

***Микроволновые исследования структурных особенностей
производственных водонефтяных эмульсий***

РЕФЕРАТ

Термические свойства и структурные особенности производственных эмульсий изучали с помощью микроволнового воздействия. Обнаружены критические концентрации воды в эмульсии, при которых происходят резкие структурные изменения. Исследованы и построены зависимости скорости нагрева эмульсии и эффективности деэмульсации от массовой доли воды в эмульсии. На основе обсуждения экспериментальных данных сформулированы рекомендации для производственного использования. На практике, разрушение эмульсий желательно проводить, обеспечивая содержание воды в нефти близкое к 15% - 20% или к 60% - 65%. Эмульсии с этими концентрациями воды характеризуются минимальными энергетическими затратами при разрушении и наиболее высокими эффективностями деэмульсации.

Эксплуатационные и потребительские свойства нефтей и многих нефтепродуктов, таких как топлива, вязкие масла и смазки, в большой степени определяются присутствием в этих жидкостях воды. [1, 2]. Образование эмульсий воды с топливом может привести к отказу работы двигателей, образование эмульсий в системе вентиляции картера снижает уровень защитных свойств масла и т.д. В частности, одним из отрицательных факторов добычи нефти является обводнённость продукции, которая влечёт за собой проблемы, связанные с образованием стойких водонефтяных эмульсий. Вода также попадает в нефть во время операций по закачке пара в пласт и обессоливания нефти на установках ЭЛОУ. Нефтяные эмульсии легко образуются из водонефтяной смеси в турбулентных потоках, при изменении давления в поровых каналах, во время движения через дроссельные заглушки и различные клапаны в системах трубопроводного транспорта. Эти эмульсии могут увеличивать стоимость перекачки углеводородного сырья за счёт увеличения вязкости нефти и, следовательно, более высоких затрат энергии на перекачку. Присутствие эмульсий приводит к усилению коррозионного износа оборудования.

Типичные природные эмульсии - вода в нефти [3]. Так как нефть содержит поверхностно - активные вещества, такие как асфальтены, нафтеновые кислоты и твёрдые органические и неорганические частицы, то в соответствии с правилом Банкрофта, жидкость, в которой содержатся ПАВ, становится сплошной фазой [4]. Эти ПАВ мигрируют на границу раздела фаз и образуют упругие защитные пленки вокруг капель воды [1].

Используемые сегодня методы разрушения водонефтяных эмульсий основаны на использовании контактных методов нагрева, либо химических добавок (деэмульгаторов). Для контактных термических методов характерны излишне высокие энергетические затраты, а химические добавки могут загрязнять сточные воды и продукты переработки. Альтернативой является технология бесконтактной микроволновой деэмульсации, запатентованная более двух десятилетий назад [5]. Микроволны обладают большой проникающей способностью и воздействуют на воду, нефть и межфазные плёнки селективно, обеспечивая отдельный подвод энергии. В результате, по сравнению с обычными

способами нагрева, обеспечивается значительное увеличение скорости разделения фаз и снижение потребляемой мощности [6,7,8,9].

Подробные сведения о структурных свойствах эмульсий необходимы для контролирования и улучшения процессов деэмульсации [10]. Проведенные нами исследования позволили получить новую информацию о характере структурных изменений в природных водонефтяных эмульсиях, а также выяснить особенности их разрушения под действием микроволновой обработке.

