

ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 622. 276

Ю. А. Пак, Р. Р. Мингазов, О. Ю. Сладовская,
Н. Ю. Башкирцева, Л. Ш. Сибгатуллина

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЖФАЗНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ ПЛЕНОК РАЗЛИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ

Ключевые слова: реология, межфазный слой, асфальтены, парафины, смолы.

Исследованы реологические характеристики межфазных пленок обезвоженной и обессоленной нефти и различных компонентов нефти на границе раздела фаз толуол-вода. В результате исследований установлено, что асфальтены и парафины образуют наиболее прочные пленки с высокими значениями модуля упругости, тогда как смолы весьма слабые. При совместной адсорбции смол, асфальтенов и парафинов модуль упругости и соответственно, прочностные свойства пленок увеличиваются, что было доказано на примере нефти.

Keywords: rheology, interphase layer, pyrobitumens, paraffin, pitches.

Rheological characteristics of interphase films of the dehydrated and desalinated oil and various components of oil on the toluene-water phase interface are investigated. It is set as a result of researches, that pyrobitumens and paraffins form the most durable films with the high values of the modulus of elasticity, while resins very weak. At joint adsorption of pitches, pyrobitumens and paraffins the modulus of elasticity and strength properties of films increase, that was proved on the example of oil.

Введение

На разных стадиях разработки нефтяных месторождений содержание воды в нефти может быть различным: в начальной стадии может добываться практически безводная нефть, затем количество воды в добываемой нефти постепенно увеличивается и на конечных стадиях разработки месторождения может достигать 90 % и более.

При движении нефти и пластовой воды по стволу скважины и нефтесборным трубопроводам происходит их взаимное перемешивание, а в результате перемешивания – дробление (диспергирование) одной жидкости в другой. Вследствие этого образуется водонефтяная эмульсия [1].

Причиной высокой устойчивости нефтяных эмульсий является образование на поверхности капель воды со стороны нефтяной фазы, адсорбционных оболочек с высокой структурной прочностью из содержащихся в нефти природных стабилизаторов, в качестве которых выступают нафтеновые кислоты, смолы, асфальтены, парафины, церезины, порфирины, металлпорфириновые комплексы. Адсорбция компонентов нефти на поверхности раздела фаз нефть-вода реализует стремление системы к снижению поверхностного натяжения [2].

Прочность межфазных адсорбционных слоев на границе раздела фаз нефть-вода определяет условия разрушения водонефтяных эмульсий. Прямая оценка прочности межфазных пленок «нефть-вода» непосредственно на глобулах пока невозможна. Косвенный метод такой оценки был предложен авторами путем исследования

реологических свойств межфазных пленок нефть-вода [3].

Экспериментальная часть

Существует несколько методов измерения реологических свойств межфазных слоев. Наиболее распространенными из них являются: методы сдвиговой реологии; методы, основанные на осцилляциях капли; метод осциллирующего барьера; капиллярные волны [4].

На сегодняшний день широко используются различные методы осцилляции капли, которые основаны на изменениях поверхностного натяжения при гармонических сжатиях-растяжениях межфазной поверхности, т.е. изменениях объема капли. В основе этих методов лежат измерения динамического межфазного натяжения при осцилляциях капли с некоторой частотой.

Параметры колебаний капли очень сильно зависят от присутствия ПАВ на межфазной поверхности. Следовательно, исследуя колебания, можно судить о количественных характеристиках межфазного слоя. Однако, эта идея смогла стать реальностью и войти в лабораторную практику только в последнее время, благодаря развитию техники скоростной киносъемки и созданию соответствующих методов компьютерной обработки результатов измерений, что позволило надежно следить за изменением профиля поверхности капли и выполнять необходимые вычисления.

В настоящей работе исследования проводились с использованием метода осциллирующей капли с помощью системы для анализа формы капли DSA 30 (KRUSS) с использованием дополнительного модуля

исследований поверхностной реологии DS4265 и программного обеспечения для расчета реологических параметров Fourier Analyser Software.

