

УДК 665.622.43

DOI: 10.15372/KhUR20150305

## **Влияние степени обводненности нефти на состав парафиновых углеводородов межфазных слоев водонефтяных эмульсий**

Н. А. НЕБОГИНА, И. В. ПРОЗОРОВА, Н. В. ЮДИНА

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)**E-mail: piv@ipc.tsc.ru*

(Поступила 19.12.14; после доработки 16.01.15)

### **Аннотация**

Исследован структурно-групповой состав природных нефтяных эмульгаторов. Показано, что увеличение содержания воды в эмульсиях приводит к существенному возрастанию в составе межфазного слоя доли асфальтенов и к снижению содержания смолистых компонентов. Установлено, что в составе *n*-алканов межфазных слоев эмульсий с деминерализованной и пластовой водой повышается доля низко- и высокомолекулярных *n*-алканов.

**Ключевые слова:** водонефтяные эмульсии, межфазный слой, парафиновые углеводороды

### **ВВЕДЕНИЕ**

Длительная эксплуатация нефтяных месторождений и заводнение нефтеносных пластов приводят к образованию стойких водонефтяных эмульсий [1–3]. Присутствие водонефтяных систем на промысле ухудшает качество получаемых из нефти продуктов, способствует более интенсивному коррозионному износу насосного оборудования и снижает пропускную способность трубопроводов [4, 5]. В этой связи исследованию механизмов разрушения водонефтяных эмульсий и подбор эффективных способов расслоения эмульсий посвящено большое число публикаций [6, 7]. Устойчивость водонефтяных эмульсий существенно зависит от поверхностно-активных веществ, называемых эмульгаторами, которые концентрируются в межфазном слое эмульсии. Адсорбируясь на границе раздела фаз, эти вещества снижают межфазное натяжение, а следовательно, уменьшают свободную энергию системы и повышают ее ус-

тойчивость [2, 8, 9]. Различия в эмульгирующих свойствах нефтей зависят от количественного и качественного состояния основных стабилизирующих компонентов нефтей: смол, асфальтенов и парафинов [9, 10]. Сами по себе парафины (алифатические углеводороды) не способны стабилизировать нефтяные эмульсии. В отсутствие асфальтенов кристаллы парафинов полностью смачиваются нефтью и диспергируют в объеме нефтяной фазы. Кристаллы парафинов, покрытые асфальтенами, мигрируют к границам раздела нефть/вода и способствуют формированию прочных оболочек вокруг капель воды, повышая тем самым прочность и стабильность водонефтяных эмульсий [11, 12]. Внедрение новых технологий по разрушению стойких водонефтяных эмульсий требует разработки научно-обоснованного подхода, базирующегося на глубоком знании особенностей формирования структуры межфазного слоя в зависимости от содержания и состава водной и нефтяной фаз. Однако до настоящего време-

ТАБЛИЦА 1

Результаты химического анализа пластовой воды (минерализация 485.42 г/дм<sup>3</sup>, плотность 1286 кг/м<sup>3</sup>)

Элементы	Содержание,	
	мг/дм <sup>3</sup>	мг-экв/дм <sup>3</sup>
Ca <sup>2+</sup>	113 725.1	5674.9
Mg <sup>2+</sup>	9602.5	790.0
Na <sup>+</sup>	38 000.0	1652.17
K <sup>+</sup>	23 000.0	589.74
Cl <sup>-</sup>	270 995.0	7644.0
Br <sup>-</sup>	5900.0	73.75

ни недостаточно изучено влияние таких факторов, как содержание воды и концентрация солей в водной фазе, на состав природных нефтяных эмульгаторов.

Цель настоящей работы – выявление зависимости состава парафиновых углеводородов межфазного слоя водонефтяных эмульсий от степени обводненности нефти и концентрации солей в водной фазе.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований использовались обратные водонефтяные эмульсии на основе высокосмолистой парафинистой нефти (содержание смол 19.2 %, *n*-алканов 2.2 %). Водонефтяные эмульсии готовили из высокосмолистой нефти и деминерализованной (дистиллированной, ДВ) и пластовой (ПВ) вод

(табл. 1) с помощью перемешивающего устройства MR25 мощностью 150 Вт (частота вращения лопасти 900 мин<sup>-1</sup>) в течение 15 мин. Содержание воды в эмульсии было равным 10, 50 и 70 %.

