

На правах рукописи



Кирбижекова Екатерина Владимировна

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ И МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОДНОЙ ФАЗЫ
ЭМУЛЬСИЙ НА СОСТАВ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ
ОТЛОЖЕНИЙ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2013

Работа выполнена в лаборатории реологии нефти Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Научный руководитель: кандидат химических наук
Прозорова Ирина Витальевна

Официальные оппоненты: Антипенко Владимир Родионович
доктор химических наук, профессор;
ИХН СО РАН, вед. науч. сотр. лаборатории
гетероорганических соединений нефти

Магадова Любовь Абдулаевна
доктор технических наук, профессор;
Российский государственный университет
нефти и газа им. И.М. Губкина,
профессор кафедры «Технология химических
веществ для нефтяной и газовой
промышленности»

Ведущая организация: Томский научно-исследовательский и
проектный институт нефти и газа
ОАО «ТомскНИПИнефть» (г. Томск)

Защита состоится «18» декабря 2013 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 634021, г. Томск, пр. Академический, 4, ИХН СО РАН, конференц-зал.
Факс: (3822) 491–457, e-mail: dissovets@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИХН СО РАН

Автореферат разослан «___» ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сагаченко Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Процесс добычи высокопарафинистых нефтей сопровождается рядом осложнений вследствие образования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в призабойной зоне пласта и на поверхностях нефтепромыслового оборудования, что приводит к снижению продуктивности скважин и пропускной способности нефтепроводов. В пределах одного нефтедобывающего региона и даже отдельного месторождения компонентный состав АСПО может значительно изменяться в зависимости от условий их формирования. В настоящее время для решения проблем, связанных с накоплением АСПО на поверхностях нефтепромыслового оборудования, разработано большое количество различных способов предотвращения образования и удаления АСПО. Однако эффективность применения данных методов главным образом определяется составом и свойствами сформировавшихся АСПО.

В связи со вступлением многих месторождений в позднюю стадию разработки, которая характеризуется высокой обводненностью добываемой продукции и образованием стойких водонефтяных эмульсий, особую актуальность приобретает установление закономерностей изменения состава АСПО в зависимости от таких факторов, как содержание и состав водной фазы эмульсий. Однако имеющиеся в литературе данные о влиянии обводненности нефти на интенсивность накопления и состав АСПО носят фрагментарный и противоречивый характер, что не позволяет создать целостную картину процесса осадкообразования в условиях обводнения скважин.

Знание состава образующихся отложений при воздействии различных факторов, а также установление его зависимости от химического состава нефтей является необходимым условием для совершенствования уже известных и разработки новых технологий борьбы с нефтяными отложениями.

Большой научный и практический интерес представляет исследование высокомолекулярных компонентов нефти при осадкообразовании из водонефтяных эмульсий, так как именно они определяют характер процессов структурообразования в нефтяных дисперсных системах.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИХН СО РАН по теме: «Исследование реологических и структурно-механических свойств нефтяных дисперсных систем с целью разработки научных основ экологически безопасных технологий транспорта вязких парафинистых нефтей» (ГР № 01201051149) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (мероприятие 1.1; ГК 02.740.11.0645 от 29.03.2010 г.).

Цель работы. Установление зависимости состава АСПО от обводненности и минерализации водной фазы водонефтяных эмульсий на основе высокопарафинистой смолистой нефти.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи**:

- исследование структурно-реологических характеристик обратных водонефтяных эмульсий на основе высокопарафинистой смолистой нефти;
- количественная оценка процесса осадкообразования в эмульсиях;
- установление зависимости состава формирующихся АСПО, а также состава основных структурообразующих компонентов АСПО (парафиновых углеводородов и асфальтенов) от содержания и минерализации водной фазы эмульсий.

Положения, выносимые на защиту:

- Зависимость скорости осадкообразования и типа АСПО от состава водонефтяных эмульсий на основе высокопарафинистой смолистой нефти.
- Влияние обводненности и содержания солей в водной фазе эмульсий на концентрацию карбоксильных групп и основного азота в составе АСПО.
- Особенности состава парафиновых углеводородов нормального строения (ПУ) и асфальтеновых компонентов, выделенных из АСПО, в зависимости от содержания и минерализации водной фазы в эмульсиях.

Научная новизна работы заключается в получении новых данных о составе АСПО, образующихся в водонефтяных эмульсиях на основе высокопарафинистой смолистой нефти с различным содержанием и минерализацией водной фазы.

- Показано, что увеличение обводненности эмульсий оказывает существенное влияние на концентрацию карбоксильных групп и основного азота в составе АСПО.
- Установлена зависимость состава ПУ, концентрирующихся в АСПО, от содержания водной фазы в эмульсии.
- Выявлены зависимости молекулярной массы и структурно-группового состава асфальтенов, выделенных из АСПО, от содержания и минерализации водной фазы эмульсий.

Практическая значимость.

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для прогнозирования динамики образования и состава АСПО при добыче и транспорте обводненных нефтей с высоким содержанием парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов.

Результаты исследования зависимости физико-химических параметров водонефтяных эмульсий и количества образующихся АСПО от содержания и минерализации водной фазы были использованы ООО «Виатех» (г. Москва) при разработке инновационной технологии повышения эффективности добычи нефти и увеличения нефтеотдачи пластов с использованием

сонохимического комплекса обслуживания скважин (акт о внедрении от 27.08.2013 г.).

Установлены закономерности, связывающие тип АСПО с содержанием и минерализацией водной фазы эмульсий. Результаты детального исследования состава и типа АСПО могут служить основой для подбора наиболее эффективного метода предотвращения образования и удаления АСПО в случае обводнения скважины.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на VII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» (Москва, 2010), XI Всероссийской научно-практической конференции аспирантов и студентов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск 2010), V Международной научно-практической конференции «Научное творчество XXI века» (Красноярск, 2012), XVI Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2012), Общероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2012), VIII Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2012), V и VI Всероссийских научно-практических конференциях «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2010, 2013), Всероссийской научно-практической конференции «Современные технологии и моделирование процессов переработки углеводородного сырья» (Томск, 2013).

Публикации. По материалам исследований, вошедших в диссертационную работу, опубликовано 12 работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 140 наименований и приложения. Работа изложена на 136 страницах, содержит 42 таблицы и 38 рисунков.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. И.В. Прозоровой и к.т.н. Н.В. Юдиной, а также сотрудникам лаборатории нефти ИХН СО РАН за помощь на всех этапах подготовки работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлены и систематизированы имеющиеся в литературе сведения об особенностях процессов формирования АСПО и водонефтяных эмульсий. Проанализированы механизм образования АСПО и факторы, влияющие на процесс осадкообразования в нефтях. На основании анализа литературных данных показано, что особо важную роль в процессах формирования водонефтяных эмульсий играют асфальтеновые компоненты, а при накоплении АСПО на поверхностях нефтепромыслового оборудования главная роль отводится высокомолекулярным ПУ. В этой связи большой интерес представляет исследование поведения данных компонентов при образовании АСПО в водонефтяных эмульсиях. Отмечено, что имеющиеся в

литературе данные о влиянии обводненности нефти на процесс формирования АСПО носят фрагментарный и противоречивый характер. Кроме того, отсутствуют данные о влиянии содержания и минерализации дисперсной фазы водонефтяных эмульсий на состав парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтовых компонентов, образующих АСПО.

Во второй главе охарактеризованы объекты и методы исследований. Объектами исследования являлись осадки, выделенные из исходной нефти и обратных водонефтяных эмульсий, которые готовили искусственно на основе высокопарафинистой смолистой нефти Мамуринского месторождения (таблица 1). Для нефтей подобного состава характерно образование очень устойчивых водонефтяных эмульсий.

В качестве дисперсной фазы, содержание которой варьировалось от 10 до 70% об., использовали дистиллированную воду (ДВ) и пластовую воду (ПВ) хлоркальциевого типа, наиболее распространенного на нефтяных месторождениях Урала и Поволжья, с общей минерализацией 450 г/л и плотностью 1301 кг/м³.

