

УДК 665.622.43

DOI: 10.15372/KhUR20190114

Формирование эмульсий в парафинистых и высокосмолистых нефтях

Н. В. ЮДИНА, Н. А. НЕБОГИНА, Ю. В. ЛОСКУТОВА, Г. И. ВОЛКОВА

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск (Россия)**E-mail: natal@ipc.tsc.ru*

Аннотация

Приведены результаты исследования процесса формирования эмульсий в парафинистых и высокосмолистых нефтях. Показано влияние состава смолисто-асфальтеновых компонентов и содержания водной фазы в нефтях на температуру застывания, реологические свойства и энергию активации вязкого течения водонефтяных эмульсий. Установлено, что в водонефтяных эмульсиях с преобладанием в составе парафиновых углеводородов формируются крупные устойчивые глобулы воды, возрастает температура застывания, вязкость и энергия активации вязкого течения. Эмульсии высокосмолистых нефтей характеризуются образованием структур с мелкими глобулами воды, высокой вязкостью и низкой энергией активации вязкого течения. Установлена степенная зависимость размеров глобул воды в водонефтяных эмульсиях от соотношения содержания смолисто-асфальтеновых компонентов и парафиновых углеводородов.

Ключевые слова: нефть, эмульсия, температура застывания, вязкость, энергия активации вязкого течения

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение доли добываемого обводненного углеводородного сырья требует разработки новых способов регулирования коллоидно-химических и структурно-механических свойств. В зависимости от состава, свойств нефти и пластовой воды возможно формирование эмульсий, отличающихся высокой устойчивостью даже при воздействии химических реагентов – деэмульгаторов и электрических полей. Устойчивость водонефтяных эмульсий определяется количеством и составом поверхностно-активных веществ (ПАВ), называемых эмульгаторами. К ним относятся асфальтены, соли нафтеновых кислот и тяжелых металлов, механические примеси, микрокристаллы парафинов и смолы. Ряд авторов утверждает, что первичными стабилизаторами эмульсий типа «вода-в-масле» (В/М) являются асфальтены [1–4]. Согласно данным [5, 6], молекулы асфальтенов состоят из небольших ароматических кластеров, соединенных между собой алифатически-

ми, сульфидными, сложноэфирными и эфирными мостиками. Периферийные заместители могут быть представлены неразветвленными и разветвленными алифатическими цепями, гидроксильными, карбоксильными и другими группами. В молекулярном строении эмульгаторов можно выделить фрагменты, обладающие гидрофильными и гидрофобными свойствами. Подобное строение молекул определяет их склонность к агрегированию даже при достаточно низких концентрациях [7, 8]. В форме мономеров, агрегатов и кластеров асфальтены необратимо адсорбируются на границе раздела нефть/вода, образуют на каплях дисперсной фазы адсорбционные оболочки с высокой структурной вязкостью, препятствующие коалесценции, снижают межфазное натяжение, а, следовательно, уменьшают свободную энергию системы и повышают ее устойчивость [9–11]. Процессы агрегирования асфальтенов ускоряются в присутствии воды. Движущей силой при этом, как считают исследователи [12], является водородное связывание.

Значительную роль в формировании эмульсий выполняют смолы. Будучи полярными соединениями с меньшей молекулярной массой, чем асфальтены, они стабилизируют капли воды. Однако при увеличении соотношения содержания асфальтены/смолы выше 0.6 формирование эмульсии затруднено, поскольку смолы создают сольватные оболочки вокруг асфальтенов, увеличивая размеры агрегатов и снижая их миграцию к каплям воды [13].

Формирование эмульсий – процесс динамический, который определяется закономерностями конкурирующей адсорбции на каплях воды различных эмульгирующих веществ. Существенные различия в количественном и качественном составе основных эмульгирующих компонентов в нефтях отражаются на процессе формирования эмульсии, ее устойчивости и структурно-механических свойствах. Особенно остро стоит проблема разделения водонефтяных эмульсий тяжелых нефтей, образующих высоко устойчивые промежуточные слои. Последние обычно самопроизвольно организуются на границах раздела фаз в результате адсорбции ПАВ из растворов. Для совершенствования технологий деэмульгирования требуется более ясное понимание процессов, протекающих на уровне структуры водонефтяных эмульсий.

Цель работы – исследование влияния состава природных ПАВ на формирование водонефтяной эмульсий, их реологические и коллоидные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили парафинистые и высокосмолистые нефти. Для приготовления эмульсий с пластовой водой использовали перемешивающее устройство ПЭ–0118 мощностью 150 Вт и скоростью вращения лопасти 1500 об/мин. Перемешивание осуществляли в течение 10 мин с последующим выдерживанием полученных эмульсий 2 ч при температуре 20 °С.

Выделение асфальтенов проводили «холодным» способом Гольде. Содержание насыщенных и ароматических углеводородов, бензольных и спирто-бензольных смол в нефтях определяли методом колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии.

Реологические параметры исходных нефтей и эмульсий анализировали с использованием ротационного вискозиметра Brookfield LVDV-III Ultra (США). Температуру поддерживали при помощи термостата в диапазоне 20–30 °С.

Вязкость является экспоненциальной функцией свободной энергии активации вязкого течения $E_{\text{акт}}$ (кДж/моль):

$$\eta = A \cdot e^{E_{\text{акт}}/RT}$$

где η – динамическая вязкость, мПа · с; A – предэкспоненциальный коэффициент; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К.

Величину $E_{\text{акт}}$ определяли как угловой коэффициент линейной зависимости эффективной вязкости от температуры в координатах $\ln(\eta) = f(1/T)$. Отклонение от линейного закона зависимости для ассоциированных жидкостей объясняется влиянием температуры на величину свободной энергии активации вязкого течения в связи с дополнительной затратой энергии на разрушение структурных связей в жидкости.

Температура застывания нефтей и эмульсий анализировалась с помощью измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов “Кристалл”. Погрешность измерения температуры застывания 2 °С.

Дисперсность водонефтяных эмульсий оценивали методом оптической микроскопии. Микротографии исследуемых образцов снимали с помощью биологического микроскопа Axio Lab A1 (Carl Zeiss), оснащенного цифровой камерой AxioCam ERc 5s. Применялось 400- и 800-кратное увеличение. На основе анализа микротографий эмульсий с дистиллированной и пластовой водой строили кривые распределения размеров капель (РРК), определяли максимальные d_{max} и минимальные d_{min} диаметры глобул воды и рассчитывали среднеарифметические диаметры d_{cp} и дисперсность D .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические параметры нефтей приведены в табл. 1. В парафинистых нефтях отношение содержания смолисто-асфальтеновых компонентов (САК) и парафиновых углеводородов (ПУ) составляет 0.7–5.5, в высокосмолистых нефтях – 25.2–95. Парафинистые нефти характеризуются положительными значениями температуры застывания T_z , за исключением верхнечонской, в которой соотношение САК/ПУ составило 5.5. Кристаллизация парафиновых углеводородов в нефти, определяющая температуру застывания, происходит по классическим механизмам зарождения и роста при определенных термодинамических условиях, что приводит к формированию субмикронных первичных кристаллитов из сложной смеси углеводородов. Эти кристаллиты объединяются в микроразмерные

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики нефтей

Месторождение	Содержание, % мас.			САК/ПУ	T_z , °C
	Масла (ПУ)	Смолы	Асфальтены		
<i>Парафинистые нефти</i>					
Верхне-Салатское	95.1 (11.2)	4.9	отс.	0.4	+16.1
Мамуринское	87.3 (18.2)	9.9	2.8	0.7	+18.7
Фестивальное	82.0 (20.0)	15.9	2.1	0.9	+20.0
Южно-Табаганское	85.8 (7.8)	13.0	1.2	1.8	+8.3
Арчинское	84.3 (6.1)	15.1	0.6	2.6	+6.1
Верхнечонское	77.2 (3.6)	19.7	0.1	5.5	-45.0
<i>Высоковязкие нефти</i>					
Тагульское, скв. 26	81.0 (0.2)	17.7	1.3	95.0	-30.0
То же, скв. 103	88.6 (0.45)	10.0	1.4	25.2	-58.0
Усинское	59.0 (1.1)	31.1	9.9	37.3	-18.0

частицы, которые в дальнейшем ассоциируют и образуют структуры, захватывающие жидкую фазу. В данном случае САК выступают в роли ингибиторов, изменяя кристаллизацию парафиновых структур и снижая температуру застывания нефти.

С помощью математического анализа представленных данных установлена линейная зависимость между температурой застывания и соотношением САК/ПУ для парафинистых нефтей и эмульсий на их основе: с ростом доли смол и асфальтенов наблюдается стабильное сниже-

ние T_z (см. табл. 1 и 2). Для нефтей Фестивального и Мамуринского месторождений, в составе дисперсной фазы которых преобладают парафины (САК/ПУ < 1), влияние обводненности на T_z эмульсий незначительно. Температура застывания эмульсий на основе нефтей с преобладанием в их составе САК (САК/ПУ > 2) существенно возрастает с увеличением содержания водной фазы.

Увеличение соотношения САК/ПУ в эмульсиях парафинистых нефтей приводит к снижению вязкости и температуры застывания. Рост обвод-

ТАБЛИЦА 2

Реологические свойства парафинистых нефтей и водонефтяных эмульсий

Месторождение	Содержание воды в эмульсии, % мас.	η^{30} , мПа·с	$E_{акт}$, кДж/моль	T_z , °C
Мамуринское	0	144.0	33.5	18.7
	10	196.0	47.4	19.8
	30	575.9	43.1	20.2
	50	1207.7	31.8	22.3
Фестивальное	0	128.4	33.3	20.2
	10	203.1	55.6	20.5
	30	239.3	27.2	19.8
	50	375.6	39.4	19.6
Южно-Табаганское	0	119.9	28.8	8.3
	10	259.8	33.0	7.0
	30	319.9	34.9	6.6
	50	420.1	35.6	9.4
Арчинское	0	72.3	29.0	6.1
	10	202.4	21.7	7.0
	30	276.1	26.5	11.0
	50	383.4	27.1	13.4
Верхнечонское	0	9.1	19.9	-45.2
	10	11.7	20.2	-51.2
	30	22.3	-	-42
	50	88.4	16.2	-23

* η^{30} – вязкость при 30 °C.