Межфазный слой эмульсии, образующийся между нефтью и водой, выделяли по методике [13]. Групповой состав нефти и межфазного слоя определяли методом колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии и по ГОСТ 11851–85. Для определения кристаллических модификаций парафиновых углеводородов сняты микрофотографии с использованием микроскопа AXIO LAB.A1 Carl Zeiss (ув. 40 крат). Качественный состав парафиновых углеводородов определяли методом ГЖХ с использованием хроматографа НР-6890+ с капиллярной колонкой НТ-5 длиной 25 м, внутренним диаметром 0.3 мм с привитой пленкой неподвижной фазы 0.5 мкм, при программировании температуры от 50 до 410 °С при градиенте 4 °С/мин. ИК-спектры фракций нефти и межфазных слоев водонефтяных эмульсий сняты в тонком слое на ИК-Фурье спектрометре Nicolet-5700 в области 400–4000 см<sup>-1</sup>.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение межфазных слоев водонефтяных эмульсий включает определение их структурно-группового состава и анализ нефтяных эмульгаторов методами ГЖХ, ИК-спектроскопии, микроскопии. Исследование состава межфаз-

ТАБЛИЦА 2

Групповой состав нефти и межфазных слоев водонефтяных эмульсий

Образцы	Содержание, %		
	Масла (в том числе <i>n</i> -алканы)	Смолы	Асфальтены
Нефть	80.2 (2.2)	19.7	0.1
Эмульсия с ДВ, содержание воды, %:			
10	81.4 (2.7)	17.8	0.8
50	80.4 (2.8)	17.1	2.5
70	77.4 (3.2)	14.9	7.7
Эмульсия с ПВ, содержание воды, %:			
10	79.1 (2.5)	17.1	3.8
50	54.0 (1.3)	11.0	35.0
70	64.8 (2.7)	12.7	22.5

ных слоев, выделенных из эмульсий высокосмолистой и парафинистой нефти с содержанием ДВ и ПВ 10, 50, 70 %, позволяет оценить влияние воды на состав нефтяных эмульгаторов. С увеличением содержания воды в эмульсии групповой состав межфазных слоев изменяется (табл. 2): содержание *n*-алканов повышается в 1.5 раза по сравнению с нефтью, а смолистых компонентов – снижается почти в 1.5 раза. С увеличением содержания ДВ в эмульсии в групповом составе межфазных слоев значительно возрастает доля асфальтенов – в 8–80 раз по сравнению с исходной нефтью. Групповой состав межфазных слоев эмульсий с ПВ изменяется аналогичным образом (см. табл. 2), однако доля асфальтенов значительно выше по сравнению с эмульсиями с ДВ. Для 10, 50 и 70 % эмульсий с ПВ доля асфальтенов увеличивается в 4.8, 14 и в 3 раза по сравнению с межфазными слоями эмульсий с ДВ. Для межфазных слоев 50 и 70 % эмульсий с ПВ доля смол уменьшается в 1.5 и 1.3 раза соответственно.

Известно, что при стабилизации водонефтяных эмульсий наряду со смолисто-асфальтеновыми компонентами значительную роль играют парафиновые углеводороды [14]. Мо-

лекулярно-массовое распределение (ММР) *n*-алканов исходной нефти имеет полимодальный характер с наиболее выраженным максимумом  $C_{18}$  (рис. 1, а). Состав *n*-алканов межфазных слоев всех исследуемых эмульсий с ДВ имеет ярко выраженный бимодальный характер ММР с максимумами, приходящимися на  $C_{17}$ – $C_{18}$  и  $C_{54}$ – $C_{59}$ . В составе межфазных слоев эмульсий с ДВ отсутствуют *n*-алканы  $C_{35}$ – $C_{56}$  (см. рис. 1, б–г).

Для *n*-алканов межфазных слоев эмульсий нефти с ПВ, как и с ДВ, характерно бимодальное ММР (рис. 2) с максимумами, приходящимися на  $C_{17}$ – $C_{18}$  и  $C_{59}$ – $C_{61}$  (см. рис. 2, а, б, г). В межфазных слоях эмульсий с ПВ отсутствуют *n*-алканы  $C_{38}$ – $C_{57}$ . В составе *n*-алканов межфазных слоев эмульсий с ДВ и ПВ происходит сдвиг ММР второй моды в область больших молекулярных масс. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов межфазных слоев 50 % эмульсий практически не изменяется с уменьшением минерализации водной фазы в 2 раза (см. рис. 2, в).

В составе парафиновых углеводородов межфазных слоев эмульсий с ДВ доля низкомолекулярных *n*-алканов  $C_{11}$ – $C_{15}$  в 1.5–1.8 раза выше по сравнению с *n*-алканами неф-

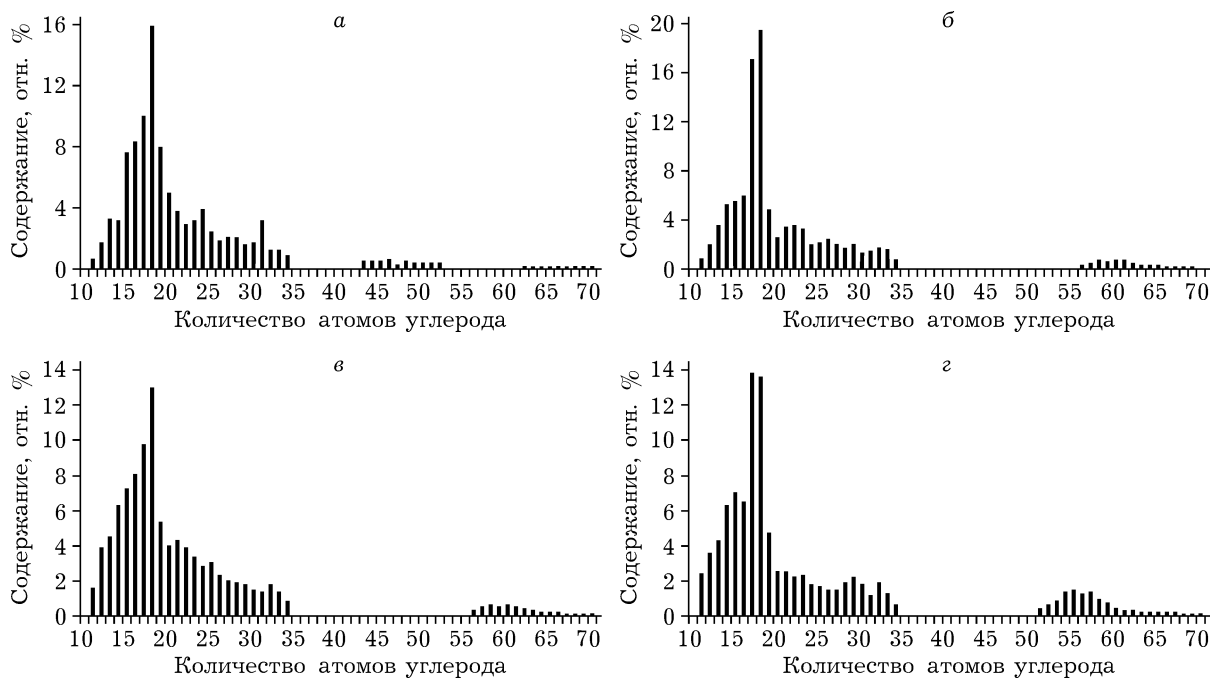


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов нефти (а) и межфазных слоев эмульсий с ДВ (б–г). Содержание воды, %: 10 (б), 50 (в), 70 (г).