Таблица 1 – Физико-химические свойства исследуемой нефти

Содержание, % мас.			T _z , °С	ρ, кг/м ³ (при 20 °С)
Масла (ПУ)	Смолы	Асфальтены		
87,3 (18,2)	9,9	2,8	18,7	921

Минерализацию водной фазы регулировали разбавлением исходной пластовой воды дистиллированной водой. В зависимости от общего содержания солей условно выделяют три основные группы пластовых вод: соленоватые (с общей минерализацией 1–6 г/л), соленые (6–150 г/л) и рассольные (выше 150 г/л). В соответствии с данной классификацией были приготовлены растворы, соответствующие различным типам ПВ (с минерализацией 5, 50, 150, 250 и 450 г/л).

Количественную оценку процесса осадкообразования проводили на установке, разработанной на основе метода «холодного стержня» (температуру среды изменяли в диапазоне от 30 до 70 °С, температура осадкообразующей поверхности составляла 12 °С). Содержание карбоксильных групп и основного азота в составе АСПО определяли с помощью неводного потенциометрического титрования.

Состав и содержание n-алканов анализировали с использованием метода высокотемпературной газожидкостной хроматографии. Асфальтены выделяли «холодным» способом Гольде. Структурные параметры «средних» молекул асфальтенов рассчитывали методом структурно-группового анализа (СГА), разработанным в ИХН СО РАН и основанном на использовании результатов определения элементного состава, средних молекулярных масс и данных ПМР-спектроскопии.

В третьей главе приведено обсуждение результатов экспериментального исследования дисперсности и реологических свойств эмульсий в зависимости от содержания и минерализации водной фазы.

Согласно литературным данным, размер частиц дисперсной фазы оказывает значительное влияние на устойчивость и реологические характеристики дисперсной системы. Анализ микрофотографий эмульсий с ДВ (рисунок 1) показал, что увеличение содержания водной фазы сопровождается ростом числа, размеров и изменением формы глобул воды. Капли эмульсии с 70% содержанием ДВ деформированы, основная их доля представлена довольно крупными агломератами.

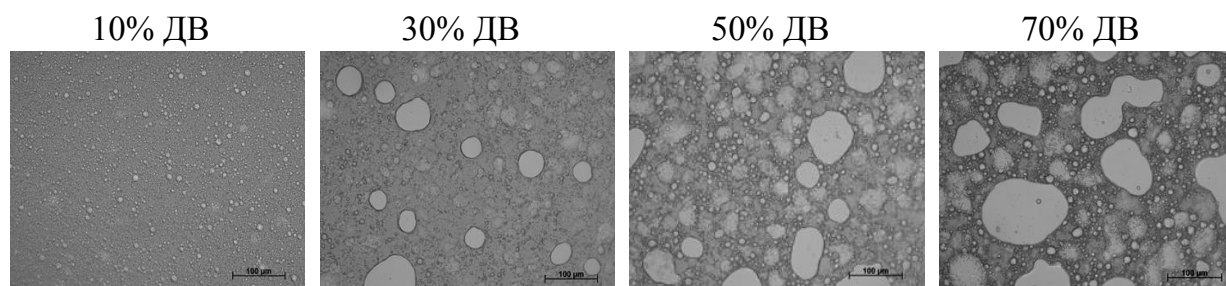


Рисунок 1 – Микрофотографии водонефтяных эмульсий с различной обводненностью при увеличении в 400 раз

Таблица 2 – Дисперсность водонефтяных эмульсий в зависимости от содержания и минерализации водной фазы

Образец	d_{cp} , мкм	d_{max} , мкм	D , мкм ⁻¹
10% ДВ	4,4	24	0,23
30% ДВ	5,3	36	0,19
50% ДВ	6,6	99	0,15
70% ДВ	7,5	135	0,13
30% ПВ 5 г/л	5,6	38	0,18
30% ПВ 50 г/л	6,1	53	0,16
30% ПВ 150 г/л	6,2	58	0,16
30% ПВ 250 г/л	6,4	56	0,16
30% ПВ 450 г/л	6,7	55	0,15

Установлено, что с ростом доли ДВ в составе эмульсии от 10 до 70% наблюдается увеличение среднего (d_{cp}) и максимального (d_{max}) диаметров водных глобул в 1,7 и 5,6 раз, соответственно, и снижение дисперсности почти в 2 раза (таблица 2). Показано, что рост концентрации солей в 30% эмульсии также приводит к увеличению размеров капель воды в

эмульсиях и, соответственно, снижению дисперсности (таблица 2, рисунок 2), что указывает на снижение устойчивости исследуемых эмульсий.

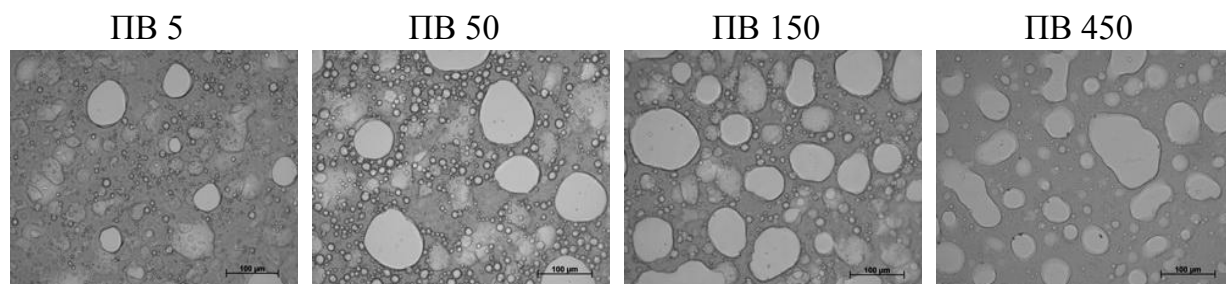


Рисунок 2 – Микрофотографии 30% эмульсий с различной минерализацией водной фазы (г/л) при увеличении в 400 раз

В эмульсии с минерализацией водной фазы 450 г/л отмечено выпадение кристалликов соли внутри дисперсной фазы.

Установлено, что увеличение содержания водной фазы приводит к значительному возрастанию вязкости исследуемых эмульсий на основе ДВ (рисунок 3а). При температуре 25 °С для 10% эмульсии характерно увеличение вязкости в 1,5 раза, для 30, 50 и 70% эмульсий – более чем в 3, 5 и 9 раз, соответственно, по сравнению с исходной нефтью.

В температурном интервале 25–30 °С увеличение минерализации водной фазы приводит к снижению вязкости эмульсий в среднем в 1,5–2 раза (рисунок 3б). При этом для эмульсии с концентрацией солей в водной фазе 450 г/л значение динамической вязкости выше, чем при минерализации 50, 150, и 250 г/л, но ниже, чем при минерализации 5 г/л. Вероятно, это связано с выпадением солей внутри дисперсной фазы, о чем свидетельствуют микрофотографии эмульсии. При дальнейшем повышении температуры изменение вязкости с ростом минерализации водной фазы менее значительно.

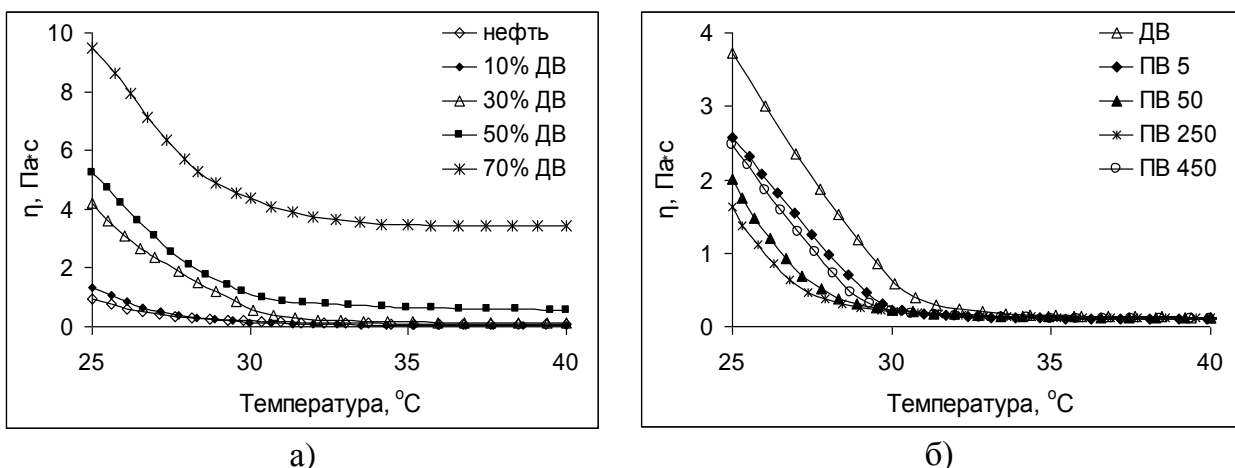


Рисунок 3 – Динамическая вязкость η эмульсий в зависимости от температуры (скорость сдвига $8,4 \text{ c}^{-1}$) при различных содержаниях ДВ (а) и минерализации ПВ 30% эмульсии (б)

