

## ОСОБЕННОСТИ ГРУППОВОГО СОСТАВА И РЕОЛОГИИ ВОДНО-НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ

Небогина Н.А., Прозорова И.В., Юдина Н.В.

*Институт химии нефти СО РАН, 634021 г. Томск*

*Исследовано влияние содержания воды водно-нефтяных эмульсий на групповой состав межфазного слоя. По результатам анализа группового состава эмульсий установлено, что исследуемые эмульсии главным образом стабилизируются за счет асфальто-смолистых компонентов. Изучены реологические характеристики эмульсий в зависимости от содержания воды.*

### Введение

Длительная эксплуатация нефтяных месторождений и заводнение нефтеносных пластов приводят к образованию стойких водно-нефтяных эмульсий. Обводненность нефти вызывает более интенсивное осадкообразование, повышает температуру застывания нефти, увеличивает ее вязкость. Методы реологии могут быть использованы для изучения структуры эмульсий, консистенция которых колеблется в пределах от жидкостей до твердых тел. Существуют различные методы разрушения водонефтяных эмульсий (тепловые, физико-химические), квалифицированный выбор которых зависит в основном от состава и свойств нефти.

Устойчивость водно-нефтяных эмульсий существенно зависит от поверхностно-активных веществ, называемых эмульгаторами, которые концентрируются в межфазном слое эмульсии. Эти вещества, адсорбируясь на границе раздела фаз, снижают межфазное натяжение, а, следовательно, уменьшают свободную энергию системы и повышают ее устойчивость [1 – 3]. Различия в эмульгирующих свойствах нефтей зависят от количественного и качественного состояния основных стабилизирующих компонентов в составе межфазного слоя: смол, асфальтенов и парафинов. Знание группового состава межфазного слоя позволяет определить природу нефтяных эмульгаторов, образующих прочную оболочку вокруг частиц воды, диспергированной в нефти [4, 5].

Целью настоящей работы является изучение особенностей формирования межфазного слоя нефтяных эмульсий при различном содержании воды, а также влияние воды на реологические свойства водно-нефтяных эмульсий.

### Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования выбрана смолистая и парафинистая нефть, состав которой представлены в табл. 1 и 2. Межфазный слой эмульсии, образующийся между нефтью и водой, выделяли по методике [5]. Групповой состав нефти и межфазного слоя определяли по ГОСТ 11851-85. Для определения микроструктуры эмульсий сняты микрофотографии на микроскопе биологическом, исследовательском МБИ-15У с цифровой видеокамерой и увеличении в 480 раз.

### Экспериментальная часть

В процессе формирования неструктурированных адсорбционных слоев принимают участие компоненты нефти с высокой поверхностной активностью – нафтеновые и жирные кислоты, смолы, вещества с низкими поверхностно-активными свойствами, асфальтены [6].

Определены элементный и групповой составы межфазных слоев нефтяных эмульсий при содержании дистиллированной воды 10, 50 и 70 % (табл 1).

Таблица 1

Элементный состав межфазных слоев эмульсий  
с различным содержанием дистиллированной воды (ДВ)

Образец	Содержание, % масс.					Отношение е С/Н	Отношение (O+N+S)/C
	С	Н	N	S	О		
Нефть	85,8	13,3	0,40	0,56	0,07	6,45	0,012
Межфазный слой (10 % ДВ)	86,1	11,6	0,87	0,59	0,81	7,43	0,026
Межфазный слой (50 % ДВ)	85,6	11,9	0,38	0,61	1,50	7,22	0,017
Межфазный слой (70 % ДВ)	85,0	12,4	0,43	0,44	1,66	6,8	0,026

По сравнению с исходной нефтью межфазный слой эмульсий обогащен конденсированными соединениями, т.к. имеет более высокие значения отношений С/Н. С увеличением содержания дистиллированной воды в составе межфазного слоя увеличивается доля кислорода, снижается показатель ароматичности – отношение С/Н.

Групповой состав межфазных слоев приведен в табл. 2.

