

ОСОБЕННОСТИ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

И. ЕВДОКИМОВ, А. ЛОСЕВ, М. НОВИКОВ, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Одним из отрицательных факторов добычи нефти является образование эмульсий вода в нефти (В/Н) при изменениях давления в поровых каналах, на дроссельных заглушках, клапанах и т.п. [1]. Известны некоторые общие особенности структуры и состава В/Н эмульсий, до сих пор не получившие объяснения. Так, на установках первичной подготовки нефти возникают осложнения, связанные с образованием «промежуточных слоев» - В/Н эмульсий, содержащих 80-85 % воды. Наибольшие проблемы при устранении последствий разливов нефти на водоемах связаны со стойкими В/Н эмульсиями типа «шоколадный мусс», также содержащими около 80-85 % воды. Для совершенствования технологий деэмульгирования требуется более ясное понимание процессов, протекающих на уровне структуры В/Н эмульсий.

Проведенные нами исследования позволили получить новую информацию об особенностях структурных преобразований в природных водонефтяных эмульсиях. Изучали В/Н эмульсии на основе сырой нефти, отобранной из скважины №624 (Бобриковский горизонт) Коробковского месторождения Волгоградской области. Дегазированная нефть имела плотность 832 кг/м^3 , температуру застывания $< -18 \text{ }^\circ\text{C}$, содержала 1% асфальтенов, 8% смол и 2% парафинов. Водная фаза представляла собой двойной дистиллят, хранившийся на воздухе ($\text{pH} \approx 5,5$). Смеси воды и нефти в необходимых пропорциях эмульгировали при помощи миксера ($\sim 2000 \text{ об/мин}$) в течение 8-10 минут.

Параметры капель воды в эмульсиях анализировали на ЭВМ, по цифровым фотографиям изображений в оптическом микроскопе (рис. 1). Видно, что при увеличении содержания воды в В/Н эмульсиях от 20 до 40 % дисперсная фаза воды претерпевает драматические изменения. А именно, диаметры капель резко уменьшаются, они становятся примерно одинаковыми (монодисперсное распределение по размерам). Наконец, при водосодержаниях, близких к 40 %, все монодисперсные капли воды флокулируют, формируя плотно упакованную структуру, имеющую разветвленный характер и пронизывающую весь объем образца. Анализ литературы показывает, что подобную структуру можно определить как фазу «эмульсии-геля» [2]. Существенно, что в

соответствии с параметрами плотной упаковки монодисперсных капель, внутреннее содержание воды в фазе эмульсии-геля сначала составляет 64-74 %. При увеличении общего содержания воды в образце, распределение капель в эмульсии-геле становится полимодальным, так что внутреннее содержание воды возрастает до 80 % и более высоких значений (теоретический предел бимодальной плотной упаковки равен 85%).

Результаты количественного анализа размеров капель воды приведены на рис. 2.1. Видно, что при увеличении общего содержания воды от 5 % до 20 %, средние диаметры капель также растут (от 23 до 26 микрон) из-за увеличения скорости разрушения В/Н эмульсии в результате коалесценции капель. При общих содержаниях воды, несколько превышающих 20 %, резкий спад среднего диаметра капель (от 26 микрон до 12 микрон при 40 % воды) связан с формированием обсуждавшейся выше фазы эмульсии-геля. Эволюция распределения капель в эмульсии-геле от мономодального при 40%, к полимодальному при увеличении общего содержания воды, объясняет последующее возрастание среднего диаметра капель от 12 микрон до 21 микрона (при 70-75 %).

Неожиданные результаты были получены при расчетах общей площади поверхности всех капель воды, то есть, межфазной поверхности в В/Н эмульсии с одним и тем же полным объемом (рис. 2.2). Величина этой площади может служить мерой общего количества природных поверхностно-активных веществ нефти, адсорбирующихся на межфазной границе. Видно, что при увеличении общего содержания воды сначала наблюдается ожидаемый пропорциональный рост площади межфазной поверхности. Однако, после формирования структуры эмульсии-геля (общее содержание воды выше 40 %), площадь межфазной поверхности начинает снижаться. Вероятное объяснение подобного поведения состоит в том, что при образовании эмульсии-геля было сразу задействовано полное количество природных ПАВ нефтяной фазы, а при увеличении общего содержания воды объем нефти в образце естественно уменьшается.

В целом, приведенные выше экспериментальные результаты показывают, что известная стабильность эмульсионных слоев с 80-85 % воды (например, «промежуточных слоев» и «шоколадных муссов») может быть объяснена наличием специфической структуры эмульсии-геля, формирующейся в случаях, когда в первоначальной водо - нефтяной смеси содержание воды превышает, примерно, 40 %. В пользу справедливости этого вывода для всех природных нефтей свидетельствуют обнаруженные нами аномалии плотности эмульсий с 40-45 % воды для еще 12 нефтей различного состава [3].