Для оценки силы межмолекулярных взаимодействий в исходной нефти и эмульсиях по кривым зависимости вязкости от температуры в аррениусовских координатах $\ln \eta - 1/T$ рассчитывали значения энергии активации вязкого течения $E_{\text{акт}}$ (таблица 3). Графическая зависимость представляет собой два участка, отвечающих определенным типам структурообразования и разделенных температурой фазового перехода или температурой разрушения кристаллической структуры ПУ (T_{pc}). Реологические свойства исследуемых водонефтяных систем в температурном диапазоне 25–45 °С характеризуются двумя значениями энергии активации вязкого течения ($E_{1\text{акт}}$ и $E_{2\text{акт}}$), что может быть связано со скачкообразным изменением степени ассоциации молекул в нефтяной дисперсной системе и свидетельствует о произошедших фазовых переходах. Установлено, что увеличение содержания водной фазы в эмульсиях до 30% приводит к росту значений $E_{1\text{акт}}$ в среднем в 1,5 раза по сравнению с исходной нефтью, что

Таблица 3 – Энергия активации вязкого течения исходной нефти и водонефтяных эмульсий

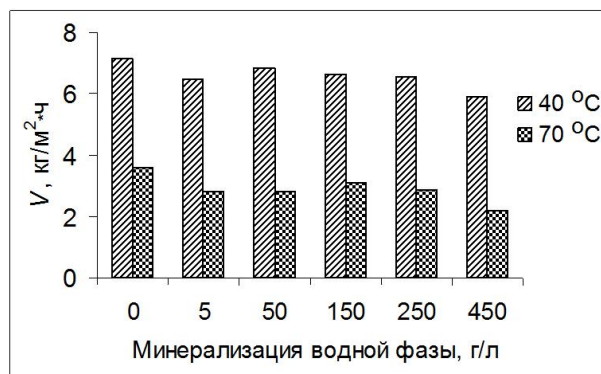
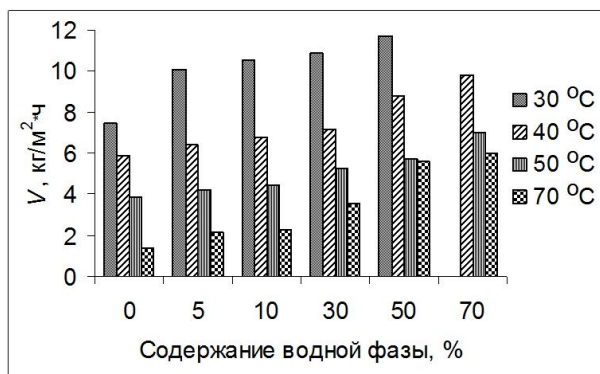
Образец	$E_{1акт}$, кДж/моль ($<T_{рс}$)	$E_{2акт}$, кДж/моль ($>T_{рс}$)	$T_{рс}$, °C
Нефть	132,4	17,4	30,7
10% ДВ	153,3	20,1	31,8
30% ДВ	188,1	26,5	32,5
50% ДВ	121,2	17,3	31,1
70% ДВ	59,7	11,8	30,7
30% ПВ 5 г/л	196,8	20,9	32,1
30% ПВ 50 г/л	162,8	16,3	30,6
30% ПВ 150 г/л	162,4	15,9	30,6
30% ПВ 250 г/л	150,5	15,7	30,6
30% ПВ 450 г/л	206,0	16,4	31,0

свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий и увеличении степени ассоциативности системы, обусловленной формированием адсорбционных оболочек, состоящих из смолисто-асфальтовых и парафиновых компонентов, на межфазной поверхности нефть – вода. Дальнейшее увеличение обводненности эмульсии приводит к снижению значений $E_{1акт}$, что связано с существенным уменьшением доли нефтяной фазы и, соот-

ответственно, содержания парафиновых компонентов в составе эмульсии. В области температур выше $T_{рс}$ величина энергии активации вязкого течения $E_{2акт}$ практически не изменяется. При увеличении минерализации водной фазы эмульсии до 250 г/л наблюдается снижение $E_{1акт}$, в то время как значение $E_{1акт}$ для эмульсии с концентрацией солей в водной фазе 450 г/л возрастает на 10%, по сравнению с эмульсией на основе ДВ.

Таким образом, увеличение содержания и минерализации водной фазы сопровождается значительным изменением структурно-реологических характеристик водонефтяных эмульсий.

В четвертой главе рассматривается влияние содержания и минерализации водной фазы эмульсий на количество и состав АСПО. Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать скорости осадкообразования V при различных температурах среды (30–70 °C). Установлено, что с ростом содержания водной фазы наблюдается возрастание V во всем исследуемом интервале температур (рисунок 4а).



а)

б)

Рисунок 4 – Скорость осадкообразования V в водонефтяных эмульсиях в зависимости от содержания ДВ (а) и минерализации ПВ 30% эмульсии (б)

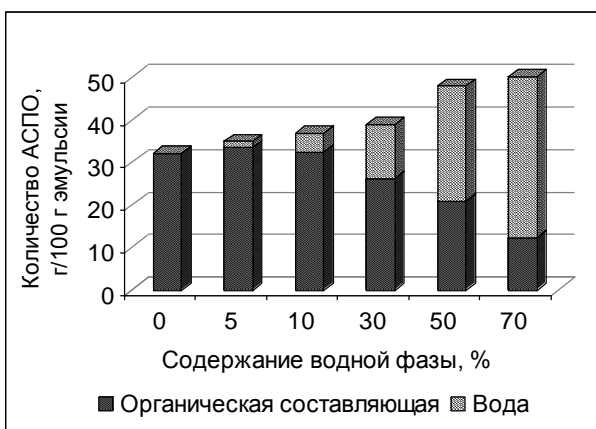


Рисунок 5 – Влияние обводненности эмульсии на количество АСПО ($T = 40^\circ\text{C}$)

Присутствие солей в водной фазе 30% эмульсий приводит к снижению V в среднем в 1,1–1,2 раза в зависимости от температуры среды (рисунок 4б). Минимальное значение V характерно для эмульсии с концентрацией солей в водной фазе 450 г/л.

Так как с ростом минерализации водной фазы эмульсии не наблюдается увеличения скорости образования АСПО, можно сделать вывод, что при данном температурном режиме в эмульсиях на основе высокопарафинистой смолистой нефти и солонатовой, соленой, рассольной ПВ хлоридно-кальциевого типа дополнительного отложения солей на осадкообразующей поверхности не происходит.

Установлена взаимосвязь между вязкостью эмульсий и количеством образовавшегося осадка. Графическая зависимость массы АСПО от вязкости при увеличении содержания водной фазы в эмульсии имеет логарифмический характер (рисунок 6). Из рисунка 7 видно, что с увеличением минерализации водной фазы вязкость исходных эмульсий и количество АСПО изменяются незначительно.

