

# **ТЕРМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЕ АНОМАЛИИ ВЯЗКОСТИ ЭМУЛЬСИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ РАЗРАБОТКЕ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю.  
РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина

## **Введение.**

Выяснение факторов, определяющих реологические параметры и коллоидную структуру нефтяных эмульсий – задача, представляющая большую важность и имеющая непосредственное экономическое значение для процессов разработки нефтяных месторождений. Сырая нефть обычно добывается совместно с пластовой водой. Эмульсии вода/нефть чаще всего образуются за счет перепадов скоростей в потоках и перепадов давлений на задвижках, клапанах и сочленениях трубопроводов. Битумные эмульсии закачивают в нефтяные пласты с целью повышения нефтеотдачи. Для осуществления технологических процессов существенно необходимы данные о величинах вязкости эмульсий на нефтяной основе, особенно для эмульсий, компонентами которых являются тяжелые нефти, обогащенные смолами и асфальтенами. В настоящее время, однако, имеется лишь ограниченный объем сведений о зависимости вязкости эмульсий от такого важнейшего внешнего параметра как температура. Кроме того, выявление внутренней структуры эмульсий путем применения большинства структурно-чувствительных методов, возможно лишь в жидкостях, находящихся в состоянии покоя. Реологические же измерения представляют возможность оценки внутренней структуры эмульсий непосредственно в потоках этих жидких сред.

Недавно [1-3] мы показали, что реологические параметры некоторых жидких сред на нефтяной основе чувствительны к таким тонким структурным преобразованиям, которые зачастую не могут быть обнаружены другими методами экспериментальных исследований. Поэтому в данной работе мы рассматривали вискозиметр как прибор не только для измерения макроскопических параметров потока, но и для выявления микроскопических особенностей молекулярной структуры нефтяных эмульсий.

## **Образцы и экспериментальные методы.**

Образцы сырая нефть/вода (25 об.% эмульгированной пластовой воды) были получены непосредственно с продуктивной скважины (Ромашкинское месторождение, Татарстан). Обезвоженная нефтяная фаза содержала 3,5 масс.% асфальтенов, 1,6 масс.% парафинов, 22 масс.% смол. В течение длительного хранения в лаборатории при комнатной температуре происходило гравитационное разделение фаз нефти и воды, так что перед каждым измерением эмульсии В/Н заново формировали путем интенсивного перемешивания разделившихся фаз.

Битумные эмульсии формировали из концентрата «ХИМЕКО», (компания ХИМЕКО, Москва) который содержит 50 об.% битума, 40 об.% воды и 10 об.% стабилизатора ( $\text{CaCl}_2$ ), кислоты (HCl), различных поверхностно-активных веществ, диспергаторов и модификаторов. По технологическим рекомендациям производителя, формирование битумных эмульсий производили 1/1 разбавлением концентрата отдельно поставляемым растворителем «КОРЕ» (остатки ректификации углеводородов).

Влияние температуры формирования на реологию всех образцов исследовали при температурах потока  $8^{\circ}\text{C} - 30^{\circ}\text{C}$ , для скоростей сдвига до  $150 \text{ 1/с}$ , в вискозиметре Brookfield Programmable DV-II+ (Brookfield Eng. Labs., Inc., USA), оборудованный адаптером YULA-15 с цилиндрической геометрией. Диаметр внутреннего цилиндра составлял  $25,15 \text{ мм}$ , величина зазора равнялась  $1,23 \text{ мм}$ . Каждый реологический эксперимент производили с использованием нового, свежеприготовленного образца.

При исследованиях В/Н эмульсий (25 об. % пластовой воды), повторное смешивание двух гравитационно отделенных фаз производили непосредственно в измерительной ячейке вискозиметра. Битумный концентрат также разбавляли в ячейке вискозиметра, добавляя равный объем растворителя, так что анализируемые битумные эмульсии содержали 25 об.% битума и 20 об.% воды. Каждая эмульсия была сформирована путем перемешивания в течение 1 часа при скорости вращения, соответствующей максимальному крутящему моменту вискозиметра (напряжение сдвига  $0.7-0.8 \text{ Н/м}^2$ ), и при фиксированной температуре формирования ТФ в интервале от  $20^{\circ}\text{C}$  до  $60^{\circ}\text{C}$ . После завершения формирования, каждый образец при постоянном перемешивании охлаждали со скоростью  $1-1,5^{\circ}\text{C}$  в минуту до минимальной температуры измерений вязкости (температуры потока), составлявшей  $8-10^{\circ}\text{C}$ .

