

На правах рукописи

КУРЬЯКОВ Владимир Николаевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФЛЮИДАХ
МЕТОДОМ СТАТИЧЕСКОГО И ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

01.04.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем нефти и газа Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем нефти и газа Российской академии наук (ИПНГ РАН)
Юдин Игорь Кронидович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Петрова Галина Петровна

доктор технических наук, профессор федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»
Сафиева Равиля Загидулловна

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

Защита состоится _____ 2017 года в ___ ч. ___ мин. на заседании Диссертационного совета Д 002.110.02 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур РАН по адресу: 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИВТ РАН. Отзывы на автореферат просьба присылать по адресу: 125412 Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, ОИВТ РАН.

Автореферат разослан _____ 2016 года.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 002.110.02,
кандидат физико-математических наук

М.М. Васильев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Введение

Актуальность темы исследования

Создание флуктуационной теории фазовых переходов второго рода и критических явлений явилось одним из главных достижений физики конденсированного состояния XX века. Особый интерес для фундаментальной науки и практики представляют фазовые переходы в сложных флюидах таких, как многокомпонентные смеси, растворы полимеров, растворы поверхностно активных веществ, эмульсии и нефтяные системы. Подобные объекты, относящиеся к так называемой «мягкой материи» («*Soft Matter*»), имеют характерный мезоскопический масштаб длины (промежуточный между молекулярными и макро масштабами), связанный с надмолекулярными структурами или самоорганизацией на этом масштабе.

Фазовые превращения систем природных углеводородов в значительной степени определяют физические явления, присущие процессам разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа. Знание закономерностей фазовых превращений и умение их прогнозировать позволяют развивать методы повышения нефте- и конденсатоотдачи пластов, проектировать эффективные технологические схемы промысловой обработки, заводской переработки и транспортировки добываемого сырья. В связи с ростом добычи тяжелых нефтей с каждым годом возрастает интерес к исследованию асфальтенов и потери устойчивости нефти по отношению к выпадению тяжелых фракций, состоящих, главным образом, из смол, асфальтенов и парафинов. Образование асфальто-смолисто-парафиновых отложений (АСПО) значительно осложняют технологические процессы добычи и переработки углеводородного сырья. При этом свойства асфальтенов могут сильно варьироваться в зависимости от происхождения. Поэтому актуальной является задача разработки единой модели агрегации асфальтенов.

Цели и задачи работы

Целью данной работы является проведение исследований фазовых превращений в многокомпонентных углеводородных смесях и углеводородных растворах асфальтенов методом динамического и статического рассеяния света: экспериментальное исследование трехкомпонентной углеводородной смеси метан-пропан-пентан, исследование влияния смол и ультразвукового диспергирования на кинетику агрегации асфальтенов в природных нефтях и модельных углеводородных системах. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Разработана оптическая ячейка высокого давления, позволяющая исследовать методом динамического и статического рассеяния света углеводородные смеси в термодинамических условиях, близких к пластовым.

2. На базе коммерческого прибора *Photocor Complex* разработана и опробована экспериментальная установка для одновременного проведения *PVT* измерений и измерений методом динамического и статического рассеяния света, которая позволяет проводить исследования многокомпонентных углеводородных смесей в широком интервале температур и давлений.

3. Приготовлена трехкомпонентная углеводородная композиция (смесь) метан-пропан-пентан с заданной мольной концентрацией компонент 50%, 35% и 15% соответственно.

4. Проведены измерения температурных зависимостей давления, интенсивности рассеянного света и коэффициента диффузии для различных плотностей исследуемой тройной углеводородной смеси.

5. Методом динамического рассеяния света измерена зависимость характерного размера асфальтеновых агрегатов от времени в модельных нефтяных системах при различном содержании осадителя, нарушающего устойчивость системы, и различном содержании смол.

6. Методом динамического рассеяния света измерена зависимость характерного размера асфальтеновых агрегатов от времени в модельных нефтяных системах после многократного воздействия ультразвуком.

Научная новизна работы

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. Впервые методами статического и динамического рассеяния света проведено исследование тройной углеводородной смеси метан-пропан-пентан с мольной концентрацией компонент 50%, 35% и 15% соответственно в окрестности критической точки жидкость-пар и с хорошей точностью измерены температурные зависимости интенсивности рассеянного света и давления вдоль десяти изохор исследуемой смеси, таким образом, построена околокритическая область фазовой диаграммы для данной смеси.

2. Для многокомпонентных смесей продемонстрирована возможность определения с хорошей точностью положения критической точки из совместных измерений температурных зависимостей давления и интенсивности рассеянного света вдоль изохор.

3. На модельных нефтяных системах экспериментально установлено, что смолы существенно замедляют агрегацию асфальтенов при этом влияние смол на порог устойчивости асфальтенов не столь велико.

4. Предложен новый метод определения порога устойчивости нефтяных систем к выпадению асфальтенов, основанный на измерении скорости роста асфальтеновых агрегатов.

5. Обнаружен и исследован эффект вторичной агрегации асфальтенов.

6. Обнаружен новый эффект самостабилизации асфальтеновых агрегатов при многократной повторной агрегации. Предложено объяснение данного эффекта.

Научная и практическая ценность работы

Научная и практическая ценность работы состоит в следующем:

1. Для трехкомпонентной углеводородной смеси метан-пропан-пентан с мольной концентрацией компонент 50%, 35% и 15% соответственно определена фазовая диаграмма в окрестности критической точки жидкость-пар.

2. Экспериментальные данные, полученные в ходе исследования трехкомпонентной углеводородной смеси, адекватно описываются в рамках ранее предложенного масштабного уравнения состояния.

3. Результаты проделанной работы могут быть использованы для разработки коммерческого прибора по определению критических параметров многокомпонентных смесей.

4. Экспериментально исследовано влияние смол на такие свойства, как порог устойчивости асфальтенов в растворе (*Onset Point*) и на скорость роста асфальтеновых агрегатов.