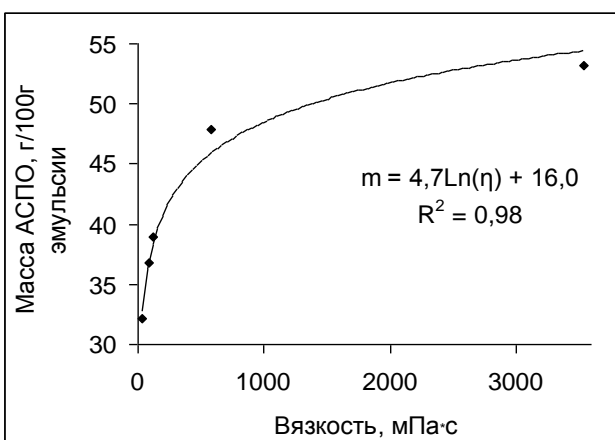


Рисунок 6 – Зависимость массы образующихся АСПО от вязкости эмульсии с различным содержанием водной фазы

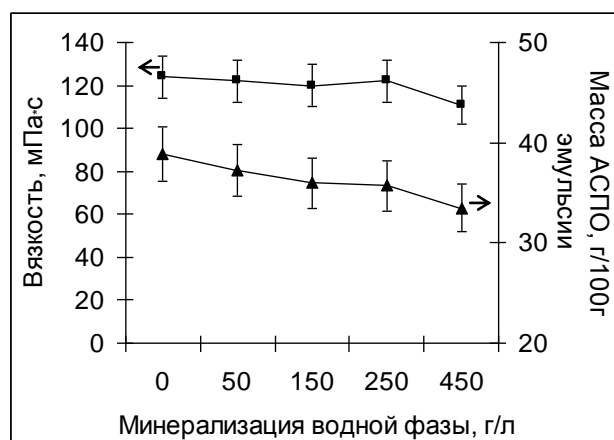


Рисунок 7 – Изменение вязкости эмульсии и массы АСПО в зависимости от минерализации водной фазы ($T = 40^\circ\text{C}$)

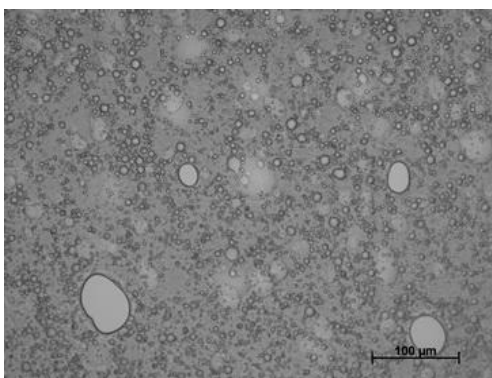


Рисунок 8 – Микрофотография осадка, выделенного из эмульсии с 30% ДВ

Отмечено снижение размеров капель воды в АСПО, выделенных из эмульсий, по сравнению с исходными эмульсиями при общем возрастании их численности (рисунок 8). Установлено, что средний размер капель в осадке, выделенном из эмульсии с 30% ДВ, составляет 3,3 мкм, что в 1,6 раза меньше, по сравнению со средним диаметром капель в исходной 30% эмульсии.

Для АСПО характерно более узкое распределение по размеру капель (рисунок 9), по сравнению с исходной эмульсией, с преобладанием капель диаметром 1–2 мкм. Размеры капель в АСПО, выделенных из эмульсий с минерализованной водной фазой, как и в случае с ДВ, меньше, чем в исходных эмульсиях. Это может быть связано с тем, что под действием температурного градиента происходит движение капель к осадкообразующей поверхности. Согласно формуле Стокса-Эйнштейна, величина коэффициента диффузии связана с размерами частиц обратной зависимостью, поэтому в результате термодиффузии в АСПО концентрируются капли с наименьшими диаметрами.

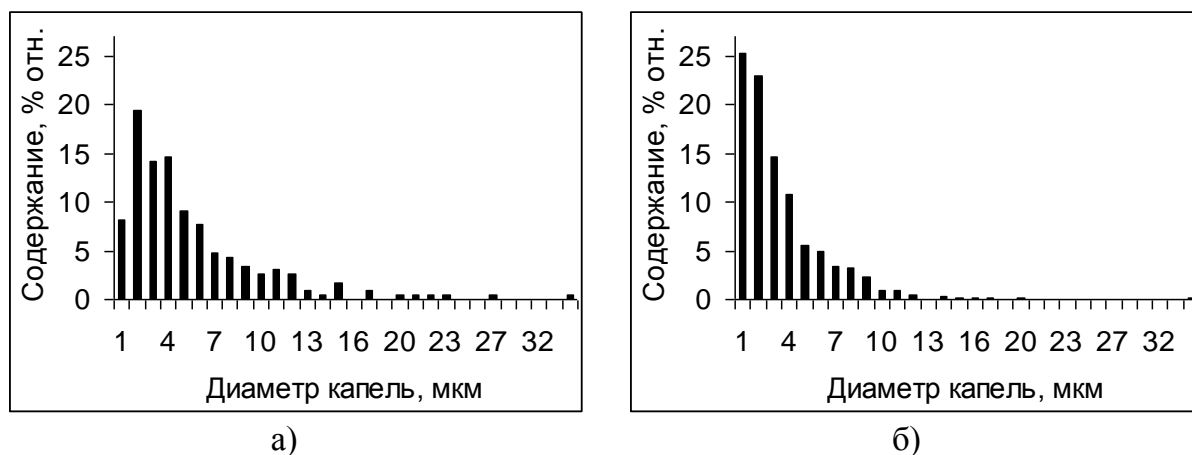


Рисунок 9 – Распределение капель по размерам в эмульсии с 30% ДВ (а) и в АСПО, выделенных из эмульсии с 30% ДВ (б)

Анализ группового состава АСПО показал, что добавление воды в нефтяную систему приводит к значительному увеличению содержания асфальтеновых компонентов и снижению доли смолистых веществ (таблица 4). Для осадка, выделенного из 10% эмульсии при 70 °С, наблюдается повышение доли асфальтенов в 5 раз и снижение содержания смол почти в 1,5 раза, по сравнению с осадком, полученным из безводной нефти. С ростом обводненности эмульсии до 70% содержание смолистых компонентов в составе АСПО практически не изменяется. Максимальное содержание асфальтенов (8,7% мас.) приходится на осадок, выделенный из 50% эмульсии при 70 °С. Также в составе АСПО 50% эмульсии наблюдается существенное

Таблица 4 – Групповой состав АСПО, выделенных из нефти и водонефтяных эмульсий с ДВ (Т = 70 °С)

Образец	Содержание, % мас.			β
	Масла (ПУ)	Смолы	Асфальтены	
Нефть	64,4 (11,6)	34,2	1,4	0,3
10% ДВ	69,4 (12,9)	23,2	7,4	0,4
30% ДВ	69,2 (13,8)	22,2	8,6	0,4
50% ДВ	69,1 (27,0)	22,2	8,7	0,9
70% ДВ	70,4 (31,9)	22,9	6,7	1,1

увеличение доли ПУ – в 2 раза, по сравнению с АСПО 30% эмульсии. При обводненности 70% содержание ПУ в осадке выше в 2,5 раза, чем в осадке, выделенном из безводной нефти.

Показано, что повышение минерализации водной фазы сопровождается значительным возрастанием содержа-

ния асфальтовых компонентов в составе АСПО (таблица 5). В осадке, выделенном из 30% эмульсии с минерализацией водной фазы 450 г/л, доля асфальтенов увеличивается в 2,5–2,7 раза, по сравнению с АСПО, полученных из эмульсии на основе ДВ, в то время как содержание смолистых компонентов в осадках уменьшается в 1,6–2,1 раза. Кроме того, с ростом концентрации солей в водонефтяной системе наблюдается незначительное снижение доли масляной фракции (на 2–4%) в составе АСПО, полученных из эмульсий. При этом содержание ПУ в осадке практически не изменяется.