Объектами исследования служили эмульсии на основе сырой нефти, отобранной непосредственно из добывающей скважины №624 (Бобриковский горизонт) Коробковского месторождения Волгоградской области. Дегазированная нефть имела плотность $\rho_n=832 \text{ кг/м}^3$ (при 20°C) и температуру застывания ниже -18°C , содержала 1% асфальтенов, 8% смол и 2% парафинов. Водная фаза представляла собой двойной дистиллят, полученный по ГОСТ 6709-92, хранившийся на воздухе ($\text{pH}\approx 5,5$). Все подготовительные процедуры проводили в термически контролируемом шкафу с температурой 20°C . Воду и сырую нефть смешивали в различных весовых пропорциях от 0% до 100% воды (с шагом 5%) при помощи миксера ($\sim 2000 \text{ об/мин}$) в течение 8-10 минут. Образцы эмульсий массой $70\pm 0,5$ грамм для микроволновой обработки помещали в 100 мл стеклянные сосуды. Тип эмульсии (в/м или м/в) определяли методом «drop test» [9]. Все эмульсии, с содержанием воды до 80% включительно, принадлежали к типу вода-в-нефти.

Источником микроволн в экспериментах служила бытовая микроволновая печь Elenberg Microwave Oven MS-1700M (2,45 ГГц, 700 Вт), работавшая в диапазоне минимальной (17%) выходной мощности. В каждом эксперименте сосуд с эмульсией (с начальной температурой $20\pm 0,1^\circ\text{C}$) помещали в центр полости микроволновой печи и подвергали микроволновой обработке в течение заданного интервала времени (точность определения $\pm 0,5$ секунд). Температуру эмульсии измеряли при помощи калиброванной термопары, расположенной на оси образца, на глубине 10 мм от поверхности эмульсии. Кроме того, фиксировали время нагрева эмульсии $t_{\text{деэм.}}$, при которой визуально наблюдалось начало процесса деэмульсации. Критерием начала деэмульсации считали появление первых капель воды на дне/стенках сосуда с эмульсией или

образование на поверхности слоя чистой нефти. Эффективность деэмульсации определяли как $1/t_{\text{деэм}}$.

На рисунке 1 приведены типичные кривые нагрева для образцов чистой воды (1), чистой нефти (2) и водонефтяной эмульсии (3) с содержанием воды 30%. Как и ожидалось, зависимость для воды практически линейна с постоянной скоростью нагрева dT/dt , которая соответствует поглощаемой энергии $5,8 \text{ Вт/см}^3$. С другой стороны, в нефтяном образце начальное линейное поведение с поглощаемой энергией $1,2 \text{ Вт/см}^3$ сохраняется только при температурах, не превышающих 27°C - 28°C . Замедление скорости нагрева на участке 29°C - 30°C свидетельствует о возникновении эндотермических процессов, возможно связанных с распадом коллоидных агрегатов ПАВ, либо с плавлением микрокристаллов парафинов. При более высоких температурах кривая нагрева для нефти вновь становится линейной, с поглощаемой энергией 1 Вт/см^3 . Незначительное снижение уровня нагрева может быть приписано увеличению потерь тепла при высоких температурах. Рисунок 1 показывает, что кривая нагрева водонефтяной эмульсии имеет еще более сложную форму. Ее наиболее явная особенность - резкое увеличение скорости нагрева эмульсии при температуре 35°C . Причиной такого увеличения является начало процессов деэмульсации, визуально обнаруживаемое по появлению слоев свободной чистой нефти и/или чистой воды. Наблюдаемое на рисунке 1 постоянство поглощаемой мощности на первых стадиях микроволнового нагрева (0-6 сек) свидетельствует о сохранении начальной внутренней структуры эмульсии, характеристикой которой может служить численная величина dT/dt .

На рисунке 2 показана существенно немонотонная зависимость начальной скорости нагрева dT/dt от содержания воды, свидетельствующая о резких изменениях структуры эмульсии. О подобном немонотонном влиянии водного содержания на свойства эмульсий, подвергаемых микроволновой обработке, ранее не сообщалось. С другой стороны, наши недавние эксперименты показали немонотонное влияние содержания воды на вязкость и плотность природных водонефтяных эмульсий [10]. Эти эффекты были приписаны характерным преобразованиям эмульсионной структуры, наблюдавшимся ранее лишь в модельных микроэмульсиях [11]. По аналогии с результатами публикации [10],

специфические зависимости рисунка 2 можно отождествить с проявлением тех же структурных эффектов.