При каждой температуре измерений, на протяжении 20 минут первоначально поддерживалась постоянная (максимальная) скорость сдвига. Последующие измерения вязкости осуществляли при ступенчатом снижении скорости сдвига до  $0,1-0,2 \text{ 1/с}$ . При каждой скорости сдвига значения крутящего момента и напряжения сдвига фиксировали и усредняли за промежуток времени  $90-120 \text{ секунд}$ . Перед переходом к следующей температуре измерений (с шагом  $2^{\circ}\text{C}$ , вплоть до  $30^{\circ}\text{C}$ ), скорость сдвига увеличивали до первоначального значения. При использовании описанной процедуры, типичная продолжительность одного эксперимента составляла около 6 часов.

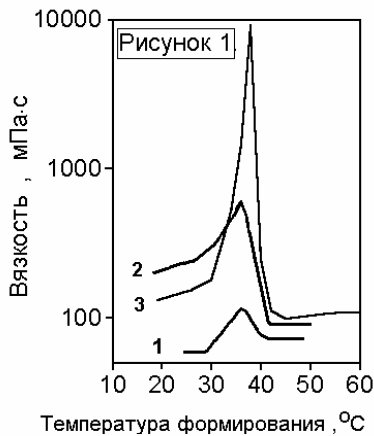
Во всех исследованных образцах наблюдалось неньютоновское поведение потока при напряжениях сдвига, меньших  $0,2-0,5 \text{ Па}$ . В связи с этим, для характеристики термических эффектов использовали значения вязкости при напряжении сдвига  $0,7 \text{ Па}$ , то есть при характеристиках потока близких к ньютоновским.

## **Экспериментальные результаты.**

### **1. Влияние температуры формирования на вязкость эмульсий.**

Обнаружено, что вязкость эмульсий, измеренная при технологически важных температурах потока  $10-28^{\circ}\text{C}$ , очень сильно зависит от величины температуры формирования ТФ этих эмульсий. На рисунке 1 показано влияние ТФ на величину динамической вязкости для (1) битумной эмульсии, при  $16^{\circ}\text{C}$ ; (2) эмульсии В/Н, при  $12^{\circ}\text{C}$ ; (3) обезвоженной нефтяной фазы эмульсий В/Н, при  $12^{\circ}\text{C}$ . Шкала вязкости дана на рисунке 1 в логарифмическом масштабе. Как видно из рисунка 1, во всех образцах даже относительно малые изменения температуры формирования приводили к очень большим изменениям динамической вязкости, измеренной при более низких температурах потока. Все результаты показывают технологически нежелательное резкое увеличение вязкости после формирования образцов при «критических» температурах  $36-38^{\circ}\text{C}$ . Например, вязкость обезвоженной нефти, предварительно прогретой при этих температурах, возрастает в 70 раз, до  $9070 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ , по сравнению с  $129 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  для непрогретой нефти, хранившейся при  $19^{\circ}\text{C}$ . В эмульсиях В/Н соответствующее увеличение вязкости несколько ниже - от  $200 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  до  $600 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ . Очевидно, что термически индуцированные эффекты в эмульсиях вода/нефть определяются процессами в нефтяной компоненте. Меньшее воздействие прогрева для

эмульсий вода/нефть, по сравнению с исходной нефтью, можно объяснять тем, что измерения вязкости минерализованной пластовой воды, содержащейся в эмульсии, не обнаружили никаких резких аномалий в исследованном диапазоне температур.



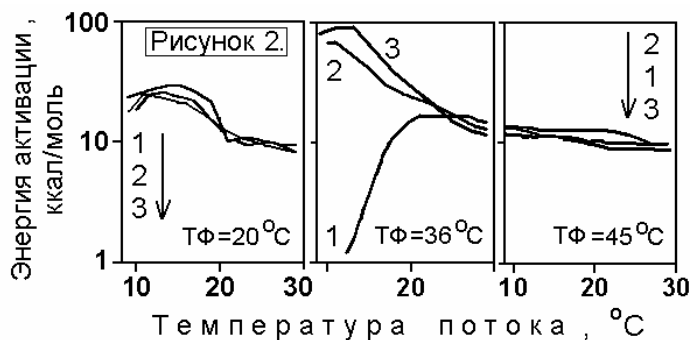
Результаты рисунка 1 показывают, что неблагоприятное возрастание вязкости после формирования при «критических» температурах наблюдается и в эмульсиях битума. Причиной того, что это увеличение лишь двукратное (от 60 до 120 мПа·с) может быть присутствие в подобных эмульсиях специально введенных ПАВ и стабилизаторов.

