

## Стабильность эмульсий типа «масло в воде» для систем с низким межфазным натяжением

Процессы добычи нефти сопровождаются образованием водонефтяных эмульсий. В скважине нефть соприкасается с пластовыми водами, но при естественных условиях эмульсии не образуется. Для образования эмульсии необходимо наличие в нефти природных эмульгаторов или поверхностно-активных веществ (ПАВ) таких, как смолы, асфальтены, механические примеси (глина), а, кроме того, наличие сильного механического воздействия (перемешивания), которое и осуществляется при заборе нефти и транспортировке ее по стволу скважины. Для интенсификации добычи на последних стадиях разработки месторождения в скважину для создания давления закачивается вода, в результате обводненность нефти может достигать 90%.

Перерабатывать обводненную нефть нельзя: вода не только является лишним балластом, но и содержит минеральные соли, которые вызывают коррозию оборудования (трубопроводов, нефтеперегонных кубов и т.п.). Обезвоживать нефть следует ещё на промысле, т.к. транспорт балластовой воды увеличивает стоимость продукта, а дополнительное механическое перемешивание приводит к образованию стойких трудноразделимых эмульсий.

Существует несколько методов разрушения эмульсий:

- механические методы: фильтрование, обработка ультразвуком;
- термические методы: подогрев и отстаивание нефти от воды, промывка горячей водой;
- электрические методы: обработка в электрическом поле переменного и постоянного тока;
- химические методы: обработка деэмульгаторами.

Для разрушения эмульсий широко используют химические реагенты – деэмульгаторы, которые представляют собой ПАВ, которые адсорбируются на границе раздела фаз «нефть-вода» и вытесняют (замещают) природные эмульгаторы. Капельки воды в окружении деэмульгатора начинают притягиваться друг к другу, образуя хлопья (пленки деэмульгаторов вокруг капель остаются). В процессе хлопьеобразования (флокуляции) поверхностная пленка глобул воды ослабевает, и капельки сливаются (коалесцируют).

Процесс разрушения нефтяных эмульсий в большей степени является физическим процессом, интенсивность которого зависит от:

- компонентного состава и свойств природных эмульгаторов;
- типа, свойств и количества деэмульгатора;
- температуры процесса и времени обработки деэмульгатором и т.п.

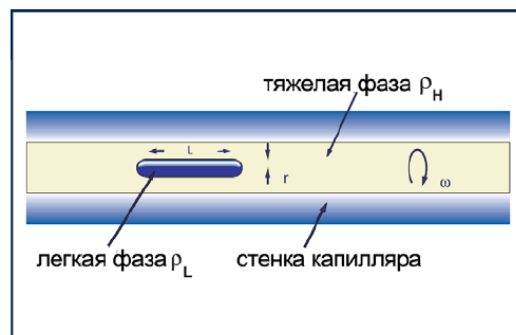
Изучение свойств нефтяных эмульсий позволят подобрать наиболее эффективный метод воздействия на нее. При изучении стабильности эмульсий особое внимание уделяют определению межфазного натяжения ( $MH$ ) на границе раздела фаз нефть – вода. При этом исследуют влияние температуры, времени обработки, типа стабилизатора/деэмульгатора на поведение эмульсии.

Нефтяные эмульсии имеют очень низкое межфазное натяжение, поэтому обычные методы кольца Дью Нуи или пластины Вильгельми не всегда позволяют уловить изменения в системе. Метод вращающейся капли, реализованный в тензиометре SITE 100 (KRÜSS), позволяет определять с высокой точностью межфазное натяжение порядка  $10^{-6}$  мН/м.

В методе вращающейся капли капелька жидкости с высокой частотой вращается в окружении тяжелой фазы. Зная разницу между плотностью тяжелой и легкой фаз, радиус вращения капли и частоту вращения, можно определить межфазное натяжение:

$$\sigma_i = kr^3 \omega^2 (\rho_H - \rho_L)$$

- $k$  – константа, зависящая от приближения оптики  
 $r$  – радиус вращающейся капли  
 $\omega$  – частота вращения капли/капилляра  
 $\rho_H/\rho_L$  – плотность тяжелой / легкой фазы





SITE 100 – это тензиометр нового поколения (предыдущая модель SITE 04), оснащенный видеокамерой и программным обеспечением для сбора данных, контролируемый через компьютер. Это позволяет фиксировать межфазное натяжение, скорость вращения, температуру при измерениях в течение длительного периода времени, кроме того, имеется возможность сохранять фотоизображения капель.

