

Явление стабилизации нефтяных эмульсий различными видами механических примесей известно давно. На высокую стабилизирующую роль для нефтяных эмульсий частиц глины, песка, микрокристаллов солей, углистых частиц, продуктов коррозии металла и т.п. указывалось еще в работах С. А. Вышетравского (1915 г.). Позднее работами школы академика П. А. Ребиндера (1935 г.), в частности, работами А. Б. Таубмана и А. Ф. Корецкого (1958 г.), было установлено, что устойчивость нефтяных эмульсионных систем в присутствии твердых стабилизаторов не только определяется природой, но и зависит от размеров и количественного содержания частиц этих стабилизаторов. Однако каких-либо целенаправленных исследований в изучении поведения дисперсных частиц природных стабилизаторов, изменения количественного состава и размеров их в присутствии ПАВ-деэмульгаторов различных классов и строения не проводилось. Тем не менее, некоторыми учеными и исследователями были проведены измерения размера и количества ассоциатов смол, асфальтенов и сложных структурных единиц в таких нефтяных дисперсных системах, как мазуты, гудроны, окисленные битумы и другие остаточные нефтепродукты. В этих исследованиях использован широкий спектр инструментальных и аналитических методов: рентгеноструктурный анализ; ультрацентрифугирование; электронная и оптическая микроскопия; лазерная корреляционная спектроскопия; седиментация; кондуктометрический метод; ситовый метод [1]. Анализ литературных источников и методологических разработок в данной области исследований показал, что наиболее доступным и представляющим особый интерес в изучении нефтяных дисперсных систем является кондуктометрический метод измерения размеров и количества частиц твердой фазы, находящихся во взвешенном состоянии. Причем данный инструментальный метод не учитывает природу дисперсионной среды и дисперсной фазы. Диапазон измерений метода имеет достаточно широкий предел (от 0,1 до 500 мкм) и в зависимости от используемой рабочей трубки апертуры позволяет устанавливать наличие любых дисперсных частиц в нефтяных эмульсионных системах, размер которых лежит в области разрешающей способности используемого прибора. В области кондуктометрии одним из наиболее современных и совершенных приборов является счетчик "Коултер-Каунтер" модели ТА-II фирмы IDF "Production" (Великобритания). Принцип работы прибора (рис. 1) заключается в определении числа и размера частиц, взвешенных в электропроводящей жидкости, путем пропускания потока взвеси через апертуру (1), по обе стороны которой располагаются погруженные в нее электроды (4, 5). В момент прохождения частицы через апертуру происходит изменение сопротивления между электродами, что порождает импульс напряжения небольшой длительности, величина которого пропорциональна размеру частицы. Серии импульсов масштабируются с помощью электронной части прибора, и подсчитывается число частиц. Импульсы

напряжения усиливаются на усилителе и подаются в пороговую цепь, имеющую регулируемый пороговый уровень. Если импульс достигает или превышает этот уровень, то он учитывается прибором. Производя серии подсчетов на выбранных пороговых уровнях, напрямую выводятся данные, необходимые для построения кумулятивной частоты относительно размера частицы. Интегрирование всей или части результирующей кривой позволяет получить замер количества частиц во взвеси. Точность замера очень легко достигается в виду подсчета большого количества частиц (десятки тысяч), что и обеспечивает ничтожно малое отклонение в статистических результатах. Рис. 1 – Принципиальная схема кондуктометрического счетчика Коултер-Каунтер: 1 – апертура; 2 – микроотверстие; 3 – стакан; 4, 5 – электроды; 6 – источник постоянного напряжения; 7 – кран; 8 – внешний источник разрежения; 9 – разделительный сосуд; 10 – U-образный манометр; 11-13 – контакты Кондуктометрический метод на счетчике "Коултер-Каунтер" позволяет определить счетные массовые распределения дисперсных частиц. Схема измерения размеров дисперсий на приборе включает в себя [2, 3]: - выбор экспериментальным путем размера рабочей трубки апертуры (50 мкм); - подбор растворителя и электролита, их очистка от примесей и обеспыливание; - подбор рабочих концентраций пробы экспериментально. Подготовка объектов исследований и кондуктометрические измерения проводятся следующим образом. Образец нефтяной эмульсии, растворенный в пертролейном эфире до концентрации 20% мас., разделяется на нефтяную и водную фазы. Нефтяная суспензия, содержащая дисперсные частицы механических примесей, коллоидно-дисперсные частицы смолисто-асфальтовых веществ (САВ) и кристаллических высокомолекулярных гибридного строения парафинов и церезинов, смешивается со слабым раствором LiCl в бутаноле-1 для придания системе электропроводности. Добавка хлористого лития в электролит также выполняет роль стабилизатора межфазного натяжения суспензий дисперсных частиц, а одновременная диссоциация $\text{LiCl} = \text{Li}^+ + \text{Cl}^-$ обеспечивает проводимость систем при кондуктометрических измерениях. Первоначально проводится анализ общего количества и размеров твердых дисперсных (механические примеси + САВ) и кристаллических частиц (парафины, церезины и микрокристаллы солей)* в исходной пробе нефтяной эмульсии (суспензии). Физико-химические показатели нефтей и их эмульсий с пластовой водой представлены в табл. 1. Затем в образце определяется дисперсность частиц механических примесей в отдельности, путем проведения стадийного растворения САВ в четыреххлористом углероде (CCl_4), а кристаллов солей в дистиллированной воде [4]. По результатам измерения статистического распределения дисперсий по пороговым каналам (W) с помощью формулы (1) определяется усредненный диаметр (d) регистрируемых частиц: $d = \frac{K}{W} \cdot A$, (1) где K - калибровочная постоянная; W - номер порогового канала; A значение установочного переключателя "размерная

калибровка". _ *Примечание: тугоплавкие высокомолекулярные парафины (C25 и выше), церезины и минеральные водорастворимые соли (NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ и др.) в водонефтяной эмульсии могут находиться в виде кристаллических частиц на границе раздела фаз нефть-вода только в совокупности с асфальто-смолистыми веществами. При этом САВ как бы обволакивают центр кристаллизации парафинов и солей, что обеспечивает их существование как сложных структурных единиц не только в нефти, но и в сильно разбавленных растворах и различных растворителях (здесь подразумеваются органические растворители, не способные растворять адсорбционный слой из САВ). Таблица 1 – Физико-химические показатели нефтей и их эмульсий с пластовой водой

Показатель	Нефть Ромашкинского месторождения	Нефть Каражанбасского месторождения	Ловушечная нефть с УКПН
Содержание воды, % масс.	48,07	42,32	59,06
Содержание солей, мг/л	47936	18230	16532
Содержание механических примесей, %, в том числе сульфида железа, мг/л	8,62	131	2,45 - 2,52
Содержание, % мас.: Смол	18,6	6,1	2,8
Асфальтенов	5,2	19,6	4,1
Парафинов	1,4	1,7	7,8
Серы	12,9	5,4	0,6
Плотность относительная, ρ_{420}	0,984	0,973	0,998
Вязкость кинематическая, ν_{20} , м ² /с.	10-6	534	1105
Агрегативная устойчивость эмульсии, %	76,5	54,3	84,6
Диапазон размеров глобул воды, мкм	3÷5	5÷8	2÷4

Принцип, на котором основана работа прибора, не позволяет производить определение формы частиц, и результаты выражаются в сферических эквивалентах. Подтверждением этому является то, что в процессе измерения производится подсчет достаточно большого числа частиц, чтобы обеспечить получение усредняющей ориентации частиц, проходящих через апертуру. Применение такого растворителя, как петролейный эфир, влияет на размеры ассоциатов, искажая реальные размеры дисперсных частиц. Однако применение одинаковых (неизменных) условий эксперимента (время, концентрация растворителя и электролита, температура) при подготовке образцов нефтяной эмульсии (суспензии) дает возможность изучения относительного изменения свойств, количества и размеров, кажущихся или эквивалентных диаметров дисперсных частиц от внешних воздействий (например, ПАВ-реагентов). Анализ радиусов измеряемых частиц не учитывает в данном случае толщину сольватной оболочки, что в принципе не оказывает существенного влияния на получаемые результаты при изучении действия ПАВ на дисперсные частицы в рамках поставленной задачи. В данной работе предложена методика [3] измерения количества и размеров дисперсных частиц различной природы. Идентификация природы дисперсных частиц (неорганические частицы; коагуляты неорганических частиц, агрегированные по ассоциативному механизму в присутствии природных стабилизаторов; кристаллы солей) производилась по растворимости, как указывалось выше. Поскольку кондуктометрический метод дисперсионного анализа позволяет

определять счетное распределение суспензированных частиц в нефтяной фазе по размерам, регистрируемым в сферических эквивалентах, то представляется возможным произвести расчет количественного содержания этих дисперсий в исследуемом объеме жидкости. Используя известные математические приемы и расчетные формулы, в данной работе предложена методика определения количественного содержания дисперсных частиц в нефтяной дисперсной системе. Содержание дисперсных частиц (Д.ч. в % масс.) в навеске нефтяной дисперсной системы (нефтяной эмульсии или суспензии) можно определить по формуле (2) [1]:
$$D_{ch} = \frac{m_{dp}}{m_{ne}} \cdot 100 \quad (2)$$
 где m_{dp} – масса дисперсных частиц в навеске нефтяной эмульсии (суспензии), г; m_{ne} – навеска нефтяной эмульсии (суспензии), взятой на анализ, г. Масса дисперсных частиц равна:
$$m_{dp} = \rho_{dp} \cdot V_{dp} \quad (3)$$
 где ρ_{dp} – плотность дисперсных частиц, г/см³; V_{dp} – суммарный (кумулятивный) объем дисперсных частиц в навеске нефтяной эмульсии (суспензии), см³. Кумулятивный объем дисперсных частиц, выраженный в сферических эквивалентах, может быть рассчитан на основании кондуктометрических измерений по формуле:
$$V_{dp} = \sum_{i=1}^n \frac{N_i \cdot d_i^3}{6} \quad (4)$$
 где N_i – количество дисперсных частиц с диаметром (d_i), шт.; d_i – объем дисперсных частиц с диаметром (d_i), см³. Принимая, что регистрируемые на приборе частицы имеют форму близкую сферической, находим объем шарообразных дисперсий определенного диаметра (d_i) по пороговым каналам:
$$V_{dp} = \sum_{i=1}^n \frac{N_i \cdot d_i^3}{6} \quad (5)$$
 Тогда, подставляя все значения в формулу (2) получаем:
$$D_{ch} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot d_i^3}{6 \cdot m_{ne}} \cdot 100 \quad (6)$$
 Используя данную формулу можно определить не только общее массовое содержание дисперсных частиц в исследуемом объекте, но и количество компонентов (углеводородных и неуглеводородных соединений), участвующих в формировании самих дисперсных частиц (табл. 2). А именно, с помощью растворителя, например CCl₄, по сумме массового содержания растворимой и нерастворимой частей дисперсной частицы представляется возможным установить количество адсорбированных углеводородных компонентов на твердой поверхности механических примесей. Это, в свою очередь, позволит, оперируя общим содержанием природных углеводородных стабилизаторов в нефти, определить доленое участие их в бронировании защитных слоев на границе раздела фаз в эмульсионных системах. Результаты, представленные в таблице 2, показывают достаточно высокую сходимость значений при определении количественного содержания механических примесей методом кондуктометрии и по ГОСТ 6370-59. Вместе с тем значения, полученные при использовании предложенной методики, несколько выше в сравнении со стандартным методом определения механических примесей в нефти и нефтепродуктах. Это объясняется двумя субъективными факторами. Во-первых, как уже указывалось выше, при кондуктометрических измерениях регистрируемые с помощью интегральной электронной части прибора частицы выражаются в форме кажущихся сферических эквивалентов. Однако реальные дисперсные частицы практически далеки от идеальной сферической формы, что вносит определенную погрешность в проводимых измерениях, а затем в

расчетах. Тем не менее, масштабирование регистрируемых импульсов напряжения от проходящих частиц (десятки тысяч) через апертуру позволяет в достаточной мере усреднить их размер на пороговых каналах. Поэтому этим недостатком вполне можно пренебречь.

Таблица 2 – Сравнительные результаты определения углеводородных и неуглеводородных компонентов в различных нефтях

Нефть	Содержание, % мас. (по кондуктометрическим измерениям)	Содержание мехпримесей по ГОСТ 6370-59, % мас.	Дисперсных частиц (САВ+мехпримеси) Углеводородных компонентов (САВ) Твердой фазы (мехпримеси) Промежуточный эмульсионный слой нефти Ромашкинского месторождения (угленосная)
8,440	(100%)	1,282 (15,2%)	7,158 (84,8%)
7,124	Каражанбасского месторождения (смесь нефтей, добываемых методами ВГ и ПТВ)	2,922 (100%)	0,441 (15,1%)
2,481	(84,9%)	2,450	Ловушечная нефть (Павловская УКПН)
3,722	(100%)	1,172 (31,4%)	2,550 (68,6%)
2,525	пренебречь.		