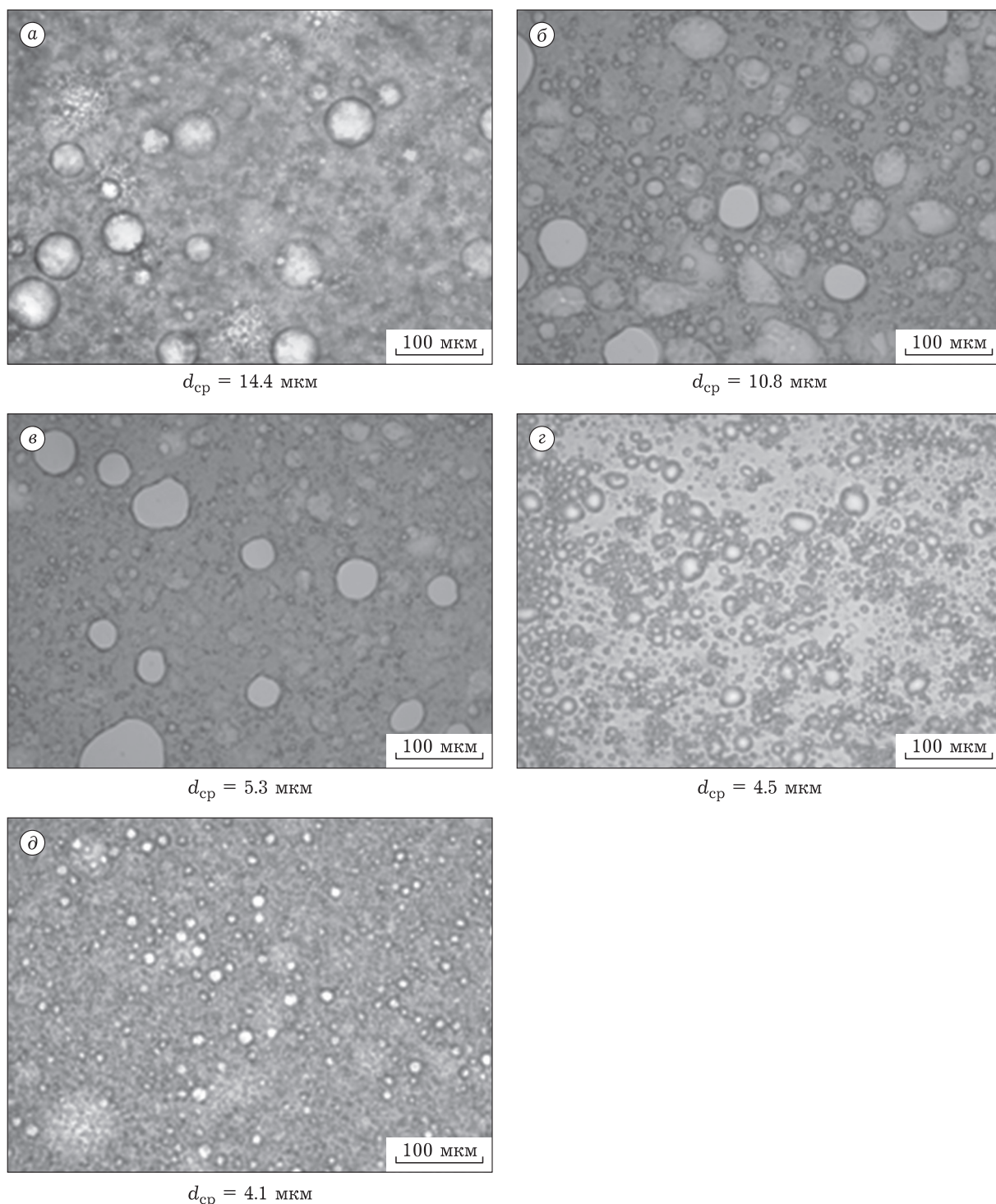


Рис. 1. Микрофотографии 30 % мас. водонефтяных эмульсий на основе нефтей с соотношением САК/ПУ < 1 (а, б) и САК/ПУ > 1.8 (в–д). Соотношение САК/ПУ: 0.7 (а), 0.9 (б), 1.8 (в), 2.6 (г), 5.5 (д).

ненности нефтей, в составе дисперсной фазы которых преобладают парафины (САК/ПУ < 1), способствует увеличению прочности структуры и энергии активации вязкого течения.

В эмульсиях с преобладанием доли САК наблюдается уменьшение $E_{акт}$, необходимой для разрушения в них парафиновой структуры. При

формировании устойчивой парафиновой структуры большую роль играет как состояние всей термодинамической системы, так и вклад природных ПАВ. Установлено, что для парафинистых нефтей и водонефтяных эмульсий существует обратная линейная зависимость между энергией активации вязкого течения $E_{акт}$ и со-

ТАБЛИЦА 3

Пластическая вязкость высокосмолистых нефтей и водонефтяных эмульсий разных месторождений при температуре 20 °С, мПа · с

Месторождение	Содержание смол, % мас.	Вязкость η^{20} эмульсии при различном содержании воды, % мас.			
		0	10	30	50
Усинское	31.1	536	879	2420	5510
Тагульское, скв. 26	17.7	339	435	890	2048
То же, скв. 103	10.0	79	113	191	330

держанием компонентов дисперсной фазы (смола и асфальтенов): чем больше в нефтяной системе содержится смол и асфальтенов, тем меньше тепловой энергии необходимо затратить для разрушения парафиновой гель-структуры.

