

И. Н. Евдокимов, Н. Ю. Елисеев

***Влияние асфальтенов на термические свойства нефтяных
и битумных эмульсий***

РЕФЕРАТ

Термические свойства и особенности молекулярной структуры нефтяных и битумных эмульсий изучали методами вискозиметрии и релеевского рассеяния света. Обнаружено, что вязкость, структурные свойства и характер межмолекулярных взаимодействий в эмульсиях определяются величиной температуры формирования этих жидких сред. Формирование при «критических» температурах, близких к 36-38⁰С, инициирует структурный фазовый переход, ведущий к изменению размеров и активности молекулярных агрегатов асфальтенов. Эти агрегаты служат связующим материалом в пространственных надмолекулярных структурах, содержащих микрокристаллы парафинов. Долговременная (до месяцев) «память» об условиях формирования эмульсий обусловлена прочностью пространственных структур, содержащих не только водородные, но и ковалентные связи.

Получение подробных сведений о свойствах нефтяных, топливных и битумных эмульсий важно для совершенствования многих технологических процессов добычи, переработки и утилизации нефтей и нефтепродуктов. Добываемая сырая нефть обычно содержит значительные примеси воды и первичный продукт представляет собой водо-нефтяную эмульсию. Изготовление битумных эмульсий и эмульсий котельных топлив – распространенный способ улучшения текучести этих высоковязких сред. Несмотря на большое количество проводившихся ранее исследований, все еще недостаточно изучены физико-химические механизмы формирования внутренних структур эмульсий и изменения этих структур под влиянием разнообразных технологических параметров, в частности, температуры. Большинство лабораторных методов исследования позволяют изучать структуру эмульсий лишь в статических условиях, когда жидкость находится в покое. Методы же вискозиметрии дают возможность изучения структуры эмульсий в потоках жидкости, т.е. в условиях, приближенных к производственным. В проведенных ранее исследованиях [1,2] мы показали, что при измерениях вязкости однородных нефтяных жидкостей возможно обнаружить такие изменения молекулярной структуры, которые не регистрируются другими экспериментальными методами. В данной работе изложены результаты применения метода вискозиметрии для изучения свойств и структуры эмульсий на нефтяной основе.

Образцы водонефтяных эмульсий (25 об. % пластовой воды) были получены непосредственно со скважины Ромашкинского месторождения (НГДУ «Азнакаевскнефть»). Обезвоженная нефть содержала (по весу) 3,5 % асфальтенов, 1,6 парафинов, 22 % смол. После продолжительного хранения при комнатной температуре наблюдалось гравитационное разделение водной и нефтяной фаз, так что перед лабораторными измерениями проводили повторное формирование эмульсий путем интенсивного перемешивания при заданных температурах.

Битумные эмульсии были приготовлены на основе концентрата «ХИМЕКО», содержащего (по объему) 50 % битума, 40 % воды и 10 % различных ПАВ и стабилизаторов. По рекомендации производителя, при формировании эмульсий концентрат разбавляли в соотношении 1/1 растворителем «КОРЭ» (кубовые остатки ректификации этилбензола и стирола).

Термические свойства эмульсий и обезвоженной нефти измеряли на

ротационном вискозиметре BROOKFIELD DV-11+, при температурах потока T_{II} от 8°C до 30°C и скоростях сдвига до 150 1/с. Каждый эксперимент проводили с новым образцом, сформированным при заданной температуре T_{Φ} от 18°C до 60°C .

Для всех эмульсий, независимо от условий их формирования и температуры измерений T_{II} , наблюдали нелинейные зависимости сдвигового напряжения от скорости сдвига, характерные для неньютоновских жидкостей. Свойства эмульсий приближались к ньютоновским лишь при напряжениях сдвига, больших 0,2-0,5 Па. Поэтому, для характеристики термических свойств образцов мы использовали величину вязкости потока η , измеренную при сдвиговом напряжении 0,7 Па.

