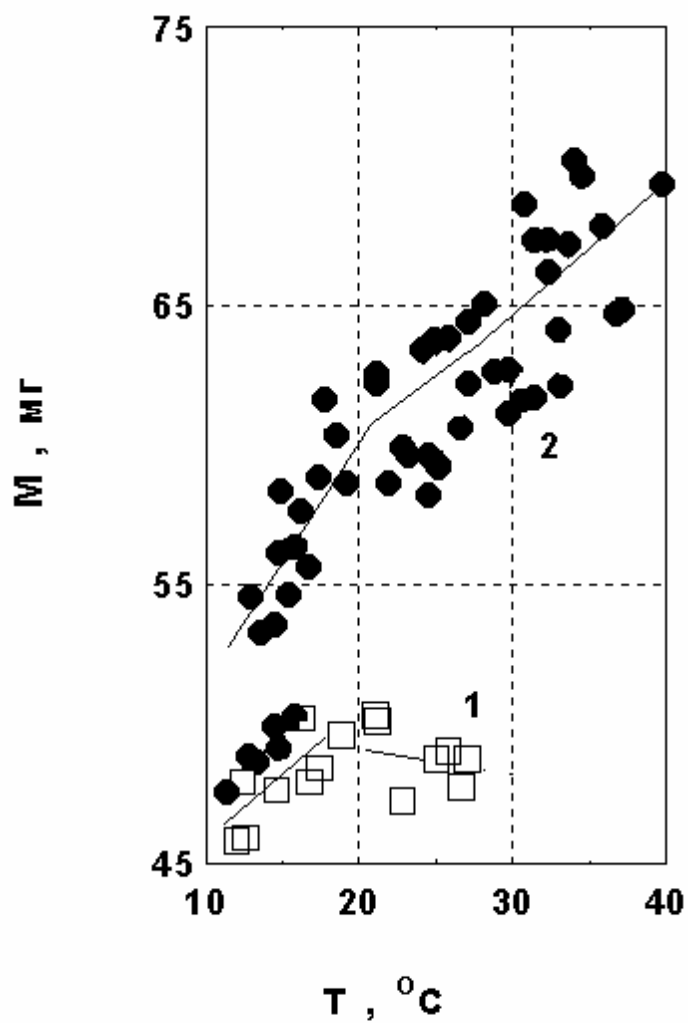


Рис. 2. Влияние температуры на динамическую вязкость модельной нефтяной жидкости с различными состояниями дисперсной фазы (обозначения кривых – как на рис.1).

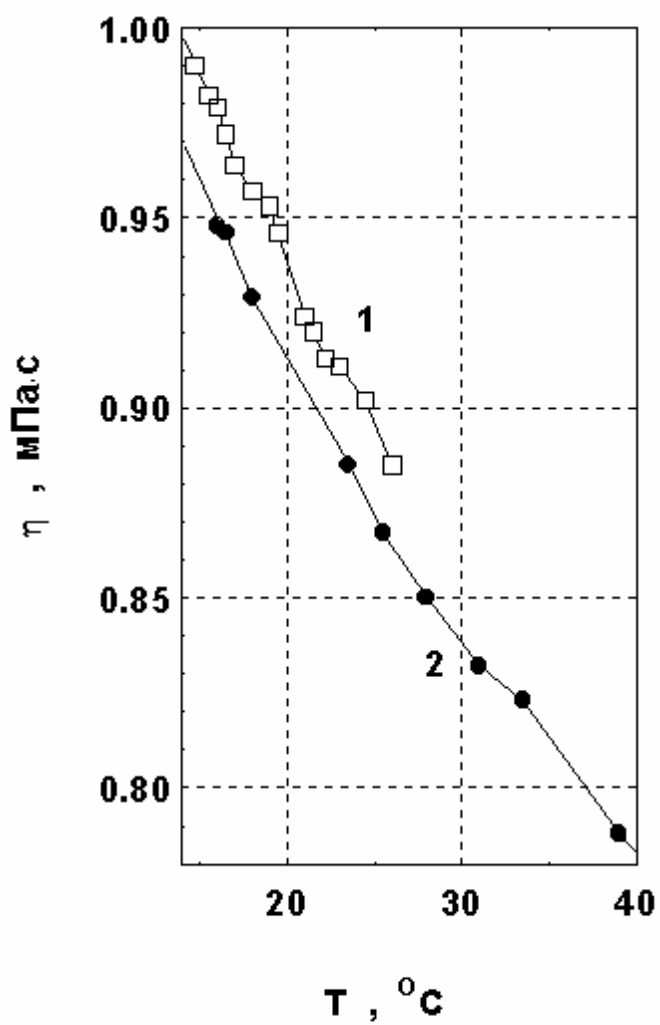


Рис. 3. Влияние температуры на энергию активации вязкого течения модельной нефтяной жидкости с различными состояниями дисперсной фазы (обозначения кривых – как на рис.1).

