

Министерство образования РФ

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НЕФТИ И ГАЗА ИМЕНИ И.М. ГУБКИНА

УДК 665.7.033.28

№ госрегистрации 01.2003 07559

Инв. №

УТВЕРЖДАЮ

Проректор университета
по научной работе

_____ Д.Н. Левитский
«__» _____ 2003 г.

**ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ**

по проекту:

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕХАНИЗМОВ
СТРУКТУРНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЭМУЛЬСИЙ
(промежуточный)**

Грант 206.03.01.051/2003 Министерства образования РФ
по программе: «Научные исследования высшей школы по приоритетным
направлениям науки и техники», подпрограмма «Топливо и энергетика»,
раздел «Поиск, добыча, переработка и трубопроводный транспорт нефти и газа»

Зам. проректора
по научной работе

_____ Н.С. Чернышева
подпись, дата

Руководитель темы

_____ И.Н. Евдокимов
подпись, дата

Москва 2003

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы,
Профессор,
д-р физ.-мат. наук

подпись, дата

И.Н. Евдокимов

Исполнители темы,

Доцент,
канд. техн. наук

подпись, дата

Н.Ю. Елисеев

Доцент,
канд. хим. наук

подпись, дата

Д.Т. Аллахвердиева

Ведущий инженер,

подпись, дата

О.С. Матвееенкова

Реферат

Отчет: 32 с., 1 ч., 7 рис., - табл., 33 источника.

Ключевые слова: УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ЭМУЛЬСИИ; СЫРЫЕ НЕФТИ; БИТУМЫ; АСФАЛЬТЕНЫ; ВЯЗКОСТЬ; ДВИЖЕНИЕ СМЕСЕЙ; МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ; НАНОСТРУКТУРЫ; НЕФТЕХИМИЯ; ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ; ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА; СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА; ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ; ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ; ЭНЕГО-РЕСУРСО-СБЕРЕЖЕНИЕ

Объектом исследования являлись нефтяные и битумные эмульсии, характерные для реальных процессов разработки нефтяных месторождений.

Цель работы - совершенствование существующих методов и методик измерений, а также процессов, применяемых в процессах добычи, транспортировки, хранения и утилизации нефтей и нефтепродуктов.

В процессе работы проведены экспериментальные исследования структурного состояния молекулярных систем эмульсий с использованием реологических методик. Исследования показали, что температура формирования нефтяных и битумных эмульсий является критическим фактором, определяющим величины динамической вязкости η и энергии активации вязкого течения E_{act} . Аномальное пиковое возрастание как η , так и E_{act} наблюдалось в эмульсиях, сформированных при 36 °С, в то время как после формирования при 45 °С наблюдалось улучшение характеристик течения. В реологических исследованиях обезвоженной нефтяной фазы установлена очень малая ширина критического диапазона термически индуцированных аномалий - от ≈ 30 °С до ≈ 42 °С. При комнатной температуре для всех исследованных образцов установлено наличие долговременной "памяти" об условиях формирования. Вероятной причиной проявления аномальных термических эффектов может служить осуществление структурного фазового перехода в молекулярной подсистеме асфальтены/смола. При температурах ниже температуры начала кристаллизации парафинов, структурно модифицированные нанокластеры

асфальтенов очевидно выступают в качестве цементирующих агентов в разветвленных “сетях” кристаллов парафинов.

Основные конструктивные и технико-эксплуатационные показатели исследований: высокая точность измерения, использование современных молекулярно – чувствительных методов исследования.

Рекомендации по внедрению и область применения — полученные результаты проекта могут иметь прикладное значение для предприятий и организаций газонефтяной промышленности, став основой НИОКР по созданию экономически выгодных технологий добычи, транспортировки, хранения и утилизации углеводородного сырья и продуктов его переработки. Результаты работы внедрены в учебный процесс РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

Содержание

Раздел	Стр
Введение	6
Основная часть	8
1 Методы экспериментальных исследований, лабораторное оборудование	8
1.1 Исследуемые образцы	8
1.2 Оборудование и методика измерений	9
2 Экспериментальные результаты	10
2.1 Зависимости вязкости от напряжения сдвига	10
2.2 Влияние температуры формирования на энергию активации вязкого течения	17
3. Теоретическое обсуждение результатов эксперимента .	24
3.1 Относительная роль асфальтенов, смол и парафинов в механизмах наблюдавшихся термических аномалий	24
3.2 Интерпретация измеренных энергий активации	28
Заключение	30
Список использованных источников	31

Введение.

Выявление факторов, определяющих реологические параметры и коллоидную структуру нефтяных эмульсий, является задачей, имеющей большое технологическое и экономическое значение для компаний, осуществляющих разработку нефтяных месторождений [1-5].

Сырые нефти, получаемые путем заводнения, неизбежно содержат большое количество воды. Водно-нефтяные эмульсии обычно формируются под действием сдвиговых напряжений и градиентов давления при прохождении перфорационных отверстий, задвижек, сужений и изгибов трубопроводов. Битумные эмульсии закачивают в продуктивные нефтяные пласты для контроля их проницаемости по отношению к воде.

В последние годы опубликовано большое число работ, посвященных исследованиям физико-химических [6,7] и технологических [8,9] особенностей процессов формирования эмульсий и характеристик их стабильности. Однако, относительно малое число исследований было посвящено изучению реологических характеристик эмульсий в условиях изменяющихся температур.

В то же время в промышленности существует большая потребность в подробных данных о вязкости для нефтяных эмульсий, особенно для тех, которые содержат высокомолекулярные компоненты нефти, обогащенные смолами и асфальтенами. Например, данные о величине вязкости и об ее температурной зависимости могут быть использованы для предсказания стабильности эмульсии в процессе заводнения, при трубопроводном транспорте, при ликвидации разливов нефти и т.п. [2]. Более того, измерения вязкости зачастую могут служить в качестве средства выявления внутренней структуры эмульсии и регистрации технологически важных изменений этой структуры.

В наших предыдущих исследованиях мы показали, что величина динамической вязкости нефтяных флюидов может быть чувствительна к осуществлению тонких изменений надмолекулярной структуры, которые зачастую оказываются недоступными для изучения с помощью других экспериментальных методов [10,11]. Поэтому в описанных ниже экспериментах мы рассматривали вискозиметр как прибор для изучения не только макроскопических характеристик потока, но и особенностей молекулярной структуры эмульсий на нефтяной основе. Предварительные результаты этих экспериментов были представлены на 3-м Всемирном конгрессе по эмульсиям в Лионе.

Основная часть

1. Методы экспериментальных исследований, лабораторное оборудование

1.1. Исследуемые образцы

Изучались эмульсии, характерные для процессов промышленной разработки нефти на Ромашкинском месторождении в Татарстане. Образцы водонефтяных эмульсий (25 об. % эмульгированной пластовой воды) были получены непосредственно с продуктивной скважины. По сведениям НГДУ, обезвоженная нефтяная фаза содержала 3,5 масс. % асфальтенов, 1,6 масс. % парафинов, 22 масс. % смол. В процессе длительного хранения при комнатной температуре происходило постепенное гравитационное разделение нефтяной и водной фаз образцов эмульсий. Визуальный контроль границы раздела фаз не выявил наличия какого-либо переходного слоя, в котором могло произойти отделение веществ, являющихся стабилизаторами эмульсии. Поэтому эмульсии, изучавшиеся в процессе экспериментов (приготовленные путем интенсивного перемешивания отделенных нефтяной и водной фазы в начальном объемном отношении) мы считали идентичными исходным эмульсиям, полученным из нефтяной скважины.