5. Предложена новая методика определения порога устойчивости нефтяных систем, основанная на измерении скорости роста асфальтеновых агрегатов методом динамического рассеяния света.

6. Показана принципиальная возможность разработки методики определения эффективности ингибиторов выпадения АСПО методом динамического и статического рассеяния света.

7. Обнаруженные и исследованные эффекты повторной агрегации и самостабилизации асфальтенов при ультразвуковом диспергировании могут помочь в научном обосновании использования ультразвукового воздействия на различных этапах нефтедобычи.

Методология и методы исследования

Все измерения статического и динамического рассеяния света были выполнены на экспериментальном оборудовании высокого технического уровня российского производства компании «Фотокор». Лаборатория фазовых переходов и критических явлений им. Е.Е. Городецкого ИПНГ РАН, в которой была выполнена данная работа, имеет долгую и плодотворную историю применения экспериментальных методов динамического и статического рассеяния света для исследований нефтяных систем. Измерение размеров субмикронных частиц в нефтяных системах методом динамического рассеяния света было, в свое время, впервые предложено в этой лаборатории.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработана и опробована экспериментальная установка с прецизионным двухконтурным термостатом и оптической ячейкой высокого давления для одновременного проведения PVT измерений и измерений методом динамического и статического рассеяния света.
2. В окрестности критической точки жидкость-пар определена фазовая диаграмма исследованной газовой смеси.
3. Измерены температурные зависимости интенсивности рассеянного света и коэффициента диффузии в окрестности критической точки жидкость-пар, анализ этих данных позволил определить критические параметры исследованной смеси.
4. На модельных нефтяных системах экспериментально установлено, что смолы существенно замедляют агрегацию асфальтенов и повышают порог устойчивости асфальтенов к выпадению.
5. Экспериментально обнаружен эффект вторичной агрегации асфальтенов в модельных нефтяных системах толуол-асфальтены-гептан и эффект самостабилизации асфальтеновых агрегатов при многократном ультразвуковом диспергировании.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на: Международной конференции «Sixteenth Symposium on Thermophysical Properties» (Болдер, Колорадо, США, 2006, 2015), Всероссийской конференции «Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности» (Москва, 2007), XVI Международной конференции по химической термодинамике в России «RCST2007» (Суздаль, 2007), XV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, МГУ, 2008, 2012), Международной научно-практической конференции молодых специалистов и ученых «Применение новых технологий в газовой отрасли: опыт и преемственность» (Москва, ВНИИГАЗ, 2008, 2010, 2011), VIII Всероссийской научно-технической конференции

«Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» (Москва, 2010), V International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (Киев, Украина, 2010), VI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (Иваново, 2010, 2014), Международной научно-практической конференции «Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы и повышение эффективности разведки и разработки месторождений» (Казань, 2012), VIII Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2012), IX Научно-практической конференции «Нанотехнологии – производству 2013» (Фрязино, МО, 2013), III Международной конференции стран СНГ «Золь-гель 2014» (Суздаль, 2014), Russia-US Workshop «Phase Transitions in Fluids and Plasma» (University of Maryland, College Park, 2016), III Международной научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2016, лучший доклад конференции) и на других конференциях и научных семинарах.

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 38 научных работах, из них 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 9 статей в нерецензируемых журналах и сборниках трудов конференций и 24 тезиса докладов.

Личный вклад автора

Все положения, выносимые на защиту, получены лично автором или при его определяющем участии. Автором работы были подготовлены и проведены все измерения, представленные в работе. Автором работы проведена обработка и анализ полученных экспериментальных результатов. На основании результатов исследования автором сформулированы и обоснованы выводы и заключения, вошедшие в диссертацию.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 3-х глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 130 страниц, включая 44 рисунка и 6 таблицы. Библиография включает 142 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность исследования многокомпонентных углеводородных систем и нефтяных дисперсных систем, сформулированы задачи и цели диссертации, указаны новизна и научная значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы приводятся основные теоретические и экспериментальные работы, касающиеся исследований многокомпонентных углеводородных смесей и исследований асфальтенов.

В первой главе сделан краткий обзор экспериментальных подходов к исследованию многокомпонентных углеводородных смесей в окрестности критической точки жидкость-пар и приведены теоретические основы статического рассеяния света в многокомпонентных флюидах. Описаны экспериментальные методы, используемые для исследований асфальтенов. Приводится описание экспериментальной установки динамического и статического рассеяния света, теоретические основы динамического и статического рассеяния света. Приведены результаты отработки методики измерений статического и динамического рассеяния света вблизи фазовых переходов различной природы (фазовые переходы жидкость-пар, расслоение жидкость-жидкость, структурные переходы в мицеллярном растворе). Результаты исследований перечисленных объектов опубликованы в работах [1, 2].

Во второй главе приведены результаты экспериментальных исследований методом динамического и статического рассеяния света в окрестности критической точки жидкость-пар трехкомпонентной углеводородной смеси метан-пропан-пентан с мольной концентрацией компонент 50%, 35% и 15% соответственно.

На Рисунке 1 показаны результаты измерений и теоретических расчетов для температурных зависимостей давления и интенсивности рассеянного света вдоль четырех из десяти изученных изохор с плотностями близкими к критической [3, 4].