Таблица 5 – Групповой состав АСПО, выделенных из водонефтяных эмульсий с ПВ (Т = 70 °С)

Образец	Содержание, % мас.			β
	Масла (ПУ)	Смолы	Асфальтены	
30% ПВ 5 г/л	69,0 (13,0)	21,5	9,5	0,4
30% ПВ 50 г/л	67,0 (13,7)	21,8	11,2	0,4
30% ПВ 150 г/л	67,4 (13,7)	19,8	12,8	0,4
30% ПВ 250 г/л	66,1 (13,1)	19,9	14,0	0,4
30% ПВ 450 г/л	64,8 (12,7)	13,5	21,7	0,4

В зависимости от соотношения ПУ и смолисто-асфальтовых компонентов β нефтяные отложения разделяют на три типа: асфальтовый ($\beta < 0,9$), смешанный ($\beta \approx 0,9–1,1$) и парафиновый ($\beta > 1,1$). Тип осадка является важной характеристикой, от которой во многом зависит выбор наиболее оптимальных методов и условий удаления АСПО. При повышении обводненности нефтяной системы наблюдается снижение значений β , что приводит к изменению типа осадка (таблица 4): от асфальтового (АСПО, выделенные из 10–30% эмульсий) до смешанного типа (АСПО, выделенные из 50–70% эмульсий), что происходит за счет роста доли ПУ. Увеличение минерализации водной фазы эмульсий не изменяет тип образующихся АСПО (таблица 5).

Известно, что в АСПО концентрируются полярные природные поверхностно-активные вещества (ПАВ) нефти, повышающие прочность их сцепления с металлическими поверхностями и облегчающие проникновение вглубь зазоров, трещин на поверхностях нефтепромыслового оборудования. Кроме того, природные ПАВ являются естественными стабилизаторами водонефтяных эмульсий. Среди анионоактивных ПАВ нефти наибольшее значение имеют нефтяные кислоты, среди катионоактивных – азотистые основания. Поэтому было изучено влияние содержания и минерализации водной фазы эмульсий на концентрацию карбоксильных групп и основного азота в составе АСПО.

По данным потенциометрического титрования установлено, что в исходной нефти содержится 0,203% мас. карбоксильных групп; 0,036 и 0,062% мас. сильноосновного и слабоосновного азота, соответственно. В составе нефтяного осадка доля карбоксильных групп и слабоосновного азота увеличивается в 1,8 и 1,4 раза, соответственно, а концентрация основного азота снижается в 1,6 раза, по сравнению с исходной нефтью (рисунок 10).

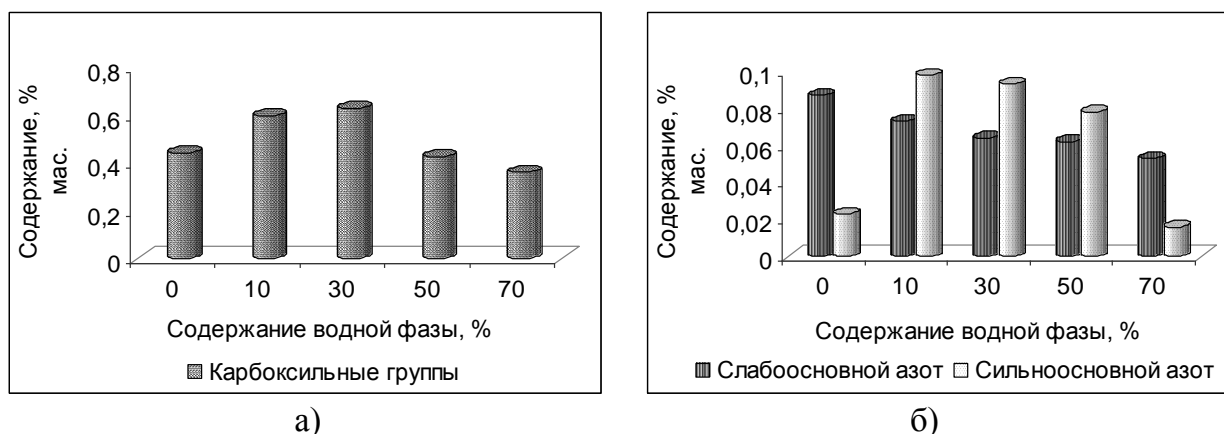


Рисунок 10 – Содержание карбоксильных групп (а) и основного азота (б) в составе АСПО в зависимости от обводненности эмульсии ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Показано, что рост обводненности эмульсии до 30% приводит к повышению содержания карбоксильных групп в составе осадка в 1,3–1,5 раза, по сравнению с АСПО, выделенных из безводной нефти. При дальнейшем увеличении доли водной фазы до 70% наблюдается снижение концентрации карбоксильных групп в составе осадка в 2 раза, по сравнению с осадком, полученным из 30% эмульсии, и в 1,5 раза ниже, чем в АСПО, выделенных из нефти.

Наличие воды в нефтяной системе оказывает влияние и на содержание основного азота: в составе осадка, выделенного из 10% эмульсии, наблюдается увеличение доли основного азота в 4,3 раза, по сравнению с нефтяным осадком, и снижение доли слабоосновного азота в 1,2 раза. Рост содержания водной фазы в эмульсии до 70% приводит к монотонному уменьшению концентрации основного и слабоосновного азота в составе АСПО.

Снижение доли нефтяных ПАВ в осадке при увеличении обводненности эмульсий, вероятно, обусловлено формированием развитой

поверхности раздела фаз нефть – вода, вследствие чего происходит перераспределение содержания ПАВ в объеме и их концентрирование в межфазных слоях эмульсий, а не в осадке.

С увеличением минерализации водной фазы эмульсии содержание основного и слабоосновного азота в составе АСПО практически не изменяется, при этом доля карбоксильных групп возрастает (рисунок 11). Максимум их содержания приходится на осадок, выделенный из эмульсии с минерализацией 250 г/л, и составляет 1,165%, что в 2,5 раза выше, по сравнению с осадком, выделенным из эмульсии на основе ДВ.

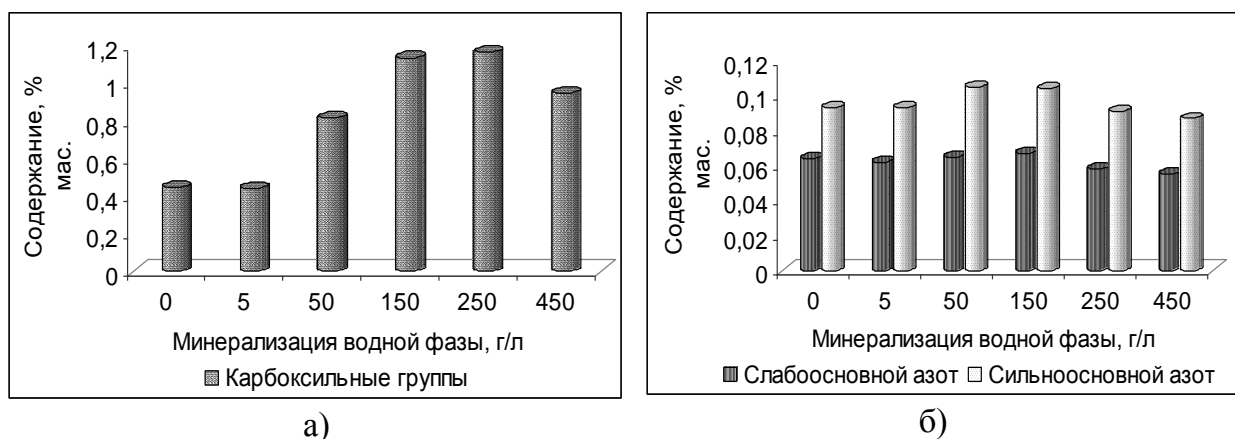


Рисунок 11 – Содержание карбоксильных групп (а) и основного азота (б) в составе АСПО в зависимости от минерализации водной фазы 30% эмульсии (Т = 70 °С)

Таким образом, показано, что обводненность эмульсии оказывает влияние, как на содержание карбоксильных групп, так и на содержание основного азота в осадке, при этом минерализация водной фазы эмульсии в основном влияет на концентрацию карбоксильных групп.

В пятой главе исследовано влияние обводненности и минерализации водной фазы эмульсии на состав парафиновых и асфальтеновых компонентов в осадках.

