

УДК 665.622.43

DOI: 10.15372/ChUR2020228

Влияние условий низкочастотного акустического воздействия на стабильность водонефтяных эмульсий нефти Игнялинского месторождения

Ю. В. ЛОСКУТОВА, Н. В. ЮДИНА

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)**E-mail: reolool@ipc.tsc.ru*

Аннотация

Изучено влияние комплексного воздействия низкочастотной акустической обработки, деэмульгаторов и температурного фактора на устойчивость и структурно-механические свойства водонефтяных эмульсий парафинистой малосмолистой нефти Игнялинского месторождения. После низкочастотной акустической обработки эмульсий происходит диспергирование капель водной фазы с увеличением их количества. Акустическая обработка и ввод деэмульгатора не приводят к разрушению водонефтяных эмульсий (10 мас. %), стабилизируя их за счет увеличения раздробленности дисперсной фазы. Комплексное воздействие является эффективным методом разрушения эмульсий (50 мас. %). После комплексного воздействия размер капель дисперсной фазы нефтяных систем увеличивается. Акустическая обработка нефти, водонефтяных эмульсий (10 и 50 мас. %) сопровождается количественным ростом смолисто-асфальтовых компонентов. При этом существенные изменения наблюдаются только в структурно-групповом составе асфальтенов.

Ключевые слова: водонефтяные эмульсии, низкочастотная акустическая обработка, смолисто-асфальтовые компоненты

ВВЕДЕНИЕ

Одна из серьезных проблем, с которой часто сталкиваются при добыче и транспортировке нефти, – образование сложных и чрезвычайно устойчивых эмульсий. В настоящее время основные нефтяные месторождения во всем мире вступают в средний или поздний период эксплуатации, при этом обводненность скважинного потока становится все выше. Присутствие в товарной нефти эмульгированной воды вызывает ряд затруднений во время обработки: ограничение давления, снижение производительности, коррозия трубопровода, неисправность насосов, отравление катализаторов на нефтеперерабатывающих заводах и т. д. Наличие на месторождениях различных участков с высокими сдвиговыми скоростями или зонами турбулентности приводит к формированию обратных эмульсий

типа “вода в нефти”, стабильность которых зависит от природы нефтяного флюида и количества пластовой воды [1, 2]. Присутствие в нефти природных поверхностно-активных веществ (асфальтенов, смол, карбоновых кислот), а также твердых частиц, в основном представленных солями, песком, глиной, оксидами железа и высокомолекулярными парафинами, способствует стабилизации водонефтяных эмульсий. Кроме того, внедрение технологий кислотного гидро-разрыва пласта и физико-химических методов повышения нефтеотдачи привело к возникновению проблем, таких как большая стабильность и более высокая электропроводность сформированных водонефтяных эмульсий [3, 4]. Увеличение обводненности добываемой нефти также существенным образом сказывается на себестоимости подготовки нефти традиционными способами и заставляет внедрять новые энергосбе-

регающие технологии. Чтобы предотвратить экономические потери, возникающие в процессе подготовки товарной нефти, необходимо разделить водонефтяные эмульсии на две отдельные фазы в процессе, известном как деэмульгирование, перед транспортировкой или переработкой нефти.

Установлено, что стабильные эмульсии на промысле трудно полностью разделить, используя только технологию гравитационного осаждения в горизонтальном дегидрататоре. При воздействии электрического поля столкновение и коалесценция между эмульгированными каплями воды будут значительно усиливаться, тем самым способствуя отделению дисперсной водной фазы от непрерывной нефтяной фазы. Однако в процессе обезвоживания возникают проблемы с выполнением требований к электростатическому дегидрататору из-за частого падения напряжения электрического поля, а также низкой эффективности деэмульгирования [5, 6].

В последние годы использование электрических полей с частотой выше 1000 Гц и высокими значениями напряжения переменного тока, а также воздействие низкочастотными акустическими полями привлекли широкое внимание исследователей своей более высокой эффективностью деэмульгирования, меньшим потреблением электроэнергии и лучшей стабильностью рабочих характеристик при обработке эмульсий типа “вода в нефти” [7–12].