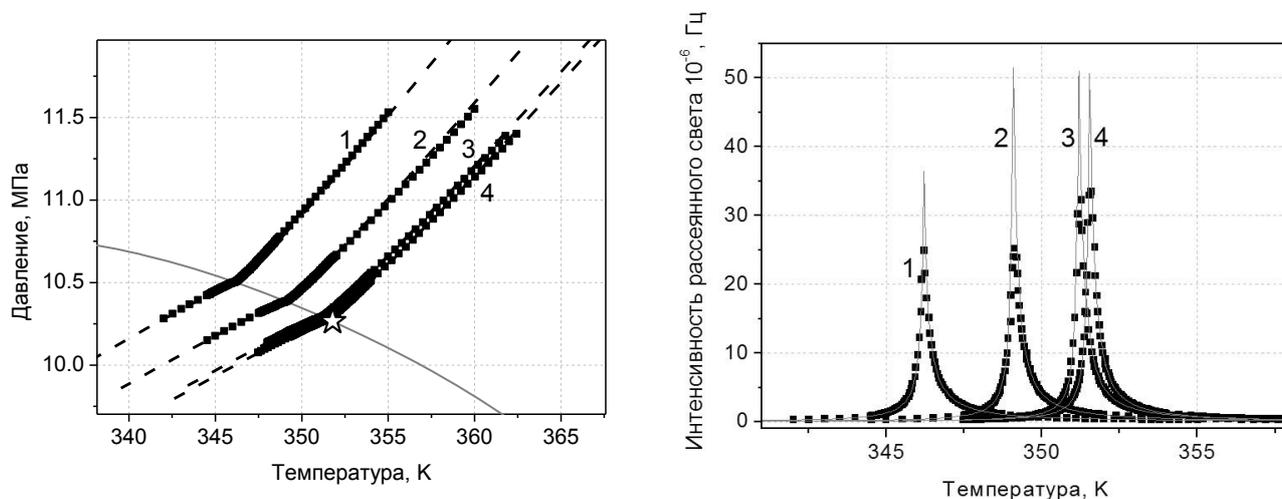


Рисунок 1. Экспериментальные и теоретические температурные зависимости давления и интенсивности рассеянного света для изохор: 1 - $\rho = 0,276 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; 2 - $\rho = 0,266 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; 3 - $\rho = 0,258 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; 4 - $\rho = 0,257 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Точки на графике соответствуют экспериментальным данным. Линии рассчитаны в рамках термодинамического уравнения состояния смеси [6]. Звездочкой отмечено положение критической точки.

Средние отклонения теоретических кривых от экспериментальных точек меньше, чем 1%. Значения интенсивности рассеяния света были рассчитаны с помощью уравнения (1) для интенсивности рассеяния света в непосредственной близости от критической точки смеси [3]

$$I_{\text{scatt}} = \frac{I_0 + I_1 \Delta \bar{\rho}}{\chi_1^{-1} + B_q} + I_{\text{BG}} \quad (1)$$

где $B_q = q^2 \xi^2 \chi_1^{-1}$. Корреляционная длина («радиус корреляции») критических флуктуаций ξ зависит от близости к критической точке. Некритическая («background») часть рассеяния I_{BG} включает в себя производную $\left(\frac{\partial^2 P_r}{\partial \Delta \bar{\mu}_1^2} \right)_{\tau, \Delta \bar{\mu}_i}$.

Значения I_0 , I_1 , и I_{BG} меняются незначительно вблизи критической точки, поэтому они были рассмотрены как подгоночные параметры. Кроме того, в приближении Орнштейна-Цернике восприимчивость χ_1 оказывается пропорциональна ξ^2 ,

следовательно, значение $B_q \sim \text{const}$ и, таким образом, может также рассматриваться как подгоночный параметр.

Параметрическое представление, а именно, линейная модель была использована для получения универсальной восприимчивости χ_1 [5]:

$$\chi_1^{(1,2)} = \frac{\Gamma_0 r^{-\gamma}}{(1 + \Gamma_\theta \theta^2)} (1 + \Gamma_1^{(1,2)} r^\Delta) \quad (2)$$

Здесь верхние индексы (1, 2) относятся к однофазной области (1) и двухфазной области (2), в то время как амплитуды $\Gamma_0 = \gamma^2(\gamma - 1) \cdot (1 - 2\beta) / (2\alpha) / (1 - \alpha) / (\gamma^2 - 4\beta^2) = 0,5915$ и $\Gamma_\theta = (\gamma - 1 - \alpha) / (1 - 2\beta) = 0,371$ являются универсальными параметрами модели.

Чтобы сравнить экспериментальные данные и предложенную теорию неуниверсальные параметры I_0 , I_1 , и I_{BG} , B_q , и $\Gamma_1^{(1,2)}$ в уравнениях (1) и (2) были использованы как подгоночные. Точность описания экспериментальных данных около 1,5-2%, что согласуется с точностью эксперимента.

На Рисунках 2а и 2б показаны в двойном логарифмическом масштабе зависимости обратной восприимчивости χ_1 от безразмерной температуры $\tau_{tr} = |(T/T_{tr} - 1)|$.

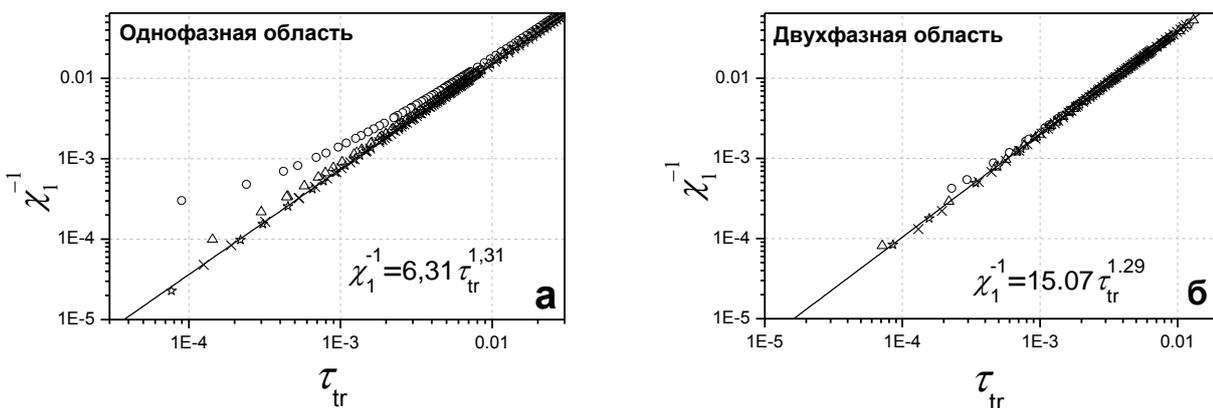


Рисунок 2а и 2б. Зависимости обратной восприимчивости χ_1^{-1} от $\tau_{tr} = |T - T_{tr}|/T_{tr}$ в однофазной (а) и двухфазной (б) области. Сплошная линия соответствует обработке на степенную зависимость изохоры $\rho = 0,257 \text{ г/см}^3$.