Для исследования реологических свойств межфазных слоев растворов использовалась изогнутая иголка, была образована капля толуольного раствора асфальтенов в водном растворе ПАВ.

В качестве углеводородной фазы была выбрана обезвоженная и обессоленная нефть скв. №1250 Лугового месторождения НГДУ «ТатРИТЭКнефть» и выделенные из нее компоненты: асфальтены, смолы, парафины [5]. В качестве растворителя был выбран толуол, поскольку он хорошо растворяет все компоненты нефти.

На начальном этапе реологических исследований были определены условия проведения измерений. Важным параметром при реологических исследованиях методом осциллирующей капли являются характеристики колебаний капли: амплитуда и период. Оптимальные параметры колебаний выбирались исходя из величины деформации межфазного слоя (изменение площади капли), стабильности образуемой капли и количества колебаний при одном измерении. Согласно литературным источникам [6], амплитуда колебаний капли должна быть такой, чтобы деформация поверхностной площади капли не превышала 10 %. Для исследуемых растворов асфальтенов оптимальной относительной амплитудой колебаний является 0,3 (условные единицы), при которой деформация площади капли составляет 7-8 %.

Период колебаний практически не влияет на величину деформации. Поэтому, период колебаний выбирается таким образом, чтобы во временном интервале проведения измерений частота колебаний была равна 5-6. При увеличении частоты, т.е. уменьшении периода колебаний капля становится нестабильной.

Таким образом, при реологических исследованиях использовались синусоидальные колебания с периодом 5 с. и относительной амплитудой 0,3 (измерения проводились в течении 30сек.).

Обсуждение результатов

В результате реологических исследований методом осциллирующей капли можно получить широкий спектр данных о параметрах образованной капли.

В данной работе были проанализированы основные три показателя: межфазное натяжение, модуль упругости и модуль вязкости. Межфазное натяжение на границе раздела фаз характеризует поверхностную активность исследуемых компонентов нефти. Также по значениям поверхностного натяжения можно судить о состоянии межфазного слоя: содержания компонентов нефти на границе раздела фаз, заполненности межфазного слоя и т.д. Модуль вязкости и модуль упругости характеризуют

природу образованного межфазного слоя. По преобладанию или модуля упругости или модуля вязкости можно судить о том, что образованная межфазная пленка обладает вязкостными свойствами или упругими свойствами, что в свою очередь позволяет оценить прочностные свойства межфазных слоев.

В первую очередь были исследованы реологические свойства для обезвоженной и обессоленной нефти при различных концентрациях. Измерения продолжались 90 минут, т.к. в течение этого времени значения модуля упругости практически для всех концентраций стабилизируются [3].

Установлено, что значения межфазного натяжения для компонентов нефти с течением времени снижаются. Это свидетельствует о том, что на границе раздела фаз нефть-вода постепенно происходит образование адсорбционной пленки, которая с течением времени уплотняется. Т.е., с течением времени поверхностно-активные компоненты нефти постепенно переходят на межфазную границу, за счет чего снижается межфазное натяжение граничной пленки. Также увеличение концентрации компонентов нефти в межфазном слое приводит к увеличению значения модуля упругости (рис. 1). Это свидетельствует о формировании на межфазной границе прочной адсорбционной пленки с упругими свойствами. Следует отметить, что значения модуля упругости существенно преобладают над значениями модуля вязкости межфазной пленки. С увеличением концентрации компонентов нефти в толуольном растворе происходит незначительное увеличение значения модуля вязкости (рис. 1). Другими словами, с увеличением концентрации компонентов происходит постепенное изменение свойств адсорбционной пленки и приобретение межфазной пленкой пластичных свойств.