Известно, что свойства АСПО главным образом определяются составом ПУ, кристаллизация которых является основной причиной образования АСПО. Для нефтяных осадков, как и для исходной нефти, характерно бимодальное молекулярно-массовое распределение (ММР) ПУ с максимумами, приходящимися на C_{17} и C_{29} (рисунок 12). При образовании эмульсии в составе АСПО происходит значительное увеличение доли высокомолекулярных ПУ – в 2,2 раза для образца осадка, выделенного из 30% эмульсии, по сравнению с осадком безводной нефти (таблица 6), что приводит к появлению третьего максимума на кривой ММР, приходящийся на C_{47} – C_{46} . Однако при увеличении содержания водной фазы в эмульсии до 70% происходит снижение доли высокомолекулярных ПУ в 1,8 раза, и кривая ММР ПУ вновь принимает бимодальный характер.

В составе ПУ осадков эмульсий с минерализованной водной фазой значительных изменений, по сравнению с АСПО эмульсий на основе ДВ, не обнаружено.

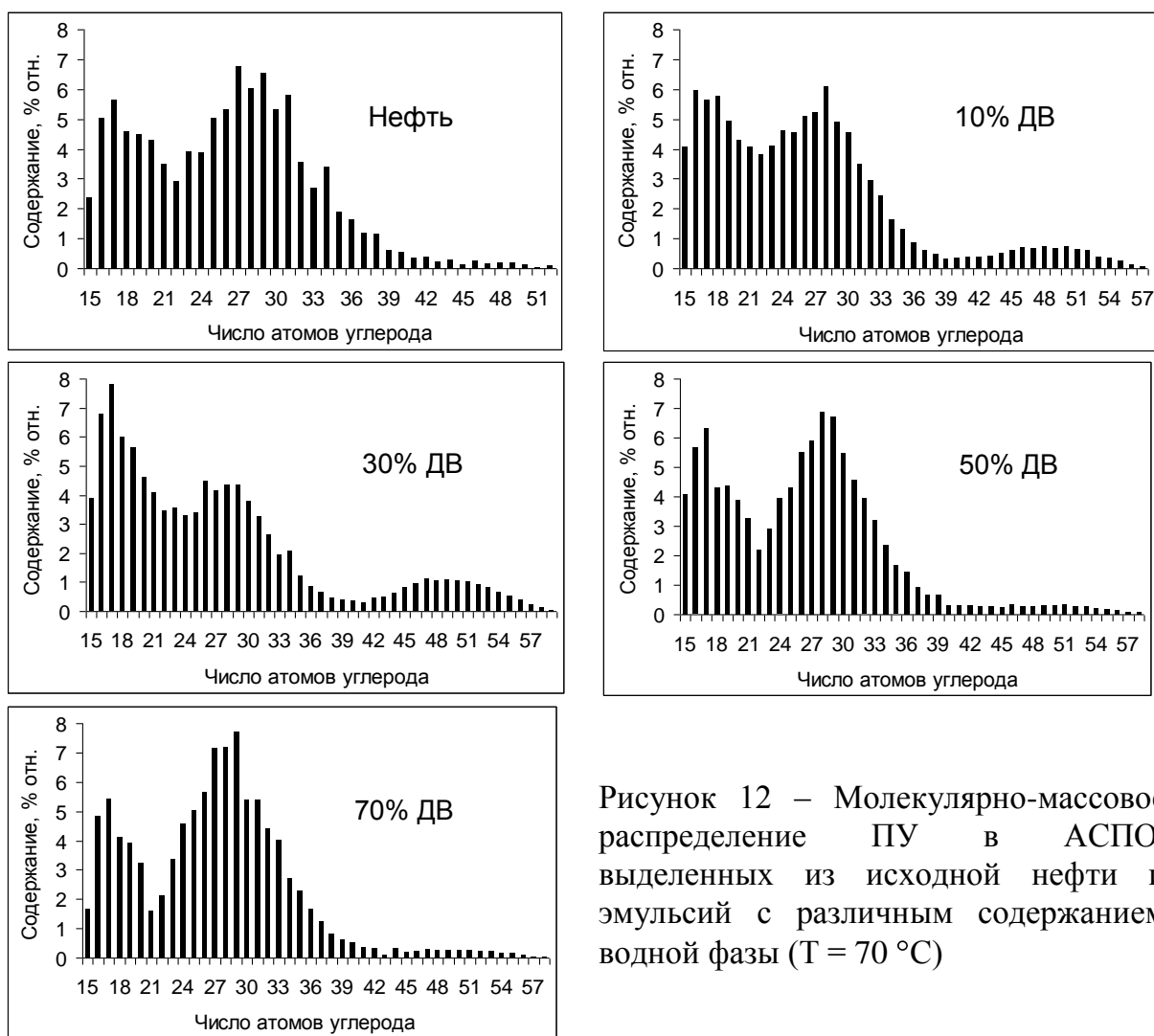


Рисунок 12 – Молекулярно-массовое распределение ПУ в АСПО, выделенных из исходной нефти и эмульсий с различным содержанием водной фазы (T = 70 °C)

Таблица 6 – Доля жидких ($\sum C_{14}-C_{15}$) и твердых ($\sum C_{16}-C_{35}$; $\sum C_{36}-C_{58}$) ПУ в нефти, АСПО, выделенных из нефти и эмульсий, в зависимости от содержания водной фазы (T = 70 °C)

Образец	Содержание, % отн.		
	$\sum C_{14}-C_{15}$	$\sum C_{16}-C_{35}$	$\sum C_{36}-C_{58}$
Исходная нефть	3,3	91,7	5,0
АСПО нефти	2,0	90,9	7,1
АСПО 10 % ДВ	4,0	83,6	12,0
АСПО 30 % ДВ	3,9	80,7	15,4
АСПО 50 % ДВ	4,1	87,4	8,5
АСПО 70 % ДВ	3,4	88,2	8,4

Так как асфальтены играют основную роль в стабилизации водонефтяных эмульсий и принимают участие в процессе формирования АСПО, актуальным представляется установление взаимосвязи между содержанием водной фазы в эмульсии и составом асфальтенов, концентрирующихся в АСПО.

В таблице 7 приведены значения средних молекулярных масс (ММ) асфальтенов нефти и АСПО. ММ асфальтенов, выделенных из нефтяного осадка выше, чем ММ асфальтенов исходной нефти в 1,6 раза. При

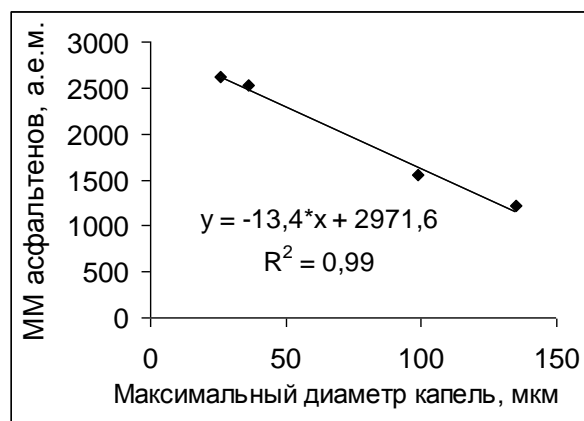
Таблица 7 – Молекулярная масса асфальтенов, выделенных из нефти, АСПО нефти и эмульсий с различным содержанием водной фазы

Образец	ММ, а.е.м.
Исходная нефть	1045
АСПО нефти	1728
АСПО 10% ДВ	2612
АСПО 30% ДВ	2532
АСПО 50% ДВ	1549
АСПО 70% ДВ	1214

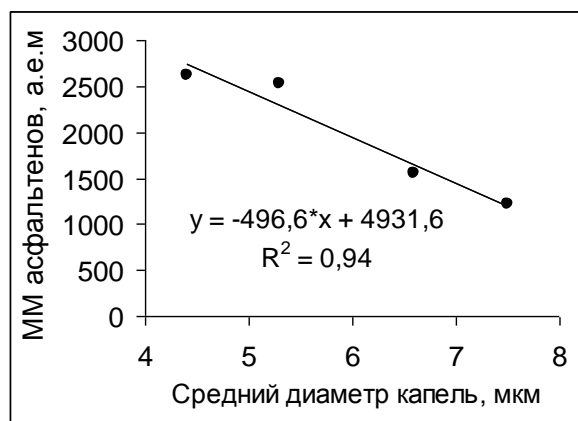
добавлении воды в систему ММ асфальтенов резко возрастает: в 1,5 раза по сравнению с асфальтенами осадка безводной нефти. ММ асфальтенов, выделенных из осадка 30% эмульсии, практически не отличается от ММ асфальтенов, выделенных из осадка 10% эмульсии. Увеличение содержания водной фазы в эмульсии до 50–70% приводит к снижению ММ асфальтенов в 1,6–2,1 раза.