На Рисунке 3 представлены экспериментальные и расчетные зависимости интенсивности рассеянного света от температуры на критической изохоре в однофазной и двухфазной области.

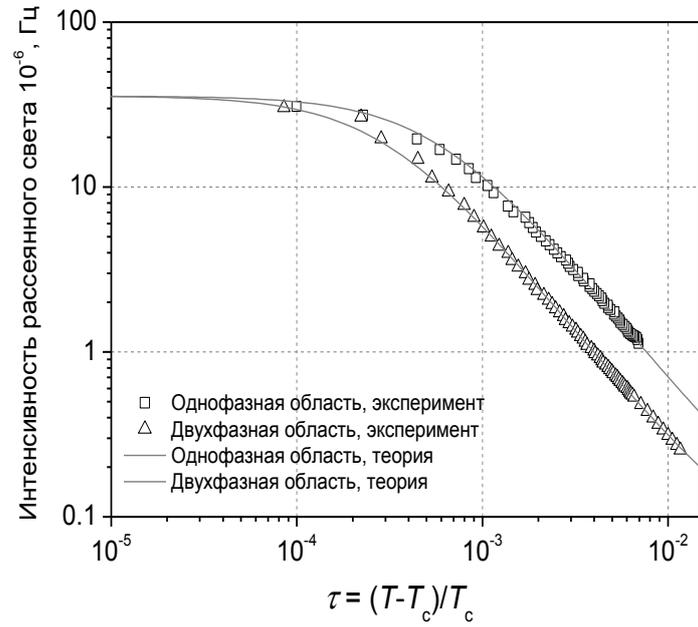


Рисунок 3. Экспериментальные и расчетные зависимости интенсивности рассеянного света от температуры на критической изохоре ($\rho = 0,257 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) в однофазной и двухфазной области.

Как следует из этих графиков, далеко от точки фазового перехода степенная зависимость обратной восприимчивости χ_1^{-1} от τ_{cr} имеет место, а именно, $\chi_1^{-1} = \tilde{\Gamma}^{(1,2)} \tau_{\text{cr}}^{\tilde{\gamma}}$, где индексы (1, 2) соответствует одно- и двухфазным регионам. Критический показатель $\tilde{\gamma}$ в обоих случаях примерно равен $1,3 \pm 0,02$. Для отношения амплитуд $\tilde{\Gamma}^{(2)}$ и $\tilde{\Gamma}^{(1)}$ было получено значение $\tilde{\Gamma}^{(2)} / \tilde{\Gamma}^{(1)} = 2,39$. В соответствии с [7] показатель $\gamma = 1,24$, характеризующий обратную восприимчивость в однокомпонентных жидкостях, должен быть перенормирован для смесей $\tilde{\gamma} \rightarrow \gamma / (1 - \alpha) = 1,39$. Универсальное отношение амплитуд в чистых жидкостях равное $\Gamma^{(2)} / \Gamma^{(1)} = 4,85$ должно быть преобразовано в смесях умножением на $(A^{(1)} / A^{(2)})^{\gamma / (1 - \alpha)}$, где $A^{(1,2)}$ есть амплитуды изохорной теплоемкости в чистой жидкости в одно- и в двухфазных областях соответственно и универсальное отношение этих амплитуд, как известно, $A^{(2)} / A^{(1)} = 1,9$.

В непосредственной близости к критической точке универсальное соотношение перенормированных амплитуд становится равно $\tilde{\Gamma}^{(2)} / \tilde{\Gamma}^{(1)} \approx 1,98$. Поэтому промежуточные значения критического показателя $\tilde{\gamma} = 1,3 \pm 0,02$ отношение амплитуд $\tilde{\Gamma}^{(2)} / \tilde{\Gamma}^{(1)} \approx 2,39$ явно указывают, что все экспериментальные данные относятся к диапазону температур, который определяет трансформацию от полностью изоморфного поведения к совершенно перенормированному поведению смеси.

Была получена оценка для амплитуд корреляционной длины $\xi_0^{(1)} = 0,22$ нм и $\xi_0^{(2)} = 0,16$ нм. Этот результат хорошо согласуется с известными литературными данными [8].

Из измерений методом динамического рассеяния света были получены температурные зависимости коэффициента диффузии вдоль исследованных изохор для исследуемой смеси, результаты измерений представлены на Рисунок 4.

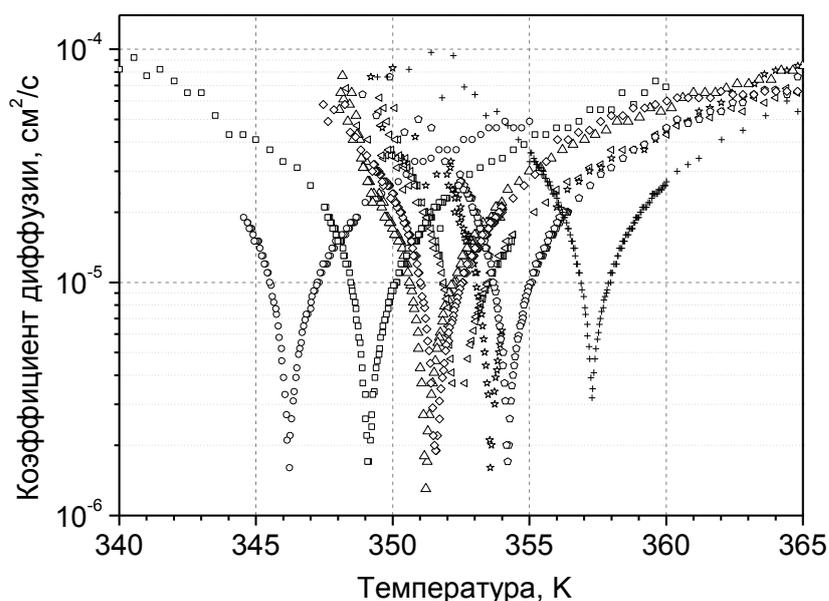


Рисунок 4. Температурная зависимость коэффициента диффузии вдоль измеренных изохор исследуемой смеси. Диапазон плотностей $0,274-0,239$ г·см⁻³.