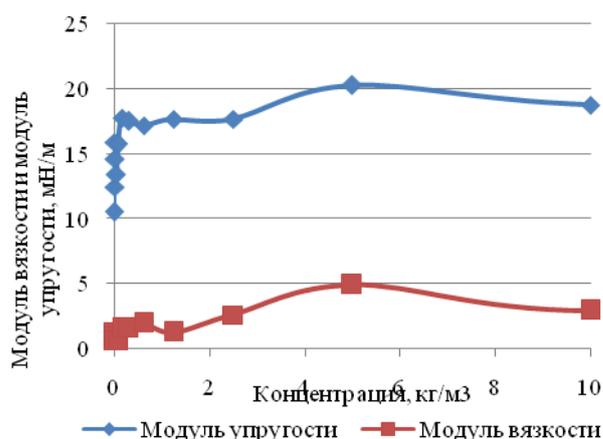


Рис. 1 – Зависимость реологических характеристик межфазных слоев углеводорода от концентрации компонентов нефти

Далее были исследованы реологические свойства межфазных пленок для выделенных из нефти асфальтенов. Сравнительный анализ средних значений модулей упругости во всем интервале концентраций показывает, что значения модулей

упругости для растворов нефти выше соответствующих значений для асфальтенов. Причем, с течением времени значения модуля упругости для межфазного слоя асфальтенов снижаются.

Во время работы с толуольными растворами асфальтенов было замечено, что свойства растворов сильно меняются с течением времени. Данное явление можно объяснить склонностью молекул асфальтенов к образованию в растворе агрегатов различных размеров.

Зависимость модуля упругости межфазного слоя от концентрации асфальтенов приведена на рис. 2.

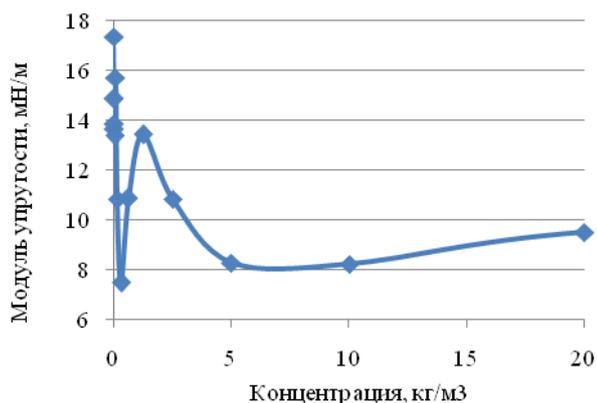


Рис. 2 – Зависимость модуля упругости межфазных слоев от концентрации асфальтенов

Анализ реологических характеристик межфазных слоев для выделенных из нефти смол показал, что средние значения модуля упругости во всем интервале концентрации ниже чем значения модуля упругости межфазных пленок нефти и асфальтенов (рис. 3). Однако, со временем происходит адсорбция и уплотнение смол на межфазном слое и значения модуля упругости увеличиваются.

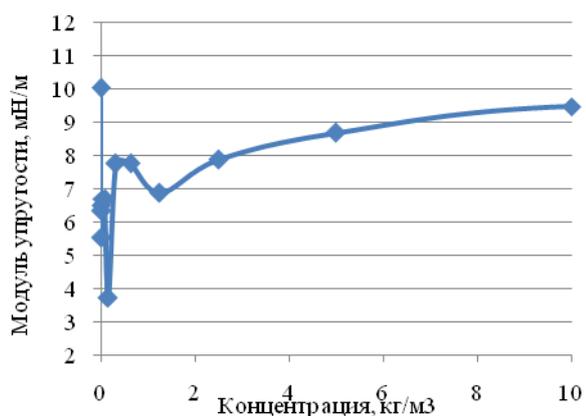


Рис. 3 – Зависимость модуля упругости межфазных слоев от концентрации смол

Также, были изучены реологические свойства межфазных пленок для парафинов. Установлено, что средние значения модулей упругости для межфазных пленок парафинов во всем интервале концентрации выше чем у асфальтенов и смол, но ниже чем у нефти. С

течением времени значения модуля упругости для межфазного слоя парафинов плавно снижаются, а затем увеличиваются.