Битумные эмульсии, используемые для управления процессами заводнения, были приготовлены на основе концентрата “ХИМЕКО” (компания “ХИМЕКО” Москва), который содержал 50 об. % битума, 40 об. % воды, 10 об. % стабилизатора (CaCl_2), кислоты (HCl), и различных поверхностно-активных, диспергирующих и модифицирующих добавок. В соответствии с рекомендациями производителя, эмульсии, предназначенные для промышленного использования, были приготовлены путем 1/1 разбавления концентрата растворителем “КОРЕ” (ректификационные остатки промышленной переработки углеводородов).

1.2 Оборудование и методика измерений.

Влияние температуры формирования образцов на их реологические характеристики изучали при температурах потока 8 °С-30 °С и при скоростях сдвига до 150 с⁻¹, в вискозиметре Брукфильда (модель Brookfield Programmable DV-II+, производства Brookfield Eng. Labs., Inc., USA), оснащенный адаптером YULA-15 с концентрическими цилиндрами. Диаметр внутреннего цилиндра составлял 25,15 мм, величина зазора – 1,23 мм. Каждый реологический эксперимент проводили со свежеприготовленным образцом.

При исследованиях водо-нефтяных эмульсий, две гравитационно разделенные фазы вводили в измерительную ячейку вискозиметра в объемном отношении 1/3, таком же, как в продуктивной скважине (25 об. воды). Битумный концентрат разбавляли в ячейке вискозиметра добавлением равного объема промышленного растворителя, так что исследованные эмульсии содержали 25 об. % битума и 20 об. % воды. Каждую эмульсию формировали путем перемешивания в течение 1 часа при условиях, близких к обеспечению максимального крутящего момента вискозиметра (напряжения сдвига $\approx 0,7-0,8$ Н/м²), и при постоянной температуре формирования T_F в диапазоне от 20 °С до 60 °С. При непрерывном перемешивании, каждый образец охлаждали до минимальной температуры измерения (температуры потока) 8-10 °С со скоростью 1-1,5 °С в минуту.

При каждом значении температуры измерения (потока), систему первоначально выдерживали на протяжении 20 минут при постоянной скорости сдвига. Измерения начинали при максимальной скорости сдвига и продолжали (не изменяя направления вращения цилиндров), ступенчато снижая скорость сдвига до 0,1-0,2 с⁻¹. При каждом значении скорости сдвига, на протяжении 90-120 сек. (с интервалом 1-2 с.) регистрировали величины крутящего момента и напряжения сдвига и вычисляли средние значения этих величин. Перед переходом к следующей температуре измерения (с шагом 2 °С, до 30 °С), скорость сдвига вновь увеличивали

до первоначального значения. При описанной процедуре измерений, типичная продолжительность одного эксперимента составляла, примерно, 6 часов.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Зависимости вязкости от напряжения сдвига

Для большинства исследованных образцов на измеренных кривых течения (зависимостях вязкости от напряжения сдвига) наблюдался более или менее заметный спад (т.е. неньютоновское поведение), указывающий на присутствие некоторых протяженных молекулярных структур, разрушаемых при увеличении механической нагрузки. В качестве меры термически-индуцируемых эффектов во всех образцах, мы использовали величину вязкости при одинаковом напряжении сдвига $\sigma=0.7$ Па, при характеристиках течения приближающихся к ньютоновским.

Результаты, представленные на рисунке 1, были получены при температуре потока 16 °С. Эти результаты показывают, что для нефтяных эмульсий сформированных при комнатной температуре ($T_F=24$ °С) спад кривых течения невелик и поток можно рассматривать как примерно ньютоновский во всем диапазоне исследованных напряжений сдвига σ , от 0,1 до 0,8 Па. Подобное квазиньютоновское поведение характерно и для эмульсий, сформированных при достаточно высоких температурах ($T_F=45$ °С на рисунке 1). Наиболее заметный эффект высокотемпературного формирования – существенное снижение величины динамической вязкости нефтяных эмульсий. Измерения показали, однако, что последствия увеличения температуры формирования не всегда столь благоприятны.

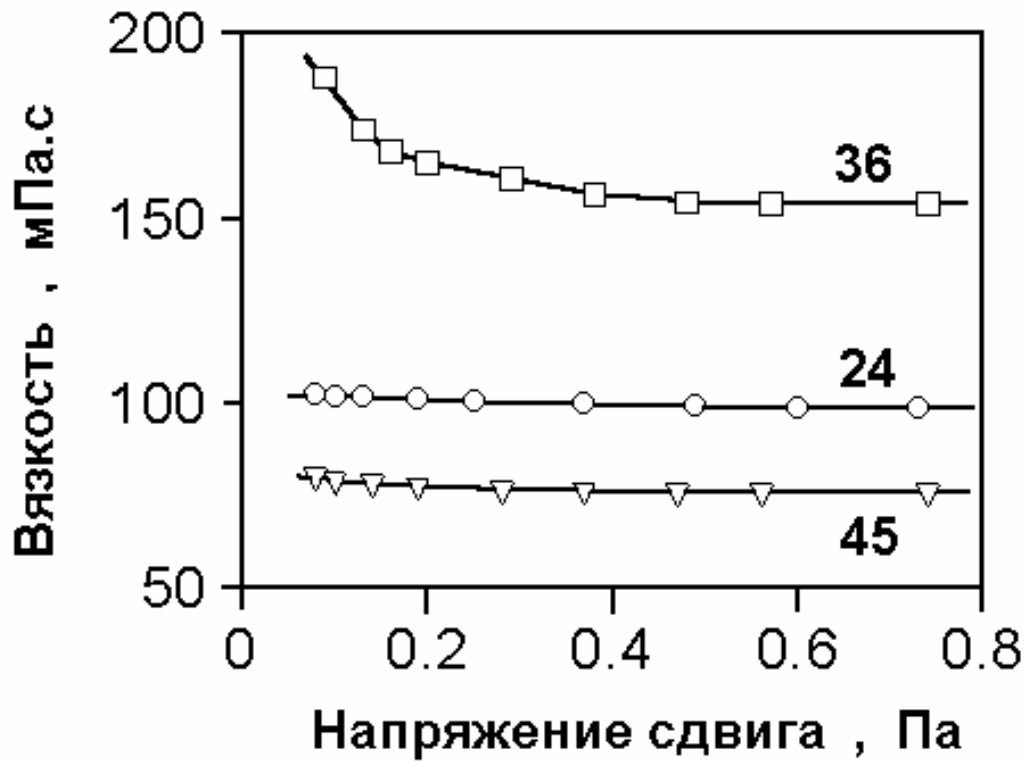


Рисунок. 1. Кривые течения при 16 °C для нефтяных эмульсий, сформированных при температурах T_F (°C), указанных на рисунке.

Существенные аномалии вязкости наблюдались после формирования в некотором диапазоне температур, который в дальнейшем мы будем называть “критическим”. А именно, в эмульсиях сформированных при температурах T_F в “критическом диапазоне от 28-30 °С до 38-40 °С, мы наблюдали значительное *увеличение* вязкости по сравнению с эмульсиями, сформированными при комнатной температуре (см. результаты для $T_F=36^\circ\text{C}$ на рисунке 1). Величина подобного увеличения зависит как от приложенного напряжения сдвига, так и от температуры потока (измерения). Для $\sigma=0,7$ Па, в измерениях при 16 °С (рисунок. 1) вязкость возрастала примерно на 50%, от 101 мПа·с ($T_F=24^\circ\text{C}$), до 155 мПа·с ($T_F=36^\circ\text{C}$); а при температурах потока 10 °С вязкость возрастала почти в четыре раза - от 372 мПа·с до 1440 мПа·с. Увеличение вязкости можно приписать формированию сравнительно сильно-связанных молекулярных структур, которые разрушаются лишь при высоких температурах потока (см. рисунок 5). Результаты для $T_F=36^\circ\text{C}$ на рисунке 1 демонстрируют еще один эффект формирования эмульсий при температурах в критическом диапазоне – возникновение заметного неньютоновского спада кривых течения при $\sigma < 0,5$ Па. Этот эффект свидетельствует о механическом разрушении некоторых слабо связанных молекулярных сеток, которые полностью исчезают при $\sigma=0,7$ Па и поэтому их наличие не проявляется в обсуждаемых ниже результатах рисунка 5. Наконец, при измерениях ниже 10 °С, эмульсии, сформированные в критическом диапазоне T_F начинают проявлять гелеподобные свойства, с отчетливо выраженным начальным напряжением сдвига.