Применение технологии низкочастотной акустической обработки (НАО) является перспективным направлением в процессах дегидратации водонефтяных эмульсий и актуально из-за ее простоты, доступности, эффективности и экономической целесообразности [13].

Цель настоящей работы – изучение влияния комплексного воздействия НАО, деэмульгаторов и температурного фактора на устойчивость и структурно-механические свойства водонефтяных эмульсий парафинистой малосмолистой нефти Игнялинского месторождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С помощью метода “Bottle test” [14] изучено влияние продолжительности НАО и температурного фактора на устойчивость водонефтяных эмульсий (10 и 50 мас. % воды) малосмолистой парафинистой нефти Игнялинского месторождения (Иркутская обл.). Содержание парафинов составляет 2.0 мас. %, смол – 7.9 мас. %, асфаль-

тенов – 0.1 мас. %. Эмульсии формировали при смешивании нефти и пластовой воды в течение 10 мин при комнатной температуре с использованием верхнеприводной мешалки ПЭ-0118 (Россия, мощность 150 Вт, скорость вращения 3000 об/мин).

Низкочастотная акустическая обработка нефти и водонефтяных эмульсий проводили на лабораторной установке, аналоге промышленного вибратора струйного погружного ВЭМА-0.3, в стационарном режиме при комнатной температуре [14]. Колебательная система установки, состоящая из вибрирующего конфузора (активатора), упругих элементов и моторной части, погружена в жидкую среду. Необходимая для поддержания устойчивых возвратно-колебательных движений активатора энергия передается в систему магнитным полем. Предельная напряженность магнитного поля (H) в воздушном зазоре прибора составляет $H = NI/\delta_{\min} = 1000 \cdot 2/(1 \cdot 10^{-3}) = 2 \cdot 10^6$ А/м где N – число витков катушки электромагнита; I – ток катушки электромагнита, А; δ_{\min} – минимальный зазор электромагнита, м.

При использовании НАО на жидкую систему (ЖС) действуют механическое движение потока ЖС, сдвиговое движение между слоями ЖС, знакопеременное давление (до 3 атм), акустическое, электрическое и магнитное поля; скорость затопленных струй до 20 м/с, ускорение рабочего органа-активатора до 100g, частота основного воздействия 50 Гц [13, 15]. Низкочастотная акустическая обработка разрушает существующую в нефтяной системе коллоидно-дисперсную структуру, что приводит к значительному изменению структурно-механических свойств [16, 17].

В ходе эксперимента пробы стабильных во времени водонефтяных эмульсий объемом 200–250 мл подвергались НАО в течение 0.5–10 мин при внешнем напряжении поля ~100 В. Далее обработанные эмульсии в течение 1 ч термостатировались при 20 и 50 °С.

На рис. 1 представлены данные вязкостно-температурных зависимостей, полученные с использованием прибора ИНПН “Кристалл” SX-800 (Россия), для образцов исходной нефти и эмульсии (10 мас. %) после 5 и 10 мин НАО.

Видно, что для исходной нефти с понижением температуры динамическая вязкость (η) плавно возрастает, тогда как для обработанной в течение 5 мин нефти ниже –15 °С наблюдается резкий скачок (при –20 °С η возрастает в 1.8 раза). Увеличение времени обработки до