Таблица 2

Групповой состав нефти и межфазного слоя эмульсии с различным содержанием дистиллированной воды (ДВ)

Образец	Содержание, % масс.						
	ПУ	НУ	АУ	БС	СБС	Асф	САК/ПУ
Нефть	3,6	65,4	8,2	11,5	8,2	0,05	5,5
Межфазный слой (10 % ДВ)	2,5	69,4	6,0	9,7	6,0	0,8	6,6
Межфазный слой (50 % ДВ)	2,65	68,6	7,0	9,6	5,9	2,5	6,8
Межфазный слой (70 % ДВ)	3,1	67,7	6,3	9,0	5,7	7,6	7,2

НУ – нафтеновые углеводороды

В составе межфазного слоя эмульсий с дистиллированной водой наблюдаются изменения по сравнению с составом исходной нефти. В межфазном слое, выделенном из нефтяной эмульсии с содержанием воды 10 % масс., отмечено некоторое снижение содержания парафиновых (ПУ) и ароматических углеводородов (АУ) (порядка 13 %) и смолистых компонентов (на 12 %) и заметное увеличение содержания асфальтенов (Асф). При этом для эмульсии с содержанием воды 50 % и 70 % доля асфальтенов в межфазном слое продолжает значительно увеличиваться. Таким образом, увеличение содержания воды в эмульсии приводит к изменению группового состава межфазного слоя, а именно к значительному увеличению доли асфальтеновых компонентов.

Изучение группового состава межфазного слоя может позволить определить тип стабилизатора эмульсии – природных нефтяных эмульгаторов или

поверхностно-активных веществ, образующих прочную оболочку вокруг частиц воды, диспергированной в нефти. Эта оболочка или межфазный слой препятствует слиянию частиц воды, поэтому ее называют защитной оболочкой, а природные эмульгаторы, образующие эту оболочку называют стабилизаторами эмульсии [6, 7].

Соотношение смолисто-асфальтеновых компонентов (САК) к ПУ для межфазных слоев эмульсии с дистиллированной водой указывает на ярко выраженный асфальтеновый тип стабилизатора для исследуемых эмульсий (табл. 2). Несмотря на условность такого подхода к классификации природных стабилизаторов нефтяных эмульсий, использование ее на практике представляет определенный интерес. Нефтяные эмульсии, защитные оболочки которых представлены в основном асфальтеновым типом стабилизатора, достаточно эффективно и в широком интервале температур (от 5 до 70 °С) разрушаются неионогенными деэмульгаторами. Для разрушения нефтяных эмульсий с парафиновым типом стабилизатора характерно резкое повышение удельного расхода деэмульгатора при температуре деэмульсации ниже 20°С. Нагревание способствует расплавлению и растворению микрокристаллов парафина, что приводит к резкому снижению эмульгирующих свойств нефтей, для которых парафины составляют основу стабилизирующего слоя.

Для изучения влияния группового состава межфазного слоя нефтяных эмульсий на размеры и структуру капель были сняты микрофотографии эмульсий с содержанием воды 10, 50 и 70 % (рис. 1). В структуре 10 %-ой эмульсии основную долю составляют капли диаметром 0,13 – 0,15 мм (рис. 1а).

Водная фаза 50 %-ой эмульсии в основном представлена каплями диаметром 0,2 мм (рис. 1б). Увеличение содержания воды в эмульсии до 70 % приводит к появлению капель с диаметром порядка 0,3 – 0,4 мм (рис. 1в). Таким образом, увеличение содержания воды в эмульсиях приводит к значительному увеличению размеров капель. Увеличение содержания дистиллированной воды в эмульсиях приводит к существенному возрастанию в составе межфазного слоя доли асфальтенов и снижению содержания смолистых компонентов. Повышение доли асфальтенов в межфазном слое способствует увеличению размеров капель.