Абсолютно неожиданным явилось обнаружение резкой немонотонной зависимости реологии эмульсий от температуры формирования, увеличения вязкости и гелеподобного поведения в эмульсиях сформированных при повышенных (“критических”) температурах. Эти эффекты можно считать “термическими аномалиями” так как принято считать (см., например, [8,12]), что повышение температуры формирования всегда ведет к улучшению реологических свойств нефтяных эмульсий (в частности, снижает их динамическую вязкость). Анализ литературы показал, что наблюдавшиеся нами термические аномалии –

новый эффект не только по отношению к эмульсиям на нефтяной основе, но и по отношению к более широкому классу жидких дисперсных систем. Нам удалось обнаружить единственную публикацию [13], в которой сообщается об увеличении вязкости при комнатной температуре после высокотемпературного формирования мицеллярных дисперсий ПАВ/вода. Авторы работы [13] также сочли подобный эффект “неожиданным”, однако не предложили никаких молекулярных моделей для его объяснения, ограничившись лишь предположением, что некоторые “необратимые структуры остаются после процесса высокотемпературного формирования”.

В наших исследованиях, “ожидаемое” улучшение реологических свойств нефтяных эмульсий при повышении температуры формирования (а именно, снижение вязкости по сравнению с эмульсиями, сформированным при комнатной температуре), наблюдалось лишь для $T_F > 40-42$ °С. Например, данные рисунка 1 показывают, что в эмульсиях, сформированных при $T_F = 45$ °С, вязкость при $\sigma = 0.7$ Па снижается до значения 75 мПа·с, намного меньшего, чем величина 101 мПа·с для $T_F = 24$ °С.

Для того, чтобы выявить роль отдельных компонентов эмульсии в наблюдаемых термически-индуцированных эффектах, мы провели аналогичные исследования вязкости с разделенными фазами эмульсии, предварительно прогревая их до описанных выше значений температур формирования. У вязкости минерализованной пластовой воды не было обнаружено каких либо особенностей во всем исследованном диапазоне температур формирования/потока. Для вязкости обезвоженной сырой нефти наблюдались термические эффекты, качественно аналогичные эффектам, наблюдавшимся в нефтяных эмульсиях, но еще более ярко выраженные, как видно из данных рисунка 2.

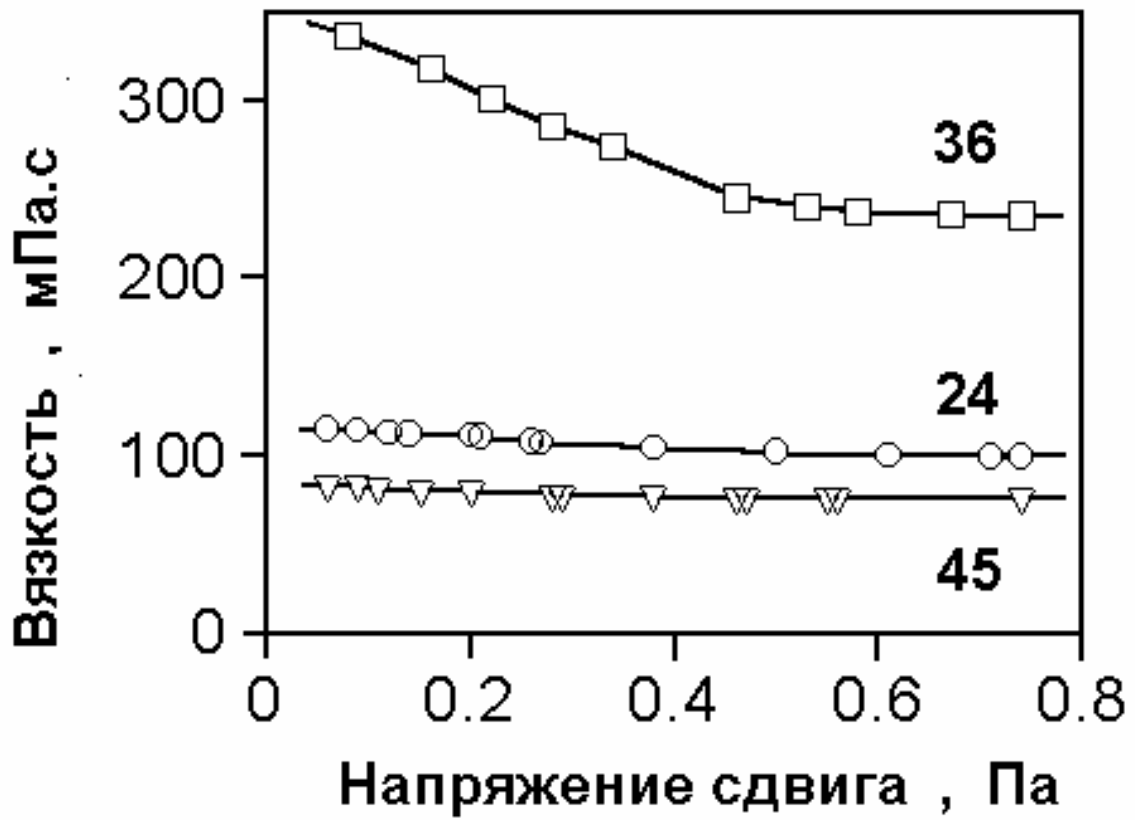


Рисунок. 2. Кривые течения при 16 °С для обезвоженной нефтяной фазы, предварительно прогретой до температур T_F (°С), указанных на рисунке.

Таким образом, измерения с разделенными фазами указывают на то, что термические эффекты в эмульсиях определяются не только молекулярными процессами на границе раздела вода/нефть, а также (и, возможно, в первую очередь) подобными процессами в объеме нефтяной фазы.

Во всех проведенных экспериментах, индивидуальные «подписи» критических температур формирования (гелеобразное поведение, модифицированная вязкость....) могли быть зарегистрированы даже после продолжительного (до 6 часов) отжига при повышенных температурах потока, в условиях постоянного механического перемешивания. Это указывает, что по окончании процесса формирования в эмульсии оставались достаточно долгоживущие молекулярные структуры (эффект долговременной “термической памяти”). В обезвоженной нефтяной фазе эта “термическая память” сохраняется на протяжении не менее четырех месяцев, как показали измерения вязкости на образцах, сохранявшихся при комнатной температуре.