Данный прибор позволяет изучать длительные процессы достижения равновесия, т.е. исследовать медленные процессы диффузии в межфазном слое.

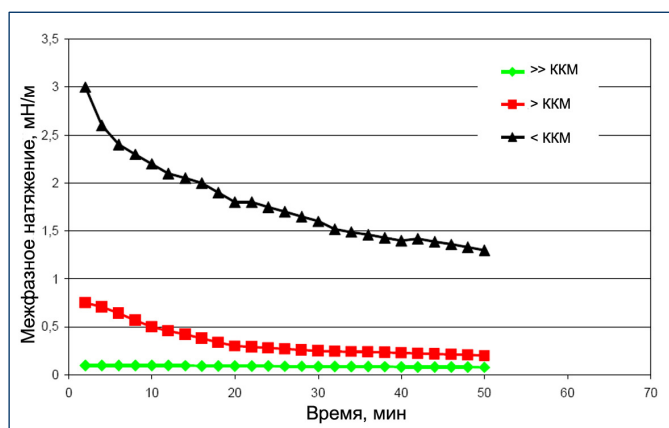
Стабильность эмульсий зависит от концентрации эмульгатора: при достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в системе наступает равновесие, эмульсия стабилизируется. ККМ позволяет определить минимальное количество эмульгатора, необходимое для стабилизации эмульсии при данной температуре.

### Время достижения равновесия на границе раздела фаз

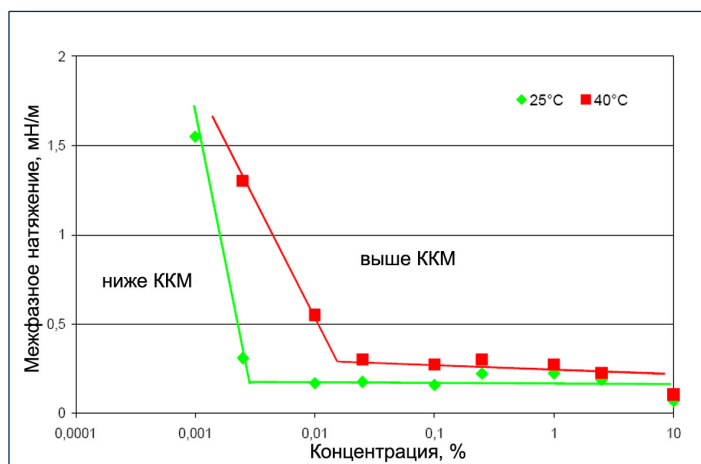
На графике показано влияние концентрации ПАВ на межфазное натяжение во времени при 25°C. Данный тип кривых объясняется использованием полимерного стабилизатора, коэффициент диффузии которого достаточно велик. Увеличение концентрации приводит к более быстрому достижению равновесия за счет более высокой плотности стабилизатора.

Если концентрация ПАВ ниже ККМ, то в течение опыта будет наблюдаться снижение кривой МН.

Средняя (красная) кривая близка к ККМ, т.к. равновесие МН достигается довольно быстро. Поведение системы зависит не только от концентрации ПАВ, но и от внешних параметров.



### Влияние температуры



Можно выделить три области: ниже ККМ, ККМ и выше ККМ.

В первой области в растворе мало молекул эмульгатора, эмульсия не стабильна. Из графика видно, что при более высокой температуре МН тоже выше, что можно объяснить энергией активации молекул.

При достижении ККМ наступает равновесие между добавленным ПАВ и количеством межфазной поверхности. При более высокой температуре наблюдается более высокое ПМ, а также более высокая ККМ, что объясняется энергией активации.

В третьей области добавление стабилизатора не приводит к существенным изменениям.

Сравнение влияния температуры, времени и концентрации может пригодиться в тех областях, где необходимо оптимизировать введение ПАВ. Концентрация ПАВ должна быть равна ККМ при 25°C, т.к. при более низком значении эмульсия не будет стабильной. При концентрациях близких к ККМ необходимо учитывать время воздействия. Только при концентрациях выше ККМ продолжительность обработки не влияет на процесс. Эффективность эмульгатора может быть также улучшена снижением температуры процесса.