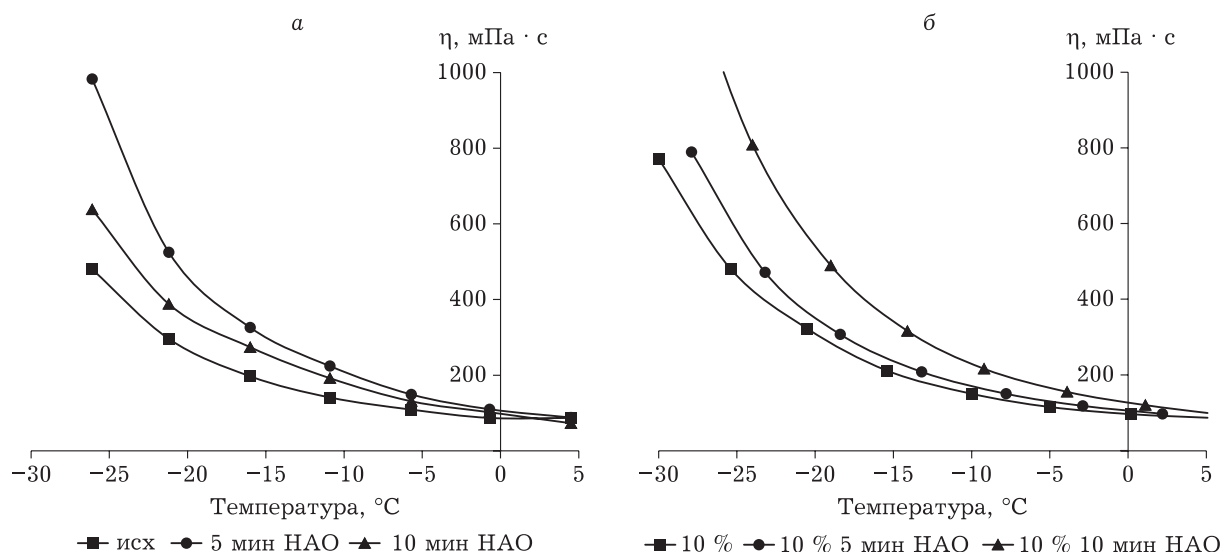


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости от температуры нефти Игнялинского месторождения (а) и эмульсии (10 мас. %) после НАО (б).

10 мин, напротив, протекает при некотором понижении вязкости.

Характер изменения вязкости в отрицательной области температур для эмульсии (10 мас. %) во многом похож на изменение η нефти, однако с увеличением времени НАО происходит рост η во всем диапазоне температур: после 5-минутной обработки вязкость увеличивается незначительно и резко возрастает после 10 мин НАО (в 1.5 раза при -20 °C). Это может быть связано с тем, что в начальный период происходит разрушение существующей в эмульсии коллоидно-дисперсной структуры за счет диспергирования водных капель, а также кристаллической структуры парафиновых углеводородов (ПУ). Перевод ПУ из дисперсной фазы в дисперсионную среду сопровождается значительным снижением значений напряжения сдвига и вязкости. С увеличением времени НАО растворимость ПУ в дисперсионной среде резко падает, что приводит к существенному повышению вязкости. Возможно, это сопряжено с появлением инерционной (ближней) коагуляции, а также с “эффектом вибрационного упрочнения структуры”, который характеризуется резким увеличением эффективной вязкости [18].

Любой вид физического воздействия на структурированную нефтяную систему, дисперсная фаза которой представлена как молекулярными кристаллами ПУ, так и ассоциатами смолисто-асфальтеновых компонентов, приводит к трансформации кристаллизационных структур и ассоциативных образований и, как

следствие, к сильному изменению структурно-реологических свойств [19–21].

Особенности процессов структурообразования нефтяных систем при низкочастотном акустическом воздействии изучались на примере изменения величины энергии активации вязкого течения ($E_{a(вТ)}$), которую рассчитывали по уравнению Френкеля–Эйринга:

$$\eta = A \exp(E_{a(вТ)}/(RT))$$

где η – динамическая вязкость; A – предэкспоненциальный коэффициент, включающий в скрытом виде зависимость вязкости от других параметров структуры, в частности молекулярной массы; $E_{a(вТ)}$ – энергетический барьер процесса флуктуационного перехода (энергия активации процесса вязкого течения); R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура [22, 23].

На рис. 2 представлены полулогарифмические зависимости η от обратной температуры для исходной нефти и эмульсии (10 мас. %) до и после НАО. Вязкостно-температурные зависимости исследуемых образцов имеют вид линейных участков без точек перегиба, незначительно отличающихся углом наклона, что выражается в различных значениях $E_{a(вТ)}$.

В табл. 1 приведены значения $E_{a(вТ)}$, температуры застывания (T_3) и η при -20 °C. Температура застывания после 5 и 10 мин НАО исходной нефти возрастает на 13.4 и 10.3 °C соответственно, для эмульсии – на 0.5 и 7 °C. При этом вязкость нефти увеличивается на 80 и 37 % соответственно, для эмульсии – на 3 и 54 %.