Как показано на рисунке 3, в образцах битумных эмульсий, сформированных при описанных выше критических температурах, также наблюдалось аномальное возрастание вязкости. При температурах измерения (потока) $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ вязкость при $\sigma=0,7\text{ Па}$ возрастала от $67\text{ мПа}\cdot\text{с}$ (комнатная температура формирования, $T_F=24\text{ }^{\circ}\text{C}$) до $101\text{ мПа}\cdot\text{с}$ (критическая температура формирования, $T_F=36\text{ }^{\circ}\text{C}$). Основное отличие от результатов для нефтяных эмульсий состоит в том, что после формирования при $T_F=45\text{ }^{\circ}\text{C}$ также наблюдается возрастание вязкости по сравнению с эмульсиями, сформированными при комнатной температуре. Необходимо также отметить, что для $T_F=45\text{ }^{\circ}\text{C}$ кривые течения битумных эмульсий остаются отчетливо неньютоновскими во всем исследованном диапазоне напряжений сдвига. Это показывает, что при нашем стандартном напряжении сдвига $\sigma=0,7\text{ Па}$ в эмульсиях все еще остаются некоторые слабо связанные (разрушаемые под действием механической нагрузки) структуры, которые могут быть причиной обсуждаемых ниже особенностей поведения энергий активации (см. рисунок 4).

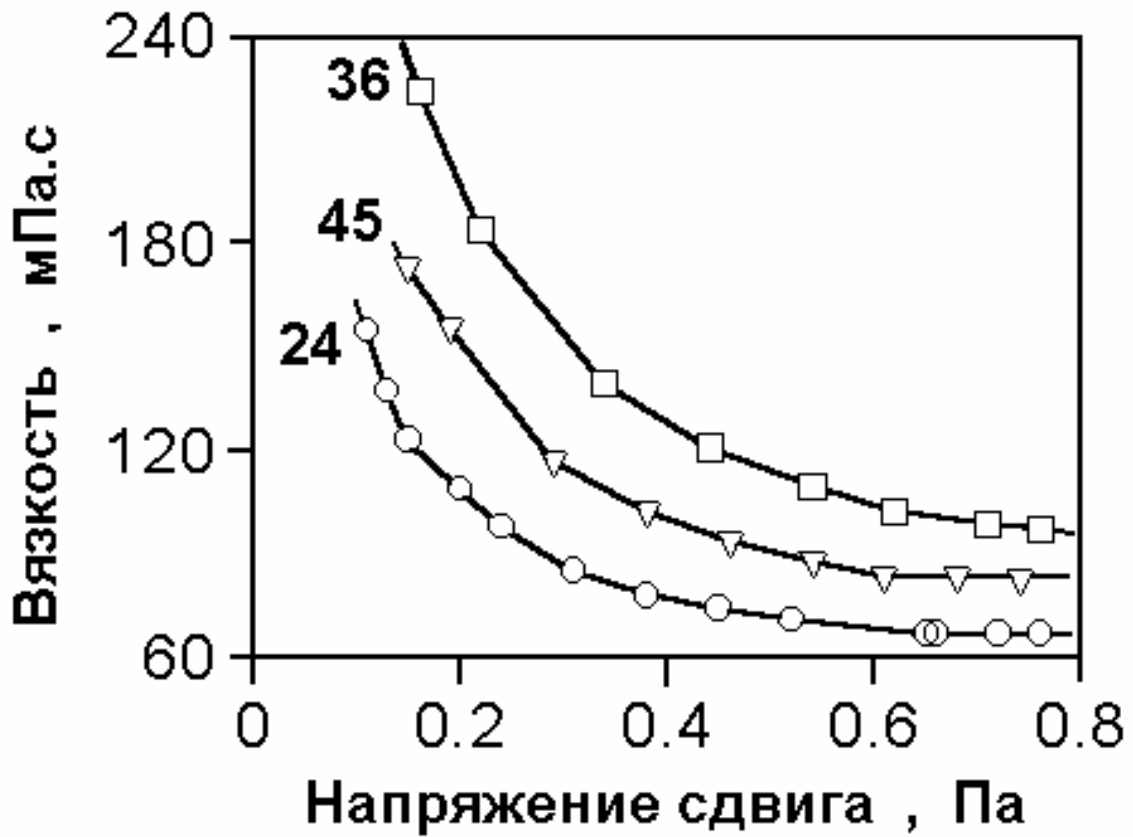


Рисунок. 3. Кривые течения при 16 °C для битумных эмульсий, сформированных при температурах T_F (°C), указанных на рисунке.

2.2. Влияние температуры формирования на энергию активации вязкого течения

Энергии активации E_{act} рассчитывали в предположении, что зависимости вязкости от температуры могут быть описаны экспоненциальным законом Аррениуса (см. также раздел 3.2). Поэтому, численные значения E_{act} определяли из графиков зависимости логарифма вязкости при $\sigma=0,7$ Па от обратной температуры потока, аппроксимируя поведение этих зависимостей между соседними экспериментальными точками прямыми линиями (прямыми Аррениуса). Для уменьшения случайного разброса, полученные зависимости энергии активации от температуры сглаживали методом трехточечного скользящего окна. Результаты подобных вычислений представлены на рисунках Figs.4-6, где кружки, квадраты и треугольники соответствуют данным для образцов, сформированных при $T_F=24$ °С, $T_F=36$ °С и $T_F=45$ °С. В разделе 3.2 абсолютные значения полученных нами энергий активации сопоставлены с величинами, имеющимися в опубликованной литературе.

На рисунке 4 показаны комплексные зависимости E_{act} от температуры потока (измерения) для битумных эмульсий. В эмульсиях, сформированных при комнатной температуре ($T_F=24$ °С), наблюдается ступенчатое снижение энергии активации при увеличении температуры, что свидетельствует о разрушении некоторых достаточно сильных связей между молекулами, либо между агрегатами молекул. А именно, E_{act} снижается на ≈ 15 ккал/моль (≈ 63 кДж/моль) – от 26 ккал/моль при 10-15 °С до 10 ккал/моль при 23-30 °С. Основным эффектом формирования при $T_F=36$ °С (т.е. при критических температурах) является очевидное возникновение очень слабо связанных структур - при 10-13 °С E_{act} не превышает 2 ккал/моль. При более высоких температурах потока (21-30 °С) из-за разрыва этих слабых связей E_{act} возрастает до уровня 16-17 ккал/моль. В эмульсиях же, сформированных при “высоких” температурах ($T_F=45$ °С) очевидно отсутствуют не только “сильные”, но и “слабые” связи. При всех температурах потока энергия активации остается достаточно постоянной, близкой к 10-12 ккал/моль.

