

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Г.И. Волкова, Н.В. Юдина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения детальной информации о стабильности водонефтяных эмульсий различного состава, что необходимо учитывать при проведении проектных работ, касающихся добычи и транспорта водонефтяных смесей.

Цель данной работы: исследование влияния содержания воды и состава дисперсионной среды на устойчивость водонефтяных эмульсий.

Методы исследования. Bottle test, оптическая микроскопия, ИК-спектроскопия.

Результаты. Выявлено, что раствор нефтяного парафина в керосине не образует стойких эмульсий с водой. Изменение состава дисперсионной среды путем введения в раствор нефтяного парафина нефтей, содержащих природные ПАВ (смолы, асфальтены), повышает устойчивость эмульсий второго рода «вода в масле» к расслоению. Для стабилизации эмульсий вводили 0,5-25 % мас. нефтей, содержащих 31,1 и 9,9 % мас. (нефть I) и 19,7 и 0,1 % мас. (нефть II) смол и асфальтенов соответственно. Определено минимальное количество нефтяных смол и асфальтенов, достаточных для стабилизации эмульсий раствора нефтяного парафина с водой. Методом ИК-спектроскопии определено содержание структурных фрагментов в используемых нефтях. Добавки нефти I, характеризующейся более высоким содержанием ароматических структур, кислород- и серосодержащих функциональных групп по сравнению с нефтью II, обладают большей эмульгирующей способностью.

Выводы. Внесение нефти эффективно стабилизирует эмульсию раствора нефтяного парафина с водой за счет повышения в дисперсионной среде содержания ароматических структур, а также кислород- и серосодержащих функциональных групп, придающих высокомолекулярным компонентам нефти поверхностно-активные свойства. Наноагрегаты асфальтенов, концентрируясь на поверхности капель воды, стабилизируют бронирующую оболочку, повышая тем самым устойчивость эмульсий.

Ключевые слова: эмульсия, нефтяной парафин, смолы, асфальтены.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большая часть нефтяных месторождений страны разрабатывается методом искусственного поддержания пластового давления с целью роста запасов нефти и повышения нефтеотдачи пластов [1]. При движении нефти и воды по стволу скважины и нефтесборным трубопроводам происходит их взаимное перемешивание и диспергирование, что приводит к образованию эмульсий. Концентрированные водонефтяные эмульсии имеют высокие значения вязкости и стойкость к разрушению. При транспортировке таких систем наблюдаются многократные изменения дисперсности, что отражается на их вязкости и приводит к резким колебаниям гидродинамического сопротивления трубопроводной аппаратуры.

Важным показателем для нефтяных эмульсий является их устойчивость – способность в течение определенного времени не разрушаться и не разделяться на нефть и воду [2]. На устойчивость нефтяных эмульсий влияют дисперсность системы, физико-химические свойства эмульгаторов, образующих на поверхности раздела фаз адсорбционные защитные оболочки, наличие на капельках дисперсной фазы двойного электрического заряда, температура и время существования эмульсии. Основными стабилиза-

торами водонефтяных эмульсий являются смолы, асфальтены и парафиновые углеводороды, которые образуют структурированные слои на границе раздела фаз, обеспечивая тем самым высокую стабилизацию эмульсий [3-5].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления эмульсий использовали 6 % мас. раствор нефтяного парафина в керосин (НП-к), в который для изменения состава дисперсионной среды вводили малопарафинистую высокосмолистую нефть (нефть I) и парафинистую смолистую нефть (нефть II), групповой состав которых приведен в табл. 1.

Эмульсии раствора нефтяного парафина в керосине (НП-к) с дистиллированной водой (В) готовили с использованием перемешивающего устройства ES 8300 D при скорости вращения лопасти 3000 об/мин в течение 15 мин при комнатной температуре. Устойчивость эмульсий к расслоению определяли с использованием методики лабораторных испытаний "BOTTLE TEST" при комнатной температуре [6]. Метод позволяет быстро и достоверно оценить степень разрушения эмульсий.