Тройная углеводородная смесь метан-пропан-пентан с мольной концентрацией компонент 50%, 35% и 15% соответственно, результаты исследования которой методом рассеяния света представлены в данной диссертационной работе, была также исследована другими авторами (Городецкий

Е.Е., Беляков М.Ю., Воронов В.П. и Куликов В.Д.) с использованием метода адиабатической калориметрии [6]. Используя предложенный ранее теоретический подход, для исследованной трехкомпонентной углеводородной смеси удалось с хорошей точностью описать экспериментальные точки и, таким образом, определить критические параметры исследованной трехкомпонентной смеси. Для исследованной трехкомпонентной смеси из результатов обработки экспериментальных данных были получены следующие критические параметры [6]: $T_{\text{крит}} = 351,78 \text{ К}$, $P_{\text{крит}} = 10,264 \text{ МПа}$ и $\rho_{\text{крит}} = 0,256 \text{ г/см}^3$. Описание экспериментальных данных по рассеянию света и зависимости $P(T)$ вдоль изохор в окрестности критической точки для данной работы были выполнены с использованием результатов теоретической работы [6]. Полученные таким образом из обработки экспериментальных данных по рассеянию света критические параметры трехкомпонентной смеси хорошо согласуются со значениями критических параметров для этой же смеси, полученными в работе [6].

Экспериментальные данные по рассеянию света в окрестности критической точки жидкость-пар вдоль изохор позволили определить для исследуемой смеси критическую температуру, критическое давление и критическую плотность. Из измерений динамического рассеяния света получены температурные зависимости коэффициента диффузии вдоль различных изохор исследуемой трехкомпонентной углеводородной смеси.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований нефтяных дисперсных систем методом динамического и статического рассеяния света. Представлены результаты исследований устойчивости нефтяных модельных систем и реальных нефтей к выпадению тяжелых фракций. Экспериментально изучено влияние смол на устойчивость раствора асфальтенов в смеси толуол – гептан [9]. Была измерена агрегация асфальтенов в смеси толуол-гептан для трех различных массовых соотношений смола/асфальтены 2, 6 и 10. Концентрация асфальтенов в исходном растворе толуол-асфальтены во всех случаях составляла около 0,1 г/л. Концентрации гептана была в интервале от 65 до 80% массовых.

Агрегация асфальтенов во всех исследованных образцах проходила по механизму диффузионно-лимитированной агрегации (ДЛА).

Как в образцах без смол, так и в образцах со смолами, все экспериментальные точки зависимости среднего размера агрегата от времени можно аппроксимировать зависимостью вида:

$$R(t) = R_0 \left(1 + \frac{t}{\tau_c} \right)^\alpha \quad (3)$$

где показатель $\alpha = 0,36$, что соответствует диффузионно-лимитированной агрегации ДЛА (*Diffusion-Limited Aggregation, DLA*) [10]. R_0 и τ_c в формуле (3) - размер зародышей агрегатов и характерное время агрегации асфальтеновых комплексов соответственно. При условии $\frac{t}{\tau_c} > 1$, которое всегда выполнялось в нашем эксперименте, $R(t) = At^\alpha$, где $A = \frac{R_0}{\tau_c^\alpha}$. Значения характерного времени агрегации приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Значения характерных времен агрегации

k , смолы	гептан 0,65 τ_D , с	гептан 0,7 τ_D , с	гептан 0,75 τ_D , с	гептан 0,8 τ_D , с
0	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$0,74 \cdot 10^{-5}$	$0,56 \cdot 10^{-5}$
2	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$
6	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$
10	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$2,72 \cdot 10^{-5}$

Экспериментально определяемым параметром является амплитуда $A = \frac{R_0}{\tau_c^\alpha}$, а не величины отдельно R_0 и τ_c . Соответственно, чтобы определить абсолютную величину характерного времени агрегации τ_c , размер начального значения R_0 должен быть установлен с помощью дополнительных предположений или измерений. В данной работе начальный размер зародышей R_0 был выбран одинаковым для всех исследованных образцов, а именно 3 нм. Любое изменение R_0 в разумных пределах приводят к незначительному изменению значений τ_c .

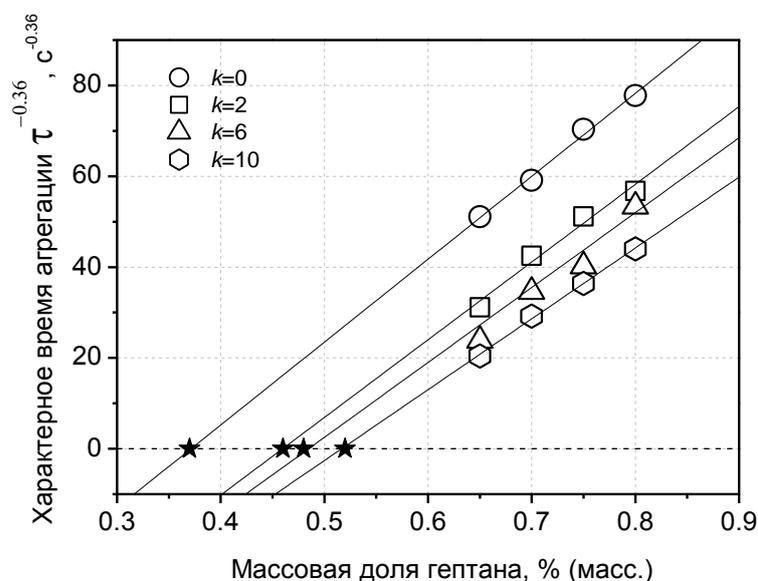


Рисунок 5. Характерное время агрегации в степени $-0,36$ от массовой доли гептана. Определение пороговой концентрации осадителя.