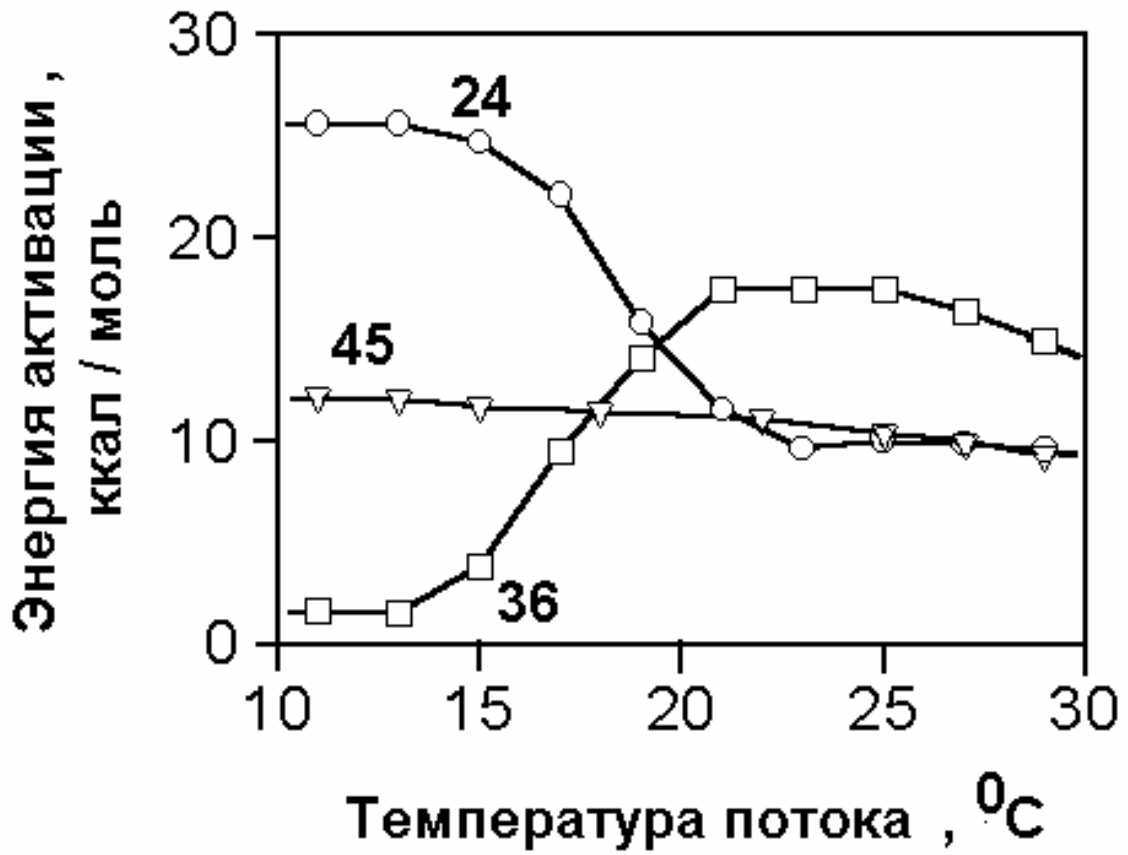


Рисунок. 4. Энергии активации вязкого течения для битумных эмульсий, сформированных при температурах T_F ($^{\circ}\text{C}$), указанных на рисунке.

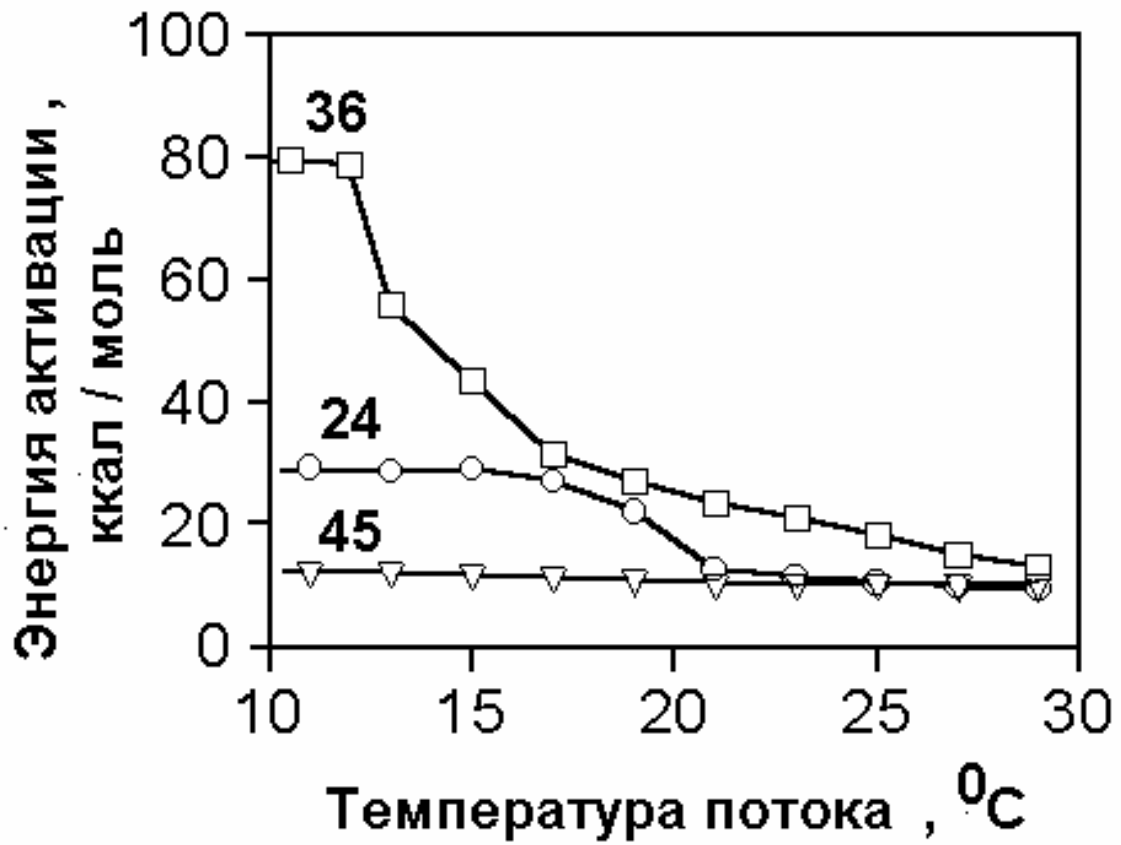


Рисунок. 5. Энергии активации вязкого течения для нефтяных эмульсий, сформированных при температурах T_F ($^{\circ}\text{C}$), указанных на рисунке.

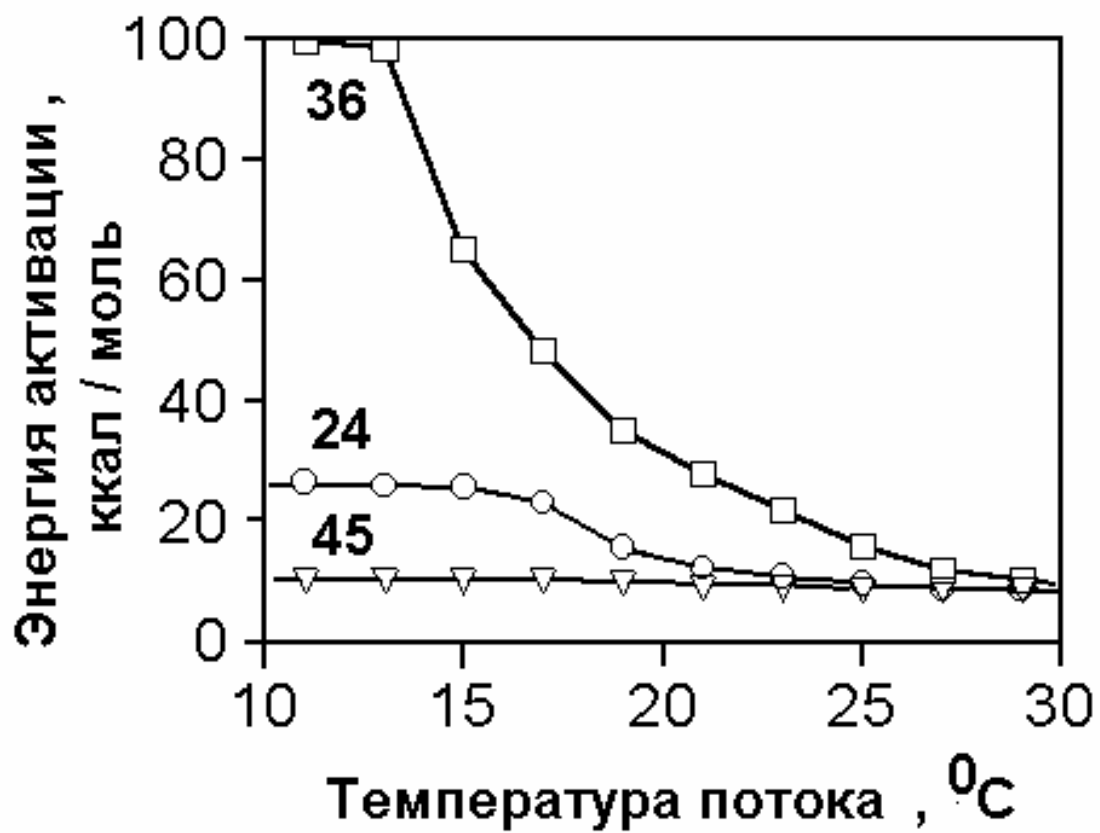


Рисунок. 6. Энергии активации вязкого течения для обезвоженной нефтяной фазы, предварительно прогретой до температур T_F ($^{\circ}\text{C}$), указанных на рисунке.