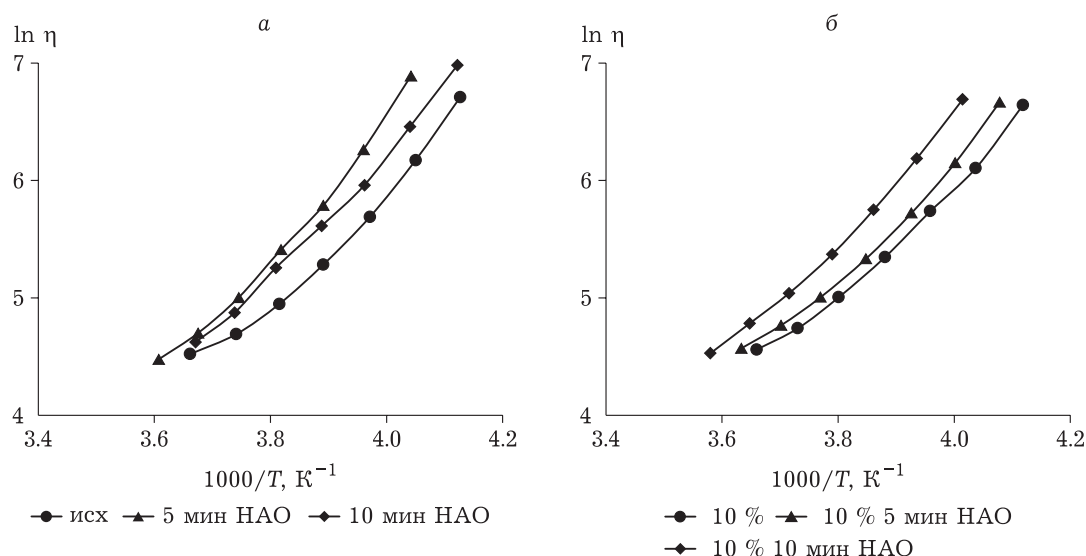


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости η в аррениусовских координатах для исходной нефти (а) и эмульсии (10 мас. %) (б) после НАО.

симальный рост $E_{a(вТ)}$ на 15.7 % наблюдается после 5 мин НАО нефти и на 17.7 % после 10 мин НАО эмульсии.

Сравнивая значения $E_{a(вТ)}$ нефти и эмульсии до и после обработки можно отметить, что на разрушение сформировавшейся во время НАО нефтяной коллоидно-дисперсной системы необходимо затратить большее количество энергии, чем на исходную нефть.

Данный вывод подтверждается результатами эксперимента по изучению влияния НАО на агрегативную устойчивость водонефтяных эмульсий с различным содержанием водной фазы. Обработанные полем эмульсии характеризуются высокой устойчивостью как при 20 °С, так и после нагревания до 50 °С. При увеличении времени обработки с 0.5 до 5 мин стабильность эмульсий с концентрацией воды, близкой

к критической (50 мас. %), сохраняется, несмотря на присутствие крупных глобул воды (табл. 2, рис. 3). Однако выделения свободной водной фазы не происходит как без нагрева, так и после нагревания до 50 °С.

Минимальные размеры капель (d_{min}) эмульсий варьируются в пределах 1.1–3.5 мкм и мало зависят от времени НАО и температуры, в то время как максимальные размеры (d_{max}) существенно снижаются с увеличением продолжительности воздействия: с 67.2 мкм в исходной эмульсии (10 мас. %) до 18–24 мкм после 3–5 минут НАО. Низкочастотная обработка эмульсии (50 мас. %) в течение 1 мин сопровождается значительным ростом d_{max} в 4.7 раза, более длительная НАО, напротив, приводит к диспергированию дисперсной фазы до размеров d_{max} исходной эмульсии (см. табл. 2).