Табл. 1. Групповой состав нефтей

Нефть	Содержание, % мас.			Соотношение смолы/асфальтены
	Масла (ПУ*)	Смолы	Асфальтены	
Нефть I	59,0 (1,1)	31,1	9,9	3,1
Нефть II	77,2 (3,6)	19,7	0,1	197,0

*парафиновые углеводороды

Агрегативную устойчивость эмульсий оценивали с использованием метода оптической микроскопии в проходящем свете на микроскопе AXIO LAB.A1 Carl Zeiss. Полученные микрофотографии обрабатывали с помощью программы Zen и Axio Vision от Zeiss.

ИК-спектры нефтей сняты в тонком слое на ИК-Фурье спектрометре Nicolet-5700 в области 400 – 4000 см⁻¹. Образцы наносили в виде пленки на стекла из КВг. Для определения относительного содержания структурных фрагментов в исследуемых образцах рассчитывали спектральные коэффициенты [7].

Раствор НП-к не образуют обратных эмульсий даже при соотношении НП-к:В=9:1. Известно, что нефтяные смолы и асфальтены являются природными ПАВ, поэтому для повышения устойчивости эмульсий готовили смеси раствора нефтяного парафина с водой в их присутствии. В качестве источников смол и асфальтенов использовали высокосмолистую нефть (нефть I) и смолистую нефть (нефть II). Из табл. 1 видно, что в нефти II асфальтенов в 100 раз меньше, а соотношение смолы/асфальтены составляет 197, в то время как в нефти I это соотношение равно 3.

В таблицах 2 и 3 приведены составы смесей раствора НП-к с водой в присутствии нефтей I и II. 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 вводимой в раствор НП-к нефтяного образца.

Эмульсия, содержащая в составе органической фазы (ОФ) до 0,5 % мас. нефти I (табл. 2, образцы 1-I и 2-I), расслаивается сразу после прекращения перемешивания. При концентрации нефти I до 5 % мас. (образцы 3-I – 5-I) эмульсия расслаивается в течение 40-50 мин: верхний слой жидкости в цилиндре представлен, в основном, органической фазой с вкраплениями воды, нижний – водой и большой промежуточный (межфазный) слой (рис. 1). Увеличение концентрации нефти способствует стабилизации эмульсии и при содержании в ОФ 10 % мас. нефти I (3,3 и 1,1 % мас. смол и асфальтенов, образец 6-I) компоненты смеси не расслаиваются в течение 60 мин. Микрофотографии смеси сразу после прекращения перемешивания и спустя 60 мин сходны (рис. 2). По

истечении 3,5 ч смесь расслаивается, но нижний водный слой обогащен органической фазой.

Табл. 2. Состав водонефтяных смесей с нефтью I

Образец	Содержание воды, % мас.	Содержание, % мас.	
		Смолы	Асфальтены
1-I	10	0,09	0,03
2-I	10	0,18	0,06
3-I	10	0,34	0,11
4-I	10	1,02	0,33
5-I	10	1,70	0,55
6-I	10	3,34	1,09
7-I	10	4,93	1,63
8-I	10	5,86	1,49
9-I	10	8,16	1,98
10-I	25	10,16	1,98
11-I	30	11,06	1,98
12-I	40	13,46	1,98