Для высокосмолистых нефтей (САК/ПУ > 25) и их водонефтяных эмульсий получены данные по пластической вязкости η при 20 °С (табл. 3). Установлено, что для них наблюдается прямая линейная зависимость между вязкостью и содержанием смол: т. е. чем выше содержание смол в системе, тем значительнее вклад водной фазы в вязкость. Увеличение содержания смол в нефти в 1.7 раза повышает вязкость эмульсий в 6–8 раз. При этом наибольшей вязкостью характеризуется водонефтяная эмульсия усинской нефти с максимальным содержанием воды и смолистых компонентов.

Для оценки вклада природных ПАВ в формирование эмульсий и их устойчивости проведены исследования микроструктуры водной фазы. Согласно литературным данным, содержание и размеры глобул водной фазы значительно влияют на устойчивость водонефтяных эмульсий [14]. В зависимости от физико-химических свойств нефти и воды, а также условий образования эмульсий, размеры глобул водной фазы, представленной дистиллированной водой, могут быть самыми разнообразными. На рис. 1, а и б приведены микрофотографии 30 % эмульсий с разным соотношением САК/ПУ в нефтях. Анализ данных микрофотографий позволил рассчитать

средние значения диаметров глобул (d_{cp}) воды. Наибольший размер глобул отмечается для нестабильных эмульсий верхне-салатской нефти с соотношением САК/ПУ = 0.4. Установлено, что водонефтяные эмульсии на основе нефтей с соотношением САК/ПУ < 1, в составе природных поверхностно-активных веществ которых преобладают парафиновые углеводороды, характеризуются средним диаметром глобул воды от 10.8 до 14.4 мкм (см. рис. 1, а, б). С увеличением значения САК/ПУ размер глобул уменьшается. В водонефтяных эмульсиях с соотношением САК/ПУ > 1.8 водная фаза представлена в основном глобулами одного размера – средний диаметр d_{cp} колеблется в интервале от 4.1 до 5.3 мкм (см. рис. 1, в–д).

Для водонефтяных эмульсий парафинистых нефтей установлена зависимость размера глобул воды от соотношения САК/ПУ, представленная степенной функцией с высоким коэффициентом корреляции (рис. 2).

Увеличение степени обводненности эмульсий приводит к изменениям в распределении глобул воды по размерам (табл. 4).

При увеличении содержания водной фазы с 10 до 50 % мас. в эмульсиях при соотношении

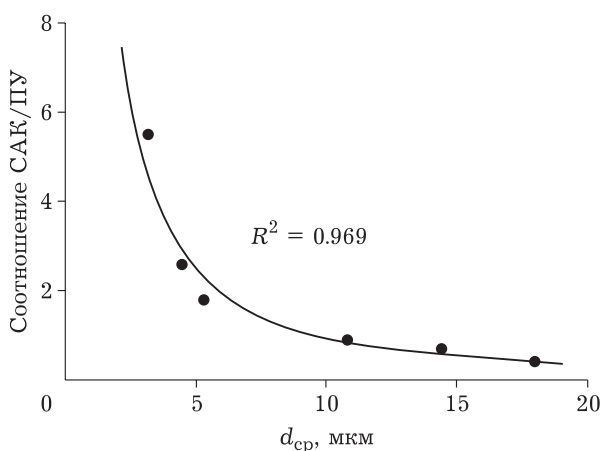


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра глобул d_{cp} в водонефтяных эмульсиях 30 % мас. от соотношения САК/ПУ в парафинистых нефтях.