Данные рисунка 1 показывают малую ширину «критического интервала» температур формирования, приводящих к наблюдаемым неблагоприятным термическим эффектам. По ПШПВ пика вязкости сырой нефти, этот интервал ТФ может быть определен как  $2,2^{\circ}\text{C}$ . Наиболее консервативные оценки по полной ширине пика вязкости дают для критического интервала ширину, не превышающую  $10^{\circ}\text{C}$ .

В проведенных экспериментах результаты теплового воздействия (измененная вязкость) все еще обнаруживались даже после длительного (до 6 часов) отжига при повышенных температурах потока, в условиях непрерывного механического перемешивания. Это указывает, что после процессов формирования при «критических» температурах в нефтяных эмульсиях возникают некоторые протяженные молекулярные структуры с большими временами жизни (проявляется долговременная «тепловая память» эмульсий). Измерения показали, что для обезвоженной нефтяной фазы, подобная «тепловая память» сохраняется на протяжении не менее четырех месяцев.

## 2. Энергии активации вязкого течения.

Энергии активации были определены из зависимостей логарифма вязкости от обратной температуры потока, которые аппроксимировали прямыми линиями (закон Аррениуса) между соседними экспериментальными точками. Для снижения случайного разброса, зависимости энергий активации сглаживали методом скользящего трехточечного окна. Результаты этих вычислений представлены на рисунке 2 для (1) битумной эмульсии; (2) эмульсии вода/нефть; (3) обезвоженной нефтяной фазы.



В левой части рисунка 2 показаны зависимости энергий активации от температуры измерения (температуры потока) для образцов, сформированных при комнатной температуре ( $T_{\text{Ф}}=20^{\circ}\text{C}$ ). Примечательная особенность этих данных - практическое совпадение энергий активации для всех

исследованных образцов. При температурах потока, снижающихся с  $30^{\circ}\text{C}$  до  $20^{\circ}\text{C}$ , все энергии активации остаются примерно постоянными, медленно увеличиваясь в пределах 8,5-10,5 ккал/моль ( $\approx 36-44$  кДж/моль). При температурах близких к  $20^{\circ}\text{C}$  наблюдается ступенчатое возрастание энергий активации до нового уровня в 22-29

ккал/моль ( $\approx 92-121$  кДж/моль). Ниже  $10-12^{\circ}\text{C}$  энергии активации обнаруживают тенденцию к уменьшению, так что форма кривых в интервале  $8-20^{\circ}\text{C}$  может быть описана как «плоский максимум».

В правой части рисунка 2 приведены результаты для  $T\Phi=45^{\circ}\text{C}$ , выше «критических» температур формирования. Результаты такого сильного прогрева довольно малы. Для всех температур потока энергии активации снижаются примерно до уровня, наблюдаемого при  $20-30^{\circ}\text{C}$  в образцах, сформированных при  $T\Phi=20^{\circ}\text{C}$ .

Наиболее значительные изменения энергий активации были зарегистрированы (центральная часть рисунка 2) после формирования эмульсий при  $T\Phi=36^{\circ}\text{C}$ , вблизи «критической» температуры для обезвоженной нефтяной фазы. В этом случае энергии активации для В/Н эмульсии и нефтяной фазы резко возрастают от  $10-12$  ккал/моль ( $42-50$  кДж/моль) до  $70-100$  ккал/моль ( $290-420$  кДж/моль) при снижении температуры потока от  $30^{\circ}\text{C}$  до  $10-12^{\circ}\text{C}$ . Напротив, энергии активации для битумной эмульсии резко уменьшаются при малых температурах потока, до  $1,5$  ккал/моль ( $6,3$  кДж/моль) при  $13^{\circ}\text{C}$ . Значительные изменения энергий активации свидетельствуют о существенных преобразованиях молекулярных структур эмульсий, вызванных прогревом в «критическом» диапазоне  $T\Phi$ . Мы считаем, что эти структурные изменения связаны со специфическими молекулярными процессами с участием асфальтенов.

### **Обсуждение.**

Известно, что асфальтены могут стабилизировать капли воды(нефти) в эмульсиях, получаемых при разработке нефтей [4-7] и в битумных эмульсиях [8,9]. Чаще всего стабильность эмульсии определяется степенью агрегации асфальтенов, а не их концентрацией. Когда асфальтены начинают формировать крупные агрегаты, их влияние на стойкость эмульсии оказывается наиболее значительным [10,11]. Соответственно, когда частицы/агрегаты асфальтенов распадаются на более мелкие части, они перестают оказывать стабилизирующее влияние.