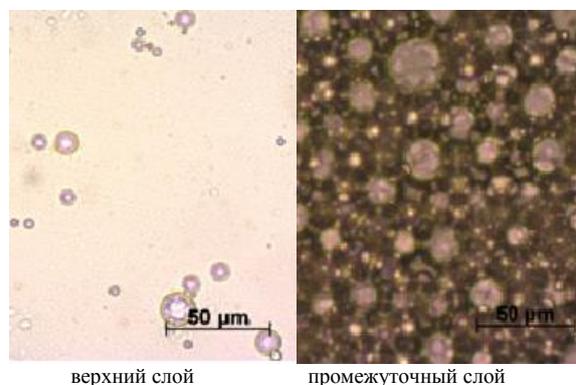


Рис. 1. Микрофотографии верхнего и нижнего слоя образца 5-I после расслаивания

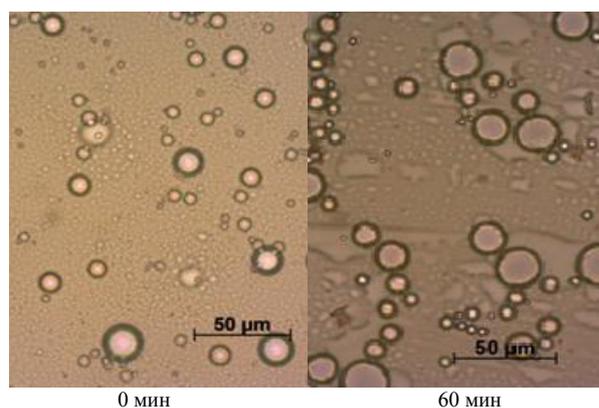


Рис. 2. Микрофотографии образца 6-I

При увеличении доли введенной нефти I повышается устойчивость эмульсий с большим содержанием воды: эмульсия, содержащая 40 % мас. воды и 20 % мас. нефти I (13,46 % мас. смол и 1,98 % мас. асфальтенов), устойчива в течение 1 ч (табл. 2, образец 12-I).

В табл. 3 представлен состав водонефтяных смесей, ОФ которых содержит добавки нефти II. В этой нефти соотношение смолы:асфальтены существенно выше, чем в нефти I. Такое же содержание смол в ОФ

смеси, как и в устойчивом образце 6-I (табл. 2), достигается при введении 17 % мас. нефти I (табл. 3, образец 4-II). Однако при одинаковом содержании смол в образце 4-II в 57 раз меньше асфальтенов и эмульсия не устойчива: в течение 60 мин наблюдается частичное выделение воды (5 % мас.). Даже в присутствии 20 % нефти (образец 6-II, содержание смол 5,33 % мас.) не удалось получить устойчивую эмульсию (табл. 3).

Табл. 3. Состав водонефтяных смесей с нефтью II

Образец	Содержание воды, % мас.	Содержание, % мас.	
		Смолы	Асфальтены
1-II	10	1,09	0,006
2-II	10	2,14	0,011
3-II	10	3,18	0,017
4-II	10	3,35	0,019
5-II	10	3,80	0,020
6-II	10	5,33	0,029

Таким образом, используемые нефти, существенно отличаясь по компонентному составу, в разной степени стабилизируют водонефтяные эмульсии. Для выяснения влияния структурных фрагментов нефтей на их эмульгирующую способность использованы данные ИК-спектроскопии (рис. 3, табл. 4). Результаты исследования образцов представлены в виде нормированных оптических плотностей (D) полос поглощения. Согласно спектральным данным в нефти I коэффициент ароматичности (D_{1600}/D_{720}) практически в 3 раза больше, чем в нефти II. Также существенно выше в нефти I содержание ароматических и конденсированных ароматических структур, C=O-групп (1700 см^{-1}) и сульфоксидов (1030 см^{-1}). В спектре нефти I отсутствует полоса поглощения 1650 см^{-1} , отвечающая за колебания карбонильных групп (C=O) в амидах, но присутствуют полосы поглощения при 1100 и 3200 см^{-1} , по которым рассчитываются коэффициенты, отвечающие за содержание эфирных группировок и гидроксидов в кислотах, спиртах и фенолах. В спектре нефти II существенно выше коэффициент алифатичности ($D_{720+1380}/D_{1600}$) по сравнению с этим коэффициентом для нефти I.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, устойчивость водонефтяных эмульсий, в которых дисперсионная среда представлена модельным раствором нефтяного парафина в керосине с добавкой нефти, в значительной степени определяется составом нефти. Внесение нефти I значительно повышает в дисперсионной среде содержание ароматических структур, а также кислород- и серосодержащих функциональных групп, обладающих поверхностно-активными свойствами. В составе нефти I содержится значительное количество асфальтенов, наноагрегаты которых участвуют в стабилизации капель воды.

