ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций»

X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

DOI: 10.17223/9785946217408/390

ВЛИЯНИЕ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Волкова Г.И., Юдина Н.В.

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

С начала развития нефтяной промышленности и до 40-х годов XX века залежи разрабатывали на режимах истощения, при которых извлекали не более 25 % нефти от начальных запасов. С конца 40-х годов начали активно внедрять заводнение как на энергетически истощенных, так и на вводимых в разработку месторождениях [1]. На месторождениях, разрабатываемых с заводнением залежей, в настоящее время добывается около 90 % от общего уровня добычи нефти. Водонефтяные эмульсии стабилизируются содержащимися в нефти асфальтенами, смолами, нафтенами и парафинами, являющимися природными ПАВ [2]. Эмульсии с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов не могут быть разрушены обычными методами (центрифугирование, нагрев, использование деэмульгаторов). Остается открытым вопрос о влиянии концентрации смолисто-асфальтеновых, а главное их состава на устойчивость водонефтяных эмульсий. Изучение процессов образования, стабилизации и разрушения эмульсий является актуальной задачей.

Для приготовления искусственных обратных эмульсий использовали 6 % мас. раствор нефтяного парафина в керосине (НП-к) и дистиллированную воду. В органическую фазу вводили малопарафинистую высокосмолистую нефть (ВСН) или парафинистую смолистую нефть (СН) (табл. 1). Смеси раствора и воды перемешивали в течение 15 мин при комнатной температуре.

Таблица 1.

Групповой состав нефтей

Нефть	Содержание, % мас.			Соотношение смолы/асфальтены	Содержание гетероатомов, % мас.		
	Масла (ПУ)*	Смолы	Асфальтены		СООН-группы	Азотистые основания	Сера сульфоксидная
ВСН	59,0 (1,1)	31,1	9,9	3,1	0,150	0,134	0,54
СН	77,2 (3,6)	19,7	0,1	197,0	0,006	0,060	0,22

*парафиновые углеводороды

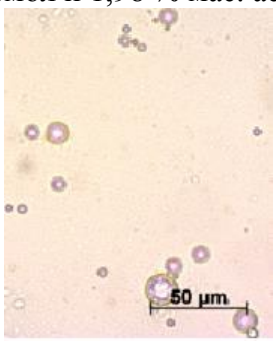
Устойчивость эмульсий к расслоению определяли с использованием методики лабораторных испытаний "BOTTLE TEST" при комнатной температуре.

Смеси раствора НП-к с водой расслаиваются сразу после прекращения перемешивания даже при соотношении НП-к:H_2O=9:1. Из табл. 1 видно, что в СН асфальтенов в 100 раз меньше, а соотношение смолы/асфальтены составляет 197, в то время как в ВСН это соотношение равно 3.

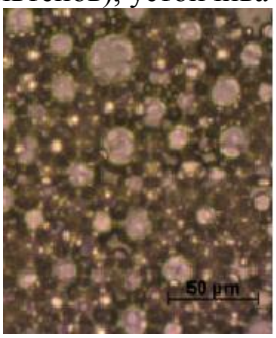
Содержание воды (дисперсной фазы) в эмульсиях варьировали от 10 до 40 % мас., содержание нефтей – в интервале 0,5-20 % мас. Количество смол и асфальтенов в дисперсионной среде рассчитывали исходя из их содержания в нефтях и количества нефтяного образца, вводимого в раствор НП-к.

Эмульсия, содержащая в составе органической фазы (ОФ) до 0,5 % мас. ВСН, расслаивается сразу после прекращения перемешивания. При концентрации ВСН до 5 % мас. эмульсия расслаивается в течение 40-50 мин: верхний слой жидкости в цилиндре представлен, в основном, органической фазой с вкраплениями воды, нижний – водой, а также имеется большой межфазный слой (рис. 1). Увеличение концентрации нефти способствует стабилизации эмульсии и при содержании в ОФ 10 % мас. ВСН (3,3 и 1,1 % мас. смол и асфальтенов соответственно) компоненты смеси не расслаиваются в течение 60 мин. Микрофотографии смеси сразу после прекращения перемешивания и спустя 60 мин сходны

(рис. 2). При увеличении доли введенной ВСН повышается устойчивость эмульсий с большим содержанием воды: эмульсия, содержащая 40 % мас. воды и 20 % мас. нефти (13,46 % мас. смол и 1,98 % мас. асфальтенов), устойчива в течение 60 мин.