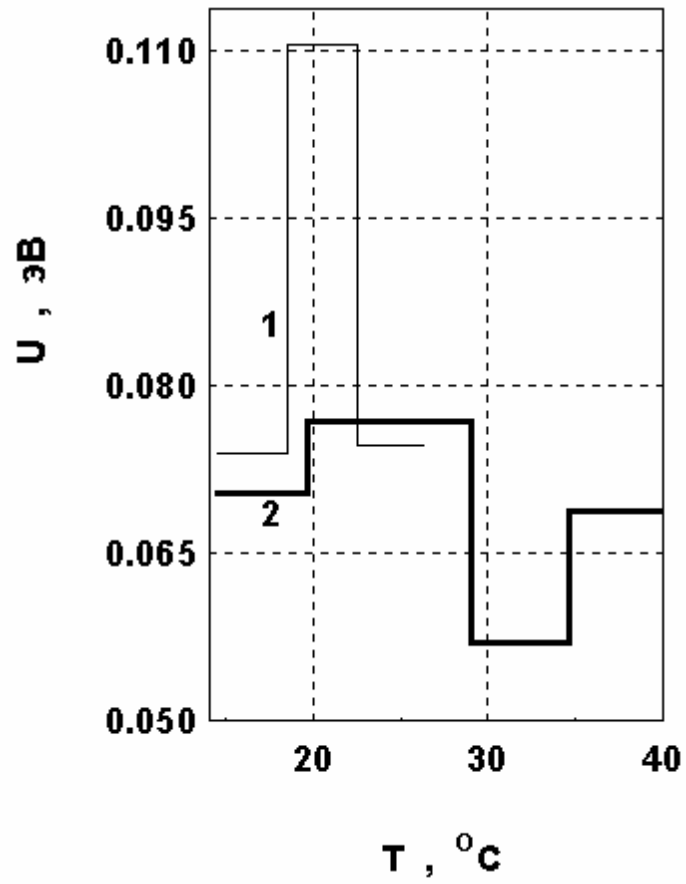


Рис. 4. Влияние температуры на фактор формы коллоидных частиц модельной нефтяной жидкости с различными состояниями дисперсной фазы (обозначения кривых – как на рис.1).

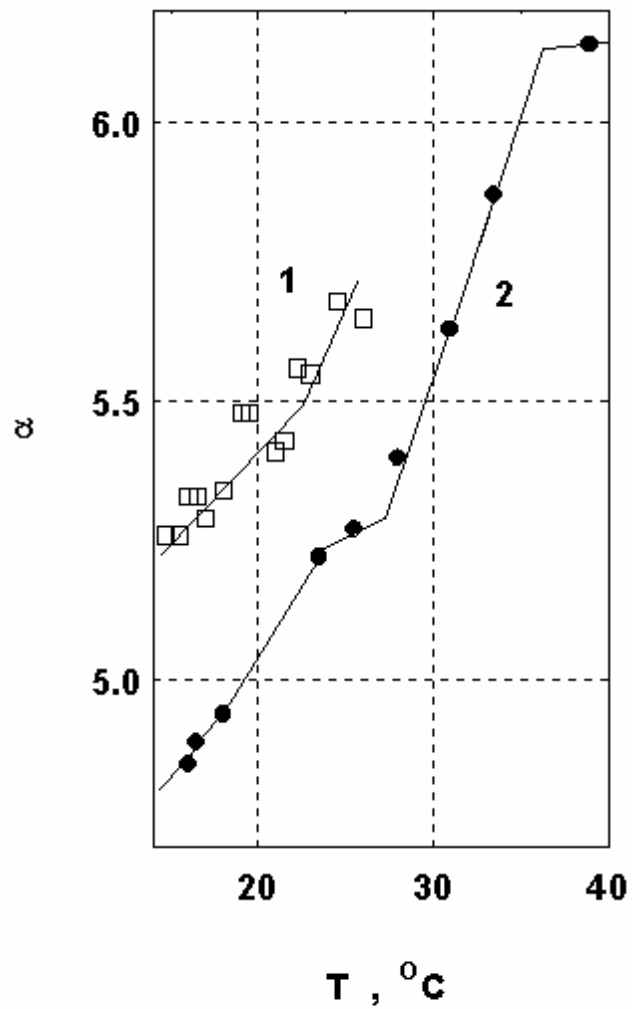


Рис. 5. Базовая модельная структура нефтяной жидкости, содержащей надмолекулярные образования смолисто-асфальтеновых веществ.