На рисунке 1 показано влияние температуры формирования T_{Φ} на вязкость образцов η , измеренную при температуре $T_{II}=12^{\circ}\text{C}$. Штрих-пунктирная линия (1) – результаты для нефтяной эмульсии; пунктирная линия (2) – температурная зависимость вязкости битумной эмульсии. Из приведенных на рисунке данных видно, что даже малые изменения температуры формирования образцов могут приводить к очень большим изменениям свойств эмульсий, измеряемых при более низких температурах. Как в нефтяных, так и в битумных эмульсиях наблюдали резкое возрастание вязкости после формирования эмульсий при «критических» температурах, близких к $36-38^{\circ}\text{C}$. Для выяснения молекулярных механизмов «критических» эффектов, мы провели измерения вязкости в разделенных компонентах эмульсии. В пластовой воде не было обнаружено никаких экстремумов вязкости в исследованных диапазонах температур T_{Φ} и T_{II} . Влияние T_{Φ} на вязкость обезвоженной сырой нефти показано сплошной кривой (3) на рисунке 1. Видно, что в нефти «критические» эффекты вблизи $T_{\Phi}=38^{\circ}\text{C}$ имеют гораздо большую величину, чем в обоих типах исследованных эмульсий. Эти результаты доказывают, что «критические» термические эффекты в исследованных эмульсиях определяются молекулярными процессами в веществах, содержащихся в нефтяной фазе.

Из данных рисунка 1 видно, что величина интервала «критических» температур формирования, приводящих к резким изменениям термических свойств нефтяных жидкостей, очень мала. Так, ширина (на половине высоты) пика вязкости сырой нефти составляет всего $2,2^{\circ}\text{C}$. В результате проведенных экспериментов обнаружено также, что аномалии свойств эмульсий, сформированных при «критических» T_{Φ} , наблюдаются в течении продолжительного времени (до суток и более) даже в условиях интенсивного механического перемешивания. Это свидетельствует о наличии у эмульсий эффекта «тепловой памяти» -

долговременного сохранения достаточно прочных молекулярных структур, возникших при «критических» температурах. В обезвоженной сырой нефти подобная «тепловая память» наблюдалась на протяжении четырех месяцев.

Для количественной характеристики наблюдавшихся термических эффектов, по результатам проведенных измерений были рассчитаны энергии активации вязкого течения E_a . При расчетах отдельные участки графиков зависимостей $\ln(\eta)$ от $1/T_{\Pi}$ аппроксимировали прямыми линиями, в соответствии с известным законом Аррениуса для вязкого течения [3]. Величины E_a находили по наклонам прямых. Влияние температуры потока T_{Π} на энергию активации E_a показано на рисунках 2,3,4. На всех рисунках штрих-пунктирные линии (1) - данные для нефтяных эмульсий, пунктирные линии (2) - результаты для битумных эмульсий, сплошными линиями (3) показаны энергии активации для обезвоженной нефти.

На рисунке 2 приведены зависимости $E_a(T_{\Pi})$ для образцов, сформированных при комнатной температуре ($T_{\Phi}=23^{\circ}\text{C}$). Примечательная особенность данных рисунка 2 - практическое совпадение энергий активации для обоих типов эмульсий и для обезвоженной нефти. При уменьшении температур потока от 30°C до 20°C значения E_a остаются примерно постоянными, медленно увеличиваясь в пределах 36-44 кДж/моль. При T_{Π} близких к 20°C наблюдается ступенчатый рост E_a до нового уровня 92-121 кДж/моль. При температурах потока, меньших $10-12^{\circ}\text{C}$, видна тенденция к некоторому снижению энергий активации вязкого течения.