Отмечен симбатный характер зависимостей ММ асфальтенов и доли высокомолекулярных ПУ ($\sum C_{36}-C_{58}$) в составе АСПО от содержания водной фазы в эмульсии. Снижение данных параметров с ростом обводненности выше 30%, может быть связано со значительным увеличением межфазной поверхности, на которой происходит адсорбция природных эмульгаторов – асфальтенов и высокомолекулярных ПУ, что приводит к концентрированию данных компонентов в межфазных слоях эмульсии. Рост количества и размера капель воды в эмульсии может затруднять диффузию молекул ПУ и асфальтеновых компонентов к осадкообразующей поверхности, вследствие чего концентрация высокомолекулярных ПУ и асфальтенов в составе АСПО при содержании водной фазы в эмульсии выше 30% снижается.

Такое предположение находит свое подтверждение в обратной зависимости ММ асфальтенов от размера капель эмульсии (рисунок 13). Установлено, что зависимость ММ асфальтенов, выделенных из АСПО, от максимального диаметра капель воды в эмульсиях носит линейный характер и описывается уравнением: $MM_{асф} = -13,4 \cdot d_{max} + 2971,6$. Аналогичным уравнением можно описать зависимость ММ асфальтенов от среднего диаметра водных глобул в эмульсиях: $MM_{асф} = -496,6 \cdot d_{cp} + 4931,6$.



а)



б)

Рисунок 13 – Зависимость ММ асфальтенов в АСПО от максимального (а) и среднего (б) диаметров глобул воды в эмульсии

По данным СГА (таблица 8) для асфальтенов, выделенных из нефтяного осадка, по сравнению с асфальтенами исходной нефти, характерно увеличение числа атомов углерода и водорода в «средней» молекуле в 1,6 раза, рост числа атомов азота и серы – в 1,7 раза и атомов кислорода – в 2,1 раза. Повышение количества ароматических колец K_a в 1,8 раза может быть напрямую связано с возрастанием ММ асфальтенов. В «средней» молекуле асфальтенов нефтяного осадка увеличивается содержание ароматического углерода f_a , и, соответственно, снижается доля насыщенного углерода $f_{нас}$, по сравнению с асфальтенами исходной нефти, при этом число блоков в молекуле m_a возрастает в 1,5 раза.

Таблица 8 – Структурно-групповой состав асфальтенов, выделенных из нефти, АСПО нефти и эмульсий с различным содержанием водной фазы ($T = 40\text{ }^\circ\text{C}$)

Параметры		Асфальтены					
		Нефть	АСПО нефти	АСПО 10% ДВ	АСПО 30% ДВ	АСПО 50% ДВ	АСПО 70% ДВ
Число атомов в средней молекуле	C	76,08	125,21	189,20	183,13	111,46	87,29
	H	97,55	159,77	250,32	245,92	157,05	128,14
	N	0,37	0,63	0,99	0,90	0,56	0,42
	S	0,25	0,42	0,56	0,55	0,34	0,25
	O	1,27	2,65	3,61	3,51	2,14	1,46
Число ароматических колец	K_a	7,66	13,47	18,98	18,70	9,36	6,44
Распределение атомов углерода, %	f_a	44,95	46,84	47,68	46,42	43,07	38,85
	$f_{нас}$	55,04	53,16	52,32	53,58	56,93	61,15
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле	C_a	34,20	58,65	90,21	85,00	48,00	33,91
	C_n	29,23	55,71	98,98	98,12	63,46	51,62
	C_α	10,59	16,89	22,38	21,63	16,73	11,92
	C_γ	2,76	4,26	7,76	7,46	3,72	4,12
Число блоков	m_a	2,49	3,67	5,46	5,51	5,89	5,00
<i>C_a – углерод ароматический; C_n – углерод в алифатических заместителях; C_α – углерод в α-положении к циклическому кольцу; C_γ – углерод в терминальных метильных группах</i>							

При наличии воды в нефтяной системе параметры «средней» асфальтеновой молекулы значительно изменяются. Для асфальтенов, выделенных из осадка 10% эмульсии, характерно увеличение числа атомов углерода, водорода, азота в 1,6 раза, серы – в 1,3 раза и кислорода – в 1,4 раза; увеличивается количество атомов углерода ароматического типа C_a и углерода в алифатических заместителях C_n – в 1,5 и 1,8 раза, соответственно. При этом общая доля ароматического углерода в составе «средней» молекулы асфальтенов также возрастает. Асфальтены осадка, выделенного из 10% эмульсии, состоят преимущественно из пятиблочных молекул, в то время как молекулы асфальтенов осадка, выделенного из безводной нефти, являются четырехблочными.

Параметры «средней» молекулы асфальтенов, выделенных из осадков 10 и 30% эмульсий, имеют близкие значения. По сравнению с асфальтенами

осадка исходной нефти в составе асфальтенов осадка, выделенного из 70% эмульсии, содержание атомов углерода и водорода ниже в 1,4 и 1,2 раза, соответственно, а число гетероатомов – в 1,5–1,8 раза. Количество блоков в «средней» молекуле асфальтенов АСПО с ростом обводненности эмульсии практически не изменяется. При этом число ароматических ядер K_a уменьшается в 2,1 раза; доля ароматического углерода f_a снижается в 1,2 раза, а доля насыщенного углерода $f_{нас}$ возрастает.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают снижение степени ароматичности асфальтенов. Отмечено уменьшение значений спектральных коэффициентов, соответствующих содержанию конденсированных ароматических структур, и увеличение значения спектрального коэффициента, характеризующего содержание парафиновых структур (таблица 9). Также наблюдается снижение коэффициента разветвленности, что подтверждает результаты СГА по снижению количества атомов углерода в терминальных метильных группах C_γ .

Таблица 9 – Спектральные коэффициенты для асфальтеновой фракции АСПО, выделенных из эмульсий с различным содержанием водной фазы

Спектральные коэффициенты		Асфальтены				
		АСПО нефти	АСПО 10%ДВ	АСПО 30%ДВ	АСПО 50%ДВ	АСПО 70%ДВ
Условное содержание конденсированных ароматических фрагментов	D_{750}/D_{725}	0,79	0,82	0,81	0,78	0,72
Условное содержание ароматических структур	D_{1610}/D_{1465}	0,51	0,51	0,47	0,45	0,44
Условное содержание парафиновых структур	D_{725}/D_{1465}	0,42	0,41	0,43	0,44	0,44
Коэффициент разветвленности	D_{1380}/D_{1465}	0,62	0,64	0,61	0,55	0,60

Таблица 10 – Брутто-формула «средней» молекулы асфальтенов, выделенных из АСПО эмульсий с различным содержанием водной фазы

Образец	Брутто-формула
Нефть	$CH_{1,282}N_{0,005}S_{0,003}O_{0,017}$
АСПО нефти	$CH_{1,276}N_{0,005}S_{0,003}O_{0,021}$
АСПО 10% ДВ	$CH_{1,323}N_{0,005}S_{0,003}O_{0,019}$
АСПО 30% ДВ	$CH_{1,343}N_{0,005}S_{0,003}O_{0,019}$
АСПО 50% ДВ	$CH_{1,409}N_{0,005}S_{0,003}O_{0,019}$
АСПО 70% ДВ	$CH_{1,468}N_{0,005}S_{0,003}O_{0,017}$

По данным СГА была определена брутто-формула «средней» молекулы асфальтенов, из расчета на 1 атом углерода (таблица 10). Увеличение содержания водной фазы в эмульсии приводит к увеличению доли водорода, а содержание гетероатомов практически не изменяется.

Таким образом, увеличение обводненности эмульсии оказывает значительное влияние на ММ и структурно-групповой состав асфальтенов в АСПО.

