

УДК 66.061.5+665.6

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ НА ОСАЖДЕНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

© 2018 г. Abolhasan Ameri¹, *, Feridun Esmaeilzadeh¹, **, Dariush Mowla¹, ***

¹Department of Chemical and Petroleum Engineering, School of Chemical and Petroleum Engineering, Enhanced Oil and Gas Recovery Institute, Enhanced Gas Condensate Recovery Research Group, Shiraz University, Shiraz, Fars, Iran

*E-mail: aa.ameri12@gmail.com

**E-mail: esmaeil@shirazu.ac.ir

***E-mail: mowla@shirazu.ac.ir

Поступила в редакцию 18.07.2017 г.

Исследовано влияние концентрации солей NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, MgSO₄ и CaCl₂ в пластовой воде на количество осаждающихся асфальтенов и давление, при котором начинается их осаждение. Все эксперименты проведены при пластовой температуре (77°C) и высоких давлениях (0–100 атм). Влияние концентрации солей исследовали в интервале низкой (1000–5000 ppm) и средней (5000–40000 ppm) минерализации водной фазы. Поверхностное натяжение увеличивается с повышением давления. Замечен резкий рост поверхностного натяжения при давлении начала флокуляции асфальтенов. Для всех растворов с увеличением минерализации поверхностное натяжение уменьшается; после достижения некоторого минимального значения поверхностное натяжение начинает увеличиваться. Аналогичные результаты были получены для количества осажденных асфальтенов. Все соли интенсифицируют осаждение асфальтенов. Для растворов моновалентных катионов натрия и калия, в отличие от двухвалентных, характерно большее поверхностное натяжение и большее количество осажденных асфальтенов. В растворах хлорида магния поверхностное натяжение, количество осажденных асфальтенов и давление начала осаждения минимальны.

Ключевые слова: асфальтены, пластовая вода, осаждение, поверхностное натяжение, высокое давление.

DOI: 10.1134/S0028242118050027

Асфальтены представляют собой высокомолекулярные полярные соединения, имеющие полиароматическое ядро и содержащие гетероатомы [1]. Осаждение асфальтенов из нефти может происходить при изменении давления, температуры и состава и приводит к закупориванию пор в породе коллектора, снижению проницаемости пласта, изменению смачиваемости породы, снижению добычи нефти. Устойчивость нефтей к выпадению асфальтенов различна. Такие характеристики нефти, как плотность и содержание асфальтенов, никак не определяют ее склонность к выпадению асфальтенов. Точным показателем нестабильности нефти является индекс коллоидной неустойчивости (СН) [2], определяемый как отношение суммы асфальтенов и парафино-нафтеновых углеводородов к сумме смол и ароматических углеводородов. При значении СН > 0.9 нефть считается нестабильной, < 0.7 – стабильной.

Нагнетание воды в пласт широко используется в нефтяной отрасли для повышения нефтеотдачи. Использование воды с небольшой минерализацией эффективнее повышает нефтеотдачу, чем

заводнение пресной водой, благодаря изменению смачиваемости породы. Присутствие в соленой воде ионов является главной причиной изменения смачиваемости, поверхностного натяжения, капиллярных и вязкостных сил [3]. С другой стороны, ввиду взаимодействия соленой воды и нефти нарушается термодинамическое равновесие между смолами и асфальтенами, вследствие чего асфальтены могут флокулировать и образовывать осадок. В связи с этим, актуально исследование влияния воды с небольшой минерализацией на осаждение асфальтенов.

Влияние на осаждение асфальтенов водно-нефтяной эмульсии или солюбилизированной воды описано в работах [4–9]. Андерсен с соавт. [4] проводили измерение свободной энергии Гиббса методом калориметрического титрования для определения влияния следов воды на агрегацию асфальтенов. Авторы [5] исследовали механизм образования водородной связи между молекулами воды и асфальтенов; было показано, что агрегация асфальтенов может происходить благодаря наличию в их молекулах гетероатомов и об-

разованию водородных связей. Хвостиченко с соавт. [6] представили модель Флори–Хаггинса для процесса агрегации и осаждения асфальтенов. Количество связей между молекулами воды и асфальтенов было установлено спектроскопически. Хвостиченко и Андерсен [7] исследовали растворимость воды в толуольных растворах асфальтенов разной концентрации. В работе [8] установлены точка начала флокуляции и количество осаждающихся асфальтенов в присутствии эмульсионной воды. Как показали результаты, эмульсионная вода не влияет на растворимость асфальтенов. Авторами [9] показано, что ионогенные ПАВ могут дестабилизировать систему нефть–минерализованная вода, в отличие от неионогенных ПАВ.

Из анализа литературных данных по влиянию воды на осаждение асфальтенов можно сделать вывод, что исследовано лишь влияние эмульсионной и солюбилизированной воды. В настоящей работе рассматривается влияние минерализации воды на осаждение асфальтенов при пластовой температуре и высоких давлениях. Согласно нашим данным, это первое исследование в данной области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали нефть месторождения Сарвстан (Иран), плотность которой при комнатной температуре составляет 0.8734 г/см^3 , вязкость при 25°C – $3.8 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. Групповой состав нефти (мас. %): парафино-нафтеновые – 67.7, ароматические углеводороды – 30.2, смолы – 0.72, асфальтены – 1.38. В экспериментах использовали дегазированную нефть.