Для эмульсий, сформированных при «критических» температурах, были зарегистрированы качественно иные зависимости $E_a(T_{\Pi})$. На рисунке 3 приведены результаты для образцов, сформированных при $T_{\Phi}=36^{\circ}\text{C}$. В этом случае энергии активации для нефтяных эмульсий резко возрастали от 42-50 кДж/моль до 290-420 кДж/моль при снижении T_{Π} от 30°C до $10-12^{\circ}\text{C}$. Напротив, энергии активации для эмульсии битума резко уменьшались до 6,3 кДж/моль при 13°C . Наблюдаемые значительные изменения энергий активации свидетельствуют о том, что после формирования при «критических» температурах в эмульсиях (и в обезвоженной нефти) возникают протяженные надмолекулярные структуры. В процессе дальнейшей эксплуатации эмульсий при более низких температурах, образовавшиеся структуры приводят к аномальным изменениям физико-химических свойств этих жидких сред. В частности, наблюдается многократное увеличение динамической вязкости жидкостей, как показано на рисунке 1.

Несмотря на значительную прочность надмолекулярных структур при

пониженных температурах, эти структуры достаточно легко разрушаются при нагреве эмульсий (и обезвоженной нефти) до температур, на $5-10^{\circ}\text{C}$ выше «критических». Так, на рисунке 4 приведены зависимости $E_a(T_{II})$ для образцов, сформированных при температуре $T_{\Phi} = 45^{\circ}\text{C}$. Видно, что при любых температурах потока энергии активации имеют сравнительно небольшие значения (40-55 кДж/моль), что свидетельствует об эффективном разрушении надмолекулярных структур.

Прямое подтверждение вывода о формировании при «критических» температурах крупных молекулярных структур было получено путем измерений релеевского рассеяния света. Источником света служил гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм. Интенсивность рассеяния I_p измеряли под углом 90° . В связи с малой прозрачностью исходных нефтяных сред, в качестве образца использовали разбавленный раствор обезвоженной нефти (0,3% по объему) в толуоле. На рисунке 5 приведена измеренная зависимость I_p от температуры образца. Хорошо видно, что при обсуждавшейся выше «критической» температуре $T=37^{\circ}\text{C}$ начинается резкий рост интенсивности рассеяния, свидетельствующий об образовании в жидкости крупных молекулярных агрегатов.

На основе проведенных ранее исследований [1,2] и имеющихся литературных данных [4-7] можно предположить, что основным строительным материалом возникающих надмолекулярных структур являются асфальтены, содержащиеся в нефтяной (битумной) фазе эмульсий. Анализ литературы показывает, что асфальтены могут стабилизировать как эмульсии, образующиеся при разработке нефтяных месторождений [4,5], так и эмульсии на битумной основе [6]. При этом действие, оказываемое асфальтенами, определяется, в первую очередь, их способностью к самоассоциации. Наилучшую стабилизацию эмульсий наблюдали при наличии в жидкой среде крупных молекулярных агрегатов асфальтенов [6,7]. Например, было обнаружено [6], что в битумных эмульсиях капли воды стабилизированы благодаря отталкиванию между адсорбированными на поверхности капель «монослоями» агрегатов асфальтенов диаметром 8-10 нм. Аналогично, на основании измерений вязкости нефтяных эмульсий был сделан вывод [7], что стабилизация капель воды асфальтенами осуществляется в результате адсорбции молекулярных агрегатов размером 10 нм. В свою очередь, молекулярные агрегаты асфальтенов стабилизируются защитными слоями сольватированных молекул смол [8,9]. Укрупнение этих агрегатов может происходить, лишь когда

молекулы смолы «десорбируются» из защитных слоев. Резкие изменения измеряемых вязкостей вблизи «критических» T_{ϕ} (рисунок 1) указывают на то, что «десорбция» смол связана со структурными превращениями в молекулярной системе асфальтены/смолы, имеющими характер фазового перехода. В [1,2] мы обсуждали два возможных типа структурных фазовых переходов при «критических» температурах, превышающих 30°C . Одна из возможностей – фазовый переход первого порядка в защитных слоях молекул смолы. Другой возможный фазовый переход связан с изменением структуры самих молекулярных агрегатов асфальтенов, приводящим к скачкообразному снижению их поверхностной энергии.

