

Н.В. Яковец, к.х.н.,
О.Н. Опанасенко, д.х.н., доц.,
Н.П. Крутько, д.х.н., проф.
(ИОНХ НАН Беларуси, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОКУЛЯЦИИ И ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ В ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМАХ

Для уменьшения флокуляции в тяжелых нефтяных системах перспективно использовать органо-растворимые поверхностно-активные вещества (ПАВ) и другие амфифильные реагенты. В данной работе в качестве объектов исследования использовали ПАВ катионной и неионогенной природы [1], а также соединение, представляющее эфиры полифосфорной кислоты и триглицеридов жирных кислот рапсового масла (Белад), и комплексную химическую добавку, содержащую в составе одновременно амино- и фосфатные группы (КХД). В качестве нефтяных систем использовали смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) из нефтяного битума гель-типа, которые состоят из 65,23 мас. % асфальтенов и 34,77 мас. % смол.

Точку начала флокуляции асфальтенов (точку онсет) определяли **методом турбидиметрического титрования** в 0,2-% растворах САВ в толуоле с содержанием 0,002 мас. % ПАВ, к которым добавлялось определенное количество компонента-осадителя (н-гексана), соответствующее началу осаждения асфальтенов при 20 °С (рисунок 1).

Как видно на рисунке 1, до точки онсет по мере добавления н-гексана оптическая плотность исходной системы, в которой дисперсную фазу составляли коллоидные частицы САВ, падает вследствие флуктуации концентрации и разбавления системы. При достижении точки онсет оптическая плотность начинает расти благодаря более интенсивному рассеянию света на вновь образованных из частиц асфальтенов ассоциатах (агрегатах, флокулах), которые характеризуются большим размером.

Из рисунка 1 и данных таблицы видно, что при введении всех исследуемых ПАВ, за исключением оксиэтилированного (ОЭ)-БЭКС, требуется добавлять в систему большее количества осадителя по сравнению с контрольным образцом без ПАВ, что свидетельствует о том, что ПАВ, препятствуют агрегированию и флокуляции частиц САВ. В отличие от (ОЭ)-БЭКС, введение (ОЭ-ОП)-ЭДА повышает объем агента-осадителя асфальтенов для достижения точки

флокуляции в исследуемой системе в 1,6 раза, а фосфат-содержащие ПАВ в 2 раза, что обусловлено химической природой и разветвленной пространственной структурой этих ПАВ.

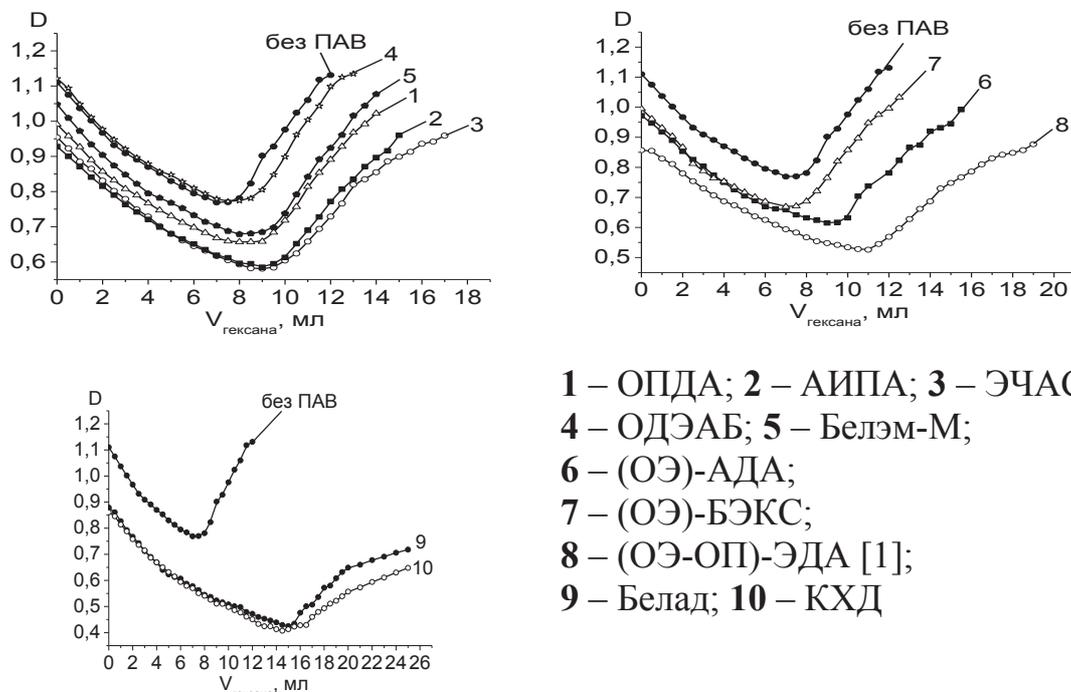


Рисунок 1 – Определение точки онсет по кривым оптической плотности растворов САВ на длине волны 750 нм от объема н-гексана в смесях растворителей толуол/н-гексан

Таким образом, можно сделать вывод о том, что более прочное закрепление на поверхности частиц САВ и создание более плотных защитных слоев характерно для ПАВ с большим количеством функциональных (оксиэтилированных, фосфат- и amino-) групп. Так, максимальная стабильность характерна для НДС, содержащих (ОЭ-ОП)-ЭДА, Белад и КХД, эффективность действия которых в качестве ингибиторов флокуляции приведена в таблице.