Предложен новый способ определения порога устойчивости асфальтенов по скорости агрегации, измеренной методом динамического рассеяния света. Полученные линейные зависимости для характерного времени агрегации в степени $(-0,36)$ (соответственно и линейная зависимость амплитуды A) (см. Рисунок 5) от концентрации осадителя для всех исследованных образцов, позволяют предложить новый метод определения порога устойчивости для нефтяных систем. Экстраполяция линейной части такой зависимости до пересечения с линией $y=0$ позволяет определить точку на графике, которая соответствует бесконечно большому значению характерного времени агрегации или нулевому значению амплитуды $A=0$, так как $A = R_0 / \tau^{0,36}$. Концентрацию осадителя в этой точке можно назвать пороговой для данного образца. Таким образом, экспериментально оказано, что добавление смол существенно замедляет рост асфальтовых агрегатов и повышает порог устойчивости асфальтенов в толуоле к выпадению.

В главе 3 также приведены результаты исследований влияния ультразвукового диспергирования на асфальтовые агрегаты. Методом динамического и статического рассеяния света исследован эффект повторной агрегации асфальтенов.

Как было показано ранее в работе [11 стр. 460-461], если образец раствора асфальтенов, в котором идет процесс агрегации, подвергнуть перемешиванию или ультразвуковому диспергированию, то можно разрушить образовавшиеся к этому

времени асфальтеновые агрегаты до размеров, с которых начинался рост этих агрегатов, фиксируемый методом ДРС. При этом разрушенные агрегаты стремятся снова к ассоциации.

Агрегацию асфальтенов, которая протекает после добавления осадителя, будем называть первичной, а агрегацию асфальтенов, которые выпали из раствора ранее и были механически разрушены, будем называть вторичной агрегацией. При этом на одном образце растворитель-асфальтены-осадитель вторичную агрегацию можно инициировать многократно, в этом случае можно говорить о количестве циклов вторичной агрегации на данном образце. Один цикл вторичной агрегации состоит из процесса разрушения имеющихся в образце асфальтеновых агрегатов на более мелкие и процесса их агрегации.

Зависимости среднего размера асфальтеновых агрегатов от времени для первичной и вторичной агрегации представлены на Рисунке 6.

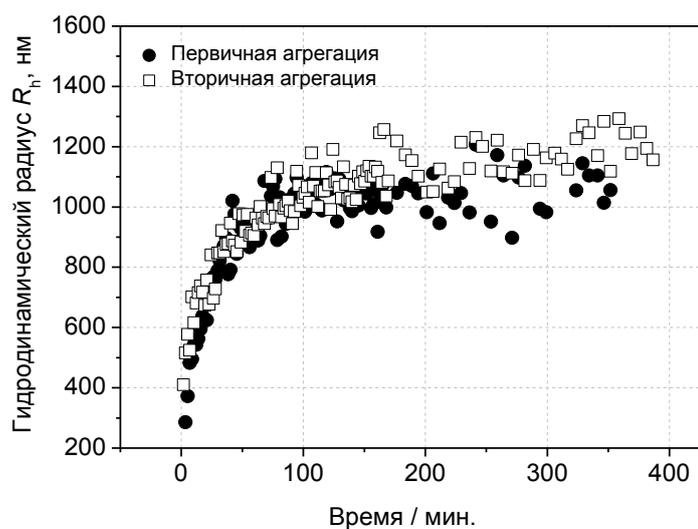


Рисунок 6. Зависимость среднего размера асфальтеновых агрегатов от времени для образца 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с добавлением 69% гептана. Первичная агрегация и вторичная агрегация на том же образце после ультразвукового диспергирования.

Несмотря на то, что средние размеры асфальтеновых агрегатов при первичной и вторичной агрегации ведут себя практически идентично, зависимости от времени интенсивности рассеянного и прошедшего света имеют существенные отличия.

Сравнение зависимостей интенсивностей прошедшего и рассеянного света от времени для первичной и вторичной агрегации представлены на Рисунке 7а и 7б.