Модельный анализ молекулярных механизмов наблюдавшихся термических эффектов показал, что определенную роль в формировании этих эффектов могут играть молекулы парафинов. Необходимо отметить, что при отсутствии асфальтенов парафины не оказывают воздействия на структурные свойства и стабильность нефтяных и битумных эмульсий, как показано в работах [4,5,8]. В эмульсиях, не содержащих асфальтенов, микрокристаллы парафинов являются гидрофобными, полностью смачиваются нефтью и равномерно распределены по объему нефтяной (битумной) фазы. Особая роль молекулярных агрегатов асфальтенов состоит в том, что они адсорбируются на поверхностях кристаллов парафинов, изменяя характер их смачивания. Приобретая гидрофильные свойства, кристаллы парафинов перемещаются к поверхности капель воды, формируя прочные «оболочки» вокруг этих капель [4,5].

Характер влияния парафинов на теплофизические свойства нефтяных и битумных эмульсий может зависеть от их химического состава. Известно, что сырые нефти содержат преимущественно нормальные парафины (*n*-алканы) с температурами плавления $T_{\text{плавл}}=45\text{-}55^{\circ}\text{C}$. В битумах же возрастает содержание микрокристаллических изопарафинов и циклопарафинов с более высокими температурами плавления ($60\text{-}90^{\circ}\text{C}$). Если эмульсию формируют при достаточно высоких температурах (превышающих как критическую температуру фазового перехода в системе асфальтены/смолы, так и $T_{\text{плавл}}$ парафинов) то все имевшиеся частицы парафинов расплавляются и новые микрокристаллы начинают появляться в эмульсии лишь при охлаждении ниже $T_{\text{плавл}}$. В этих условиях достаточно крупные агрегаты асфальтенов не могут адсорбироваться на поверхности мелких кристаллов парафинов и эти кристаллы непосредственно взаимодействуют друг с другом путем слабых физических связей [8]. Образующиеся пространственные структуры

являются непрочными и легко разрушаются при повторной механической или термической обработке эмульсии.

Иная ситуация возникает после формирования эмульсий при температурах в «критическом» диапазоне ($T_{\text{ф}}$ выше температуры фазового перехода в системе асфальтены/смолы, но ниже температуры плавления парафинов). При этом в эмульсиях сохраняются достаточно крупные частицы парафинов, на которых адсорбируются возникающие молекулярные агрегаты асфальтенов. После охлаждения эмульсий, кристаллы парафинов, покрытые асфальтенами, формируют прочные пространственные структуры, для которых характерен эффект долговременной «тепловой памяти».

Анализ результатов измерений энергий активации вязкого течения позволяет сделать дополнительные выводы о природе взаимодействий в надмолекулярных структурах исследованных образцов. Истинная природа связей в системе асфальтены-смолы-парафины все еще недостаточно изучена, но основными принято считать водородные связи и π - π комплексы с переносом заряда [9]. Посредством этих нековалентных взаимодействий, молекулы асфальтена могут влиять на формирование надмолекулярных структур эмульсий, в частности на образование «защитных оболочек» вокруг капелек воды [10].

Оценки энергий межмолекулярных взаимодействий можно получить из измеренных изменений энергий активации вязкого течения [11]. Так, например, устранение π - взаимодействий и водородных связей в растворах асфальтенов углей уменьшало энергию активации на 30-35 кДж/моль [11]. Эти значения близки к величинам 30-60 кДж/моль, получаемым точными методами ИК-спектроскопии для средних энергий водородных связей в аналогичных образцах [12]. Наши измерения E_a в эмульсиях, сформированных при комнатной температуре (рисунок 2) показывают ступенчатое уменьшение энергий активации на 50-60 кДж/моль при температурах потока, превышающих 20⁰С. Это уменьшение может объяснено осуществлением термически индуцированного обратимого разрыва межмолекулярных водородных связей и (или) π -взаимодействий в подсистеме асфальтенов анализируемых образцов. Аналогично, общее уменьшение энергий активации на рисунке 4 ($T_{\text{ф}}=45^0\text{C}$) может быть объяснено необратимым разрушением нековалентных связей после формирования образцов при температурах, превышающих «критические». Формирование же эмульсий в

