

ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 622.276

А. Ш. Ахмадиева, Р. Р. Мингазов, Р. Р. Рахматуллин,
О. Ю. Сладовская, Н. Ю. Башкирцева

ОЦЕНКА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ МЕЖФАЗНЫХ СЛОЕВ НЕФТЬ-ВОДА

Ключевые слова: межфазная реология, модуль упругости, асфальтены, ПАВ.

Предложена методика оценки прочности межфазных слоев нефть-вода, основанная на реологических исследованиях модельных межфазных слоев из агрегатов асфальтенов. Установлены оптимальные параметры образования модельной системы (концентрация асфальтенов в растворе и время образования адсорбционного слоя). В результате исследований реологических параметров модельных межфазных адсорбционных слоев нефть-вода в присутствии композиционных ПАВ с применением разработанной методики установлено, что за счет синергизма действия компонентов снижаются прочностные свойства образованных адсорбционных слоев, что приводит к увеличению деэмульгирующей эффективности композиционного ПАВ.

Keywords: interfacial rheology, elastic modulus, asphaltenes, surfactants.

The method of oil-water interfacial layers strength evaluation based on rheological researches of model interfacial layers formed by asphaltenes aggregates is tendered. Optimum parameters of model system formation were fitted (concentration of asphaltenes in a solution and time of adsorption layer formation). As a result of rheological parameters of interfacial adsorption oil-water layers studies in the presence of composite surfactants with application of the elaborated method, it is fitted that due to the synergistic effect of components strength properties of formed adsorption layers are reduced. It leads to an increase in the demulsifying effect of composite surfactants.

Причиной высокой устойчивости водонефтяных эмульсий является образование на поверхности капель воды со стороны нефтяной фазы, адсорбционных оболочек с высокой структурной прочностью которая представляет из себя сложную наноструктурированную систему из содержащихся в нефти природных стабилизаторов [1]. Прочность бронирующих оболочек глобул воды определяет условия разрушения водонефтяных эмульсий, поэтому значительный интерес

представляет оценка прочности межфазных пленок при отсутствии деэмульгаторов и под их воздействием.

Прямая оценка прочности межфазных слоев нефть-вода непосредственно на глобулах пока невозможна. Косвенным методом такой оценки авторы предлагают следующую методику, основанную на реологических исследованиях модельных адсорбционных слоев из агрегатов асфальтенов (рис. 1).

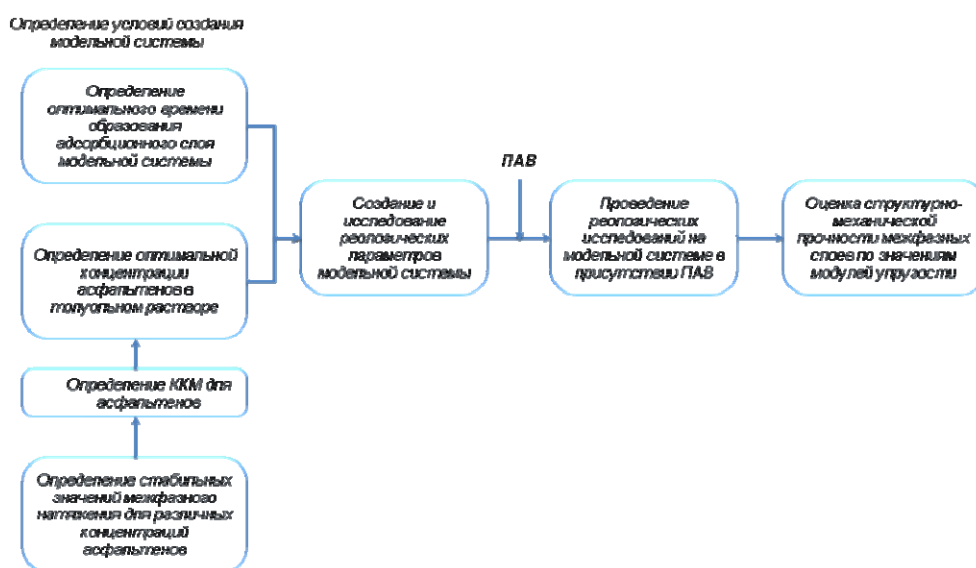


Рис. 1 – Алгоритм разработанной методики оценки структурно-механической прочности межфазных слоев нефть-вода

В качестве модельной нефтяной фазы предлагается использовать толуольный раствор

асфальтенов (в качестве примера асфальтены выделенные из нефти скв. 471 Лугового

месторождения НГДУ "ТатРИТЭКнефть"). Использование асфальтенов при создании модели межфазного слоя нефть-вода связано с тем, что частицы асфальтенов образуют на границе раздела фаз наиболее жесткий структурный каркас с наиболее высокими значениями модуля упругости [2, 3].

На начальном этапе реологических исследований необходимо определить условия создания стабильных адсорбционных слоев «толуольный раствор асфальтенов - вода»: концентрация асфальтенов в растворе и время образования адсорбционного слоя.

Для определения оптимальной концентрации асфальтенов в модельном растворе методом неподвижной висящей капли была исследована динамика изменения межфазного натяжения толуольных растворов асфальтенов при различных концентрациях (рис.2). Определив стабильные значения межфазных натяжений для всех концентраций, была построена изотерма межфазного натяжения исследуемых асфальтенов, и установлена ККМ, которая будет соответствовать минимальному значению межфазного натяжения, и равна $C_{ККМ}=0,00244$ кг/м³ (рис. 3).

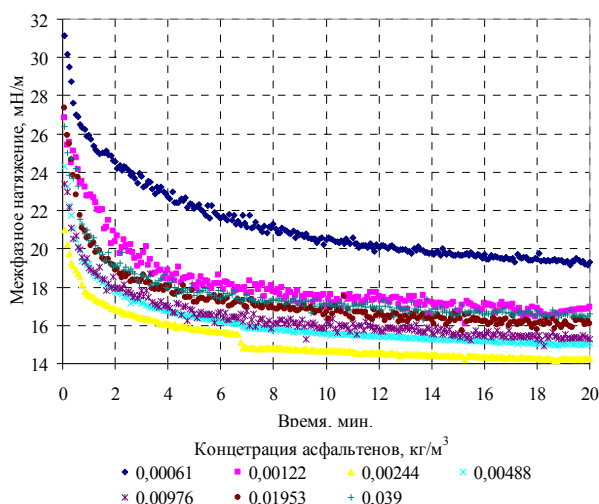


Рис. 2 – Динамика изменения межфазного натяжения асфальтенов при различных концентрациях

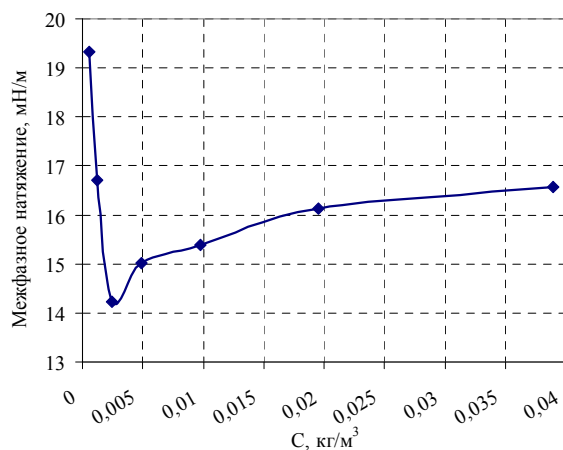


Рис. 3 – Изотерма межфазного натяжения исследуемых асфальтенов

В дальнейших реологических исследованиях в качестве модельной нефтяной фазы использовался толуольный раствор асфальтенов с концентрацией, равной полученной ККМ.