Во-вторых, проведение кондуктометрических измерений в чрезвычайно короткий период времени (несколько десятков секунд) в определенной мере ограничивает способность растворителя (CCl_4) полностью удалять углеводородные компоненты нефти с поверхности частиц твердой фазы, что в какой-то степени приводит к завышению получаемых результатов. В то время как при использовании стандартного метода, в котором последовательно применяется несколько типов растворителей (бензин, бензол, хлороформ и т.п.), требуется несколько суток проведения анализа. Указанные недостатки можно считать не существенными, если исследования проводятся в рамках поставленной цели и задачи проводимого эксперимента – сравнительной оценки эффективности ряда ПАВ, в котором необходимо использование экспресс-метода определения количественного содержания не только неорганической части механических примесей, но и компонентов нефти, способных адсорбироваться на поверхности твердых частиц. Стандартный же метод не позволяет получить данную информацию. Предложенная методика не претендует на замену стандартного метода, но в то же время может быть успешно использована как экспресс-метод при определении количественного содержания механических примесей в нефти на первоначальном этапе подбора ПАВ-реагентов в исследованиях процессов разрушения водонефтяных эмульсий.

На рис. 2 представлены результаты измерения дисперсных частиц в пробе нефти Каражанбасского месторождения (п-о.Мангышлак). Проба нефти отобрана из трубопровода продукции скважин, добываемой методом внутрипластового горения, и содержит механические примеси (кварцевый песок) в количестве 2,1% мас. В пробе нефти также содержатся кристаллические соли, образовавшиеся в результате теплового воздействия на продуктивный пласт. На гистограммных столбцах по пороговым каналам (соответственно по размерам) максимальные значения по оси ординат соответствуют общему количеству дисперсных частиц в пробе нефти. Позиция 1 (рис. 2) соответствует оголенной поверхности частиц механических примесей; 2

– смолисто-асфальтеновым веществам; 3 – кристаллам водорастворимых солей.

Размеры дисперсных частиц на пороговых каналах Номер порогового канала (W)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	Размер дисперсных частиц (d), мкм
																0,31
																0,38
																0,49
																0,62
																0,78
																0,98
																1,24
																1,56
																1,96
																2,47
																3,11
																3,92
																4,94
																6,23
																7,85
																9,89

Рис. 2 – Гистограмма счетного распределения дисперсных частиц по размерам в нефтяной суспензии (исходной нефтяной эмульсии) В отношении САВ необходимо отметить, что не следует рассматривать их дисперсность как истинные размеры ассоциатов, т.к. кондуктометрическими измерениями первоначально фиксируются конгломераты, составной частью которых является адсорбционный углеводородный слой на развитой неорганической поверхности. Затем, только после введения растворителя (CCl₄) в суспензию за счет его высокой растворяющей способности смолисто-асфальтеновые вещества вымываются с поверхности частиц твердой фазы в суспензионный раствор, переходя из коллоидно-дисперсного (ассоциативного) состояния в состояние молекулярного растворения. Таким образом, введение растворителя приводит к разрушению агрегированных дисперсных частиц, что сказывается на уменьшении их размера и, соответственно, увеличении количества. Кристаллические соли, как видно, в основном рассредоточены на гистограмме в области частиц с большим размером. Полученные результаты анализа пробы нефтяной дисперсной системы показывают, что частицы механических примесей находятся в мелко раздробленном состоянии и имеют размеры в диапазоне 0,3 – 3 мкм, максимальное количество которых концентрируется в пределах 0,3 – 0,5 мкм. Более равномерное распределение ассоциатов асфальтенов наблюдается во всем диапазоне размеров дисперсных частиц, которые являются как бы оболочкой частиц твердой фазы. Кристаллические соли, в основном, представлены частицами больших размеров (3 мкм и более), что и определяет их ориентацию не на границе раздела фаз, а в дисперсионной среде или дисперсной фазе. Несомненно, интересным было изучение счетного распределения дисперсных частиц в данной пробе нефти после ее обезвоживания. Безводная нефть с остаточным содержанием воды 0,42% масс. содержала 0,03% масс. механических примесей и неорганических солей 275 мг/л (в расчете на NaCl). Результаты кондуктометрических измерений представлены в виде гистограмм на рис. 3.

Рис. 3 – Гистограмма счетного распределения дисперсных частиц по размерам в нефтяной суспензии (исходной нефтяной эмульсии) Обращаясь к результатам, приведенным в табл. 2, следует провести сравнение по количественному содержанию углеводородных компонентов, адсорбированных на поверхности твердых частиц в нефтях различных месторождений и происхождения. Так в нефти угленосного горизонта Ромашкинского месторождения на частицах механических примесей, которые представлены, в основном, в виде сульфида железа, адсорбировано 15,2% масс. асфальто-смолистых веществ в расчете на дисперсные частицы, что составляет