Для приготовления водных растворов использовали безводные хлорид натрия, хлорид калия, хлорид магния, сульфат магния, хлорид кальция, сульфат натрия (Sigma Aldrich). В качестве растворителей использовали *n*-гептан и толуол (Merck).

Асфальтены выделяли из нефти 40-кратным избытком *n*-гептана. Смесь перемешивали в течение 24 ч с помощью магнитной мешалки и на несколько часов помещали в темное место для осаждения асфальтенов. Затем осадок отделяли фильтрованием через бумажный фильтр Whatman 42. Фильтр с осадком промывали в аппарате Сокслета *n*-гептаном в течение 2 ч. Затем фильтр промывали толуолом до обесцвечивания стекающего растворителя. Раствор асфальтенов в толуоле переносили в виалу и оставляли для испарения толуола. Асфальтены высушивали в сушильном шкафу Binder FD 115 до постоянной массы. Асфальтены анализировали методом ИК-спектроскопии (PerkinElmer Spectrum RX1) с целью определения функциональных групп; также определяли элементный состав (Thermo Finnigan Flash EA 1112).

Поверхностное натяжение на границе нефти и минерализованной воды в области низкой (1000–5000 ppm) и средней (5000–40000 ppm) минерализации определяли с использованием специально изготовленного авторами анализатора, позволяющего определять поверхностное натяжение, угол смачивания и минимальное давление смешиваемости. Схема аппарата приведена на рис. 1. Эксперименты проводили при пластовой температуре, которая равна 77°C . Сосуд со смотровым окном 7 заполняли дистиллированной водой для поддержания постоянной температуры. Рабочий резервуар 6 заполняли солевым раствором определенной концентрации. Сосуд с поршнем 5 заполняли нефтью под давлением с помощью насоса Haskel 3L SS-41-H. Нефть из сосуда 2 капельно нагнетали в солевой раствор под давлением 100 бар. Фотографии капель нефти в водной фазе снимали с помощью цифрового микроскопа 12 Dino-Lite Edge AM4515T8. Давление солевого раствора и нефти снижали с интервалом 10 бар с помощью ручного насоса 16 собственного изготовления (нержавеющая сталь $316-75 \text{ см}^3$). При каждом значении давления получали фотографию капли нефти в водной фазе для последующего вычисления поверхностного натяжения. После проведения серии экспериментов резервуар с солевым раствором опорожняли и загружали раствор другой концентрации, и проводили следующую серию экспериментов в интервале давлений от 100 до 0 бар. Фотографии капель нефти анализировали методом висючей капли, и вычисляли поверхностное натяжение.

Количество осаждающихся асфальтенов определяли с помощью специально изготовленного авторами анализатора (рис. 2). Предварительно взвешенный бумажный фильтр Whatman 42 помещали на выходе из ячейки высокого давления 1 для сбора осадка асфальтенов. В ячейку подавали нефть и солевой раствор в соотношении 8 : 2 об. Температуру в ячейке поддерживали за счет циркуляции нагретого масла в кожухе 2. Температуру масла поддерживали равной 77°C (пластовая температура для данного месторождения) с помощью нагревательного элемента мощностью 1 кВт и ПИД-регулятора Autonics TC4Y-14R. Давление задавали равным значению, при котором наблюдалось значительное увеличение поверхностного натяжения в выполненных ранее экспериментах. Систему выдерживали при постоянных температуре и давлении в течение 1 ч с целью полного осаждения асфальтенов, склонных к осаждению в данных условиях. Затем ячейку опорожняли с помощью ручного насоса 13. На фильтре в ячейке оставался осадок асфальтенов. В процессе опорожнения ячейки, с целью исключения снижения давления и, соответственно, изменения равновесия в коллоидной системе, в ячейку нагнетали азот из баллона 7. Фильтр с осадком сушили в

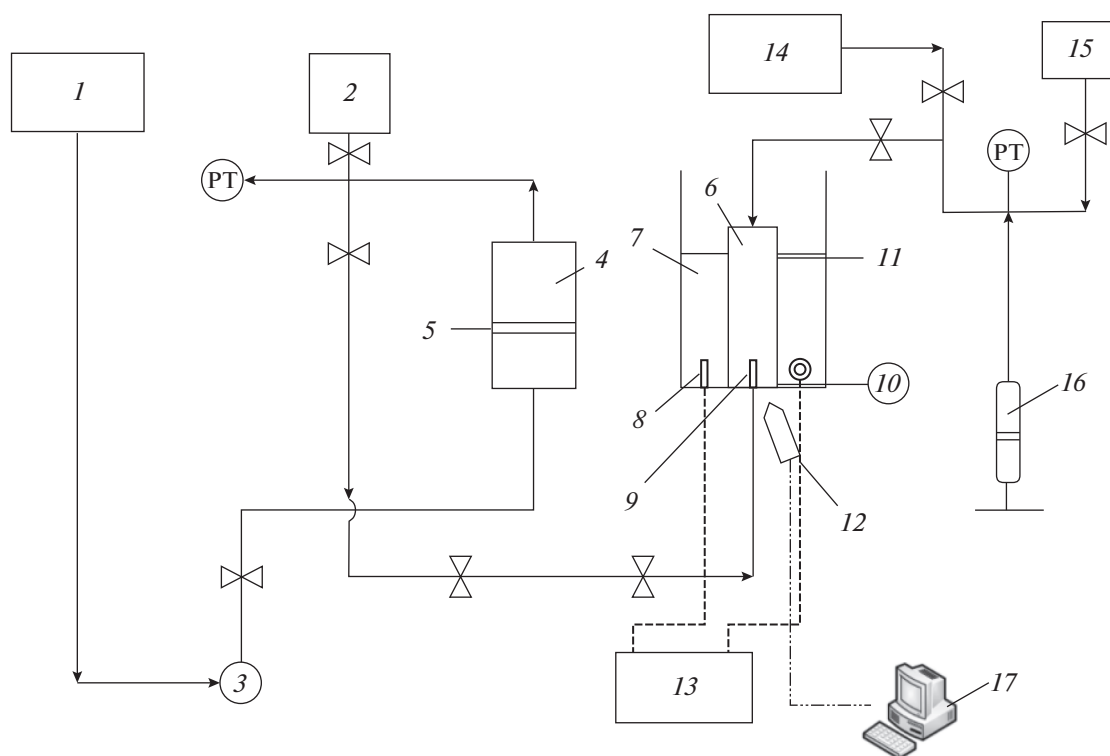


Рис. 1. Схема анализатора для определения поверхностного натяжения, угла смачивания и минимального давления смешиваемости: 1 – емкость с водой; 2 – емкость с нефтью; 3 – насос; 4 – сосуд с поршнем; 5 – поршень; 6 – резервуар; 7 – сосуд со смотровым окном; 8 – термopара; 9 – инъекционная игла; 10 – вакуумный насос; 11 – линия для сброса воды из термостата; 12 – цифровой микроскоп с фотокамерой; 13 – терморегулятор; 14 – воздушный компрессор; 15 – емкость с солевым раствором; 16 – ручной насос; 17 – система сбора и обработки данных.

сушильном шкафу до постоянной массы. Описанные эксперименты проводили для солевых растворов с низкой (1000, 2000, 3000, 4000, and 5000 ppm) и средней (10000, 20000, 30000, and 40000 ppm) минерализацией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследуемой нефти $СП = 2.23$, что свидетельствует о ее склонности к осаждению асфальтенов. Содержание в асфальтенах углерода, водорода, кислорода, азота и серы, согласно результатам элементного анализа, составляет соответственно 79.97, 8.68, 7.31, 0.90 и 3.13 мас. %. ИК-спектр асфальтенов приведен на рис. 3. Полоса в области 810.98 см^{-1} относится к колебаниям связи $C-S-C$, полосы в областях 1375.84 и 1457.66 см^{-1} – к колебаниям групп CH_3 и CH_2 или CH_3 , соответственно, полоса 1024.23 см^{-1} – связи $C-O$. Полосы в областях 1591.14 и 2852.09 см^{-1} можно отнести к колебаниям ароматического кольца и связи $C-H$ в алкильных заместителях ароматических колец, соответственно. Колебаниям карбоксильной группы, валентным колебаниям связей $O-H$ и $N-H$ соответствуют полосы 1705.55 , 2922.47 и 3411.07 см^{-1} . Из результатов ИК-спектроскопии и

элементного анализа асфальтенов очевидно, что последние содержат гетероатомы, которые могут вступать в межмолекулярные взаимодействия с ионами соли.

Результаты вычисления поверхностного натяжения методом висючей капли приведены в табл. 1. Как видно, поверхностное натяжение увеличивается с давлением для всех солевых растворов линейно до некоторого значения давления. Силы межмолекулярного взаимодействия между фазами нефти и солевого раствора увеличиваются при повышении давления, в результате уменьшается расстояние между молекулами, и возрастает поверхностное натяжение. При определенном давлении наблюдается резкое увеличение поверхностного натяжения. Данная точка соответствует осаждению асфальтенов и находится на нижней границе контура осаждения асфальтенов. При уменьшении пластового давления вследствие добычи нефти начинается осаждение асфальтенов при верхнем значении давления флюляции (верхняя граница контура осаждения асфальтенов). Количество осаждающихся асфальтенов увеличивается при снижении давления до давления насыщения. Максимальное количество осадка всегда соответствует давлению насыще-