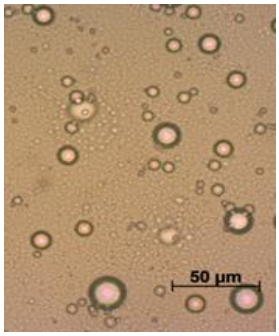


верхний слой

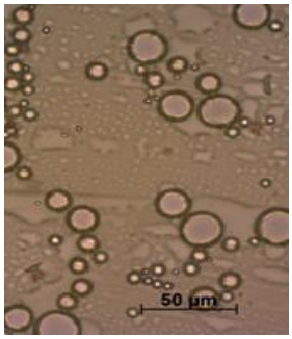


промежуточный слой

Рис. 1. Микрофотографии верхнего и промежуточного слоев после расслоения эмульсии с ВСН



0 мин



60 мин

Рис. 2. Микрофотографии устойчивой эмульсии с ВСН

В составе СН, которую также вводили в раствор НП-к, соотношение смолы: асфальтены существенно выше, чем в ВСН. После введения 17 % мас. СН достигается такое же содержание смол в ОФ смеси, как и в устойчивом образце с 10 % мас. ВСН, однако в 57 раз меньше асфальтенов и эмульсия не устойчива. Даже в присутствии 20 % мас. СН (содержание смол 5,33 % мас.) не удалось сформировать устойчивую эмульсию.

Как видно из представленных результатов, используемые нефти, существенно отличаясь по компонентному составу, в разной степени стабилизируют водонефтяные эмульсии. Следует ожидать, что на стабильность эмульсий влияет не только содержание смолисто-асфальтеновых компонентов, но и их состав. Согласно данным ИК-спектроскопии в ВСН коэффициент ароматичности (D_{1600}/D_{720}) практически в 3 раза больше, чем в СН. Также существенно выше в ВСН условное содержание ароматических и конденсированных ароматических, нафтеновых структур, C=O-групп (1700 $см^{-1}$) и сульфоксидов (1030 $см^{-1}$) [3]. В спектре нефти СН отсутствует полоса поглощения 1650 $см^{-1}$, отвечающая за колебания карбонильных групп в амидах, но присутствуют полосы поглощения при 1100 и 3200 $см^{-1}$, по которым рассчитываются коэффициенты, отвечающие за содержание эфирных группировок и гидроксилов в кислотах, спиртах и фенолах. В спектре СН существенно выше коэффициент алифатичности ($D_{720}+_{1380}/D_{1600}$) по сравнению с этим коэффициентом для ВСН.

Данные ИК-спектроскопии подтверждаются содержанием гетероатомов в нефтях (табл. 1). Видно существенное превышение по содержанию COOH-групп, азотистых оснований и сульфоксидной серы в ВСН.

Выявлены закономерности, позволяющие оценить влияние содержания компонентов нефти и их соотношения на устойчивость водонефтяных эмульсий с содержанием дисперсной фазы 10-50 % мас.

Устойчивость обратных водонефтяных эмульсий определяется составом дисперсионной среды. Смолы высокосмолистой парафинистой нефти позволяют сформировать устойчивые модельные эмульсии за счет высокого содержания в дисперсионной среде ароматических структур и гетероатомных функциональных групп. Стабильность эмульсий обеспечивает высокое содержание асфальтенов, адсорбирующихся на поверхности частиц воды.

Литература

1. Жданов С.А. Опыт применения методов увеличения нефтеотдачи пластов в России // Нефтяное хозяйство. 2008. № 1. С. 58-61.

2. Lee R. F. Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions // Spill Science & Technology Bulletin. 1999. V. 5. N. 2. – P. 117–126.

3. Petrova L.M., Abbakumova N.A., Foss T.R. and Romanov G.V., Structural features of asphaltene and petroleum resin fractions // Petroleum Chemistry. 2011. V. 51. P. 252-256.