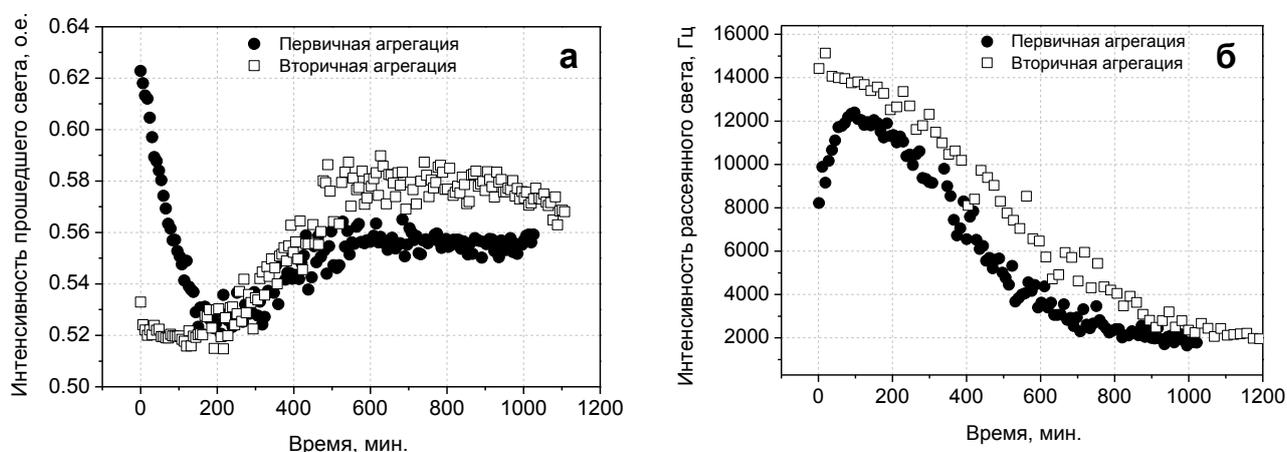


Рисунок 7а и 7б. Зависимость интенсивностей прошедшего и рассеянного света от времени при первичной и вторичной агрегации для образца 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с добавлением 69% гептана.

Начальный этап первичной и вторичной агрегации принципиально отличается. При первичной агрегации рост асфальтеновых агрегатов вызван выпадением молекул асфальтенов из раствора, а при вторичной агрегации выпадения асфальтенов из раствора, по всей видимости, практически нет и рост асфальтеновых агрегатов при этом обусловлен исключительно ассоциацией предварительно разбитых ультразвуковым диспергированием агрегатов.

Для некоторых исследованных образцов асфальтенов был обнаружен эффект самостабилизации асфальтеновых агрегатов при многократном ультразвуковом диспергировании. Как видно из Рисунка 8, четырехкратная обработка раствора ультразвуком не меняет характера процесса агрегации. Однако последующие циклы обработки резко замедляют процесс агрегации. После седьмого цикла наблюдается стабилизация агрегатов на размере порядка 200 нм.

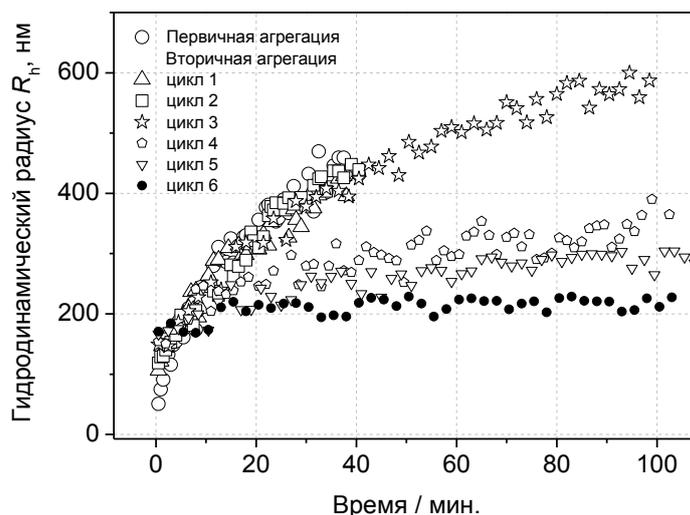


Рисунок 8. Многократное ультразвуковое диспергирование. Образец 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с добавлением 69% гептана.

Для образцов асфальтенов из отложений девона было проведено пятнадцать циклов вторичной агрегации на образце 0,1 г/л асфальтенов в толуоле с 65% гептана. При этом эффекта стабилизации асфальтеновых агрегатов на этом образце не наблюдалось. В данный образец было добавлено небольшое количество смол. Зависимость интенсивности рассеяния и среднего радиуса асфальтеновых агрегатов от времени при вторичной агрегации с добавлением смол для этого образца представлены на Рисунке 9а и 9б.

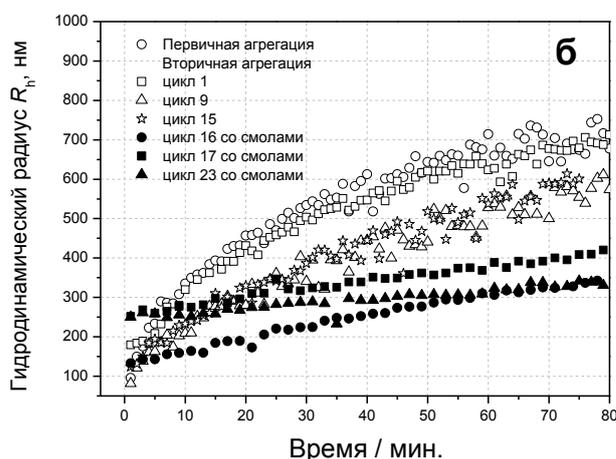
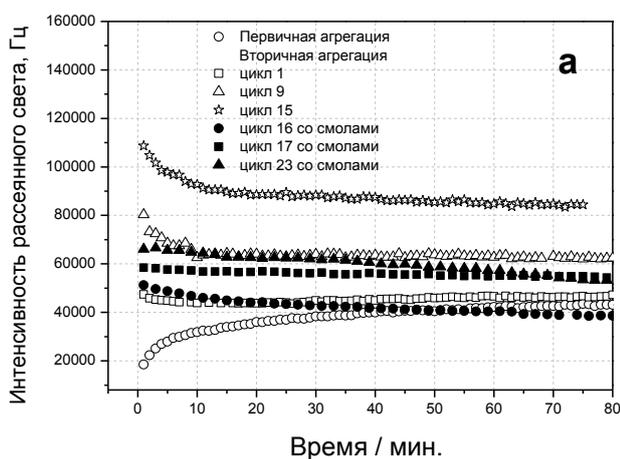


Рисунок 9а и 9б. Зависимость интенсивности рассеяния и среднего радиуса асфальтеновых агрегатов от времени при вторичной агрегации с добавлением смол для образца 0,1 г/л асфальтены (девон) в толуоле с добавлением 65% (вес.) гептана. Смолы добавлены после пятнадцатого цикла вторичной агрегации.