Реологические исследования проводились методом осциллирующего пузырька. Была образована капля толуольного раствора асфальтенов в водной фазе и исследованы реологические параметры образованного межфазного слоя (рис. 4а и 4б). В течение 20 мин. происходит формирование адсорбционного слоя из асфальтенов, что видно по увеличению модуля упругости. Далее происходит структурирование и уплотнение адсорбционного слоя и по истечении 100 мин. значение модуля упругости стабилизируется. Последующее увеличение времени приводит к формированию твердой механической пленки, которая разрушается при воздействии на межфазный слой [4, 5].

Таким образом, были установлены оптимальные условия создания межфазных адсорбционных слоев из исследуемых асфальтенов. Оптимальное время формирования адсорбционных слоев составило 100 мин. при концентрации асфальтенов в толуольном растворе 0,00244 кг/м³.

С применением разработанной методики было изучено влияние различных индивидуальных ПАВ и композиционных деэмульгаторов на основе данных ПАВ на прочностные свойства модельных межфазных адсорбционных слоев нефть-вода. Для этого в водную фазу образованной системы «толуольный раствор асфальтенов - вода» вводили неионогенные ПАВ (олигоуретановые соединения), ионогенные ПАВ и композиционные составы на их основе.

Олигоуретановые соединения, обладающие высокой поверхностной активностью были получены в результате взаимодействия блоксополимеров окисей этилена и пропилена и 2,4-толуилдидиизоцианата [6]. В качестве ионогенных ПАВ были использованы бетаиновые соединения: олеиламидопропилбетаин (ОАПБ), кокамидопропилбетаин (КАПБ), алкилбетаин C₈-C₁₂ (АБ), хлориды аммония: цетилтриметиламмоний хлорид (ЦТАХ) и олеиламидопропилтриметиламмоний хлорид (ОАПТАХ) и аминоксид – олеиламидопропилдиметиламинооксид (ОАПДАО) [7].

Введение ионогенных ПАВ в модельную систему приводит к существенному увеличению модуля упругости адсорбционного слоя (рис. 4а). Следует отметить, что значения модуля упругости межфазных адсорбционных слоев ионогенных ПАВ коррелируют со значениями поверхностной активности: со снижением поверхностной активности ПАВ снижается также модуль упругости созданного им межфазного слоя.

Из рисунка 4б следует, что молекулы олигоуретанов, адсорбируясь на стабильном межфазном слое из асфальтенов образуют новый адсорбционный слой с меньшим модулем упругости. Причем, модуль упругости межфазного слоя состоящего из композиций еще меньше, чем у

индивидуального олигоуретана ОУ-1 и в несколько раз ниже, чем у ионогенных ПАВ. Это свидетельствует о возникновении синергетического эффекта при воздействии композиционного состава, который приводит к снижению структурно-механической прочности, что будет способствовать наиболее легкому разрушению водонефтяной эмульсии [7].