В нефтяных эмульсиях наблюдаются несколько более простые зависимости E_{act} от температуры потока, как показано на рисунке 5. Для случаев формирования при комнатной температуре и при $T_F=45$ °С эти результаты практически совпадают с результатами, полученными для битумных эмульсий. А именно, для $T_F=24$ °С о разрыве некоторых “сильных” связей при увеличении температуры потока свидетельствует ступенчатый спад E_{ac} на ≈ 17 ккал/моль (≈ 71 кДж/моль) - от 27-28 ккал/моль при 10-17 °С до 10-11 ккал/моль при 22-30 °С. Для $T_F=45$ °С, при всех температурах потока энергии активации снижены до уровня, примерно соответствующего значениям, наблюдавшимся при 22-30 °С после формирования при комнатной температуре. Наконец, после формирования при критических температурах ($T_F=36$ °С) в нефтяных эмульсиях наблюдаются “термические аномалии” качественно отличные от тех, которые наблюдались в битумных эмульсиях. В этом случае энергия активации при температурах потока 10-12 °С сильно возрастает - до ≈ 80 ккал/моль (≈ 330 кДж/моль), что свидетельствует о возникновении некоторых очень прочно связанных структур. При повышении температуры потока до 30 °С, энергия активации постепенно снижается до ≈ 12 ккал/моль (≈ 50 кДж/моль).

На рисунке 6 показано поведение энергий активации в образцах обезвоженной нефтяной фазы, предварительно прогретых то температур, совпадающих с обсуждавшимися выше температурами формирования. Все результаты практически совпадают с результатами для нефтяных эмульсий на рисунке 5. Единственное количественное отличие – несколько большее возрастание энергий активации (до 99 ккал/моль) после прогрева при 36 °С. Сравнение рисунков 5 и 6 подтверждает высказанное выше утверждение о том, что возникновение термических аномалий в нефтяных эмульсиях связано, в основном, с изменениями свойств нефтяной фазы.

С целью более детального выявления этих изменений, мы провели реологические исследования образцов обезвоженной нефтяной фазы,

подвергавшихся предварительному прогреву при 14 различных значениях температур в интервале от 19 до 67 °С. В этих исследованиях “среднюю” энергию активации находили, аппроксимируя единственной прямой линией зависимость логарифма вязкости при $\sigma=0,7$ Па от обратной температуры потока во всем диапазоне. Результаты, представленные на рисунке 7, показывают что термически индуцированное аномальное возрастание энергии активации наблюдается для узкого критического диапазона температур предварительного прогрева, от 28-30 °С до 42-43 °С, и подобная аномалия наиболее выражена у нефтей, прогревавшихся до 36 °С.

Для подтверждения универсальности наблюдавшихся термических эффектов, мы провели аналогичные исследования с серией образцов нефтяных эмульсий, полученных с другой продуктивной скважины Ромашкинского месторождения. Эти образцы содержали больше асфальтенов (≈ 4.5 масс. % в нефтяной фазе) и воды (≈ 40 об. %), но, по-видимому имели меньшее содержание парафинов и смол.. Реологические испытания при некоторых характерных температурах показали, что обсуждавшиеся выше термические аномалии качественно воспроизводятся и в новой серии образцов. Характерно, что для этих образцов критический диапазон T_F практически совпадал с описанным выше, различия не превышали 3-5 °С. Основным количественным отличием явилось меньшее возрастание вязкости в новых эмульсиях, сформированных при критических температурах, что может быть связано с иным содержанием парафинов..

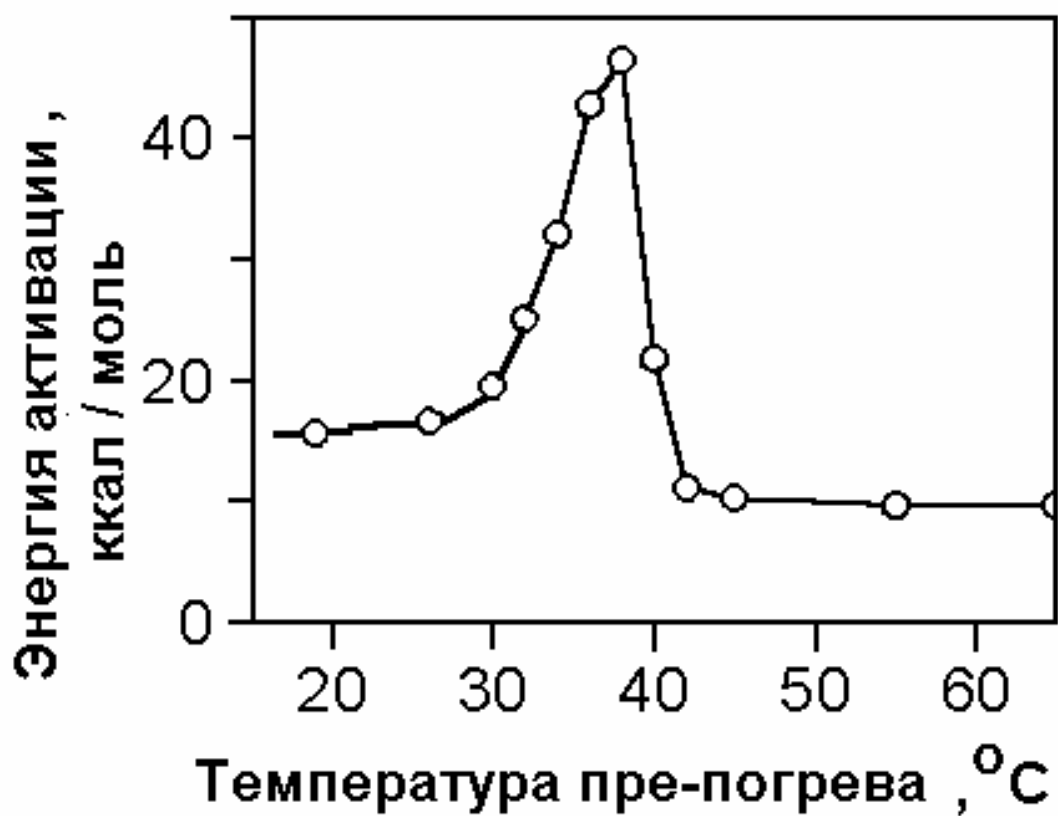


Рисунок 7. Влияние температуры предварительного прогрева на средние энергии активации вязкого течения обезвоженной нефтяной фазы.

3. Теоретическое обсуждение результатов эксперимента

3.1 Относительная роль асфальтенов, смол и парафинов в механизмах наблюдавшихся термических аномалий

Наблюдавшиеся значительные вариации вязкостей и энергий активации указывают на осуществление существенных изменений молекулярных структур исследованных эмульсий при их формировании в критическом диапазоне T_F . Эти структурные изменения можно связать с конкретными физико-химическими процессами с участием молекул и кластеров асфальтенов в нефтяной и битумной фазах эмульсий.