Так, при низком содержании воды, свежеприготовленные эмульсии могут быть расценены как суспензии отдельных невзаимодействующих капель воды [10,11]. Наблюдаемые начальные скорости нагрева в таких эмульсиях ниже, чем в чистой нефти из-за известного преимущественного поглощения микроволновой энергии водой. В результате энергия, поглощаемая основной (по массе) нефтяной фазой уменьшается, а низкая теплопроводность нефти предотвращает быструю передачу тепла от водных капель.

Рисунок 2 показывает крутое увеличение начальной скорости нагрева при массовых долях воды близких к 0,2 (объёмная доля $\sim 0,17$). Мы приписываем это увеличение осуществлению явления перколяции, хорошо исследованного модельных микроэмульсиях, но редко обсуждаемому в связи с поведением природных водонефтяных эмульсий. В результате перколяции капли воды образуют протяженные «цепочки», облегчающие передачу энергии на большие расстояния и увеличивающие проводимость образца [3,11,14]. Экспериментальные пороги перколяции в модельных эмульсиях с различными ПАВ наблюдали в диапазоне 0,16-0,28 объёмных долей воды [12,14], что близко к значению 0,17 в наших экспериментах (рисунок 2).

Для дальнейшего обсуждения важно, что обусловленное перколяцией объединение защитных слоев ПАВ вокруг капель воды может способствовать образованию новой (биконтинуальной) структуры в природных водонефтяных эмульсиях [10]. Действительно, еще более четырёх десятилетий назад предположили, что причиной стабильности водонефтяных эмульсий может быть наличие упругого защитного слоя, который действует как барьер для коалесценции капель [15]. Недавно было показано, что этот слой может иметь очень сложный состав. Например, он может включать жидкокристаллические структуры нафтеновых кислот, молекулярные агрегаты асфальтенов и твёрдые частицы. По существу, подобные граничные слои представляют собой особую «третью фазу» водонефтяных эмульсий [12,13]. В случае примерного равенства долей воды и нефти, «третья фаза» термодинамически неустойчивых природных эмульсий может формировать переходные биконтинуальные структуры, внешне

подобные устойчивым биконтинуальным структуры в модельных лабораторных микроэмульсиях [11,14]. Возникновение особых биконтинуальных структур в производственных водонефтяных эмульсиях с массовой долей воды 0,4-0,6 было выявлено нами ранее путем измерений плотности и вязкости [10]. Учитывая полученные ранее результаты, именно с началом формирования подобных переходных структур мы связываем появление локального минимума скорости нагрева вблизи массовой весовой доли воды 0,4 (объемная доля 0,37) в данных рисунка 2. Вероятный механизм возникновения минимума - уменьшение межфазового теплообмена снижения общей площади водонефтяного контакта в биконтинуальной структуре по сравнению с капельной структурой при том же водосодержании.

Наблюдаемое на рисунке 2 быстрое возрастание начальной скорости нагрева при содержаниях воды, превышающих 0,4, можно связать с возникновением существенной полидисперсности водной фазы после распада биконтинуальных структур. Действительно, как было показано в предыдущих исследованиях [10], при этих содержаниях воды в водонефтяных эмульсиях распределение капель по размерам становится бимодальным. Большие водные капли составляют «обычную» водную фазу, а капли размером менее 7-8 мкм плотно упакованы в «третьей фазе». По отношению к результатам рисунка 2 существенно, что такие хорошо упакованные дисперсные структуры, стабилизированные маленькими каплями воды, характеризуются чрезвычайно высокими диэлектрическими потерями, значения которых могут превысить величину диэлектрических потерь для непрерывной водной фазы. Следовательно, именно специфические свойства «третьей фазы» могут быть ответственны за наблюдаемое на рисунке 2 увеличение скорости нагрева при массовых долях воды 0,55-0,70 (объемные доли 0,50-0,66).