Анализ зависимостей модуля упругости межфазного слоя от концентрации всех исследуемых компонентов нефти показал, что во всех графиках присутствует экстремум минимального значения модуля упругости. Предположительно, этот минимум соответствует точке ККМ. Причиной возникновения такой зависимости может быть образование агрегатов из компонентов нефти. Т.е. при низких концентрациях все компоненты нефти адсорбируются на межфазной поверхности и создают структурированный адсорбционный слой с упругими свойствами. Далее, возможно с увеличением концентрации в растворе начинают образовываться агрегаты, и энергетически выгодным для компонентов нефти становится не адсорбция на поверхности раздела фаз а образование агрегатов. Последующее увеличение концентрации приводит к увеличению модуля упругости за счет адсорбции компонентов нефти и агрегатов из компонентов нефти на поверхности раздела фаз.

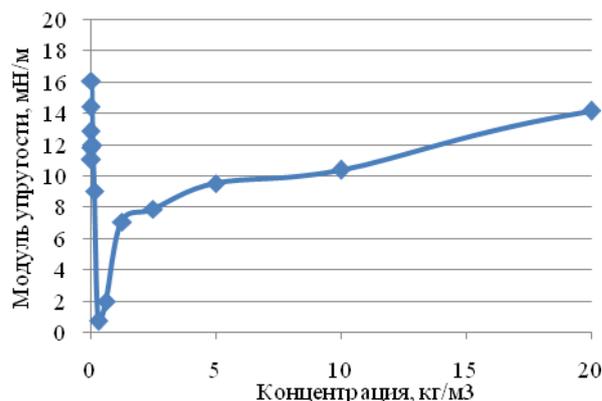


Рис. 4 – Зависимость модуля упругости межфазных слоев от концентрации парафинов

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что при адсорбции индивидуальных компонентов нефти на границе раздела фаз создаются межфазные слои прочность которых ниже, чем прочность слоев при их совместной адсорбции. Таким образом частицы асфальтенов и парафинов образуют на границе раздела фаз нефть-вода жесткую структурную сетку (каркас) пленки. Молекулы смол или ароматических углеводородов играют роль прослоек между структурными элементами асфальтенов и парафинов, усиливая их взаимодействие и придавая вязкоупругий характер межфазным пленкам.

Литература

1. Р.З. Сахабутдинов. *Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений.* ОАО «ВНИИОЭНГ», Москва, 2005. 324 с.
2. И.В. Веретенникова, А.А. Петров, Б.Г. Валеев. *Тр. Гипровостокнефть*, 26, 124-129 (1975).

3. А.Ш. Ахмадиева, Р.Р. Мингазов, Р.Р. Рахматуллин, О.Ю. Сладовская, Н.Ю. Башкирцева. *Вестн. Казан. технол. ун-та*, 5, 343-348 (2009).
4. С.Р. Деркач, J. Kragel, R. Miller. *Коллоидный журнал*, 71, 5-22 (2009).
5. Р.Р. Мингазов, О.Ю. Сладовская, Н.Ю. Башкирцева, В.П. Нефедов, А.В.Кулагин. *Вестн. Казан. технол. ун-та*, 10, 181-186 (2011).
6. D.M. Sztukowski, H.W. Yarranton. *Langmuir*, 21, 11651-11658 (2005).

© **Ю.А. Пак** - магистр каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ, julia17.05@mail.ru;
Р. Р. Мингазов - к.т.н., асс. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, rifat18@mail.ru;
О. Ю. Сладовская - к.х.н., доц. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, **Н. Ю. Башкирцева** - д.т.н., проф., зав. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, bashkircevan@bk.ru; **Л. Ш. Сибгатуллина** - к.т.н., доцент кафедры архитектуры КГАСУ.