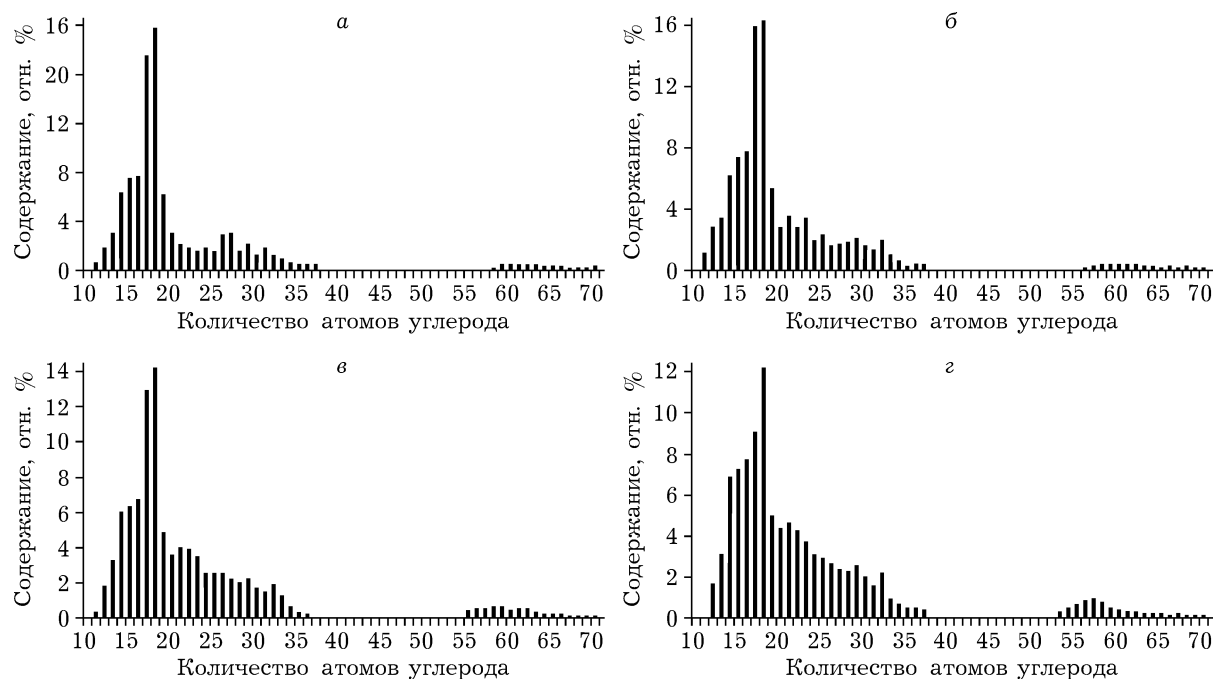


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов межфазных слоев эмульсий с ПВ с различным содержанием воды: а – 10 % (минерализация 485 г/дм<sup>3</sup>); б, в – 50 % (485 и 243 г/дм<sup>3</sup> соответственно); г – 70 % (485 г/дм<sup>3</sup>).

ти (табл. 3). Доля  $C_{16}$ – $C_{18}$  практически не изменяется в *n*-алканах межфазных слоев 10 и 70 % эмульсий; для парафиновых углеводородов межфазных слоев 50 % эмульсий доля *n*-алканов  $C_{16}$ – $C_{18}$  на 80 % выше, чем в *n*-алканах нефти. В *n*-алканах межфазных слоев водонефтяных эмульсий доля  $C_{19}$ – $C_{21}$  снижается в среднем в 1.5 раза по сравнению с *n*-алканами нефти. В составе парафиновых углеводородов межфазных слоев эмульсий с ДВ

и ПВ *n*-алканы  $C_{22}$ – $C_{39}$  практически не изменяются. Для межфазных слоев эмульсий с ДВ доля высокомолекулярных парафиновых углеводородов нормального строения  $C_{50}$ – $C_{70}$  выше в 2–3 раза, чем в *n*-алканах нефти.

В составе парафиновых углеводородов межфазных слоев эмульсий с ПВ доля низкомолекулярных *n*-алканов  $C_{11}$ – $C_{18}$  выше в 1.4–1.8 раза по сравнению с *n*-алканами нефти (см. табл. 3). Доля  $C_{19}$ – $C_{21}$  в межфазных

ТАБЛИЦА 3

Состав *n*-алканов нефти и межфазных слоев эмульсий

Углеводороды	Содержание, отн. %						
	<i>n</i> -Алканы нефти	Межфазные слои эмульсий с содержанием					
		ДВ, %			ПВ, %		
		10	50	70	10	50	70
$\Sigma C_{11}$ – $C_{15}$	10.9	17.6	16.7	17.9	16.6	17.6	17.6
$\Sigma C_{16}$ – $C_{18}$	34.2	36.0	42.1	35.0	39.9	40.0	44.8
$\Sigma C_{19}$ – $C_{21}$	16.5	9.7	10.5	14.2	11.4	13.9	11.2
$\Sigma C_{22}$ – $C_{27}$	6.0	4.5	6.9	7.2	6.2	7.9	3.3
$\Sigma C_{28}$ – $C_{32}$	9.6	8.8	8.0	8.3	8.6	10.5	7.8
$\Sigma C_{33}$ – $C_{39}$	2.0	2.0	2.2	2.1	2.6	2.9	2.8
$\Sigma C_{40}$ – $C_{49}$	3.1	0	0	0	0	0	0
$\Sigma C_{50}$ – $C_{59}$	1.1	9.0	1.4	2.1	1.2	4.3	0.4
$\Sigma C_{60}$ – $C_{70}$	1.1	2.3	3.5	2.8	1.9	1.9	1.5