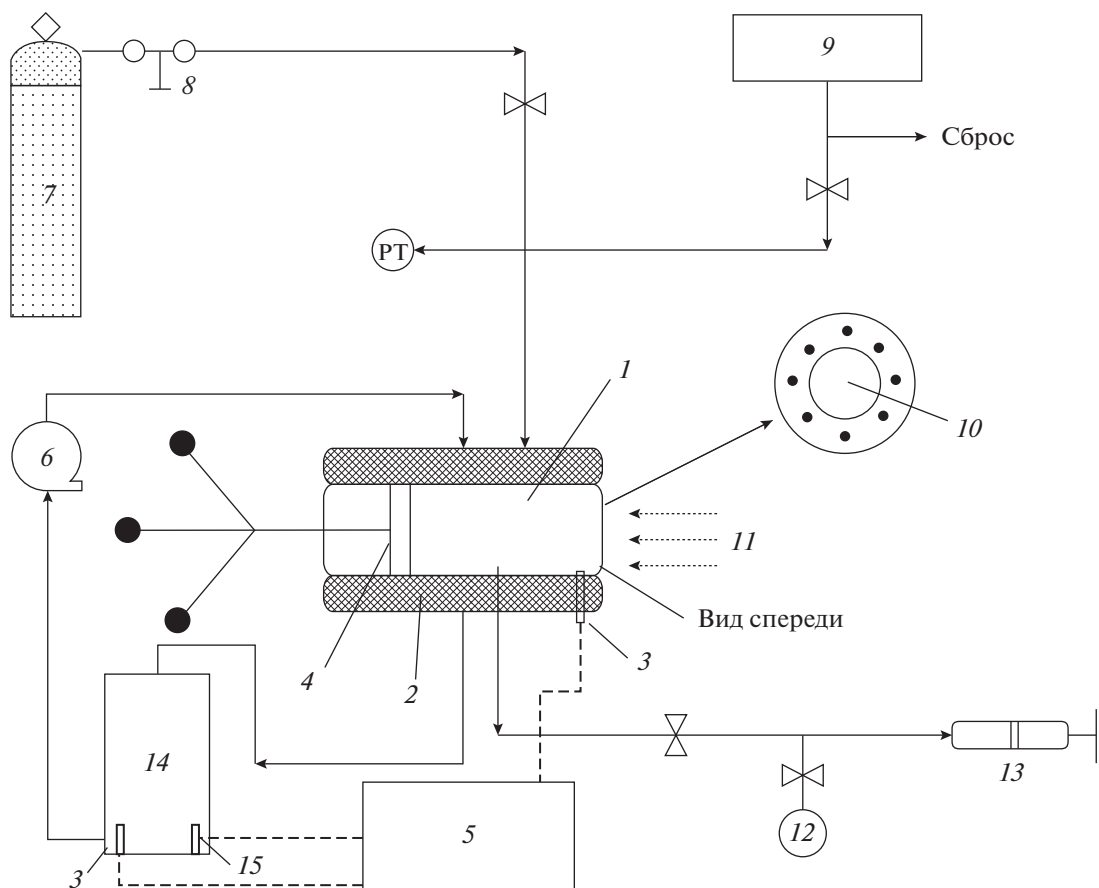


Рис. 2. Схема анализатора для определения количества осаждающихся асфальтенов: 1 – ячейка высокого давления; 2 – термостат; 3 – термомпары; 4 – поршень; 5 – терморегулятор; 6 – насос; 7 – баллон с азотом; 8 – регулятор давления; 9 – система подачи нефти и солевого раствора; 10 – смотровое окно; 11 – источник света; 12 – вакуумный насос; 13 – ручной насос; 14 – резервуар с нефтью; 15 – нагревательный элемент.

ния. После этого значения давления наблюдается уменьшение количества осадка вплоть до прекращения осаждения при нижнем значении давлени-

ния флокуляции (на нижней границе контура осаждения асфальтенов).

Для исследуемого коллектора давление насыщения составляет 250 бар, что выше рассматриваемого интервала давления (0–100 бар). Поэтому в исследуемом интервале количество осадка асфальтенов невелико и близко исходному содержанию асфальтенов в нефти (1.38 мас. %). Для растворов NaCl, KCl, MgSO₄, MgCl₂, Na₂SO₄ и CaCl₂ экспериментально найдено верхнее значение давления флокуляции равно соответственно 70–80, 60–70, 50–60, 40–50 и 40–50 бар.

На рис. 4 отображено сравнение водных растворов солей в разных концентрациях при давлении 10 бар. Для других значений давления (20–100 бар) зависимости поверхностного натяжения от концентрации солевого раствора носят такой же характер. В области низких концентраций поверхностное натяжение уменьшается с увеличением концентрации, после чего на кривой наблюдается точка перегиба. Минимум поверхностного натяжения наблюдается при концентрации 5000–

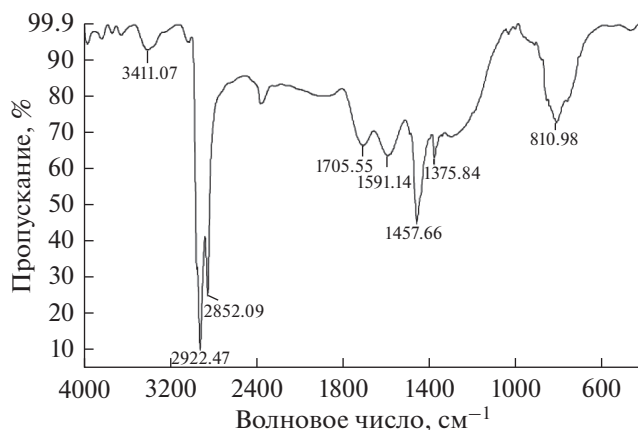


Рис. 3. ИК-спектр асфальтенов нефти месторождения Сарвестан.