В этой же главе приведены результаты исследований стабильности природных нефтей к выпадению асфальтенов методом динамического и статического рассеяния света. Приведены обнаруженные корреляции устойчивости с некоторыми физико-химическими свойствами исследованных природных нефтей (плотностью, вязкостью, компонентным составом).

В заключении сделан общий анализ полученных в работе результатов и перечислены основные выводы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. В окрестности критической точки жидкость-пар экспериментально определена фазовая диаграмма трехкомпонентной углеводородной смеси метан-пропан-пентан с мольной концентрацией компонент 50%, 35% и 15% соответственно и для данной смеси определены критическая температура, критическое давление и критическая плотность.
2. Экспериментально подтверждено, что смолы существенно замедляют агрегацию асфальтенов при этом влияние смол на порог устойчивости асфальтенов не столь велико.
3. Предложен новый метод определения порога устойчивости нефтяных систем к выпадению асфальтенов, основанный на измерении скорости роста асфальтеновых агрегатов.
4. Экспериментально обнаружен и исследован эффект вторичной агрегации асфальтенов и эффект самостабилизации асфальтеновых агрегатов при многократном ультразвуковом диспергировании в модельных нефтяных системах толуол-асфальтены-гептан.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Kuryakov V.N., Yudin I.K. Light-scattering anomaly in the vicinity of liquid-vapor critical point of multicomponent mixtures // Chemical Physics, v.379, pp. 123-127, 2011.

2. Беляков М. Ю., Воронов В. П., Городецкий Е. Е., Григорьев Б. А., Дешабо В. А., Косов В. И., Куликов В. Д., Курьяков В. Н., Юдин И. К., Юдин Д. И. Термодинамика многокомпонентных смесей в окрестности критической точки жидкость-пар // ТВТ, 2012, том 50, выпуск 4, с. 514–523
3. Anisimov M. A., Ganeeva Yu. M., Gorodetskii E. E., Deshabo V. A., Kosov V. I., Kuryakov V. N, Yudin D. I., and Yudin I. K. Effects of Resins on Aggregation and Stability of Asphaltenes // Energy Fuels, 2014, 28 (10), pp. 6200–6209
4. Городецкий Е.Е., Дешабо В.А., Косов В.И., Курьяков В.Н., Юдин И.К., Юдин Д.И., Григорьев Б.А., Петрова Л.М. Исследование устойчивости и кинетики агрегации тяжелых фракций в нефтях Урус-Тамакского месторождения // «ВЕСТИ газовой науки» сб. науч. статей ВНИИГАЗ, 2010 г., №1(4), с. 240-252.
5. 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, геознергетика, геополитика» электронный научный журнал ИПНГ РАН, 2012, 2(6). Режим доступа http://oilgasjournal.ru/vol_6/gorodetsky.html (дата обращения 09.09.2015).
6. Курьяков В.Н. Исследование воздействия ультразвукового диспергирования на кинетику агрегации асфальтенов в модельных системах // «Георесурсы, геознергетика, геополитика» электронный научный журнал ИПНГ РАН, 2013, 2(8). Режим доступа: http://oilgasjournal.ru/vol_8/kuryakov.html (дата обращения 09.09.2015).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robertson A. E., Phan D. H., Macaluso J. E., Kuryakov V. N., Jouravleva E. V., Bertran C. E., Yudin I. K., Anisimov M. A. Mesoscale solubilization and critical phenomena in binary and quasi-binary solutions of hydrotropes // Fluid Phase Equilibria. 2016. Vol. 407(15). Pp. 243–254.

2. Voronov V.P., Kuryakov V.N., Muratov A.R. Phase behavior of DODAB aqueous solutions // ЖЭТФ. 2012, том 142(6). 1258 с.
3. Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Kuryakov V.N., Yudin I.K. Light-scattering anomaly in the vicinity of liquid-vapor critical point of multicomponent mixtures // Chemical Physics 2011. Vol. 379. Pp. 123-127.
4. Belyakov M. Yu., Voronov V. P., Gorodetskii E. E., Grigor'ev B. A., Deshabo V. A., Kosov V. I., Kulikov V. D., Kur'yakov V. N., Yudin I. K. and Yudin D. I. Thermodynamics of multicomponent mixtures near the liquid-vapor critical point // High Temperature. 2012. Vol. 50. Pp. 479-487.
5. Schofield P., Litster J.D., Ho J.F. Correlation Between Critical Coefficients and Critical Exponents // Phys. Rev. Lett. 1969. Vol. 23. P. 1098.
6. Belyakov M.Yu., Voronov V.P., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D. Phase behavior and anomalies of thermodynamic properties in a multi-component near-critical fluid mixture // Chemical Physics. 2009. Vol. 362. Pp. 85-90.
7. Fisher M.E. Renormalization of Critical Exponents by Hidden Variables // Phys. Rev. 1968. Vol. 176. (1968). P. 257.
8. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987.
9. Anisimov M. A., Ganeeva Yu. M., Gorodetskii E. E., Deshabo V. A., Kosov V. I., Kuryakov V. N, Yudin D. I., and Yudin I. K. Effects of Resins on Aggregation and Stability of Asphaltenes // Energy Fuels. 2014. Vol. 28(10). Pp. 6200–6209.
10. Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., Ball R.C., Klein R., Meakin P. Universality in colloid aggregation // Nature. 1989. Vol. 339. Pp. 360-362.
11. Yudin I.K., Anisimov M.A. In Asphaltene, Heavy Oils and Petroleomics. (Eds. Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshal A.G.). New York: Springer, 2007. P. 439.

Курьяков Владимир Николаевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФЛЮИДАХ
МЕТОДОМ СТАТИЧЕСКОГО И ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

Автореферат

Подписано в печать _____ Печать офсетная Тираж 100 экз.	Уч. – изд.л. 0,9 Заказ №	Формат 60x84/16 Усл.-печ.л. 0,7 Бесплатно
--	-----------------------------	---