Наконец, из рисунка 2 видно, что при водосодержании более 0,65 наблюдается заметное снижение скорости нагрева до значений, близких к наблюдаемым в чистой воде. Учитывая отсутствие инверсии фаз в изучаемых образцах вплоть до массовых долей воды 0,8, такое поведение может быть приписано началу образования «плотной упаковки» водяных капель. Значение 0,65 на рисунке 2 близко к известной массовой доле дисперсной фазы при

«произвольной плотной упаковке» одинаковых капель (объемная доля - 0,637; массовая - 0,66). Механизм изменения скорости нагрева может состоять в том, что при «плотной упаковке» большие капли воды касаются друг друга и возникает добавочное давление на «третью фазу», в которой начинается процесс укрупнения мельчайших капель воды. Вследствие этого «третья фаза» теряет свои высокие энергопоглощающие свойства и общая скорость нагрева снижается.

На рисунке 3 приведён график зависимости эффективности процесса деэмульсации от доли воды в эмульсии. На нём чётко видно, что наибольшая эффективность деэмульсации наблюдается вблизи значений массовой доли воды в эмульсии (0,2 и 0,6), соответствующих образованию описанных выше особых состояний структуры водонефтяных эмульсий.

Обобщая изложенное, можно сделать вывод: в результате экспериментальных исследований производственных смесей сырая нефть-вода были обнаружены концентрации воды в эмульсии, при которых происходят заметные изменения структур дисперсной фазы, приводящие к резким изменениям термических свойств эмульсий. В эмульсиях с концентрациями воды близкими к 20% и к 60% наблюдаются максимальные значения скорости нагрева и эффективности деэмульсации. Непосредственный практический вывод состоит в том, что поддержание доли воды вблизи указанных значений может обеспечить минимизацию энергетических затрат и ускорение процессов микроволновой деэмульсации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Позднышев Г.Н. *Стабилизация и разрушение эмульсий*. М., Недра, 1982. – 222 с.
2. Лихтерова Н.М., Коваленко В.П., В.В.Лебедев В.В. *Стабильность водных микроэмульсий в моторных топливах*. ХТТМ, №4 2003, с.24-28
3. Клейтон В. *Эмульсии, их теория и технические применения, пер. с англ.*, М., 1950. - 679 с.
4. Bancroft, W.D. *Theory of Emulsification*. J. Phys. Chem. 1913, 17, 501.
5. Wolf, N.O. *Use of Microwave Radiation in Separating Emulsions and Dispersions of Dispersions of Hydrocarbons and Water*. U.S.Patent No. 4,582,629 (1986).

6. Hong, J.-H.; Kim, B.-S.; Kim, D.-C. *Demulsification of Oil-Water Emulsions by Microwave Irradiation. Korean Chem. Eng. Res.* 2004, 42(6), 662-668.
7. Fang, C.S.; Chang, B.K.L.; Lai, P.M.C.; Klaila, W.J. *Microwave Demulsification. Chem. Eng. Commun.* 1988, 73(1), 227-239.
8. Xia, L.-X.; Lu, S.-W.; Cao, G. *Salt-Assisted Microwave Demulsification. Chem. Eng. Commun.* 2004, 191(8), 1053-1063.
9. Chan, C.-C.; Chen, Y.-C. *Demulsification of W/O Emulsions by Microwave Radiation. Separation Science and Technology* 2002, 37(15), 3407-3420.
10. И.Н.Евдокимов, Н.Ю.Елисеев, В.А.Иктисанов. *Особенности формирования промежуточных слоёв в водонефтяных эмульсиях. ХТТМ* 2005, №4, с 37-39.
11. Ф. Шерман. *Эмульсии. Л., Химия, 1972. – 448 с.*
12. Борисов С.И., Катеев М.В., Калинин Е.С., Калинина О.С., Мелошенко Н.П., Сорокин В.В. *Механизм действия ПАВ как деэмульгаторов нефтяных эмульсий, Нефтяное хозяйство, №4 2004, с.74-77*
13. Космачева Т.Ф., Губайдулин Ф.Р. *Особенности механизма действия деэмульгаторов при разрушении эмульсий, Нефтяное хозяйство, №12 2005, с.114-118*
14. Биэ Ж., Клэн Б., Лаланн П., Беллок А.-М., Ру Д Фриберг С, Лянь Ю.-Ч., Рави Дж., Линдман Б., Стильбе П., Зана Р., Лан Ж., Ланжсевен Д., Неожси П. *Микроэмульсии: Структура и динамика: Пер. с англ./Под ред. С. М59 Фриберга и П. Ботореля. —М.: Мир, 1990.—320 с.*

РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина

Подписи авторов:

Евдокимов И.Н.

Новиков М.А.

Рисунок 1.

Зависимости температуры образцов от времени микроволнового воздействия. 1 – чистая вода; 2 – чистая нефть; 3 – водонефтяная эмульсия с содержанием воды 30%.

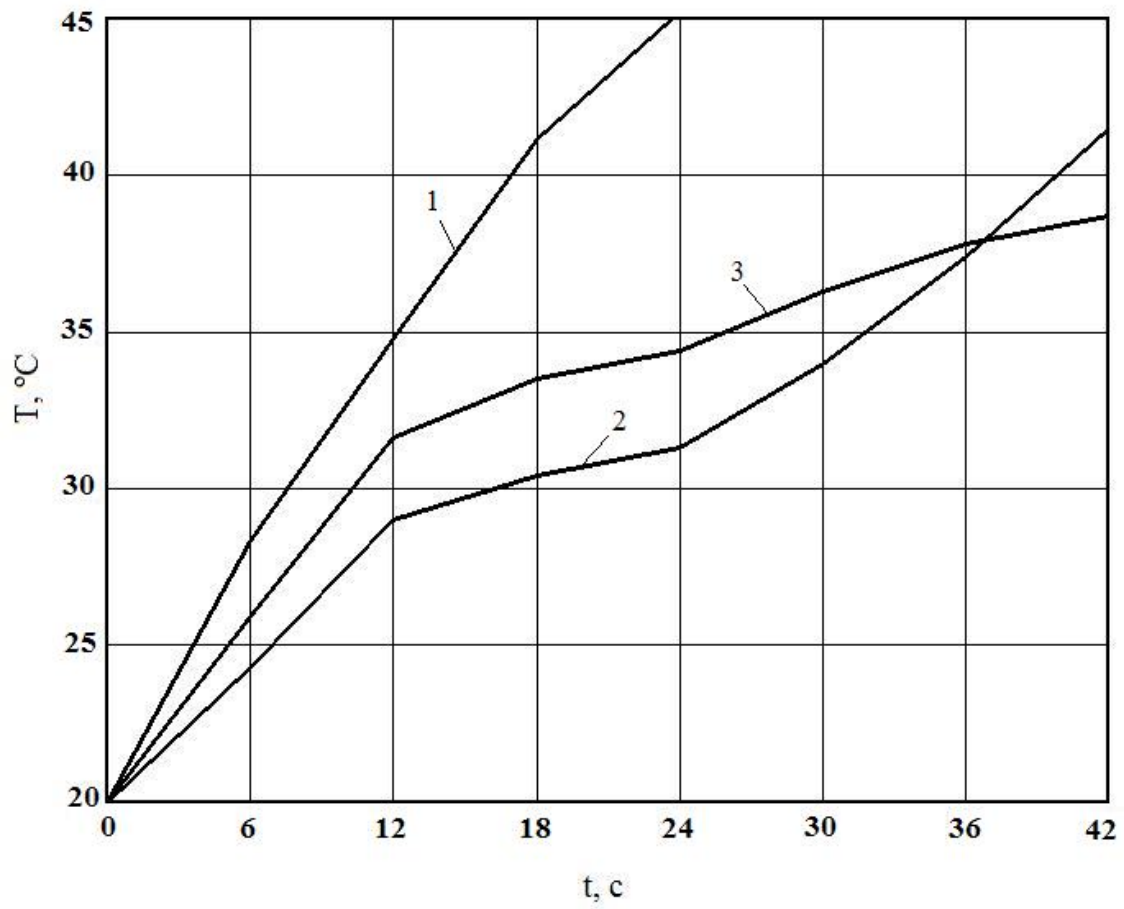


Рисунок 2.