ТАБЛИЦА 4

Влияние содержания водной фазы и соотношения САК/ПУ в нефтях на диаметр глобул водной фазы в эмульсиях

Содержание воды, % мас.	Соотношение САК/ПУ					
	0.7			3.1		
	d_{max} , мкм	d_{cp} , мкм	D , мкм ⁻¹	d_{max} , мкм	d_{cp} , мкм	D , мкм ⁻¹
10	24.4	6.4	0.15	6.0	3.7	0.27
30	36.0	8.3	0.12	12.0	4.1	0.24
50	99.0	10.8	0.09	15.0	6.3	0.16

Примечание. D – дисперсность (величина обратная среднему радиусу d_{cp}).

САК/ПУ = 0.7 отмечен значительный рост размеров крупных глобул до 100 мкм и снижение дисперсности D (величины, обратной среднему радиусу d_{cp}). С повышением величины САК/ПУ до 3.1 для 50 % эмульсий максимальный диаметр d_{max} глобул достигает 15 мкм. Уменьшение размеров глобул воды приводит к повышению дисперсности и устойчивости эмульсии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена зависимость между соотношением содержания смолисто-асфальтеновых компонентов и парафиновых углеводородов, реологическими характеристиками и коллоидными свойствами водонефтяных эмульсий. С увеличением соотношения САК/ПУ в нефти с 0.7 до 5.5 пластическая вязкость и температура застывания эмульсий снижаются. Смолисто-асфальтеновые компоненты, блокируя кристаллы парафинов, способствуют уменьшению энергии активации вязкого течения, необходимой для разрушения парафиновой гель-структуры в нефтяных дисперсных системах.

Показано влияние состава природных ПАВ на процесс формирования водонефтяных эмульсий и их устойчивость. В эмульсиях с преобладанием парафиновых углеводородов (САК/ПУ < 1) формируются неустойчивые крупные глобулы воды, способные к коалесценции. С увеличением содержания водной фазы в нефти количество природных ПАВ снижается, что со-

провождается уменьшением прочности структуры. Для эмульсий высокосмолистых нефтей характерно образование прочных структур с мелкими глобулами воды, высокой вязкостью и низкими значениями энергии активации вязкого течения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Shi C., Zhang L., Xie L., Liu Q., He J., Mantilla C. A. Van den F. G. A., *Langmuir*, 33. 2017. 1265.
- 2 Aguileraa B. M., Delgadob J. G., Cárdenas A. L., *J. Dispers. Sci. Technol.*, 31. 2010. 359 p.
- 3 Filho M., Ramalho D. C., Lucas J. B., Lucas E. F., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 405. 2012. 73.
- 4 Czarnecki J., Tchoukov P., Dabros T., Xu Z., *Can. J. Chem. Eng.*, 91. 2013. 1365.
- 5 Schuler. B., Meyer G., Pena D., J., *Am. Chem. Soc.*, 137. 2015. 9870.
- 6 Mullins O. C., Sheu A., Hammami A., Marshall G., *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 4. 2011. 393.
- 7 Vilas Bôas Fávero C., Maqbool T., Hoepfner M., Haji-Akbari N., Fogler H. S., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 244. 2017. 267.
- 8 Higaki Y., Hatae K., Ishikawa T., Takanohashi T., Hayaishi J. I., Takahara A., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6. 2014. 20385.
- 9 Mikami Y., Liang Y., Matsuoka T., Boek E. S., *Energy Fuels*, 27. 2013. 1838.
- 10 Eyssautier J., Levitz P., Espinat D., Gummel J., Grillo I., Barri L., *J. Phys. Chem. B*, 115. 2011. 6827.
- 11 Yarranton H. W., Hussein H., Masliyah J. H., *J. Colloid Interface Sci.*, 228. 2000. 52.
- 12 Liu D., Kong X., Li M., *Energy Fuels*, 24. 2010. 3624.
- 13 Fingas M., Fieldhouse B., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 333. 2009. 67.
- 14 Ali M. F., Alqam M. H., *Fuel*, 79. 2000. 1309.