ТАБЛИЦА 4

Спектральные коэффициенты *n*-алканов нефти и межфазных слоев эмульсий

Спектральные коэффициенты	Нефть	Межфазный слой эмульсий						
		ДВ, %			ПВ, %			
		10	50	70	10	50	70	
Условное отношение $\text{CH}_2$ -групп в парафиновых цепях к $\text{CH}_3$ -группам	$D_{725}/D_{1380}$	1.1	1.5	1.5	1.4	1.6	1.4	1.2
Коэффициент разветвленности (условное содержание $\text{CH}_3$ -групп)	$D_{1380}/D_{1465}$	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3
Условное соотношение нафтеновых и парафиновых структур	$D_{975}/D_{725}$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
Условное содержание нафтеновых структур	$D_{975}/D_{1465}$	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Условное содержание парафиновых структур	$D_{725}/D_{1465}$	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5

слоях эмульсий с ПВ снижается в среднем на 30 % по сравнению с *n*-алканами нефти. Для межфазных слоев 10, 50, 70 % эмульсий с ПВ доля высокомолекулярных парафиновых углеводородов нормального строения  $\text{C}_{50}$ – $\text{C}_{70}$  в среднем в 1.2–3 раза выше, чем в *n*-алканах нефти.

В составе *n*-алканов межфазных слоев эмульсий выше доля высокомолекулярных *n*-алканов, которые способствуют формированию прочных оболочек вокруг капель воды и тем самым увеличивают стабильность водонефтяных эмульсий. Повышение доли низкомолекулярных алканов в межфазных слоях эмульсий обуслов-

лено, возможно, их высокой подвижностью, а высокомолекулярных *n*-алканов – их максимальной адсорбционной способностью [15].

Данные ИК-спектроскопии также указывают на повышение доли высокомолекулярных углеводородов. Коэффициент, характеризующий условное отношение  $\text{CH}_2$ -групп в парафиновых цепях к  $\text{CH}_3$ -группам, возрастает в 1.4 раза для *n*-алканов межфазных слоев эмульсий в сравнении с *n*-алканами нефти (табл. 4). Для *n*-алканов межфазных слоев эмульсий с 10 % содержанием пластовой воды этот показатель увеличивается в 1.5 раза по сравнению с *n*-алканами нефти, а при повышении содер-

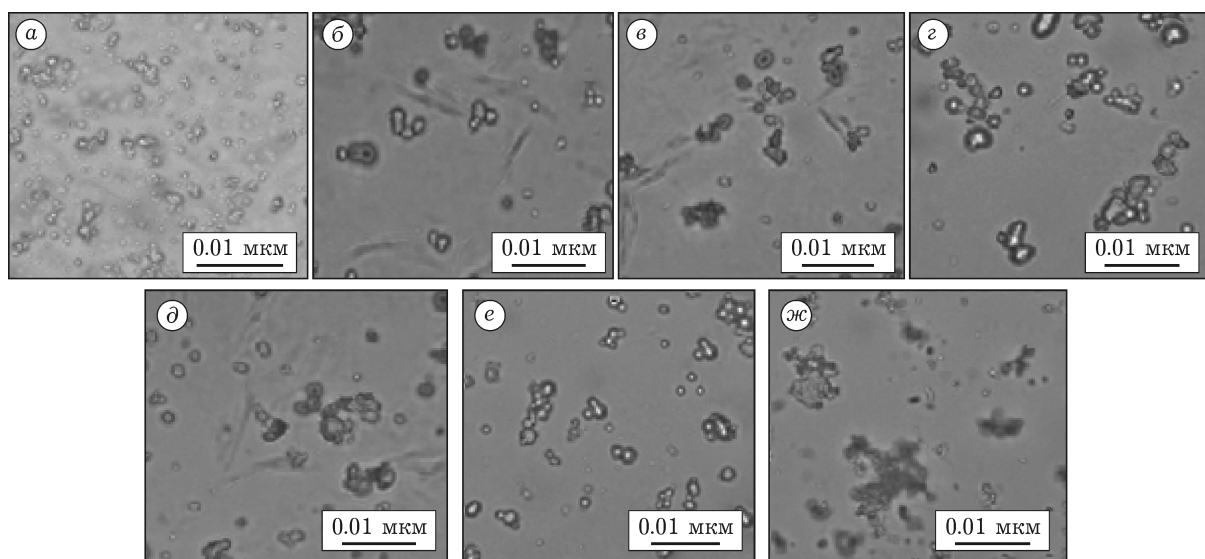


Рис. 3. Микрофотографии *n*-алканов: а – нефти, б–ж – межфазных слоев эмульсий с ДВ (б–г) и ПВ (д–ж). Содержание воды, %: 10 (б, д), 50 (в, е), 70 (г, ж).