Таблица 1. Значения поверхностного натяжения на границе раздела нефть–солевой раствор в зависимости от концентрации и давления

Соль	Концентрация раствора, ppm	Поверхностное натяжение, мН/м, при давлении, бар									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
NaCl	1000	43.02	43.55	43.79	44.25	44.79	45.25	45.35	47.90	48.00	48.01
	2000	38.95	39.24	39.67	39.97	40.36	40.99	41.43	43.29	43.69	43.93
	3000	34.83	35.33	35.79	35.98	36.23	36.78	37.27	39.56	39.88	39.93
	4000	31.38	31.80	32.44	32.88	33.06	33.30	34.14	35.96	36.02	36.44
	5000	28.72	28.90	29.17	29.63	30.11	30.47	30.87	32.35	32.90	33.12
	10000	27.09	27.64	27.87	28.24	28.67	29.01	29.58	31.90	32.19	32.39
	20000	30.02	30.35	30.78	30.94	31.26	31.45	31.83	33.58	33.85	34.02
	30000	32.02	32.49	32.85	33.33	33.63	33.85	34.02	35.94	36.10	36.28
	40000	33.66	33.93	34.24	34.65	34.90	35.30	35.69	37.19	37.44	37.74
KCl	1000	42.88	43.01	43.25	43.57	43.85	44.10	44.32	45.78	45.95	46.30
	2000	37.48	37.84	38.48	38.98	39.44	39.67	40.02	42.69	42.96	43.09
	3000	34.76	34.90	35.13	35.44	35.77	35.99	36.35	37.43	37.68	37.98
	4000	30.87	30.90	31.29	31.60	31.95	32.13	32.44	33.83	33.90	34.13
	5000	26.74	27.00	27.32	27.69	27.80	28.01	28.30	30.28	30.42	30.65
	10000	24.82	24.99	25.22	25.49	25.70	26.01	26.44	28.29	28.43	28.80
	20000	21.42	21.67	21.91	22.40	22.84	22.90	23.12	24.50	24.90	25.29
	30000	22.10	22.34	22.56	22.93	23.40	23.99	24.50	26.38	26.83	26.99
Na ₂ SO ₄	1000	36.39	36.84	37.12	37.50	37.83	38.02	39.99	40.19	40.39	40.93
	2000	34.87	35.00	35.14	35.50	35.95	36.33	37.89	38.24	38.58	38.60
	3000	30.19	30.33	30.63	30.92	31.39	31.53	33.59	33.93	34.23	34.68
	4000	27.39	27.78	27.90	28.22	28.59	28.71	30.69	30.98	31.59	31.78
	5000	25.98	26.12	26.36	26.83	27.43	27.90	29.86	30.10	30.22	30.39
	10000	22.39	22.59	22.98	23.42	23.69	23.84	25.94	26.13	26.65	26.93
	20000	24.40	24.83	24.90	25.21	25.40	25.93	27.84	27.99	28.39	28.49
	30000	28.49	28.83	29.00	29.39	29.49	29.87	31.49	31.68	31.79	31.93
	40000	29.54	29.68	29.96	30.19	30.39	30.59	32.44	32.75	32.82	33.00
MgSO ₄	1000	34.59	34.70	34.84	35.13	35.49	37.13	37.35	37.59	37.60	37.70
	2000	30.39	30.69	30.89	31.39	31.69	33.84	33.90	34.24	34.69	34.89
	3000	28.58	28.78	28.90	29.19	29.45	31.99	32.29	32.32	32.59	32.98
	4000	26.58	26.78	26.89	27.10	27.48	29.48	29.99	30.22	30.59	30.93
	5000	24.37	24.79	24.90	25.27	25.38	27.69	27.79	27.99	28.38	28.79
	10000	22.09	22.38	22.69	23.28	23.49	25.30	25.58	25.89	26.20	26.68
	20000	20.78	21.00	21.38	21.57	21.79	23.67	23.89	24.13	24.55	24.78
	30000	18.57	18.79	19.19	19.37	19.57	21.89	22.19	22.59	22.80	22.99
40000	21.69	21.78	21.98	22.59	22.90	24.24	24.59	24.62	24.74	24.84	

Таблица 1. Окончание

Соль	Концентрация раствора, ppm	Поверхностное натяжение, мН/м, при давлении, бар									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
CaCl ₂	1000	29.61	29.83	30.58	30.89	33.67	33.78	33.98	34.25	34.70	34.79
	2000	28.82	28.92	29.18	29.48	31.38	31.58	31.67	31.94	32.13	32.44
	3000	27.13	27.47	27.79	27.90	30.57	30.93	31.18	31.23	31.34	31.57
	4000	25.94	26.13	26.47	26.79	28.88	28.99	29.33	29.67	29.90	30.14
	5000	23.12	23.44	23.67	23.91	25.99	26.22	26.68	26.79	26.91	27.18
	10000	22.02	22.34	22.55	22.60	24.14	24.66	24.90	25.14	25.44	25.69
	20000	24.57	24.69	24.99	25.15	27.15	27.54	27.82	28.13	28.46	28.78
	30000	28.22	28.55	28.85	29.44	32.19	32.43	32.58	32.85	32.90	33.20
MgCl ₂	40000	28.75	29.13	29.65	30.00	32.45	32.79	33.13	33.65	33.99	34.19
	1000	25.38	25.69	25.98	26.18	28.25	28.58	28.95	29.13	29.32	29.57
	2000	22.38	22.49	22.56	22.66	24.66	24.78	24.92	25.12	25.43	25.67
	3000	18.83	18.92	19.23	19.56	21.55	21.74	21.93	22.44	22.67	22.89
	4000	16.64	16.95	17.13	17.44	19.34	19.50	19.75	19.99	20.14	20.33
	5000	13.73	13.95	14.14	14.38	16.57	16.86	17.13	17.24	17.65	17.89
	10000	14.78	14.96	15.14	15.47	17.22	17.45	17.97	18.13	18.44	18.75
	20000	17.43	17.96	18.14	18.33	19.83	19.99	20.13	20.21	20.38	20.41
30000	20.17	20.24	20.34	20.54	22.13	22.34	22.55	22.66	22.74	22.93	
40000	21.46	21.55	21.68	21.89	23.25	23.35	23.56	23.66	23.77	23.94	

30000 ppm, в зависимости от соли. В области более высоких концентраций наблюдается увеличение поверхностного натяжения с концентрацией раствора. Установленный факт согласуется с литературными данными [10, 11]. Максимальное и минимальное поверхностное натяжение наблюдает-

ся для растворов NaCl и MgCl₂, соответственно. Соли в порядке снижения поверхностного натяжения располагаются в ряд: NaCl > KCl > Na₂SO₄ > MgSO₄ > CaCl₂ > MgCl₂, характерный для растворов любой концентрации. По нашей информации, известно мало работ по исследованию поверхностного натяжения для солевых растворов, рассматриваемых в настоящей работе.

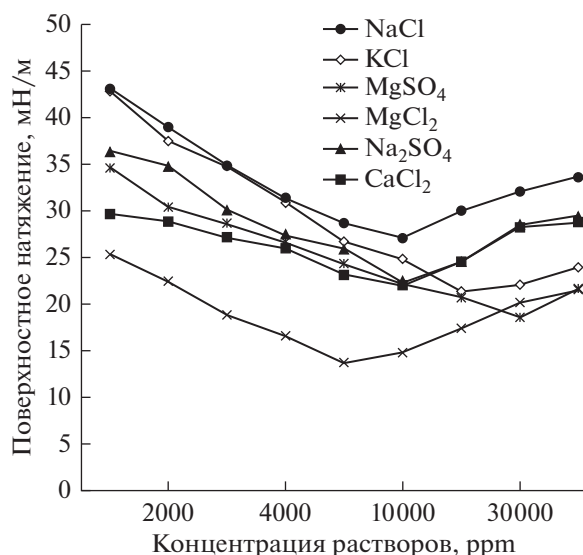


Рис. 4. Влияние концентрации солевых растворов на поверхностное натяжение при давлении 10 бар.

На рис. 5 представлены зависимости количества осадка асфальтенов от концентрации солевых растворов в области 1000–40000 ppm при верхнем значении давления флокуляции для каждого раствора (см. табл. 1). Количество осадка уменьшается с увеличением концентрации растворов солей до некоторого значения, которое соответствует концентрации раствора, при которой наблюдается наименьшее поверхностное натяжение. После минимума на кривых наблюдается увеличение количества осадка с концентрацией, что согласуется с зависимостями поверхностного натяжения от концентрации (см. рис. 4). Таким образом, поверхностное натяжение и осаждение асфальтенов взаимосвязаны.

Химическая активность компонентов системы и изменение поверхностного натяжения взаимосвязаны согласно изотерме адсорбции Гиббса:

$$d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i d \ln a_i,$$

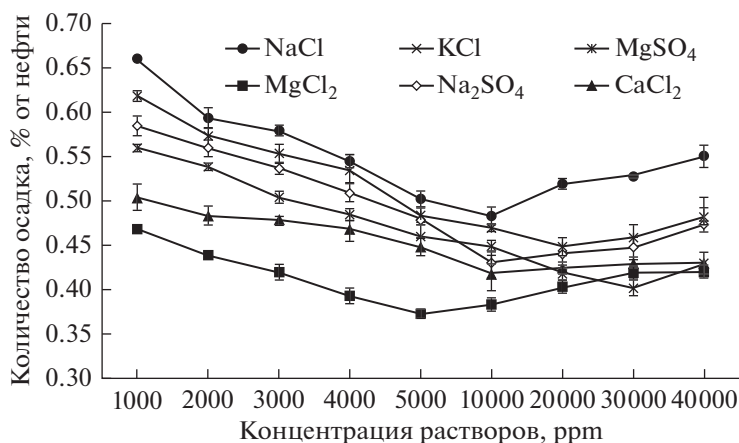


Рис. 5. Влияние концентрации солевых растворов на количество осадка асфальтенов при верхнем значении давления флокуляции: NaCl (70–80 бар), KCl (70–80 бар), Na₂SO₄ (60–70 бар), MgSO₄ (50–60 бар), CaCl₂ (40–50 бар), MgCl₂ (40–50 бар).

где $d\gamma$ — изменение поверхностного натяжения; Γ_i — избыточная концентрация i -го компонента на поверхности; α_i — химическая активность i -го компонента в объеме; T — температура; R — универсальная газовая постоянная. Заменяя химическую активность на концентрацию C , получим:

$$d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i d \ln C,$$

где C — концентрация в объеме поверхностно-активного компонента (асфальтенов).

Избыточная концентрация растворителя Γ_i может быть принята равной нулю в предположении, что граница раздела фаз — плоскость.

Рассмотрим уравнение (1) $d\gamma = -RT\Gamma d \ln C$, которое для постоянной температуры может быть записано как: (1)

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln C} \right)_T. \quad (2)$$

Уравнение (2) представляет собой зависимость между поверхностным натяжением и концентрацией. При положительном значении избыточной концентрации на поверхности ($\Gamma > 0$) увеличение концентрации асфальтенов ведет к снижению поверхностного натяжения $\left(\frac{d\gamma}{d \ln C} < 0 \right)$. И, наоборот, при $\Gamma < 0$ поверхностное натяжение возрастает с увеличением концентрации $\left(\frac{d\gamma}{d \ln C} > 0 \right)$ [11, 12].

Благодаря наличию гетероатомов в молекулах асфальтенов, они ведут себя как поверхностно-активные вещества [13, 14]. Углеводородная часть молекул асфальтенов выполняет роль гидрофобного “хвоста”, а полярные группы, содержащие гетероатомы, являются гидрофильными. На границе раздела нефти и солевого раствора поляр-

ные фрагменты молекул асфальтенов образуют связи с молекулами водной фазы, при этом гидрофобная часть молекул асфальтенов остается в нефтяной фазе. Вследствие этого асфальтены снижают поверхностное натяжение на границе раздела нефти и водной фазы [11].

Полярность молекул асфальтенов высока, ядра молекул несут отрицательный заряд [14, 15]. Таким образом, они выступают как ионогенные ПАВ. Наличие заряженного моно слоя асфальтенов на границе раздела обуславливает взаимодействие с ионами солевого раствора. В растворах с низкой минерализацией (1000–5000 ppm) концентрация соли невелика в сравнении с концентрацией асфальтенов. Поэтому число молекул асфальтенов больше на границе раздела, и действие поверхностно-активных компонентов преобладает над явлением высаливания [11, 16]. Коэффициент активности соли увеличивается по мере повышения концентрации раствора. Катионы мигрируют к границе раздела и образуют связи с молекулами асфальтенов. Растворимость катионов соли повышается как в водной, так и в органической фазах. Избыточная концентрация на поверхности отражает разницу между общим числом молей i -го компонента в системе и в конкретной фазе. Следовательно, для водной фазы избыточная концентрация на поверхности будет положительной при высокой концентрации солей на границе раздела ($\Gamma > 0$). При этом поверхностное натяжение будет снижаться в соответствии с изотермой адсорбции Гиббса [11].

В нефти компоненты находятся в равновесии, которое нарушается при изменении полярности системы вследствие окисления, добавления растворов солей или нерастворимых веществ. Другими словами, стабилизация асфальтенов в нефти обусловлена термодинамическим равновесием

мицелл асфальтенов. Энтропия и энтальпия мицелл асфальтенов изменяется при их ассоциации с мономерами или другими мицеллами. Накопление асфальтенов на границе раздела ведет к нарушению термодинамического равновесия оставшихся молекул асфальтенов в объеме. В результате могут быть нарушены сольватные оболочки смол вокруг мицелл асфальтенов. При этом в процессе броуновского движения молекулы асфальтенов сталкиваются, агрегируют и удерживаются силами Ван-дер-Ваальса. Это ведет к агломерации асфальтенов и образованию осадка. Описанный механизм агрегации характерен для области невысоких концентраций солей — до точки перегиба на кривой (рис. 5, например для $MgCl_2$ это значение концентрации составляет 5000 ppm). Обычно в области невысоких концентраций количество осаждающихся асфальтенов снижается с уменьшением поверхностного натяжения при увеличении концентрации соли до определенного значения.

Данная зависимость будет обратной в области средней концентрации солей после прохождения минимума на кривых: увеличение количества осадка асфальтенов и поверхностного натяжения с повышением концентрации солевого раствора. Концентрация соли и количество катионов на границе раздела при средней минерализации выше, чем в области низкой минерализации. Катионы соли вступают в диполь-ионные и диполь-дипольные взаимодействия с молекулами воды и гетероатомами асфальтенов. В этом случае преобладает явление высаливания. Другими словами, при увеличении концентрации соли образуются два слоя: насыщенный водной фазой и насыщенный органической фазой [11]. Это ведет к меньшей ионизации молекул асфальтенов. Последние будут перемещаться из поверхности раздела в объем нефтяной фазы. Катионы соли, в свою очередь, будут окружены молекулами воды и не будут адсорбироваться на границе раздела, а вместо этого будут мигрировать в объем водной фазы. Уменьшение количества асфальтенов и катионов на поверхности раздела приведет к увеличению концентрации асфальтенов и катионов в соответствующих объемных фазах. Отрицательное значение избыточной концентрации на поверхности ($\Gamma < 0$) обуславливает увеличение поверхностного натяжения с повышением концентрации ($\frac{d\gamma}{d\ln C} > 0$). По мере того, как все больше асфальтенов переходит с поверхности в объемную фазу, нарушается равновесие между смолами и асфальтенами. Поэтому становятся возможными ассоциация и осаждение асфальтенов. Таким образом, в области средней минерализации количество осадка асфальтенов возрастает с увеличением концентрации раствора соли. На основании описанного ме-

ханизма, минимальное значение поверхностного натяжения и количества осадка наблюдается в определенной концентрации для растворов любых солей.