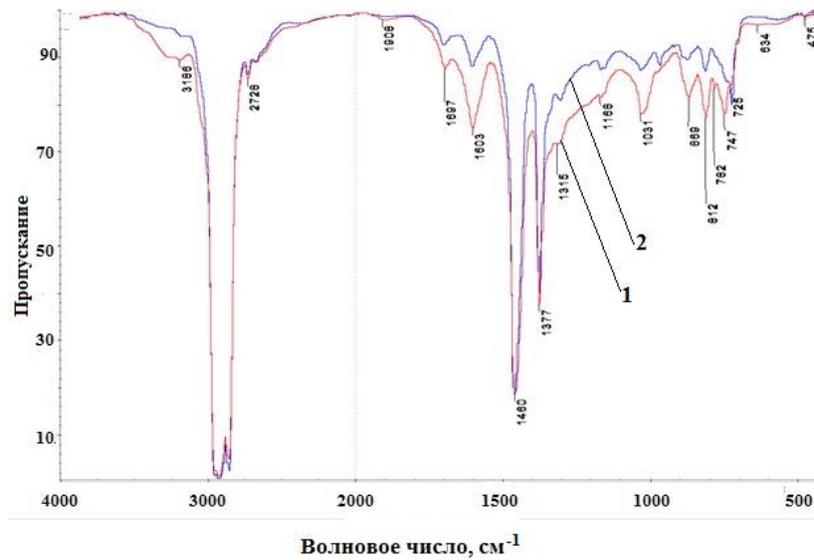
Работа выполнена в рамках Проекта по выполнению фундаментальных научных исследований (№ 0370-216-005).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Насосная добыча высоковязкой нефти из наклонных и обводненных скважин /К.Р. Уразаков [и др.]; под ред. М.Д. Валеева. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2003. – 303 с.
2. Позднышев, Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. – М.: Недра, 1982. – 220 с.
3. Гуманян, Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. – М.: Техника, 2000. – 336 с.
4. Kilpatrick, P. K., “Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions” // *Energy Fuels*, vol. 26, no. 7, pp. 4017–4026. 2012.
5. Nebogina, N.A., et al, “The influence of natural surfactants on the stabilization of oil-water emulsions”//*Petroleum Chemistry*, vol. 50, no. 2, pp. 158-163, March. 2010.
6. <https://www.crodaoilandgas.com/en-gb/discovery-zone/testing-methods/bottle-test>
7. Иванова, Л.В. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л.В. Иванова, Сафиева Р.З., Кошелев В.Н. //Вестник Башкирского университета. –2008. – Т. 13. – № 4. – С. 869-874.

Волкова Галина Ивановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории реологии нефти, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, тел. (3822)492756, e-mail: galivvol@yandex.ru.

Юдина Наталья Васильевна – кандидат технических наук, заведующая лабораторией реологии нефти Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, тел. (3822)492756, e-mail: natal@ipc.tsc.ru.



1 – нефть I, 2 – нефть II
 Рис. 3. ИК-спектры нефтей

Табл. 3. Спектральные коэффициенты для характеристики нефтей

Спектральные коэффициенты		Образец	
		Нефть I	Нефть II
Коэффициент ароматичности	D_{1600}/D_{720}	1,569	0,573
Условное содержание ароматических структур	D_{1600}/D_{1465}	0,173	0,076
Условное отношение содержания полизамещенных ароматических к общему содержанию ароматических структур	D_{820}/D_{1600}	0,897	1,082
Коэффициент алифатичности	$D_{720+1370}/D_{1600}$	4,018	7,185
Условное содержание конденсированных ароматических структур	D_{750}/D_{720}	1,345	0,542
Условное содержание С=О групп	D_{1700}/D_{1465}	0,079	0,046
Условное содержание сульфоксидных заместителей	D_{1030}/D_{1465}	0,150	0,081
Условное содержание карбонильных групп (C=O) в амидах	D_{1650}/D_{1465}	-	0,034
Содержание эфирных групп	$D_{1100}/D_{1465+1600}$	0,070	-
Условное содержание кислоты, спирта, фенола	$D_{3200}/D_{1465+1600}$	0,057	-

INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF THE DISPERSION MEDIUM ON THE STABILITY OF THE WATER-OIL EMULSIONS

G.I. Volkova, N.V. Yudina

Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Tomsk

The urgency of the work is due to the need to obtain detailed information on the stability of water-oil emulsions of various compositions, which must be taken into account when carrying out design work related to the extraction and transport of water-oil mixtures.

The purpose of this work is to study the effect of the water content and composition of the dispersion medium on the stability of water-oil emulsions.

The research methods was Bottle test, optical microscopy, IR spectroscopy.

Results. It was found that a solution of petroleum paraffin in kerosene does not form stable emulsions with water. The change in the composition of the dispersion medium by introducing oils containing natural surfactants (resins, asphaltenes) into the oil paraffin solution increases the stability of water-oil emulsions of the second type to delamination. To stabilize the emulsions, 0.5-25% wt. petroleum containing 31.1 and 9.9% by weight (petroleum I) and 19.7 and 0.1% by weight (petroleum II) resins and asphaltenes, respectively, was entered. The minimum amount of oil resins and asphaltenes sufficient to stabilize the emulsions of the oil paraffin solution with water was determined. The content of structural fragments in the used oils was determined by IR spectroscopy. Petroleum I additives, characterized by a higher content of aromatic structures, oxygen- and sulfur-containing functional groups in comparison with petroleum II, have a greater emulsifying ability.

Conclusions. The addition of petroleum effectively stabilizes the emulsion of the solution of petroleum paraffin with water by increasing the content of aromatic structures in the dispersion medium, as well as oxygen- and sulfur-containing functional groups, which impart surface-active properties to high molecular weight oil components. Nanoaggregates of asphaltenes, concentrating on the surface of water droplets, stabilize the armor shell, thereby increasing the stability of emulsions.

Index terms: emulsion, oil paraffin, resins, asphaltenes.

REFERENCES

1. Urazakov, K.R., et al. Насосная добыча высоковязкой нефти из наклонных и обводненных скважин, M.D. Valeev, Ed., – M.: Nedra-Business Center, 2003.
2. Pozdnyishev, G.N., *Stabilization and destruction of oil emulsions*. M.: Nedra, 1982
3. Tumanyan, B.P. *Scientific and applied aspects of the theory of oil dispersed systems*. M.: Technics, 2000.
4. Kilpatrick, P. K., "Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions" // *Energy Fuels*, vol. 26, no. 7, pp. 4017–4026. 2012.
5. Nebogina, N.A., et al, "The influence of natural surfactants on the stabilization of oil-water emulsions"//*Petroleum Chemistry*, vol. 50, no. 2, pp. 158-163, March. 2010.
6. <https://www.crodoilandgas.com/en-gb/discovery-zone/testing-methods/bottle-test>
7. Ivanova, L.V., R.Z. Safieva and V.N.Koshelev "IR-spectrometry in analysis of oil and oil products"//*Bulletin of Bashkir University*, vol. 13, no. 4, pp. 869-874. 2008.

Volkova Galina Ivanovna – PhD in Chemistry, scientific supervisor of the oil rheology laboratory Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Tomsk, (3822)492756, e-mail: galivvol@yandex.ru.

Yudina Natalia Vasilievna – Candidate of Technical Sciences, head of the oil rheology laboratory, Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Tomsk, (3822)492756, e-mail: natal@ipc.tsc.ru.