ТАБЛИЦА 1

Значения температуры застывания (T_3), динамической вязкости (η) и энергии активации вязкого течения ($E_{a(вТ)}$) исследуемых нефти и эмульсии (10 мас. %) до и после НАО

Образец	T_3 , °С	η при -20 °С, мПа · с	$E_{a(вТ)}$, кДж/моль
5 мин НАО	-42.6	490	46.2
10 мин НАО	-45.7	370	45.1
Эмульсия (10 мас. %):	-52.0	350	37.7
5 мин НАО	-51.5	360	39.1
10 мин НАО	-45.0	540	44.4

ТАБЛИЦА 2

Размеры капель эмульсий (10 и 50 мас. %) до и после НАО (термостатирование в течение 1 ч при 50 °С)

Образец эмульсии	Содержание воды в эмульсии			
	10 мас. %		50 мас. %	
	Размеры капель, мкм			
	d_{min}	d_{max}	d_{min}	d_{max}
Без НАО	2.1	67.2	1.7	32.0
0.5 мин НАО	1.8	71.7	2.2	131.6
1 мин НАО	2.1	40.0	3.5	149.6
3 мин НАО	2.2	17.8	2.9	21.0
5 мин НАО	1.9	20.5	1.1	14.3
10 мин НАО	0.9	23.9	2.1	31.6