Основываясь на этих сведениях, можно сделать вывод, что стабильность внутренней структуры эмульсии определяется, прежде всего, наличием фракции асфальтенов. Степень агрегации асфальтенов определяет прочность этой структуры. Соответственно, наблюдавшиеся резкие изменения вязкости могут быть приписаны некоторым специфическим особенностям процессов ассоциации молекул асфальтенов в более крупные агрегаты.

Как известно, коллоидные системы асфальтенов стерически стабилизированы сольватными оболочками смол [13]. Образование больших агрегатов асфальтенов может происходить, когда молекулы смол «десорбируются» с поверхностей асфальтенов. Резкая зависимость измеряемых вязкостей от величины  $T\Phi$  (рисунок 1) указывает на то, что изменения степени сольватации связаны с некоторым структурным фазовым переходом в молекулярной подсистеме асфальтены/смолы. В работах [2,3] мы описали два возможных типа структурных превращений при температурах несколько выше  $30^{\circ}\text{C}$ . Первый тип - переход первого порядка между плотно упакованной и слабо связанной структурами в адсорбированных слоях молекул смол. Другой возможный механизм - изменение поверхностной энергии агрегатов асфальтена благодаря фазовому переходу в их внутренней молекулярной структуре.

Важную роль в наблюдаемых термических эффектах очевидно играют и парафины. Неоднократно было показано [6,7,12], что сами по себе парафины неспособны стабилизировать нефтяные эмульсии. В отсутствие асфальтенов, кристаллы парафина остаются полностью смоченными нефтью (гидрофобными) и диспергированы в объеме нефтяной фазы. Однако, когда агрегаты асфальтена адсорбируются на поверхностях частиц парафинов, их смачиваемость меняется.

Частицы парафинов, сольватированные асфальтенами, перемещаются к поверхностям раздела вода/нефть, способствуя образованию защитных слоев вокруг капель воды и повышая стойкость эмульсии [6,7].

Тип фракции парафинов может определять роль парафинов в термических эффектах, наблюдаемых в эмульсиях. Исследованная сырая нефть содержит преимущественно нормальные парафины с температурами плавления 40-50<sup>0</sup>С. Битум, как известно, содержит также и микрокристаллические парафины (изопарафин и циклопарафин) с более высокими температурами плавления 60-90<sup>0</sup>С.

При достаточно сильном прогреве (ТФ выше как температуры фазового перехода в системе асфальтены/смолы, так и температуры плавления парафинов) все имевшиеся частицы парафинов расплавляются. Новые микроскопические кристаллы начинают появляться в эмульсиях только когда их охлаждают ниже температуры плавления. Мы предполагаем, что крупные агрегаты асфальтенов не могут сформировать «адсорбированный слой» на микроскопическом кристалле парафина.. Поэтому при уменьшении температуры заново сформированные кристаллы парафина образуют протяженные молекулярные структуры, непосредственно взаимодействуя друг с другом. Прямое взаимодействие парафинов является слабым физическим взаимодействием [12], так что результирующее увеличение вязкости сравнительно невелико и такие слабо связанные структуры быстро исчезают при повторном увеличении температуры потока.

В процессе умеренного прогрева (ТФ ниже температуры плавления парафинов, но выше температуры фазового перехода в системе асфальтены/смолы) существующие частицы парафинов в эмульсиях легко адсорбируют формирующиеся агрегаты асфальтенов, так что параметры взаимодействия этих частиц существенно изменяются. После охлаждения, покрытые асфальтенами частицы парафинов формируют сильно связанные структуры, так что вязкость значительно растет, а «память» о параметрах предварительного прогрева сохраняется при изменяющихся условиях измерений.

Относительно меньшая величина эффектов в эмульсиях битума может быть следствием ослабления структур, связанных асфальтенами, из-за наличия в битумном концентрате сильнодействующих поверхностно-активных веществ.

Тип сил, посредством которых асфальтены, смолы и парафины взаимодействуют в нефтяных средах, все еще является предметом обсуждения, в качестве основных механизмов рассматривают ассоциацию путем водородных связей и образование  $\pi$ - $\pi$  комплексов с переносом заряда [13]. Благодаря эти нековалентным взаимодействиям, молекулы асфальтена могут влиять на структуру эмульсий, формируя механические барьеры вокруг капель воды [14].

Сила межмолекулярных связей асфальтенов может быть оценена из изменений в энергиях активации вязкого потока, как показали исследования вязкости растворов, содержащих угольные асфальтены [15]. Удаление водородных связей и  $\pi$ -взаимодействий уменьшало энергии активации на 33 кДж/моль и на 30 кДж/моль, соответственно. Эти значения подтверждены ИК-спектроскопией в [16], где показано, что средние энергии водородных связей составляют 30-50 кДж/моль (для отдельных связей - до 70 кДж/моль).