Хорошо известно, что присутствие асфальтенов повышает стабильность эмульсий, образующихся при добыче сырой нефти [5,14-16], а также что асфальтены играют определяющую роль в стабилизации разбавленных битумных эмульсий [17-19]. Замечено, что основное влияние на стабильность эмульсии по видимому оказывает не величина концентрации асфальтенов, а степень их надмолекулярной агрегации [20,21].

Известно также, что коллоидные дисперсии асфальтенов стерически стабилизируются сольватирующими оболочками молекул смол [22]. Структурные преобразования агрегатов асфальтенов могут осуществляться, если происходит “десорбция” молекул смол с поверхности частиц асфальтенов. В наших предыдущих экспериментах с “модельными нефтями” [10,11] мы получили экспериментальные подтверждения осуществления структурного фазового перехода в молекулярной подсистеме асфальтены/смолы при температурах, близких к 30 °С, а также описали два возможных механизма инициации десорбцию смол.. Первый механизм – фазовый переход первого рода между плотноупакованной и слабо связанной структурами адсорбированного слоя молекул смол. Второй из возможных

инициирующих механизмов – изменение поверхностной энергии столбчатых π -агрегатов асфальтенов в результате фазового перехода в их внутримолекулярной структуре.

Для битумов также обнаружено наличие термически индуцированных эффектов в закономерностях взаимосвязи молекулярной структуры с реологическими характеристиками [23]. Так, в недавних реологических исследованиях битума наблюдали широкий пик при ≈ 30 °С на зависимостях тангенса механических потерь от температуры [24]. На основании моделей, выдвинутых в работе [23], возникновение этого пика объяснили осуществлением термически активированного структурного перехода в агрегатов асфальтенов, инициированного разрушением стабилизирующих оболочек смол.

Основываясь на имеющихся экспериментальных и теоретических сведениях, мы предполагаем, что основной причиной наблюдавшихся термических аномалий является структурный фазовый переход в молекулярной подсистеме асфальтены/смолы исследованных эмульсий. Структурно модифицированные частицы асфальтенов уже не полностью сольватируются смолами. В результате, они начинают проявлять тенденцию к адсорбции на других коллоидных частицах, в частности на микрокристаллах парафинов. Хорошо известно, что процессы кристаллизации парафинов и образования связанных сеток микрокристаллов в коллоидных суспензиях являются причинами низкотемпературного гелеподобного поведения сырых нефтей (см., например, [25]). С другой стороны, в ряде экспериментов [5,16,25] было показано, что сами по себе парафины (алифатические углеводороды) неспособны стабилизировать нефтяные эмульсии. При отсутствии асфальтенов, кристаллы парафинов остаются полностью смоченными нефтью (гидрофобными) и диспергированы в объеме нефтяной фазы.. Однако, в результате адсорбции молекулярных агрегатов асфальтенов на поверхности кристаллов парафинов, характер смачиваемости этих кристаллов изменяется от полного нефтесмачивания до смешанного водо-нефте-смачивания. Кристаллы парафинов,

покрытие асфальтенами, мигрируют к границам раздела нефть/вода и способствуют формированию прочных оболочек вокруг капель воды, тем самым повышая прочность и стабильность водо-нефтяных эмульсий [5,16].

Установлено, [26,27], что реологические параметры коллоидных суспензий определяются величиной энергии притяжения частиц суспензии U . В свою очередь, параметры притяжения в суспензиях парафинов изменяются в результате адсорбции асфальтенов [5,16]. Подобное изменение может оказать критическое влияние на реологическое поведение суспензии, вплоть до инициации процессов гелеобразования. При наличии взаимодействий с заметным притяжением, гелеобразование происходит путем диффузионно лимитированной агрегации (ДЛА) [28]. При любых (сколь угодно малых) объемных долях коллоидных частиц, они образуют фрактальные кластеры, неизбежно формирующие непрерывные (хотя и слабо связанные) пространственные сетки. Главная причина, по которой ДЛА не ведет к формированию столь больших частиц, что они выпадают из жидкой фазы – процесс, обозначаемый термином “crowding” [26], - стерический эффект “переполнения”, который тормозит кинетику агрегации [27].

Недавние теоретические и экспериментальные исследования показали, что гелеобразование при характеристической температуре T_G в любой системе притягивающихся коллоидных частиц можно рассматривать, по аналогии со структурными переходами, как переход типа “jamming transition” [26]. Показано, что при достаточно высоких энергиях U характеристики всех переходов подобного типа от жидкого к гелеподобному состоянию определяются величиной приведенного параметра $k_B T_G / U$ и демонстрируют критическое поведение, с лавинообразным нарастанием вязкоупругих свойств. Таким образом, в таких системах любое возрастание величины U должно приводить к увеличению характеристической температуры T_G .

Основываясь на изложенном, мы предполагаем, что в исследованных нами нефтяных системах величина энергии притяжения U между частицами парафинов возрастает в результате адсорбции структурно модифицированных молекулярных агрегатов асфальтенов. В результате, процесс гелеобразования (температура застывания) в эмульсиях, сформированных при критических T_F , смещается в область более высоких температур, что и является причиной наблюдавшегося увеличения энергии активации вязкого течения и коэффициента динамической при исследованных температурах измерения (потока).

Нижняя граница “критического” диапазона T_F очевидно находится вблизи ≈ 30 °С (см. рисунок 7), то есть, вблизи температуры структурного фазового перехода в подсистеме асфальтены/смола. Верхнюю границу этого диапазона (42-43 °С) мы отождествляем с температурой плавления парафинов (температурой начала кристаллизации).

Если процесс формирования эмульсии происходит при достаточно высокой температуре ($T_F=45$ °С, выше как температуры перехода в подсистеме асфальтены/смола, так и температуры плавления парафинов), все первоначально присутствовавшие в исходных компонентах кристаллы парафинов расплавляются, а молекулы а структурно модифицированные агрегаты асфальтенов имеют сравнительно большие размеры.. В процессе достаточно быстрого остывания (переохлаждения) до начальной температуры измерения (8-10 °С), новые микрокристаллы парафинов начинают появляться лишь при температурах, меньших температуры плавления. Мы предполагаем, что в этом случае крупные агрегаты асфальтенов не могут эффективно формировать “адсорбционные слои” вокруг более мелких кристаллов парафинов. Поэтому, при уменьшении температуры вновь образуемые микрокристаллы парафинов начинают формировать пространственные протяженные сетки, путем прямого взаимодействия друг с другом.. Прямое взаимодействие кристаллов парафинов относится к разряду слабых физических взаимодействий [25], так что подобные протяженные структуры являются слабо-

связанными. Результаты рисунков Figs.1-6 показывают, что такие протяженные структуры легко разрушаются в условиях механических нагрузок уже при низких температурах потока и, поэтому, практически не оказывают влияния на характеристики течения при более высоких температурах измерений.

Если эмульсию формируют при «критических» температурах ($T_F=36$ °C, ниже температуры плавления парафинов, но выше точки перехода в подсистеме асфальтены/смола), то структурно модифицированные агрегаты асфальтенов эффективно адсорбируются на имеющихся крупных кристаллах парафинов. В процессе переохлаждения до начальной температуры измерений, кристаллы парафинов, покрытые асфальтенами, формируют прочно связанные пространственные структуры. Увеличенные значения вязкости наблюдаются даже при больших напряжениях сдвига (рисунки. 1-3) и «память» об условиях формирования нарушается лишь при высоких температурах потока (Рисунки.4-6). Относительно меньшую величину термических эффектов в битумных эмульсиях можно объяснить ослаблением протяженных структур, связываемых асфальтенами, из-за присутствия других сильных ПАВ в исходном битумном концентрате.