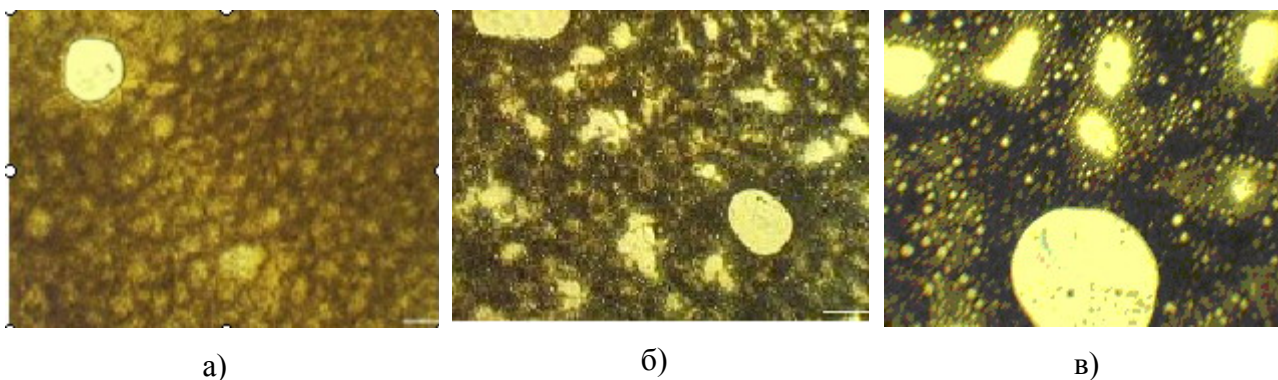
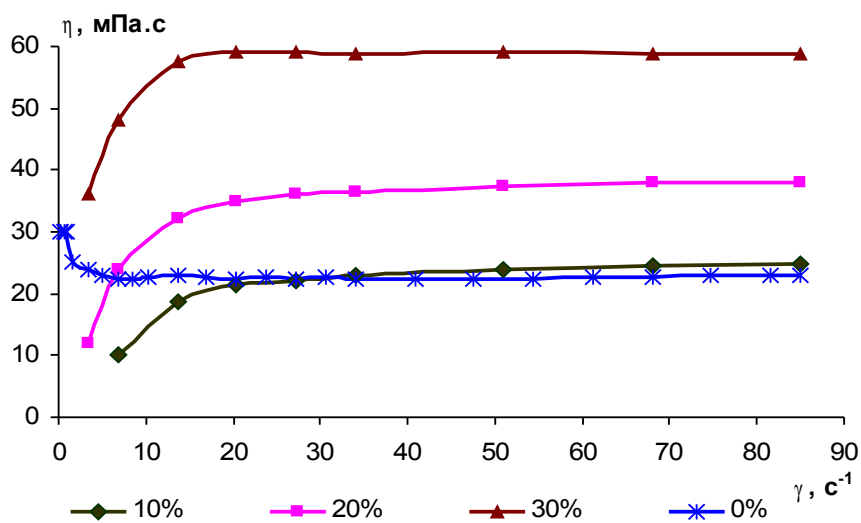


Рисунок 1. Микрофотографии эмульсии с содержанием дистиллированной воды:  
а) 10 % ДВ, б) 50 % ДВ и в) 70 % ДВ

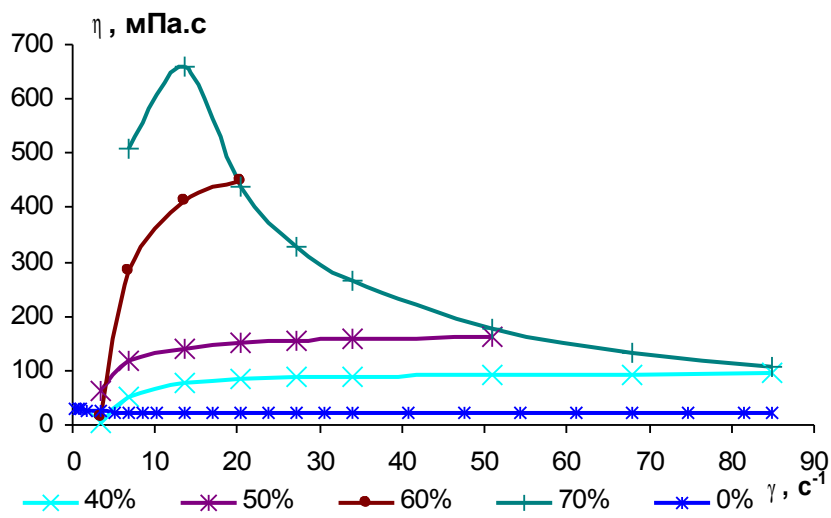
Увеличение содержание воды в эмульсиях оказывает сильное влияние на их реологические характеристики. Исследование реологического поведения эмульсий необходимо для увеличения эффективности при хранении, транспортировке и переработке подобных систем. Реологические зависимости вязкости от скорости сдвига для эмульсии с различным содержанием дистиллированной воды при 25 °С приведены на рис 2. Вязкость нефти при данной температуре слабо зависит от скорости сдвига, лишь при начальных скоростях от 1 до 5 с<sup>-1</sup> происходит незначительное снижение вязкости от 30 до 24 мПа·с. Для эмульсий с содержанием дистиллированной воды от 10 до 60 % при скоростях сдвига 15 и 20 с<sup>-1</sup> наблюдается увеличение вязкости на 30 - 50 %.