Молекулярные механизмы, связанные с формированием наблюдаемых структур эмульсии-геля, будут подробно обсуждены в других публикациях. Вкратце отметим, что к «природным ПАВ» нефти обычно относят асфальтены, нафтеновые кислоты и

субмикронные твердые частицы. Считается, что механизм стабилизации эмульсий состоит в формировании этими ПАВ «бронирующих слоев» вокруг капель воды, препятствующих их коалесценции [1]. Очевидно, что учета лишь этого механизма недостаточно для объяснения специфики образования наблюдаемых структур эмульсии-геля. Анализ литературы показал, что наиболее вероятным дополнительным механизмом является так называемая вытеснительная флокуляция (*depletion flocculation*) [4,5]. Предполагаемые стадии формирования эмульсии-геля показаны на рис. 3. При малых содержаниях воды (а), в процессе эмульгирования временно образуются лишь линейные цепочки капель, практически сразу распадающиеся или коалесцирующие, так как «бронирующие слои» не обладают достаточной стабилизирующей способностью. Однако, при достижении некоторого критического содержания капель («порога перколяции»), общего для разнообразных дисперсных систем и составляющего 17-26% (в наших эмульсиях – очевидно около 20 %), длины линейных цепочек лавинообразно возрастают. При развале больших цепочек возрастает вероятность образования пространственных (плотнупакованных) кластеров капель (б), являющихся достаточно стабильными из-за включения механизма вытеснительной флокуляции. При соударениях, долгоживущие пространственные кластеры формируют все более протяженные плотнупакованные структуры (в), в конце концов распространяющиеся по всему объему (в наших эмульсиях – при содержании воды ≥ 40 %). При этом, с макроскопической точки зрения, В/Н эмульсии приобретают «биконтинуальное» строение. Одной непрерывной фазой является нефть со сниженным содержанием природных ПАВ (нефть-1), другую «непрерывную фазу» представляет собой эмульсия-гель, в которой полости между каплями воды заполнены нефтью с увеличенным содержанием природных ПАВ (нефть-2). Различие в содержании ПАВ связано как с наличием «бронирующих слоев», так и с механизмом вытеснительной флокуляции, проиллюстрированным в нижней части рис.3. Показано, как при сближении капель воды до расстояний, меньших размеров частиц природных ПАВ, последние «вытесняются» из объема вблизи наименьшего зазора между каплями (на рисунке выделен красным), несколько увеличивая концентрацию ПАВ в примыкающем слое нефти. Возникающее в результате разности концентраций ПАВ осмотическое давление создает дополнительную силу притяжения капель, обеспечивающую стабильность флокуляции.

В заключение необходимо отметить, что в наиболее распространенных моделях агрегативной устойчивости водонефтяных эмульсий [1], механизм вытеснительной флокуляции, как правило, не учитывается.

Литература

1. Д.Н Левченко. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения // М., Энергоиздат. 1987. С. 464.
2. В.Г. Бабак. Эмульсии – гели, или двухжидкостные пены. Получение, свойства, применение // Общественный семинар «Новейшие достижения в области науки о полимерах». ИНЭОС РАН, Москва 2002.
3. I.N. Evdokimov, N.Yu. Eliseev, V.A. Iktisanov. Excess density in oilfield water - crude oil dispersions // Journal of Colloid and Interface Science. 2005. V.285. Iss.2. P.795-803.
4. Д. Неппер. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами // М., Мир. 1986. С. 487.
5. J.N. Wilking, S.M. Graves, C.B. Chang, K. Meleson, M.Y. Lin, T.G. Mason. Dense Cluster Formation during Aggregation and Gelation of Attractive Slippery Nanoemulsion Droplets // Physical Review Letters. 2006. PRL 96, 015501.

Рис. 1. Микрофотографии структуры капель воды в В/Н эмульсиях. Хорошо видно завершение формирования фазы «эмульсии-геля» при общем содержании воды 40 %.



Рис. 2. Влияние общего содержания воды в В/Н эмульсии на средний размер капель воды (1) и на полную площадь межфазной поверхности вода-нефть (2).

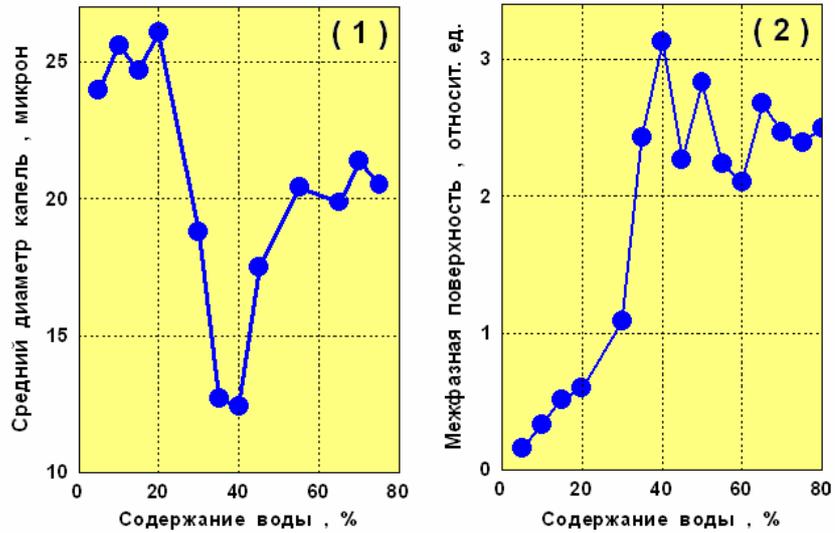


Рис. 3. Стадии формирования фазы «эмульсии-геля» (вверху - а,б,в) в результате осуществления механизмов вытеснительной флокуляции (внизу).