5,18% мас. от общего содержания САВ в нефти. На частицах кварцевого песка в нефти Каражанбасского месторождения, разрабатываемого методами внутрипластового горения и паротеплового воздействия на пласт, адсорбировано почти в два раза меньше углеводородных компонентов (8,8% мас.), что составляет всего лишь 1,86% мас. от общего содержания САВ в данной нефти. В ловушечной нефти почти третья часть (31,4% мас.) от общего объема дисперсных частиц на внешней поверхности занята углеводородными компонентами. И это составляет 5,65% мас. от содержания САВ в ловушечной нефти. В данной нефти механические примеси представляют собой смесь с преобладанием сульфида железа и продуктов коррозии (ржавчины). Как видно способность углеводородов нефти адсорбироваться на поверхности твердой фазы зависит от природы частиц механических примесей. По всей видимости, это также зависит и от свойств, структуры и строения углеводородных компонентов. На основании проведенных исследований можно констатировать, что кварцевый песок по сравнению с глиной, сульфидом и оксидом железа в меньшей мере склонен к связыванию и адгезии на своей поверхности САВ. Это отражается на относительно не высокой по сравнению с ловушечной нефтью и промежуточным слоем агрегативной устойчивости эмульсии Каражанбасской нефти (табл. 1), сформированной с участием, в основном, частиц кварцевого песка ($A_y=54,3\%$). Следует отметить, что в ловушечной нефти высокую степень концентрирования углеводородных компонентов на поверхности частиц механических примесей можно связать с большим содержанием асфальтеновых веществ по сравнению с нефтью Каражанбасского месторождений. По всей видимости, этот фактор явился основополагающим в образовании высоко устойчивой эмульсии ловушечной нефти ($A_y=84,6\%$). Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что природа механических примесей, также как и природа углеводородных компонентов нефти, взаимобразно влияют на формирование дисперсных частиц, в которых соотношение органической и неорганической частей сказывается на устойчивости водонефтяных эмульсий. При этом важным является установление диапазона размера дисперсных частиц, в котором наблюдается наиболее агрегативно устойчивое состояние эмульсионной системы. Совместно с размером дисперсных частиц очевидным также является влияние на устойчивость эмульсий размеров глобул воды в нефти. Однако в промысловых условиях контроль за дисперсностью капель воды в нефти весьма затруднителен в виду отсутствия специального оборудования (например, диспергатор), обеспечивающего равномерное распределение глобул по размерам. На рис. 4 представлены зависимости изменения агрегативной устойчивости эмульсий нефти Ромашкинского месторождения угленосного горизонта от размера частиц механических примесей. В искусственно приготовленных эмульсиях диспергированные частицы твердой фазы предварительно были обработаны

асфальто-смолистыми веществами, выделенными экстракционным методом (в приборе Сокслета) из состава данной нефти. Рис. 4 – Зависимости изменения устойчивости эмульсий от размера частиц мехпримесей Концентрация САВ в различных опытах при этом составила 10, 20, 30, 40% мас., а обводненность эмульсий – 20% об. В качестве механических примесей, взятых в количестве 2% мас. в расчете на нефть, использованы частицы глины, фракционирование которых осуществлялось ситовым методом. Из представленных зависимостей видно, что наиболее экстремально устойчивое состояние эмульсионных систем нефти достигается в присутствии механических примесей с размером частиц 0,75 мкм. Частицы малых и больших размеров практически не участвуют в бронировании глобул воды на границе раздела фаз. По всей видимости, этим дисперсным частицам не свойственны процессы ассоциирования и агрегирования при формировании эмульсии. Особое влияние на повышение агрегативной устойчивости эмульсий оказывает наличие адсорбционного углеводородного слоя и концентрация САВ на развитой поверхности частиц твердой фазы. Однако следует заметить, что при увеличении концентрации САВ от 10 до 30% мас. происходит резкое повышение устойчивости эмульсионной системы, а свыше 30% мас. она начинает снижаться. Следовательно, при достаточно высокой концентрации САВ, участвующих в формировании адсорбционного слоя на поверхности частиц, приводит к нарушению баланса между гидрофобными и гидрофильными участками на дисперсных частицах. Дисперсные частицы утрачивают функцию полярности, что приводит к снижению их стабилизирующего действия в водонефтяной эмульсии. Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что устойчивость нефтяных эмульсий зависит не только от размеров частиц механических примесей, но и от степени адсорбции высокомолекулярных углеводородных компонентов нефти на их поверхности. Предложенный же экспресс-метод определения количественного содержания дисперсных частиц и их составляющих (углеводородные и неуглеводородные компоненты нефти), основанный на кондуктометрических измерениях счетного распределения частиц по размерам, дает возможность оценить стабилизирующее действие в эмульсионных системах.