При использовании КХД наблюдается суммарное действие amino- и фосфатных функциональных групп, а для (ОЭ-ОП)-ЭДА – совместное влияние оказывают оксиэтилированные и amino-группы, которые присутствуют в составе этих ПАВ, т.е. наблюдается синергетический эффект, который проявляется в замедлении процессов флокуляции. Многие из исследуемых ПАВ являются эффективными ингибиторами флокуляции и диспергирующими агентами НДС, которые можно использовать на практике для

повышения устойчивости системы вследствие увеличения электростатического отталкивания и стерической стабилизации [1, 2].

Таблица 1 – Влияние ПАВ на процесс флокуляции растворов САВ

Объекты исследования	Оптическая плотность в точке онсет	Мольная доля растворителя в смеси в точке онсет		Объем осадителя в точке онсет, мл	Эффективность ПАВ в качестве ингибиторов флокуляции <i>E</i> , %
		толуол	н-гексан		
САВ	0,77	0,59	0,41	7,03	-
САВ + ОПДА	0,66	0,57	0,43	8,63	22,8
САВ + АИПА	0,59	0,54	0,46	8,98	27,7
САВ + ЭЧАС	0,58	0,52	0,48	9,00	28
САВ + ОДЭАБ	0,76	0,58	0,42	7,77	10,5
САВ + Белэм-М	0,68	0,55	0,45	8,01	13,9
САВ + (ОЭ)-АДА	0,62	0,53	0,47	8,98	27,7
САВ + (ОЭ)-БЭКС	0,67	0,59	0,41	7,03	0
САВ + (ОЭ-ОП)-ЭДА	0,53	0,48	0,52	11,04	57
САВ + Белад	0,42	0,40	0,60	14,57	107,3
САВ + КХД	0,41	0,40	0,60	14,63	108,1

Далее нами был разработан состав для удаления асфальтено-смоло-парафиновых отложений (АСПО) с высоким содержанием асфальтенов с поверхности технологического оборудования, которое применяется при добыче, транспортировке, переработке и хранении нефти [3]. Он содержит поверхностно-активную присадку (ОЭ-ОП)-ЭДА и углеводородный ароматический растворитель. Разработанный состав был сравнен с известным прототипом, результаты оценки их эффективности для удаления АСПО приведены на рисунке 2. Установлено, эффективность действия разработанного нами состава при концентрации (ОЭ-ОП)-ЭДА в растворителе в пределах 0,1-2,5 мас. % выше на 18-24 % по сравнению с известным составом,

защищенным патентом [4], для которого максимальная эффективность удаления АСПО составляла 70 % при времени испытания 4 ч при $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

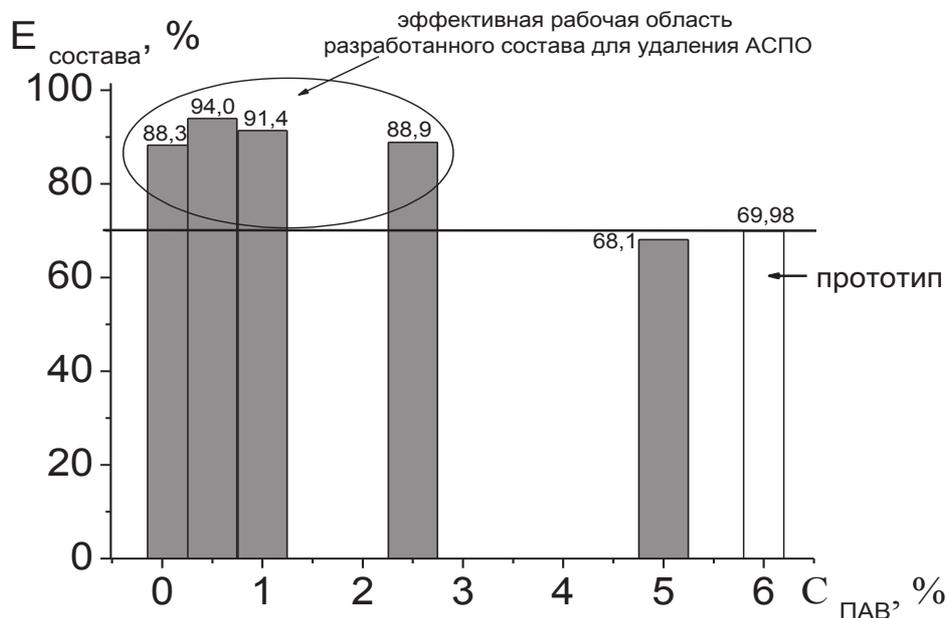


Рисунок 2 – Сравнение эффективности разработанного нами состава для удаления АСПО с известным составом

Разработанный состав результативно работает при более низкой температуре ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) и концентрациях, при времени воздействия в 8 раз меньше, чем известный состав. При постоянной дозировке состава в скважину на металлической поверхности оборудования благодаря адсорбции ПАВ создается защитная пленка, препятствующая формированию на нем АСПО.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Яковец, Н.В., Крутько, Н.П., Опанасенко, О.Н. // Вестник Фонда фундаментальных исследований. – 2013. – № 3. – С. 36–45.
- 2 Опанасенко, О.Н., Яковец, Н.В., Крутько, Н.П. // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 99–108.
- 3 Состав для удаления асфальтено-смоло-парафиновых отложений: пат. 20447 ВУ / Н.П. Крутько, Н.В. Яковец, О.Н. Опанасенко. – Оpubл. 30.04.2015.
- 4 Состав для предотвращения асфальтено-смоло-парафиновых отложений: пат. 2160757 RU / В.Г. Козин, А.Н. Шакиров, Р.Х. Муслимов [и др.]. – Оpubл. 20.12.2000.