3.2 Интерпретация измеренных энергий активации

Все еще остаются не выясненными конкретные механизмы взаимодействия асфальтенов, смол и парафинов в нефтяных системах, однако в качестве наиболее вероятных рассматривают ассоциацию путем образования водородных связей, и путем образования π - π комплексов с переносом заряда [22]. При помощи этих нековалентных взаимодействий молекулы асфальтенов могут влиять на внутреннюю структуру эмульсий, создавая защитные механические барьеры вокруг капель воды [29].

Силу межмолекулярных связей можно оценить по величине энергии активации вязкого течения [30]. Обычно считают, что при температурах выше токи

застывания, большинство нефтяных жидкостей, несмотря на всю сложность их состава, ведут себя подобно простым жидкостям, в которых температурные зависимости вязкости описываются экспоненциальным законом Аррениуса, параметром которого является некоторая энергия активации E_{act} [30-32]. Исследования вязкости растворов макромолекул угля, в том числе асфальтенов, показали [30], что устранение (химическими методами) водородных связей или π - взаимодействий снижает энергию активации соответственно на 33 кДж/моль и на 30 кДж/моль. Эти величины близки к значениям сил связей в растворах углей, найденных прямыми методами ИК спектроскопии [33]. В среднем, ИК силы водородных связей составляли 30-50 кДж/моль, лишь для некоторых индивидуальных связей были получены значения до 70 кДж/моль.

В наших измерениях после формирования при комнатной температуре ($T_F=24$ °С на рисунках 4-6) наблюдался ступенчатый спад энергии активации на 50-60 кДж/моль при температурах потока, несколько превышающих 20°С. На основе приведенного выше обсуждения, этот спад можно приписать (обратимому) термически индуцированному разрыву межмолекулярных водородных связей и/или π - взаимодействий в молекулярной подсистеме асфальтенов исследованных эмульсий. Соответственно, общее (во всем диапазоне температур потока) уменьшение энергий активации после формирования при повышенных температурах ($T_F=45$ °С на рисунках 4-6) можно связать с необратимым устранением нековалентных связей, присутствующих в образцах, сформированных при комнатной температуре.

Наконец, в процессе формирования эмульсий при температурах в «критическом» диапазоне ($T_F=36$ °С на рисунках 4-6), происходят структурные преобразования, характеризуемые большим увеличением энергий активации – до 300-380 кДж/моль, что свидетельствует о возможном образовании ковалентных связей. Величина этого увеличения близка к известной величине энергий ($\approx 380-420$ кДж/моль) неактивированных С-Н и С-С связей в наименее активных частях молекул органических веществ.

Заключение

В проведенных исследованиях обнаружено, что величина температуры формирования оказывает очень сильное влияние на динамическую вязкость нефтяных и битумных эмульсий. При комнатной температуре эмульсии сохраняют долговременную “память” об условиях формирования. Эта “память” особенно устойчива после формирования при “критических” температурах, близких к 36-38 °С.

“Критическое” резкое возрастание вязкости можно объяснить осуществлением структурных фазовых переходов в молекулярных наноагрегатах асфальтенов. В нефтяных эмульсиях и в обезвоженной нефтяной фазе эти агрегаты предположительно стабилизируют протяженные сети микрокристаллов парафинов посредством ковалентных связей. Более слабое проявление структурообразования в битумных эмульсиях может быть следствием наличия не только асфальтенов, но и других поверхностно-активных добавок, вводимых при промышленном производстве битумного концентрата. Во всех исследованных эмульсиях, эффекты формирования при температурах, превышающих 42-43 °С, могут быть объяснены разрушением нековалентных водородных и π -связей.

Проведенные исследования подтверждают эффективность реологических измерений как средства выявления особенностей внутренней молекулярной структуры нефтяных и битумных эмульсий в широком диапазоне температур. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости проведения дальнейших исследований в области термодинамики и механики эмульсий, содержащих асфальтены..

Список использованных источников

- [1] Sjöblom J, editor. Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology. New York: Marcel Dekker, Inc, 2001.
- [2] Schramm LL, editor. Emulsions – Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. Washington DC: American Chemical Society, 1992.
- [3] Lia M, Xua M, Maa Y, Wua Z, Christy AA. Fuel 2002;81(14):1847.
- [4] Long Y, Dabros T, Hamza H. Fuel 2002;81(15):1945.
- [5] Ali MF, Alqam MH. Fuel 2000;79:1309.
- [6] Bibette J, Calderon FL, Poulin P. Rep Prog Phys 1999;62:969.
- [7] Sæther Ø, Sjöblom J. Colloid Polym Sci 1999;277:541.
- [8] Ahmed NS, Nassar AM, Zaki NN, Gharieb HK. Fuel 1999;78:593.
- [9] Torres LG, E. R. Zamora ER. Fuel 2002;81:2289.
- [10] Evdokimov IN, Eliseev DYu, Eliseev NYu. J Petrol Sci Eng 2001;30(3/4):199.
- [11] Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Химия и технология топлив и масел. 1999. No.6. С.32-34.
- [12] Sams GW, Zaouk M. Energy Fuels 2000;14:31.
- [13] Teipel U, Heymann L, Aksel N. Colloids Surfaces A 2001;193:35.
- [14] McLean JD, Kilpatrick PK. J Colloid Interface Sci 1997;196:23.
- [15] Yarranton HW, Hussein H, Masliyah JH. J Colloid Interface Sci 2000;228:52.
- [16] Khadim MA, Sarbar MA. J Petrol Sci Eng 1999;23:213.
- [17] Gu G, Xu Z, Nandakumar K, Masliyah JH. Fuel 2002;81:1859.
- [18] Kloet JV, Schramm LL, Shelfantook B. Colloids Surfaces A 2001;192:15.
- [19] Wu X, van de Ven TGM, Czarnecki J. Colloids Surfaces A 1999;149:577.
- [20] Eley DD, Hey MJ, Symonds JD. Colloids Surfaces 1988;32:103.
- [21] Djuve J, Yang X, Fjellanger IJ, Sjöblom J, Pelizzetti E. Colloid Polym Sci 2001;279:232.
- [22] Speight JG. J Petrol Sci Eng 1999;22:3.
- [23] Lesueur D, Gerard J, Claudy P, Létoffé J. J Rheol 1996;40:813.

- [24] Uranga OG. Internet publication, <http://www.rheofuture.de/award/papers.shtm>.
- [25] Singh P, Fogler HS, Nagarajan N. *J Rheology* 1999;43(6):1437.
- [26] Prasad V, Trappe V, Dinsmore AD, Segrè PN, Cipelletti L, Weitz DA. *Faraday Discuss* 2003;123:1.
- [27] Segrè PN, Prasad V, Schofield AB, Weitz DA. *Phys Rev Lett* 2001;86:6042.
- [28] Gisler T, Ball RC, Weitz DA. *Phys Rev Lett* 1999;82:1064.
- [29] Li M, Xua M, Ma Y, Wu Z, Christy AA. *Colloids Surfaces A* 2002;197:193.
- [30] Norinaga K, Kuniya M, Iino M. *Energy Fuels* 2002;16:62.
- [31] Pedersen KS, Rønningsen HP. *Energy Fuels* 2000;14:43.
- [32] Werner A, Behar F, de Hemptinne JC, Behar E. *Fluid Phase Equilibria* 1998;147:319,343.
- [33] Miura K, Mae K, Hasegawa I, Chen H, Kumano A, Tamura K. *Energy Fuels* 2002;16:23.