«критическом» диапазоне температур (рисунок 4, $T_{\Phi}=36^{\circ}\text{C}$) стимулирует структурные изменения, характеризуемые возрастанием E_a на 300-380 кДж/моль. Эта величина близка к энергиям (380-420 кДж/моль) С-Н и С-С связей в органических соединениях [3,13], что указывает на возможность наличия ковалентных связей в возникающих прочных надмолекулярных структурах эмульсий.

Таким образом, проведенные измерения доказывают, что вязкость, структурные свойства и характер межмолекулярных взаимодействий в нефтяных и битумных эмульсиях в значительной мере определяются величиной температуры формирования этих жидких сред. Формирование при «критических» температурах, близких к $36\text{-}38^{\circ}\text{C}$, инициирует структурный фазовый переход, в результате которого изменяются размеры и активность молекулярных агрегатов асфальтенов. Эти агрегаты служат связующим материалом в образующихся пространственных надмолекулярных структурах, включающих микрокристаллы парафинов. Наблюдаемый эффект долговременной «памяти» об условиях формирования эмульсий может быть обусловлен высокой прочностью надмолекулярных структур, содержащих не только водородные, но и ковалентные связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. – ХТТМ, 1999, № 6, с.32-34.
2. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Eliseev D.Yu. - *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2001, Vol. 30, № 3-4, p.199-211.
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. *Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ., 3-е изд.* - Л.: Наука, 1982. - 401 с.
4. Ali M.F., Alqam M.H. - *Fuel*, 2000, Vol. 79, p.1309–1316.
5. Khadim M.A., Sarbar M.A. - *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1999, Vol. 23, p.213–221.
6. Wu X., van de Ven T.G.M., Czarnecki J. - *Colloids and Surfaces A.*, 1999, Vol. 149, p.577.
7. Eley D.D., Hey M.J., Symonds J.D. - *Colloids and Surfaces*, 1988, Vol. 32, p.103.
8. Singh P., Fogler H. S., Nagarajan N. - *Journal of Rheology*, 1999, Vol. 43, № 6, p.1437-1459.

9. Speight J.G. - *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1999, Vol. 22, p.3–15.
10. Li M., Xua M., Ma Y., Wu Z., Christy A.A. - *Colloids and Surfaces A*, 2002, Vol. 197, p.193–201.
11. Norinaga K., Kuniya M., Iino M. - *Energy and Fuels*, 2002, Vol. 16, p.62-68.
12. Miura K., Mae K., Hasegawa I. et. al. - *Energy and Fuels*, 2002, Vol. 16, p.23-31.
13. Поконова Ю.В. *Химия высокомолекулярных соединений нефти*. - Л.: Изд. ЛГУ, 1980. -172 с.

РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина

Рис. 1. Зависимость вязкости при 12⁰С от температуры формирования жидких образцов. (1) – нефтяная эмульсия; (2) – битумная эмульсия; (3) – обезвоженная сырая нефть. Резкое возрастание вязкости наблюдается у образцов, сформированных при «критических» температурах 36-38⁰С.

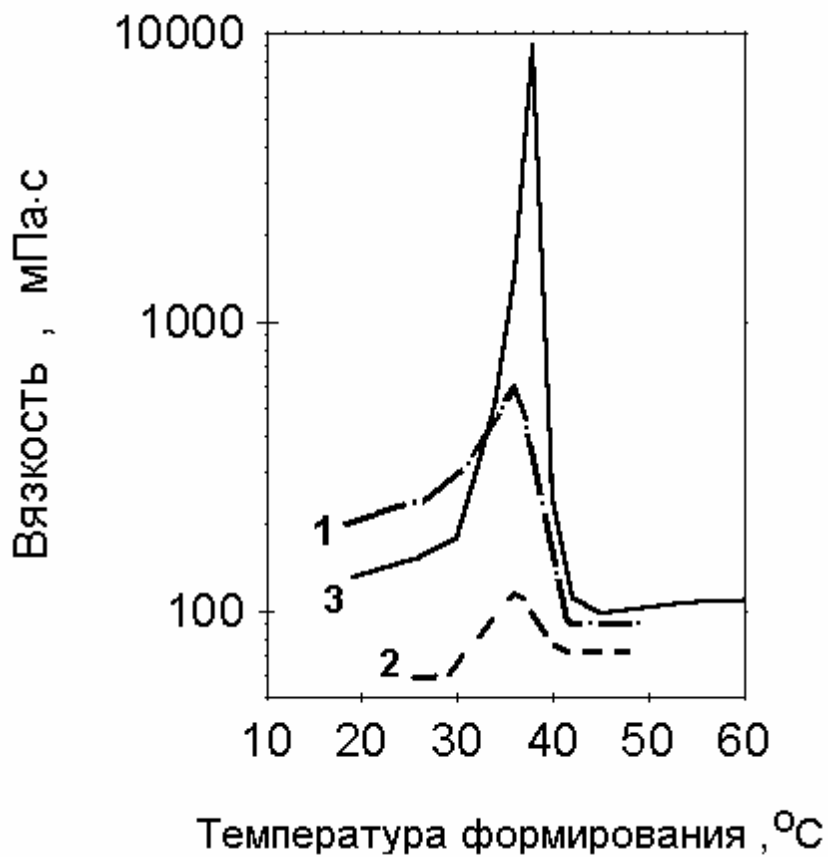


Рис. 2. Влияние температуры жидких образцов на величину энергии активации вязкого течения. Обозначения кривых – как на рис.1. Все образцы сформированы при температуре 23⁰С, лежащей ниже «критического» диапазона.

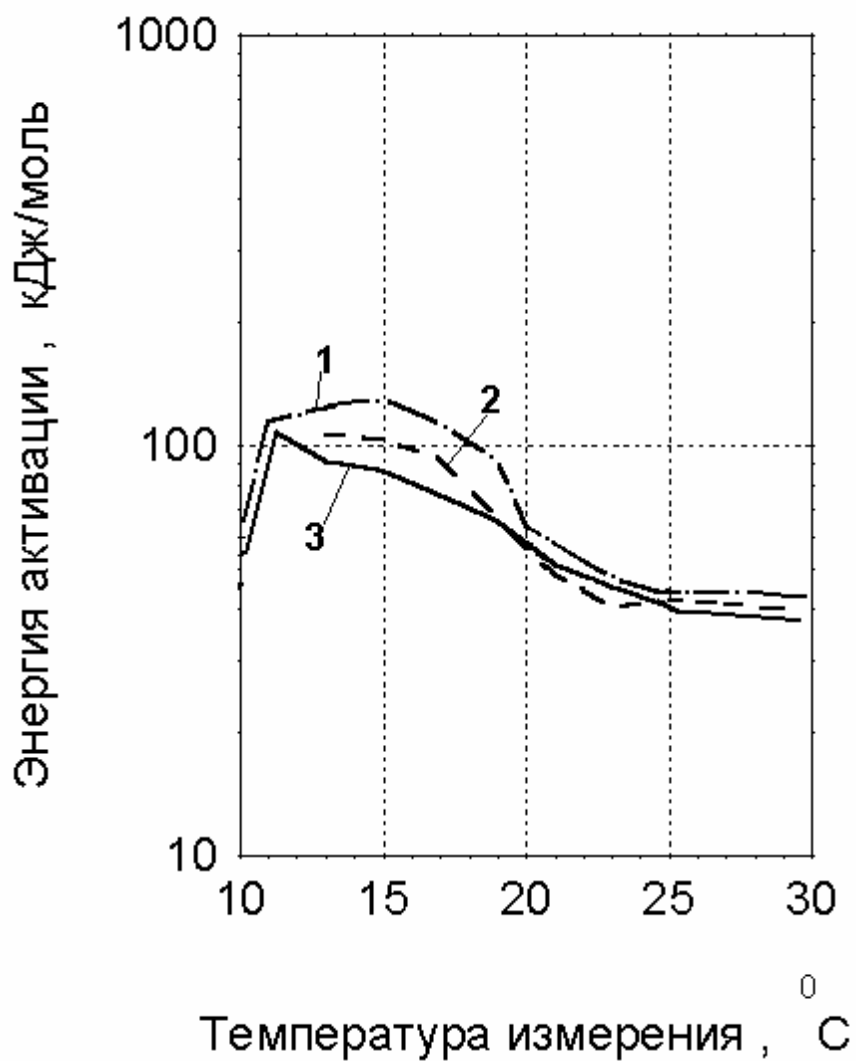


Рис. 3. Влияние температуры жидких образцов на величину энергии активации вязкого течения. Обозначения кривых – как на рис.1. Все образцы сформированы при температуре 36°C , лежащей в «критическом» диапазоне.

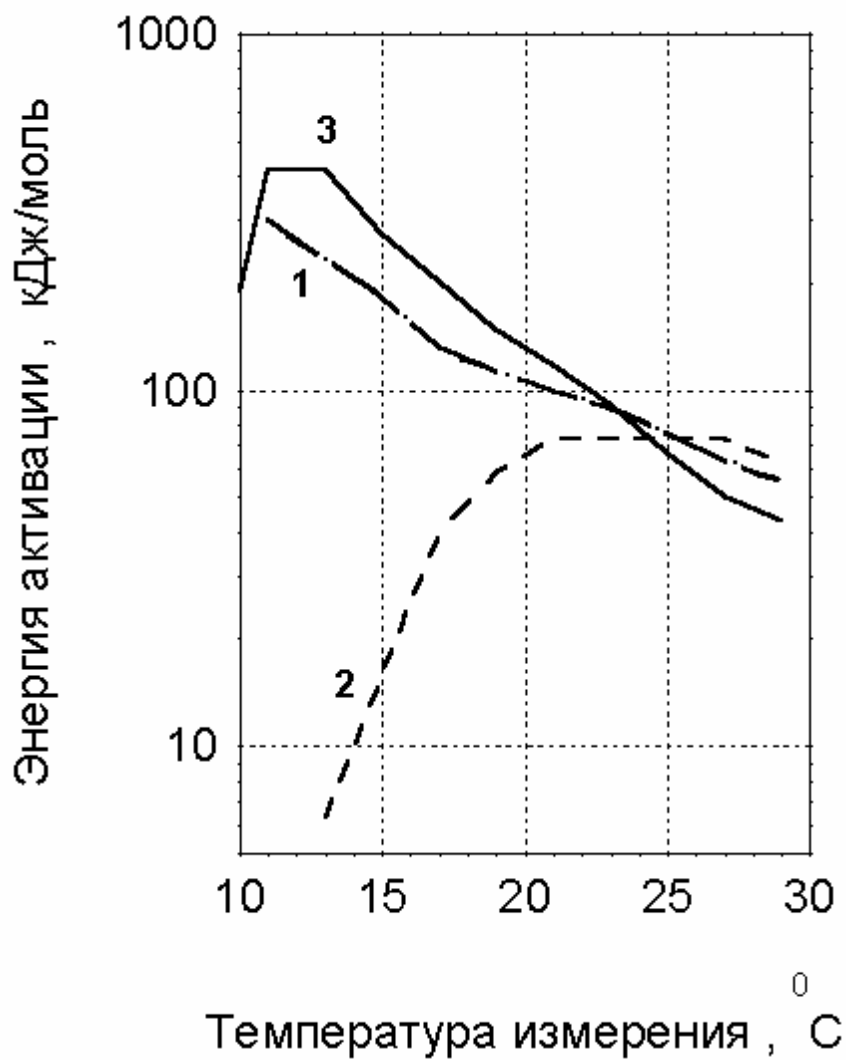


Рис. 4. Влияние температуры жидких образцов на величину энергии активации вязкого течения. Обозначения кривых – как на рис.1. Все образцы сформированы при температуре 45°C , лежащей выше «критического» диапазона.

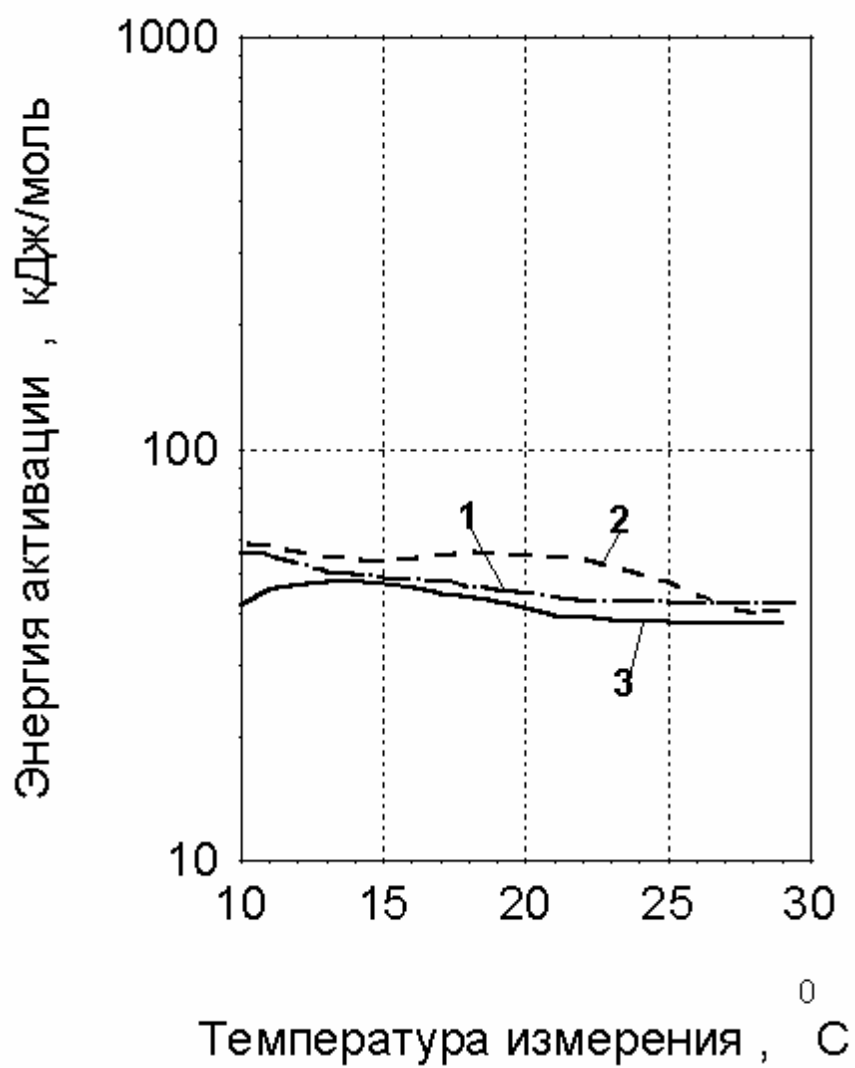


Рис. 5. Влияние температуры на интенсивность рассеяния света для раствора сырой нефти в толуоле. Резкое возрастание интенсивности при «критической» температуре 37°C обусловлено увеличением размера молекулярных агрегатов асфальтенов.