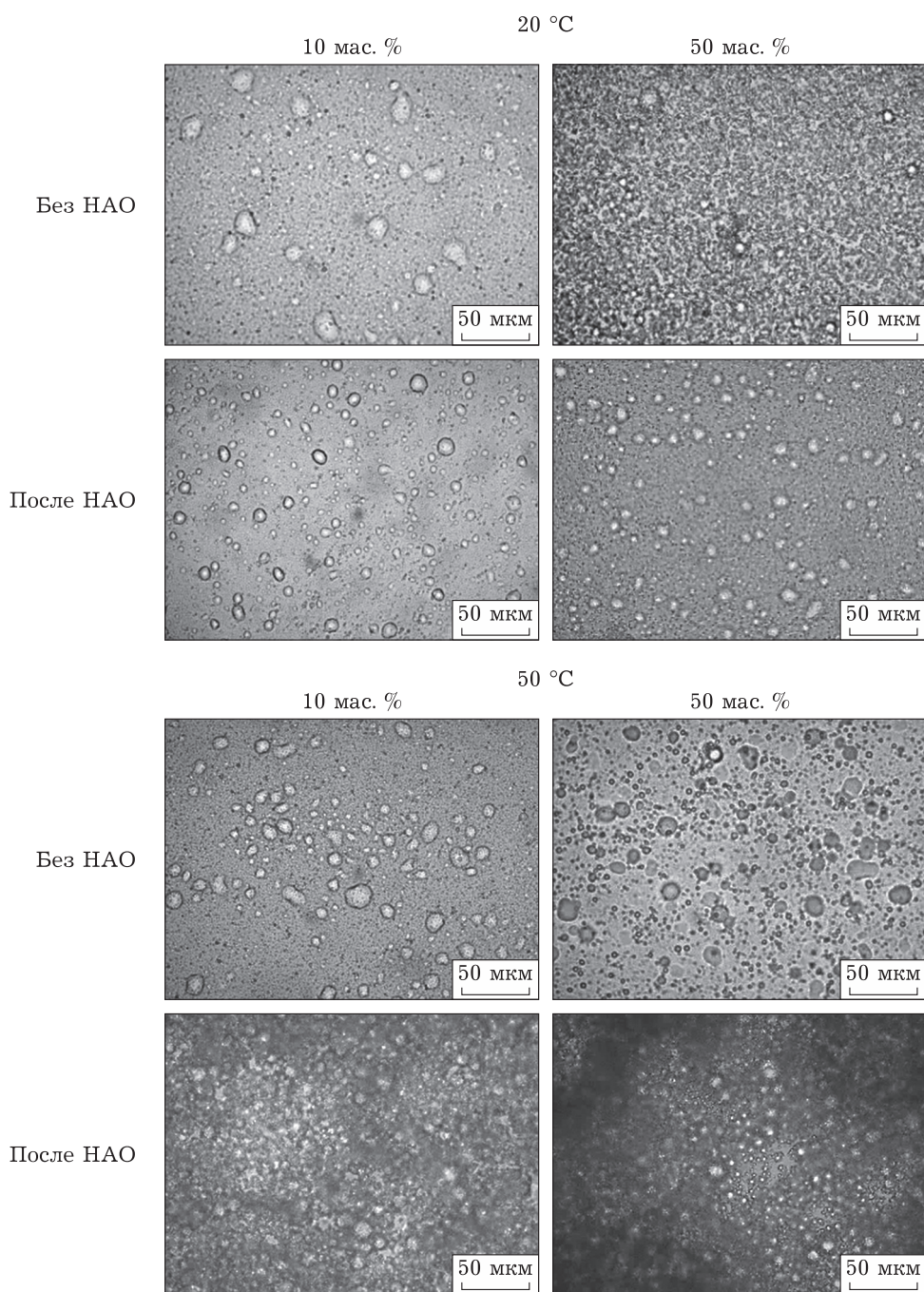


Рис. 3. Микрофотографии эмульсий (50 мас. %) после 5 мин НАО и термостатирования при 20 и 50 °С.

Ввод до или после НАО промышленного деэмульгатора (ДЭ) марки ТНД-А (Россия) в концентрации 120 г/т нефти в эмульсию (10 мас. %) не привел к разрушению нефтесодержащей системы как при 20 °С, так и при 50 °С.

После добавки в эмульсию (50 мас. %) ДЭ процесс расслоения начинается при комнатной температуре с выделением свободной водной фазы, однако, нагревание существенно увеличи-

вает скорость разделения эмульсии и количество отделившейся воды (рис. 4).

После комплексного воздействия (10 мин НАО + ДЭ) на эмульсию (50 мас. %) объем воды, выделившейся после отстаивания, возрастает на 13 мас. %. Рост температуры до 50 °С отрицательно сказывается на расслоении эмульсии, снижая количество водной фазы на 9 %. Это может быть связано с тем, что при нагревании происходит

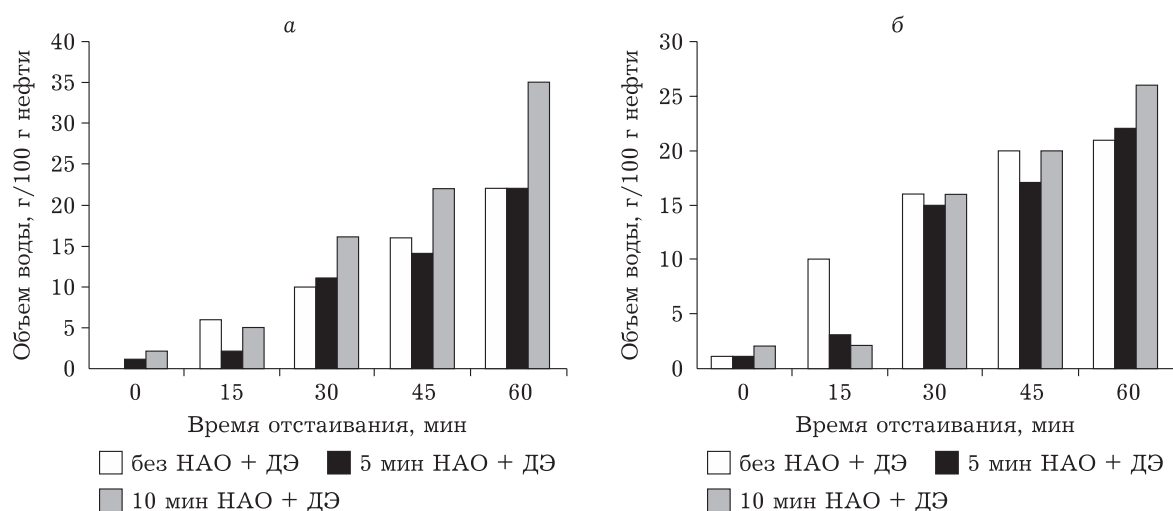


Рис. 4. Кинетика выделения воды из эмульсии (50 мас. %) с добавкой ДЭ и после комплексной обработки (НАО + ДЭ) при 20 (а) и 50 °С (б).