Влияние водосодержания на начальную скорость нагрева эмульсии.

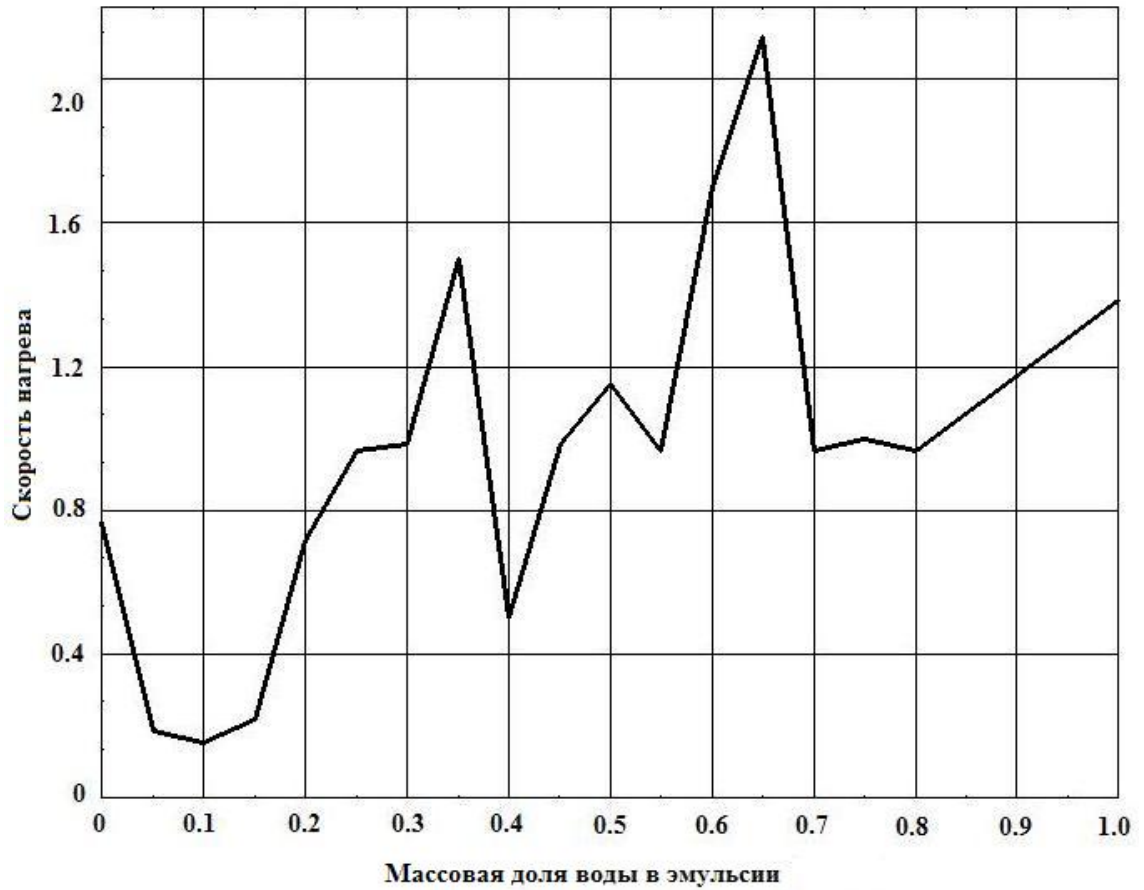


Рисунок 3.

Зависимость эффективности деэмульсации от доли воды в эмульсии.