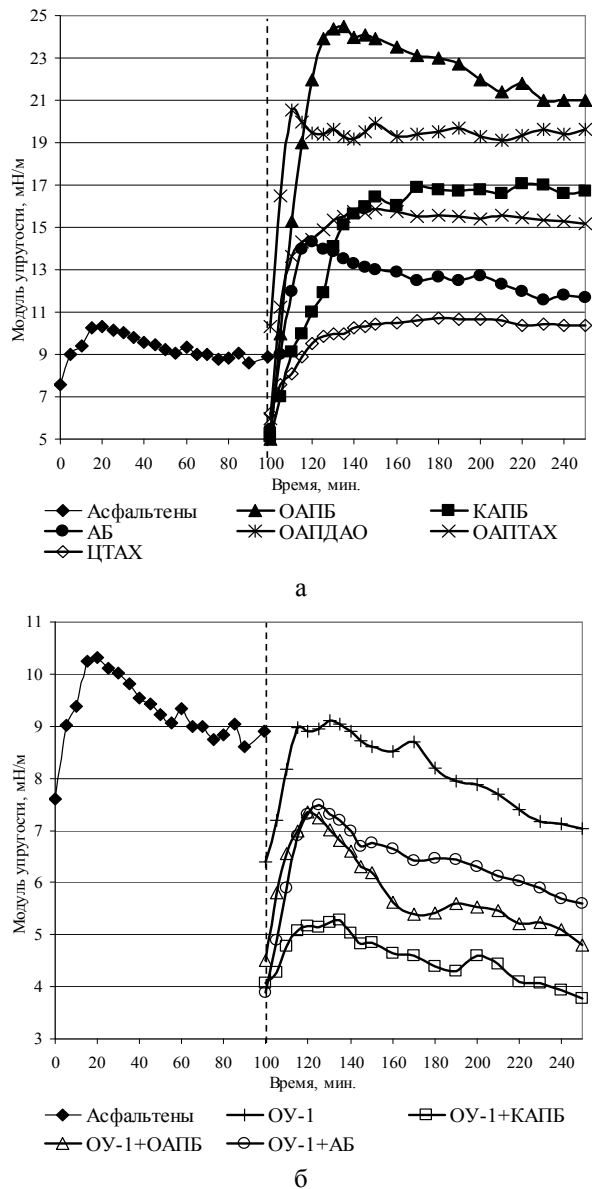


Рис. 4 – Динамика изменения модуля упругости межфазных слоев «толуольный раствор асфальтенов» - «вода» в присутствии: а) ионогенных ПАВ; б) олигоуретана (ОУ-1) и композиций на его основе с ионогенными ПАВ

Сравнивая значения модуля упругости исследуемых ПАВ на модельных системах «толуольный раствор асфальтенов - вода» можно оценить прочностные свойства межфазных адсорбционных слоев содержащих данные ПАВ, что позволит оценить и деэмульгирующую эффективность ПАВ.

Таким образом, в результате исследований реологических параметров модельных межфазных адсорбционных слоев нефть-вода в присутствии композиционных ПАВ с применением разработанной методики установлено, что за счет синергизма действия олигоуретанов и ионогенных ПАВ снижаются прочностные свойства образованных ими адсорбционных слоев. Полученные закономерности изменения прочностных свойств межфазных пленок в зависимости от вида ПАВ и составов композиций подтверждаются результатами деэмульгирующей эффективности исследуемых ПАВ [7].

Литература

1. Н.М. Байков, Г.Н. Позднышев, Р.И. Мансуров. *Сбор и промысловая подготовка нефти, газа и воды*. Недра, Москва, 1981. 261 с.
2. Г.М. Панченков, Р.И. Мансуров. *Изв. вузов, сер. Нефть и газ*, 12, 59-61(1970).
3. Р.И. Мансуров, Г.М. Панченков. *Изв. вузов, сер. Нефть и газ*, 8, 73-75 (1970).
4. D.M. Sztukowski, H.W. Yarranton. *Langmuir*, 21, 11651-11658 (2005).
5. L.Y. Zhang, P. Breen, Z. Xu, J.H. Masliyah. *Energy & Fuels*, 21, 274-285 (2007).
6. И.Н. Дияров, Н.Ю. Башкирцева, О.Ю. Сладовская, Р.Р. Мингазов, Ю.А. Ковальчук. *Вестн. Казан. технол. ун-та*, 5, 343-348 (2009).
7. Р.Р. Мингазов, О.Ю. Сладовская, Н.Ю. Башкирцева, В.П. Нефедов, А.В. Кулагин. *Вестн. Казан. технол. ун-та*, 14, 10, 181-186 (2011).

© А. Ш. Ахмадиева – магистр КНИТУ; Р. Р. Мингазов - к.т.н., асс. каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ; Р. Р. Рахматуллин - к.х.н., доц. той же кафедры; О. Ю. Сладовская - к.х.н., доц. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, olga_sladov@mail.ru; Н. Ю. Башкирцева - д.т.н., проф., зав. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, bashkircevan@bk.ru.