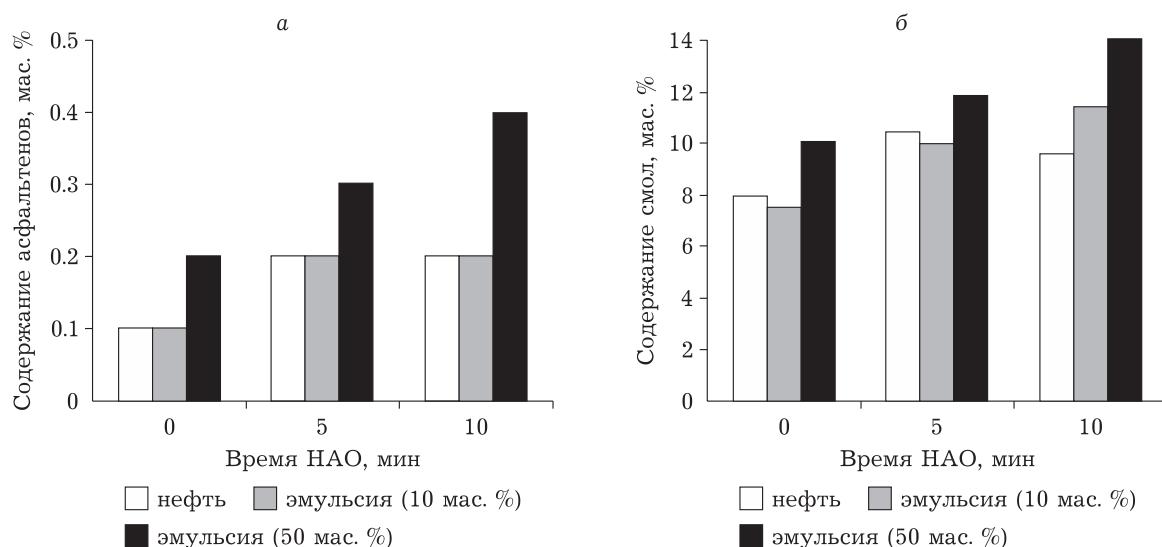


Рис. 5. Влияние времени НАО на содержание асфальтеновых (а) и смолистых (б) компонентов, выделенных из нефти и эмульсий (10 и 50 мас. %).

увеличение реакционной активности находящихся в бронирующих оболочках капель дисперсной фазы смол и асфальтенов, что препятствует дальнейшей коалесценции капель воды.

Из исследуемых образцов нефти и эмульсий (10 и 50 мас. %) были выделены фракции асфальтенов, смол и масел. Показано, что с увеличением времени обработки содержание асфальтеновых и смолистых компонентов в нефтесодержащих системах растет (рис. 5). Вероятно, это связано с разрушением в процессе обработки сольватной оболочки водных глобул существующей нефтяной коллоидно-дисперсной структуры за счет высвобождения

асфальтенов и окклюдированных с ними смолистых компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние комплексного воздействия низкочастотной акустической обработки, деэмульгатора и температурного фактора на устойчивость и структурно-механические свойства водонефтяных эмульсий парафинистой мало-смолистой нефти Игнялинского месторождения. Показано, что акустическая обработка не приводит к разрушению эмульсий, содержащих

10 мас. % воды, стабилизируя их за счет увеличения раздробленности дисперсной фазы.

Обработка нефтей и эмульсий (10 мас. %) в основном сопровождается ростом температуры застывания, вязкости и энергии активации вязкого течения, что также свидетельствует об увеличении их устойчивости.

Низкочастотное акустическое воздействие на эмульсии при концентрации воды, близкой к критической (50 мас. %), приводит к частичному разрушению воды без высвобождения ее в свободной виде. Происходит формирование сложной эмульсии с каплями как минимального (1–2 мкм), так и максимального размера (130–150 мкм), для разрушения которых нефтяные системы необходимо подвергать дополнительным методам подготовки (нагревание до более высоких температур, варьирование типа деэмульгатора и его концентрации, увеличение времени отстоя).