Эмульсии с содержанием воды 10 и 20 % по вязкости близки к исходной нефти во всем температурном интервале от +30 до -40 °С. Увеличение содержания воды в нефти до 30 % существенно сказывается на вязкости эмульсии; при температурах ниже +5 °С – вязкость возрастает в 2-3 раза по сравнению с исходной нефтью. Для эмульсий с содержанием воды от 40 до 70 % характерно существенное увеличение вязкости на всем температурном диапазоне (рис. 3).

Проведены исследования по влиянию содержания дистиллированной воды в нефти на температуру застывания  $T_z$  эмульсий показано, что при добавках в нефть 10 % воды температура застывания эмульсии снижается на 4 °С по сравнению с исходной нефтью.  $T_z$  эмульсии с 20 %-ым содержанием воды близка к  $T_z$  исходной нефти. Дальнейшее увеличение содержания воды до 50-70 % повышает температуру застывания эмульсии на 28-30 °С (рис.4).



a)



б)

Рисунок 2. Реограммы зависимости динамической вязкости от скорости сдвига нефтяной эмульсии с различным содержанием дистиллированной воды

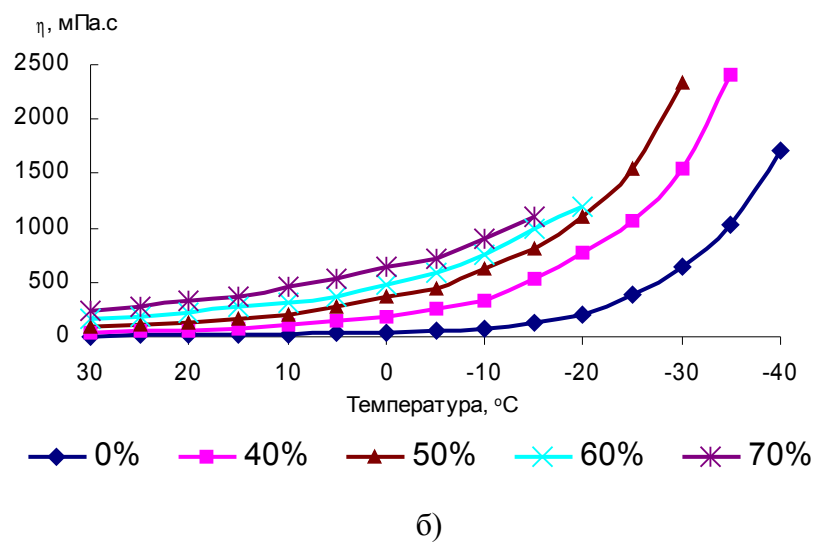
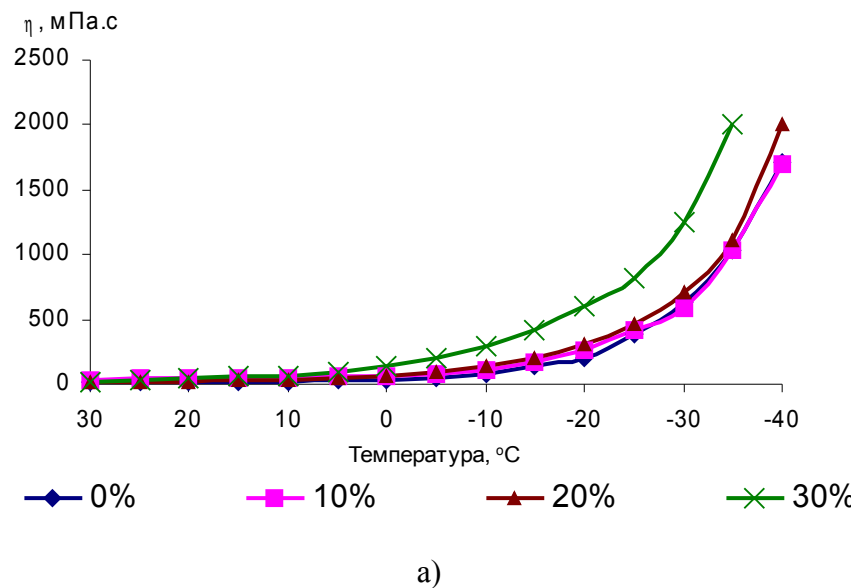