Бивалентные катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} в большей степени склонны к адсорбции на границе раздела ввиду больших сил отталкивания между этими катионами. Поэтому такие катионы снижают агрегацию и осаждение асфальтенов. В то же время, моновалентные катионы натрия и калия остаются в объемной фазе ввиду меньших сил отталкивания; преобладает явление высаливания. Это ведет к увеличению поверхностного натяжения и количества осадка асфальтенов.

Уменьшение поверхностного натяжения и осаждения асфальтенов способствует повышению нефтеотдачи. Соли можно расположить в ряд по уменьшению количества осадка асфальтенов: $NaCl > KCl > Na_2SO_4 > MgSO_4 > CaCl_2 > MgCl_2$, аналогичный ряду по уменьшению поверхностного натяжения. Таким образом, при «умном» заводнении рекомендуется использовать растворы солей с бивалентными ионами благодаря их способности снижать поверхностное натяжение и уменьшать осаждение асфальтенов. Все солевые растворы в любой концентрации усиливают осаждение асфальтенов. Так, для сравнения, из рассматриваемой нефти при давлении 30–40 бар в присутствии пресной воды осаждается лишь 0.28 мас. % асфальтенов. Однако для некоторых солей в определенной концентрации наблюдается минимум количества осадка по описанным выше причинам.

Таким образом, в результате выполненных исследований обнаружено, что:

1. Поверхностное натяжение в системе нефть — солевой раствор увеличивается с повышением давления. Резкий рост поверхностного натяжения происходит при нижнем значении давления флокуляции.
2. На осаждение асфальтенов влияет тип соли и степень минерализации раствора. В области низкой минерализации количество осадка уменьшается при повышении концентрации. После достижения минимума количество осадка начинает возрастать с повышением концентрацией раствора соли.
3. Все соли вызывают увеличение количества осадка асфальтенов, хлорид магния влияет в наименьшей степени, хлорид натрия — в наибольшей.
4. Поверхностное натяжение и количество осадка асфальтенов уменьшается в ряду солей: $NaCl > KCl > Na_2SO_4 > MgSO_4 > CaCl_2 > MgCl_2$.
5. Поверхностное натяжение сначала уменьшается с увеличением концентрации растворов солей, после достижения минимального значения увеличивается с концентрацией. Минималь-

ное значение поверхностного натяжения является условием для максимальной нефтеотдачи.

6. Для достижения наибольшей нефтеотдачи и минимального осаждения асфальтенов предпочтительно при заводнении использовать растворы солей следующих концентраций: 10000 ppm NaCl, 20000 ppm KCl, 10000 ppm Na₂SO₄, 30000 ppm MgSO₄, 10000 ppm CaCl₂, 5000 ppm MgCl₂.

Авторы выражают благодарность Ширазскому Университету и исследовательской группе интенсификации добычи конденсата за финансовую поддержку данного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Speight J.G.* Handbook of Petroleum Product Analysis. New York: John Wiley & Sons, 2015.
2. *Mahmoudi B., Zare-Reisabadi M.R.* // *Pet. Coal.* 2015. V. 57. P. 346.
3. *Austad T., Shariatpanahi S.F., Strand S., Black C.J.J., Webb K.J.* // *Energy Fuels.* 2011. V. 26. P. 569.
4. *Andersen S.I., Speight J.G.* // *Pet. Sci. Technol.* 2001. V. 19. P. 1.
5. *Murgich J., Merino-Garcia D., Andersen S.I., Río J.M., Galeana C.L.* // *Langmuir.* 2002. V. 18. P. 9080.
6. *Khvostichenko D.S., Andersen S.I., Viktorov A.I.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2004. V. 77. P. 1013.
7. *Khvostichenko D.S., Andersen S.I.* // *Energy Fuels.* 2008. V. 22. P. 3096.
8. *Tharanivasan A.K., Yarranton H.W., Taylor S.D.* // *Energy Fuels.* 2012. V. 26. P. 6869.
9. *Subramanian D., Firoozabadi A.* Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, Abu Dhabi, UAE 9–12 November. 2015.
10. *Vijapurapu C.S., Rao D.N.* // *Colloids Surf. A.* 2004. V. 241. P. 335.
11. *Moeini F., Hemmati-Sarapardeh A., Ghazanfari M.-H., Masihi M., Ayatollahi S.* // *Fluid Phase Equilib.* 2014. V. 375. P. 191.
12. *Gast A.P., Adamson A.W.* Physical Chemistry of Surfaces. New York: John Wiley & Sons, 1997.
13. *Payzant J.D., Lown E.M., Strausz O.P.* // *Energy Fuels.* 1991. V. 5. P. 445.
14. *Yarranton H.W., Alboudwarej H., Jakher R.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. P. 2916.
15. *Katz D.L., Beu K.E.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1945. V. 37. P. 195.
16. *Price L.C.* // *AAPG Bull.* 1976. V. 60. P. 213.