Наши результаты для образцов, сформированных при ТФ=20<sup>0</sup>С (рисунок 2) показывают ступенчатое уменьшение энергий активации на 50-60 кДж/моль при температурах потока, превышающих 20<sup>0</sup>С. Это уменьшение может быть приписано (обратимому) термически индуцированному разрыву межмолекулярных водородных и/или  $\pi$ -связей в молекулярной подсистеме асфальтенов. Соответственно, общее снижение энергий активации после сильного прогрева (ТФ=45<sup>0</sup>С, рисунок 2) можно связать с необратимым разрывом этих нековалентных связей.

Наконец, формирование эмульсий в «критическом» диапазоне температур ( $T_F=36^{\circ}\text{C}$ , рисунок 2) стимулирует структурные изменения, характеризующиеся значительным увеличением энергий активации до 300-380 кДж/моль, что указывает на возможность образования ковалентных связей. Например, это значение близко к энергиям ( $\approx 380-420$  кДж/моль) неактивированных СН и СС связей в органических соединениях.

### **Выводы.**

Мы обнаружили, что температура формирования эмульсий оказывает очень сильное влияние на эксплуатационную вязкость эмульсий битума и сырой нефти. При обычных технологических условиях в этих эмульсиях сохраняется долговременная «память» о характеристиках предварительного прогрева. Подобная память особенно сильна после формирования эмульсий при «критических» температурах, близких к  $36-38^{\circ}\text{C}$ . «Критическое» резкое увеличение эксплуатационной вязкости связано со структурными фазовыми переходами в молекулярных агрегатах асфальтенов. В В/Н эмульсиях и в сырой нефти эти агрегаты путем нековалентных взаимодействий предположительно стабилизируют протяженные надмолекулярные структуры парафинов. Относительное ослабление внутренних структур в эмульсиях битума может быть следствием наличия поверхностно-активных веществ, добавляемых производителем. Во всех анализируемых эмульсиях возникновение «памяти» о сильном прогреве (температуры формирования выше температур плавления парафинов) можно объяснить разрушением нековалентных водородных и  $\pi$ - связей.

Проведенные исследования демонстрируют эффективность реологических измерений как метода выявления внутренней структуры нефтяных и битумных эмульсий в широких диапазонах температур. Мы надеемся, что данная публикация стимулирует дальнейшую исследовательскую работу по термодинамике и механике содержащих асфальтены эмульсий, используемых при разработке нефтяных месторождений.

### **Литература.**

- [1] Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R., 2003. Fuel. V.82. №7, p.817 – 823.
- [2] Evdokimov I.N., Eliseev D.Yu., Eliseev N.Yu., 2001. Journal of Petroleum Science and Engineering, V.30, №3/4, p.199-211.
- [3] Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю., 1999. Химия и технология топлив и масел, № 6, с.32-34.
- [4] McLean J. D.; Kilpatrick P. K., 1997. J. Colloid Interface Sci., 196, p.23-34.
- [5] Yarranton H.W., Hussein H., Masliyah J.H., 2000. J. Colloid Interface Sci., 228, p.52-63.
- [6] Ali M.F., Alqam M.H., 2000, Fuel, 79, p.1309–1316.
- [7] Khadim M.A., Sarbar M.A., 1999. J. Petrol. Sci. Eng., 23, p.213–221.
- [8] Kloet J.V., Schramm L.L., Shelfantook B., 2001. Colloids Surfaces A., 192, p.15–24.
- [9] Wu X., van de Ven T.G.M., Czarnecki J., 1999. Colloids Surfaces A., 149, p.577.
- [10] Eley D.D., Hey M.J., Symonds J.D., 1988. Colloids Surf., 32, p.103.
- [11] Djuve J., Yang X., Fjellanger I.J. et. al., 2001. Colloid Polym. Sci., 279, p.232-239.
- [12] Singh P., Fogler H. S., Nagarajan N., 1999. J. Rheology, 43 (6), p.1437-1459.
- [13] Speight J.G., 1999. J. Petrol. Sci. Eng., 22, p.3–15.
- [14] Li M., Xua M., Ma Y., Wu Z., Christy A.A., 2002. Colloids Surfaces A., 197, p.193–201.
- [15] Norinaga K., Kuniya M., Iino M., 2002. Energy Fuels, 16, p.62-68.
- [16] Miura K., Mae K., Hasegawa I. et. al., 2002. Energy Fuels, 16, p.23-31.