Работа выполнена в рамках гос. задания ИХН СО РАН (проект № НИОКТР АААА-А17-117030310198-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry / L. L. Schramm (Ed.). Advanced Chemical Service Monograph Series. Washington DC: American Chemistry Soc., 1992. 231 p.
- Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology / J. Sjöblom (Ed.), New York City: Marcel Dekker, 2001.
- Encyclopedia of Emulsion Technology / P. Becher (Ed.), New York City: Marcel Dekker, 1983–88. P. 1–3.
- Kilpatrick P. K. Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered questions // *Energy & Fuels*. 2012. Vol. 26, No. 7. P. 4017–4026.
- Zhang L., Chen J., Cai X., Huang S., Ji Y. Research on electrostatic coalescence of water-in-crude-oil emulsions under high frequency/high voltage AC electric field based on electro-rheological method // *Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2017. Vol. 520. P. 246–256.
- Zhang H., Bukosky S. C., Ristenpart W. D. Low-voltage electrical demulsification of oily wastewater // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. Vol. 57. P. 8341–8347.
- Less S., Hannisdal A., Bjørklund E., Sjöblom J. Electrostatic destabilization of water-in-crude oil emulsions: Application to a real case and evaluation of the Aibel VIEC technology // *Fuel*. 2008. Vol. 87, No. 1. P. 2572–2581.
- Hjartnesa T. N., Mhatrea S., Gaoa B., Sørlandb G. H., Simona S., Sjöblom J. Demulsification of crude oil emulsions tracked by pulsed field gradient NMR. Part II: Influence of chemical demulsifiers in external AC electric field // *Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2020. Vol. 586. 124188. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124188>.
- Eowa J. S., Ghadiri M. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: A review of the technology // *Chem. Eng. J.* 2002. Vol. 85. P. 357–368.
- Saad M. A., Kamil M., Abdurahman N. H., Yunus R. M., Awad O. I. An overview of recent advances in state-of-the-art techniques in the demulsification of crude oil emulsions // *Processes*. 2019. Vol. 7, No. 7. P. 470–481.
- Kokal S. L. Crude oil emulsions: A state-of-the-art review // *SPE Prod. Facil.* 2005. Vol. 20, No. 1. P. 5–13.
- Данекер В. А. Расчет и конструирование электромагнитных преобразователей для активации жидких систем: Учебно-методическое пособие. Томский политехнический университет. Томск: ТПУ, 2018. 102 с.
- РФ Пат. № 2275956, 2006.
- Данекер В. А., Рикконен С. В. Приготовление и коррекция показателей бурового раствора технологией и оборудованием ВСМА // *Изв. ТПУ. Инжиниринг ресурсов*. 2017. Т. 328, № 7. С. 86–93.
- Лоскутова Ю. В., Юдина Н. В., Данекер В. А. Влияние низкочастотного акустического поля и полимерной присадки на структурно-механические параметры нефти // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2019. Т. 62, № 1. С. 70–77.
- Лоскутова Ю. В., Прозорова И. В., Юдина Н. В. Улучшение структурно-реологических свойств высокопарафинистой нефти с помощью химических реагентов и вибрационной обработки // *ХТТМ*. 2011. Т. 47, № 5. С. 21–23.
- Лоскутова Ю. В., Прозорова И. В., Юдина Н. В., Рикконен С. В. Изменение реологических свойств нефтяных дисперсных систем при вибрационной обработке // *Коллоид журн.* 2005. Т. 67, № 5. С. 663–667.
- Quintero C. G., Noik Ch., Dalmazzone Ch., Grossiord J.-L. Modelling and characterisation of diluted and concentrated water-in-crude oil emulsions: Comparison with classical behavior // *Rheol. Acta*. 2008. Vol. 47, No. 4. P. 417–424.
- Derkach S. R., Kolotova D. S., Simonsen G., Simon S. C., Sjöblom J., Andrianov A. V., Malkin A. Ya. Kinetics of crystallization of aqueous droplets in water-in-crude oil emulsions at low temperatures // *Energy & Fuels*. 2018. Vol. 32, No. 9. P. 2197–2202.
- Atta A. M. Electric desalting and dewatering of crude oil emulsion based on Schiff base polymers as demulsifier // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8. P. 9474–9498.
- Масимов Э. А., Гасанов А. А., Гасанова Х. Т., Оджавердиева С. Я. “Структурная температура” и свободная энергия активации вязкого течения водных растворов // *Междунар. журн. приклад. и фундам. исслед.* 2015. № 4-1. С. 40–44.
- Garcia-Perez M., Chaala A., Pakdel H., Kretschmer D. Multiphase structure of bio-oils // *Energy & Fuels*. 2006. Vol. 20, No. 1. P. 364–375.