Рисунок 3. Зависимость эффективной вязкости нефтяной эмульсии с различным содержанием дистиллированной воды от температуры

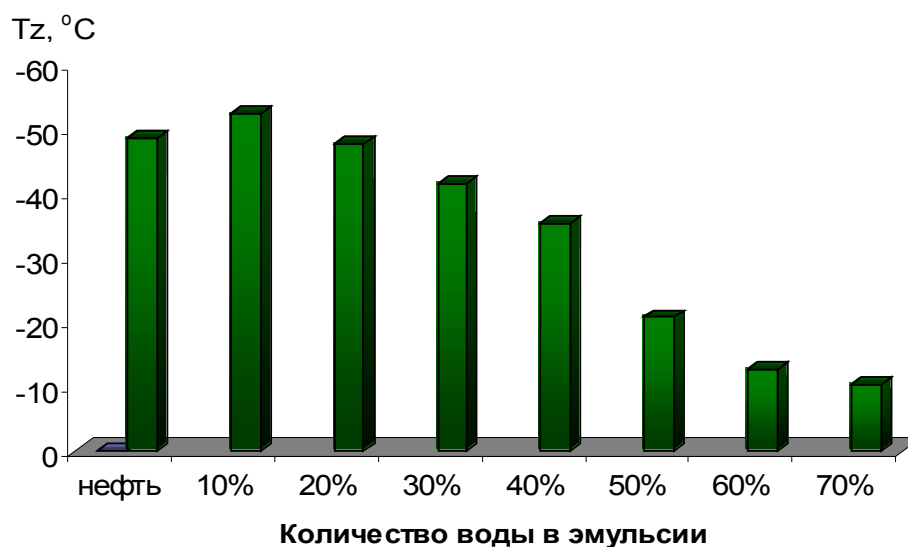


Рисунок 4. Изменение температуры застывания нефтяной эмульсии с различным содержанием дистиллированной воды

Увеличение содержания дистиллированной воды в эмульсиях приводит к существенному возрастанию в составе межфазного слоя доли асфальтенов и снижению содержания смолистых компонентов. Увеличение содержание воды более 30 % приводит к значительному росту вязкости во всем температурном диапазоне.

### Литература

1. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. М.: Недра, 1977. с. 271
2. Лобков А.М. Сбор и обработка нефти и газа на промысле, М.: Недра, 1968. с. 285
3. Логинов В.И. Обезвоживание и обессоливание нефтей, М.: Химия, 1979. с.216
4. Czarniecki J., Moran K. // Energy & Fuels. 2005. V. 19. №5. P. 2074.
5. Позднышев Г. Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий, М.: Недра, 1982. с. 220
6. Li M., Guo J., Lin M., Wu Z. // J. Dispers. Sci. Technol. 2006. V. 27. P. 677
7. Abdel-Moghny T., Gad E. A, Mostafa Y. // J. Dispers. Sci. Technol. 2006. V. 27. P. 133.