В присутствии солей ММ асфальтенов, концентрирующихся в АСПО, значительно снижается (таблица 11). Согласно данным СГА, для «средней» молекулы асфальтенов, выделенных из АСПО эмульсий с минерализованной водной фазой, характерно уменьшение в среднем в 2 раза числа гетероатомов, а также углерода и водорода, что связано со снижением ММ данных асфальтенов.

Таблица 11 – Структурно-групповой состав асфальтенов, выделенных из АСПО эмульсий с различной минерализацией водной фазы (Т = 40 °С)

Параметры		Асфальтены		
		АСПО 30 % ПВ 5	АСПО 30 % ПВ 50	АСПО 30% ПВ 150
Молекулярная масса, а.е.м.		1171	1089	1419
Число атомов в средней молекуле	C	84,29	78,83	104,52
	H	111,06	104,47	137,55
	N	0,54	0,46	0,50
	S	0,22	0,19	0,24
	O	1,53	1,52	1,92
Число ароматических колец	K _a	9,41	8,04	10,24
Распределение атомов углерода, %	f _a	46,76	45,17	46,80
	f _{нас}	53,24	54,83	53,20
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле	C _a	40,19	34,49	44,09
	C _п	43,84	38,94	57,76
	C _α	10,49	9,52	13,17
	C _γ	3,99	3,54	4,19
Число блоков	m _a	2,79	2,54	3,05

При этом в составе брутто-формулы «средней» молекулы асфальтенов (таблица 12) с ростом минерализации водной фазы эмульсии, изменение содержания гетероатомов незначительно, отмечено снижение доли атомов водорода.

Таблица 12 – Брутто-формула «средней» молекулы асфальтенов, выделенных из АСПО эмульсий с различной минерализацией водной фазы

Образец	Брутто-формула
АСПО 30% ДВ	CH _{1,343} N _{0,005} S _{0,003} O _{0,019}
АСПО 30 % ПВ 5	CH _{1,318} N _{0,006} S _{0,003} O _{0,018}
АСПО 30 % ПВ 50	CH _{1,325} N _{0,006} S _{0,002} O _{0,019}
АСПО 30% ПВ 150	CH _{1,316} N _{0,005} S _{0,002} O _{0,018}

При концентрации солей в водонефтяной системе 5 г/л число ароматических колец в составе асфальтенов снижается в 2 раза, а при увеличении минерализации водной фазы изменяется незначительно. При этом число атомов углерода в алкильных фрагментах C_п снижается в 2,3 раза, по сравнению с асфальтенами

осадка, выделенного из эмульсии на основе ДВ. Увеличение минерализации водной фазы эмульсии до 150 г/л приводит к дальнейшему понижению C_п более чем в 3 раза. В присутствии солей количество атомов углерода в α-положении к циклическому кольцу C_α и углерода в терминальных метильных

группах C_7 снижается в среднем в 2 раза в составе асфальтенов. Молекулы асфальтенов АСПО, выделенных из эмульсий с минерализованной водной фазой, являются преимущественно трехблочными – количество блоков m_a изменяется от 2,5 до 3, что в 1,5 раза ниже, чем в асфальтенах осадка, выделенного из эмульсии на основе ДВ.

Из представленных результатов следует, что асфальтены, выделенных из АСПО эмульсии на основе ПВ различной минерализации, отличаются от асфальтенов, выделенных из АСПО эмульсий на основе ДВ, более низкими значениями молекулярных масс. При увеличении содержания солей в водной фазе эмульсии от 5 до 150 г/л изменения в составе асфальтенов незначительны.

Таким образом, показано, что содержание и минерализация водной фазы эмульсии оказывает значительное влияние на состав формирующихся АСПО.

ВЫВОДЫ

1. Скорость осадкообразования в обратных водонефтяных эмульсиях на основе высокопарафинистой смолистой нефти увеличивается с ростом обводненности и не зависит от минерализации водной фазы. Количество АСПО возрастает пропорционально вязкости эмульсии.
2. Установлено, что с увеличением обводненности эмульсии содержание парафиновых углеводородов нормального строения и асфальтеновых компонентов в составе АСПО возрастает в 2,7 и 6 раз, соответственно, что приводит к изменению типа формирующихся АСПО. Повышение минерализации водной фазы сопровождается ростом доли асфальтеновых компонентов в осадке в 2,5–2,8 раза, при этом тип осадка не изменяется.
3. Показано, что концентрация карбоксильных групп и основного азота, входящих в состав гетероатомных соединений АСПО, экстремально зависит от обводненности эмульсий с максимумом, приходящимся на 30% водной фазы.
4. Установлено, что увеличение обводненности эмульсий до 30% приводит к двукратному росту доли низко- ($\sum C_{14}-C_{15}$) и высокомолекулярных ($\sum C_{36}-C_{58}$) парафиновых углеводородов нормального строения в АСПО. При повышении содержания водной фазы в эмульсии до 70% наблюдается снижение концентрации высокомолекулярных парафиновых углеводородов.
5. Асфальтены АСПО, выделенных из 10 и 30% эмульсий, характеризуются максимальными значениями молекулярных масс. Увеличение минерализации водной фазы приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов в 1,8–2,3 раза.
6. Установлено, что асфальтены, концентрирующиеся в АСПО, обладают большей степенью ароматичности, по сравнению с асфальтенами исходной нефти. Максимальная доля ароматических атомов углерода в «средней» молекуле асфальтенов характерна для осадка, выделенного из 10% эмульсии.

Увеличение содержания и минерализации водной фазы эмульсии приводит к снижению степени ароматичности асфальтенов, входящих в состав АСПО.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ:

1. Прозорова, И.В. Влияние температуры и степени обводненности нефти на состав асфальтосмолопарафиновых отложений / И.В. Прозорова, Е.В. Кирбижекова, Н.В. Юдина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 3. – С. 18–21.
2. Кирбижекова, Е.В. Особенности образования асфальтосмолопарафиновых отложений в эмульсиях высокопарафинистой нефти // Е.В. Кирбижекова, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2012. – № 1. – С. 80–86.
3. Кирбижекова, Е.В. Зависимость реологических свойств водонефтяных эмульсий от содержания и минерализации водной фазы / Е.В. Кирбижекова, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина, Н.Ю. Марголис // Нефтяное хозяйство. – 2013. – № 10. – С. 112–115.
4. Кирбижекова, Е.В. Особенности осадкообразования нефти Мамуринского месторождения и водонефтяных эмульсий на ее основе / Е.В. Кирбижекова, И.В. Прозорова // Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 12–14 мая 2010 г. – Т. II. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – С. 64–66.
5. Прозорова, И.В. Осадкообразование эмульсий парафинистой нефти / И.В. Прозорова, Е.В. Кирбижекова, Н.В. Юдина, Ю.В. Лоскутова // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», Томск, 21–24 сентября 2010 г. – Томск: Издательство ИОА СО РАН, 2010. – С. 301–304.
6. Кирбижекова, Е.В. Осадкообразование высокопарафинистой нефти в обводненных условиях / Е.В. Кирбижекова, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина // Сборник статей (по итогам) V Международной научно-практической конференции «Научное творчество XXI века», Красноярск, январь 2012 г. – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2012 – Т. 3. – С. 325–330.
7. Кирбижекова, Е.В. Образование асфальтосмолопарафиновых отложений в условиях обводненности нефти / Е.В. Кирбижекова, И.В. Прозорова // Труды XVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр», Томск, 2–7 апреля 2012 г. – Т. II. – С. 468–469.
8. Кирбижекова, Е.В. Влияние температурного фактора и обводненности нефти на состав асфальтосмолопарафиновых отложений / Е.В. Кирбижекова, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина // Материалы Общероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии», Томск, 22–24 мая 2012 г. – Томск: ООО «Скан», 2012. – С. 155–156.

9. Кирбижекова, Е.В. Особенности формирования асфальтосмолопарафиновых отложений в обводненных нефтях / Е.В. Кирбижекова, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина // Материалы VIII Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск, 24–28 сентября 2012 г. – Томск: Томский государственный университет, 2012. – С. 276–279.
10. Кирбижекова, Е.В. Реологические особенности обратных водонефтяных эмульсий высокопарафинистой нефти [Электронный ресурс] / Е.В. Кирбижекова, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина, Н.Ю. