

И.Н.Евдокимов, Н.Ю.Елисеев, В.А.Иктисанов

*Особенности формирования промежуточных слоев
в водонефтяных эмульсиях*

В процессе приема, хранения и подготовки нефти к переработке на нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятиях образуются значительные объемы нефтесодержащих шламов, которые являются не только источником загрязнения окружающей среды, но и ценным углеводородным сырьем [1]. Длительное хранение нефти с водой, контакт с кислородом воздуха, наличие твердых частиц, гидрофобизированных асфальтосмолистыми и парафиновыми веществами, способствует образованию таких шламов, как «промежуточные слои», представляющие собой очень устойчивые нефтяные эмульсии [2].

Для разработки эффективных технологий утилизации и переработки подобных шламов необходимы более детальные исследования механизмов образования промежуточных слоев в нефтяных эмульсиях. В данной работе изложены результаты подобных исследований, проведенных в лабораториях РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина (Москва) и ТатНИПИнефть им. В.Д. Шашина (Бугульма).

Объектами исследования служили смеси нефти с пластовой водой, отобранные непосредственно со скважины №60 (Тульский горизонт) Актанышского месторождения. Фаза пластовой воды имела плотность (при 20°C) $\rho_v=1153,9 \text{ кг/м}^3$, т.е. содержание солей близкое к 150 г/литр. Дегазированная нефтяная фаза при 20°C имела плотность $\rho_n=902,2 \text{ кг/м}^3$ и вязкость 64,80 мм²/с, содержала 5,59 % парафинов, 19,25 % смол, 8,89 % асфальтенов и 3,68 % серы. Соответственно, отношение суммарного содержания асфальтенов и смол к содержанию парафинов в нефти было равно 5,03 и по этому показателю нефть может быть классифицирована как высокосмолистая [3]. В свою очередь, по величине разности плотностей (ρ_v-

ρ_n)=251,7 кг/м³ исследованные смеси нефти с пластовой водой классифицируют как имеющие тенденцию к образованию трудно расслаиваемых эмульсий [4].

Измерения свойств водонефтяных эмульсий проводили в диапазонах условий, характерных для Актанышского месторождения, а именно температуру меняли в диапазоне 5-50°C, в то время как объемная доля водной фазы в эмульсиях не превышала величину $X=0,6$.

Коэффициенты динамической вязкости измеряли с использованием термостатируемого вискозиметра «METTLER Reomat RM-180», при скоростях сдвига от 6 с⁻¹ до 80 с⁻¹. Во всех образцах вязкость эмульсий монотонно возрастала по мере увеличения объемной доли пластовой воды. Хорошо известно [2], что монотонный рост вязкости характерен для эмульсий типа В/Н, в которых непрерывной фазой является нефть, а дисперсной фазой - вода. Осуществление же инверсии фаз (переход к эмульсиям типа Н/В) обязательно сопровождается значительным (до нескольких порядков) снижением вязкости. Отсутствие подобного снижения в наших измерениях свидетельствует о том, что в условиях проведенных экспериментов инверсии фаз не наблюдалось и точки инверсии лежали выше $X=0,6$.

Плотности как отдельных фаз, так и нефтяных эмульсий измеряли в термостатируемом шкафу, используя стандартные 10 мл пикнометры. Точность взвешивания пикнометров составляла 0,1 мг. «Относительный избыток плотности» ρ_R^E для эмульсий с данной объемной долей воды X рассчитывали по измеренным значениям плотности эмульсии $\rho_э$, плотности фазы сырой нефти ρ_n и плотности пластовой воды $\rho_в$, используя уравнение:

$$\rho_R^E = (\rho_э - \rho_{ид})/\rho_{ид} \quad (1)$$

где $\rho_{ид}$ – плотность идеальной бинарной смеси двух не взаимодействующих компонент:

$$\rho_{ид} = \rho_n (1-X) + \rho_в X \quad (2)$$

Линейная зависимость (2) между плотностью и объемной долей воды (правило аддитивности) часто предполагается самоочевидной при расчетах свойств нефтяных эмульсий. Однако в исследованных образцах были зарегистрированы заметные аномальные отклонения от линейных зависимостей $\rho_э(X)$. Так, при $X=0,4$ и температуре 5°C, измеренная плотность эмульсии $\rho_э$ была на ≈ 17 кг/м³ выше, чем $\rho_{ид}$, рассчитанная в соответствии с правилом (2). С

учетом всей совокупности результатов исследований, зарегистрированные аномалии плотности (отклонения от правила аддитивности) были интерпретированы как свидетельства осуществления в нефтяных эмульсиях структурных фазовых превращений, происходящих ниже точки инверсии.

Как показано на рисунке 1, при объемных долях пластовой воды $X \leq 0,3$ свойства нефтяных эмульсий были подобны свойствам идеальных бинарных смесей с $\rho_R^E = 0$. Аномалии плотности (ненулевые значения ρ_R^E), связанные со структурными преобразованиями в эмульсиях, наблюдались лишь в узком «критическом диапазоне состава» - при $X \approx 0,45-0,55$, т.е. при примерном совпадении относительных объемов непрерывной и дисперсной фаз.

При дальнейших исследованиях было обнаружено, что для всех В/Н эмульсий с ненулевыми значениями ρ_R^E характерны и аномальные зависимости избытков плотности от температуры. А именно, в одном и том же сравнительно узком интервале температур, от $\approx 26^\circ\text{C}$ до $\approx 34^\circ\text{C}$, наблюдался четко выраженный экстремум величины ρ_R^E . В качестве примера, на рисунке 2 приведена температурная зависимость относительного избытка плотности для эмульсии с объемной долей водной фазы $X = 0,4$. Возникновение экстремумов на зависимостях $\rho_R^E(T)$ показывает, что для обнаруженных структурных изменений нефтяных эмульсий характерно наличие не только «критического состава», но и некоторой «критической температуры фазового превращения» (ТФП). Проведенные ранее исследования [5-7] доказали, что во многих нефтесодержащих флюидах причинами появления экстремумов ряда физико-химических параметров при ТФП $\approx 28-36^\circ\text{C}$ являются общие молекулярные механизмы, связанные с осуществлением структурного фазового перехода в молекулярной подсистеме асфальтены/смола этих флюидов.

Увеличение плотности (возникновение положительных ρ_R^E) в нефтяных эмульсиях при «критических» параметрах фазовых превращений свидетельствует о том, при этих условиях в жидкой среде образуются некоторые компактные коллоидные структуры, сформированные сильно взаимодействующими молекулами, предположительно – асфальтенами.

Анализ литературы показал, что, по-видимому, в наших исследованиях впервые обнаружено осуществление структурных превращений, предшествующих фазовой инверсии, в нефтяных эмульсиях, не подвергнутых

обработке искусственно введенными ПАВ, а содержащих лишь природные поверхностно-активные вещества, такие как асфальтены. В эмульсиях же обработанных достаточными количествами специально подобранных ПАВ, неоднократно наблюдались специфические фазовые превращения при объемных долях водной фазы $X \approx 0,5$ [2,8]. А именно, при данных X эти (первоначально гомогенные или двухфазные) жидкие смеси образуют трехфазные (типа «Винзор III») системы, в которых средняя часть («промежуточный слой») представляет собой термодинамически равновесную микроэмульсионную (либо биконтинуальную) фазу. Условия перехода к трехфазной системе определяются не только соотношениями объемов фаз нефти и воды, но и температурой смеси, как показано на рисунке 3.

Фазовая диаграмма рисунка 3 построена для случая постоянной концентрации специальных композиций ПАВ в смеси вода - нефть (по данным публикации [9]). На диаграмме отмечены области существования следующих фаз: эмульсия вода/нефть (В/Н); эмульсия нефть/вода (Н/В); эмульсия вода/нефть в равновесии с избыточной фазой воды (В/Н+В); эмульсия нефть/вода в равновесии с избыточной фазой нефти (Н/В+Н); биконтинуальная структура (БК). Из рисунка видно, в частности, что для объемных долей воды, близких к $X=0,5$, характерно наличие «температуры фазового превращения» (ТФП), имеющей величину $\approx 45^\circ\text{C}$.

Проведенные нами экспериментальные исследования впервые позволили построить подобные фазовые диаграммы для водонефтяных смесей, не подвергнутых обработке специальными ПАВ, а содержащих лишь природные поверхностно-активные вещества. Методика получения фазовых диаграмм была основана на одновременном анализе зависимостей избытков плотности нефтяных эмульсий от двух параметров – содержания водной фазы (X) и температуры (T). По измеренным экспериментальным данным $\rho_R^E(X)$ и $\rho_R^E(T)$ (см. рис.1,2) на плоскости X - T были построены изоконтурные равных значений относительного избытка плотности ρ_R^E . Так, на рисунке 4 изолинии 1 и 2 построены, соответственно, для значений $\rho_R^E=0,5\%$ и $\rho_R^E=1,2\%$. Видно, что полученная «изоконтурная фазовая диаграмма» природной смеси сырая нефть – пластовая вода топологически подобна T - X диаграммам для водо-нефтяных систем, обработанных добавками специальных композиций ПАВ (см. рис. 3).

Фазовая диаграмма рис.4 примерно симметрична по отношению к центральной «критической области», характеризуемой «критическим» составом $X \approx 0,45$ и «критической» $T_{ФП} \approx 37^\circ\text{C}$.

Подобие фазовых диаграмм для модельных эмульсий (рис. 3) и исследованных природных эмульсий (рис. 4) позволило сделать предположение о сходстве соответствующих фазовых структур в обоих типах эмульсий. В рамках этого предположения, «критическая область» диаграммы рис.4 может быть интерпретирована как диапазон условий возникновения специфических «средних фаз» в природных нефтяных эмульсиях, подобных микроэмульсионным либо биконтинуальным фазам модельных систем типа «Винзор III».

Для проверки высказанных предположений были проведены визуальные исследования кинетики процесса разделения фаз (отстаивания) в свежеприготовленных водонефтяных смесях с объемной долей пластовой воды $X=0,45$. Неожиданной особенностью процесса отстаивания явилось отсутствие четкой горизонтальной границы между разделяющимися слоями воды и нефти. После окончания перемешивания компонент, отдельные «пятна» водной фазы начинали появляться во всей нижней части смеси. Через 4,5 – 5 часов процесс разделения компонент замедлялся и характерный «пятнистый» вид приобретал объем, равный $\approx 70\%$ первоначального объема пластовой воды. В целом, пространственная структура этого объема имела вид «двужидкостной пены» [10] - крупные (3-4 мм) прозрачные капли воды были разделены тонкими (десятые доли миллиметра) прослойками темной жидкой фазы.

На дальнейших стадиях отстаивания происходила коалесценция капель воды, в результате чего возникала характерная биконтинуальная структура [10] весь объем нижней водной фазы был пронизан тонкими «листами» фазы темных прослоек, соединенными с верхней нефтяной фазой. Микроскопический анализ «фазы прослоек» показал, что эта фаза - плотно упакованная эмульсия типа В/Н, сформированная, преимущественно, каплями воды с размерами менее 10 мкм. Характерный темный цвет «фазе прослоек» придают прочные эластичные оболочки этих капель. По-видимому, именно эти оболочки являются «бронирующими слоями асфальтенов», часто упоминаемыми в литературе при обсуждении причин высокой стабильности некоторых нефтяных эмульсий [1,2].

На поздних стадиях процесса отстаивания (через 2-3 суток) наблюдалось полное исчезновение упомянутой биконтинуальной структуры в результате слипания темных «листов» и перемещения материала «фазы прослоек» в тонкий «промежуточный» слой между разделившимися фазами воды и нефти.

Суммируя, можно сделать вывод, что проведенные экспериментальные исследования производственных смесей сырая нефть - пластовая вода позволили впервые обнаружить осуществление структурных фазовых превращений, предшествующих точкам инверсии этих многокомпонентных сред. Обнаружено, что многие особенности этих структурных превращений сходны с фазовыми преобразованиями в модельных дисперсиях типа «Винзор III». В частности, образование в производственных процессах нежелательных «промежуточных слоев» по-видимому можно интерпретировать, как возникновение «средней» микроэмульсионной (биконтинуальной) фазы при отношениях объемных долей воды и нефти, близких к единице ($X \approx 0,5$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антипин Ю.В., Валеев М.Д., Сыртланов А.Ш. *Предотвращение осложнений при добыче обводненной нефти. Уфа, Башк. кн. изд-во. 1987. - 168 с.*
2. Позднышев Г.Н. *Стабилизация и разрушение эмульсий. М., Недра, 1982. 222 с.*
3. Смирнов Ю.С., Мелошенко Н.Т. - *Нефтяное хозяйство, 1989, №8, с. 46-50.*
4. Персиянцев М.Н., Гришагин А.В., Андреев В.В., Рябин А.Н. - *Нефтяное хозяйство, 1999, №3, с. 47-49.*
5. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Eliseev D.Yu. - *Fuel, 2004, V. 83, №7-8, p. 897-903.*
6. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Eliseev D.Yu. - *Journal of Petroleum Science and Engineering, 2001, V.30, №3-4, p. 199-211.*
7. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. - *ХТТМ, 1999, №6, с.32-34.*
8. Shah D.O., Schechter R.S. (Eds.). *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding. New York, Academic Press. 1977.*
9. Taisne L., Cabane B. - *Langmuir, 1998, V.14, p. 4744.*
10. Sebba, F. *Foams and Biliquid Foams-Aphrons. Chichester, Wiley & Sons, 1987.*
11. Халатур П.Г. - *Соросовский образовательный журнал 2001, т.7, №4, с.36-43.*

Рисунок 1.

Влияние объемной доли пластовой воды на величину относительного избытка плотности нефтяных эмульсий при 5°C (сплошная кривая) и при 50°C (пунктирная кривая).

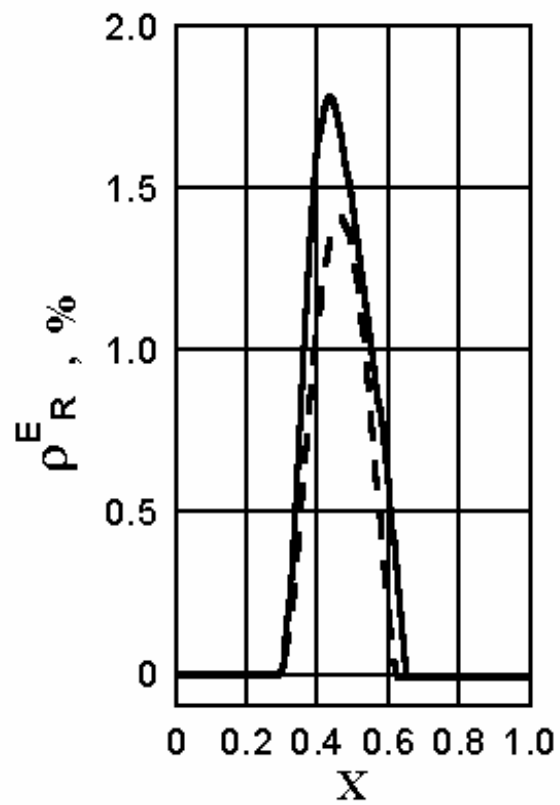


Рисунок 2.

Влияние температуры на величину относительного избытка плотности нефтяных эмульсий при объемной доле пластовой воды $X=0,4$.

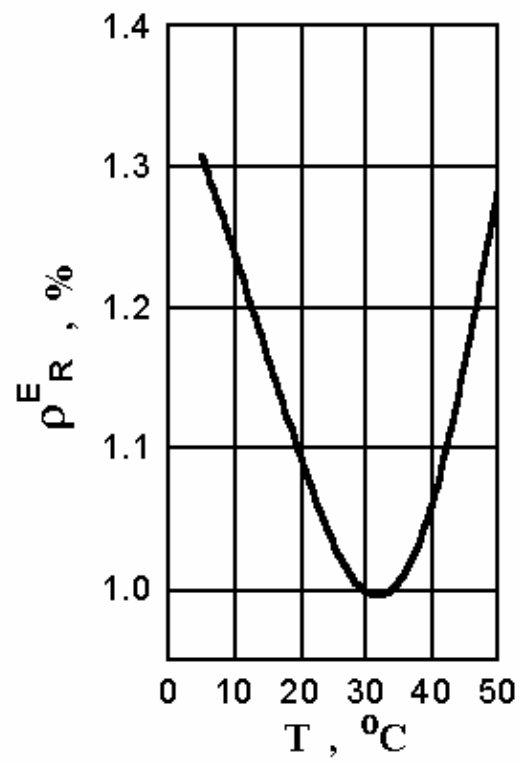


Рисунок 3.

Типичная фазовая диаграмма в координатах Т-Х для модельных водонефтяных смесей, обработанных добавками специальных композиций ПАВ (по данным публикации [9]).

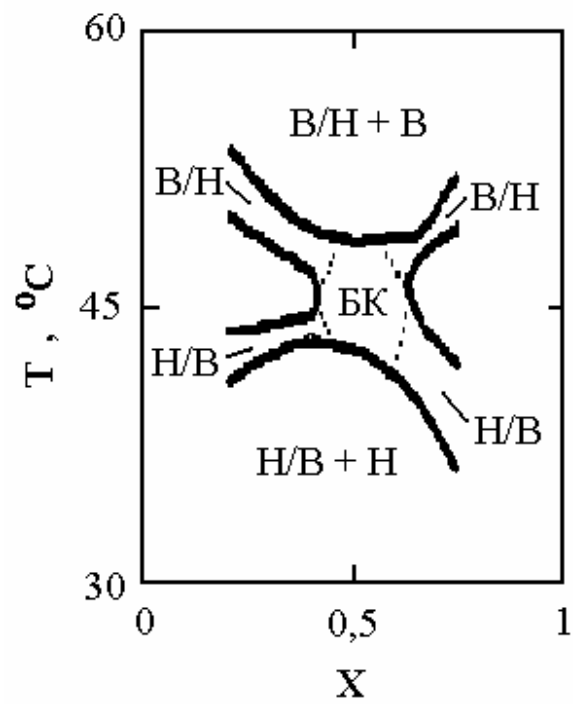


Рисунок 4.

«Контурные фазовые диаграммы» в координатах T-X для исследованных промышленных нефтяных эмульсий.