жания воды до 70 % он снижается. Анализ спектральных коэффициентов показал, что для всех *n*-алканов, выделенных из межфазных слоев и нефти, коэффициент разветвленности, условное соотношение нафтеновых и парафиновых структур, условное содержание парафиновых и нафтеновых структур изменяются незначительно (см. табл. 4).

Из данных микрофотографий (рис. 3) следует, что увеличение объемной фазы воды в эмульсии влияет не только на качественный состав, но и на размеры кристаллов парафиновых углеводородов. Значительное увеличение в составе *n*-алканов доли высокомолекулярных углеводородов  $C_{50}$ – $C_{70}$  приводит к формированию более крупных агломератов *n*-алканов, выделенных из межфазных слоев 50–70 % эмульсий с ДВ и ПВ (см. рис. 3, в, г, е, ж).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увеличение доли низкомолекулярных алканов в составе парафиновых углеводородов обусловлено тем, что они обладают большей подвижностью и меньшим поверхностным натяжением по сравнению с высокомолекулярными алканами. При этом способность молекул парафинов к ассоциации возрастает по мере перехода к высокомолекулярным алканам [16–18], т. е. наибольшей адсорбционной способностью обладают низко- и высокомолекулярные *n*-алканы. Таким образом, в составе *n*-алканов межфазных слоев эмульсий возрастает доля низко- и высокомолекулярных *n*-алканов. Содержание соли в пластовой воде эмульсий не оказало существенного влияния на состав парафиновых углеводородов. На состав *n*-алканов сильно влияет содержание

воды, так как изменения в составе *n*-алканов межфазных слоев эмульсий с ДВ и с ПВ имеют аналогичный характер.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1998.
- 2 Сафиева Р. З. Физикохимия нефти. М.: Химия, 1998.
- 3 Kilpatrick P. K. // *Energy Fuels*. 2012. Vol. 26, No. 7. P. 4017.
- 4 Сахабутдинов Р. З., Губайдуллин Ф. Р., Исмагилов И. Х., Космачева Т. Ф. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. М.: ВНИИОЭНГ, 2005.
- 5 Муравленко С. В., Артемьев В. Н., Хисамутдинов Н. И., Ибрагимов Г. З., Телин А. Г., Латыпов А. Р., Хисамутдинов А. И. Разработка нефтяных месторождений: Изд. в 4 т. Т. 3. Сбор и подготовка промышленной продукции. М.: ВНИИОЭНГ, 1994.
- 6 Оринбасаров К. А., Климова Л. З., Дарищева Н. В., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. // *Нефтепромысловое дело*. 2006. № 10. С. 38.
- 7 Климова Л. З., Калянина Э. В., Гаевой Е. Г., Силин М. А., Кошелев В. Н., Изюмов Б. Д. // *Нефтехимия*. 1999. Т. 39, № 3. С. 226.
- 8 Li M., Guo J., Lin M., Wu Zh. // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2006. Vol. 27, No. 5. P. 677.
- 9 Ali M. F., Alqam M. H. // *Fuel*. 2000. Vol. 79. P. 1309.
- 10 Евдокимов И. Н., Лосев А. П., Новиков М. А. // *Бурение и нефть*. 2007. № 3. С. 20.
- 11 Sjoblom J. // *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* / O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, A. G. Marshall (Eds). NY: Springer Science, 2007. P. 549.
- 12 Taher A. Al-Sahhaf, Mohamed A. Fahim & Adel M. Elsharkawy // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2009. Vol. 30, No. 5. P. 597.
- 13 Петров А. А., Позднышев Г. Н., Борисов С. И. // *Нефт. хоз-во*. 1971. № 10. С. 52.
- 14 Казакова Л. П. Твердые углеводороды нефти. М.: Химия, 1986.
- 15 Ганеева Ю. М., Фосс Т. Р., Юсупова Т. Н., Романов Г. В. // *Нефтехимия*. 2010. Т. 50, № 1. С. 19.
- 16 Петрова Л. М., Юсупова Т. Н., Фосс Т. Р., Семкин В. И., Романов Г. В. // *Нефтехимия*. 1998. Т. 38, № 3. С. 163.
- 17 Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Химия, 1964.
- 18 Махонин Г. М., Петров А. А., Борисов С. И. // *ХТГМ*. 1979. Т. 12. С. 38.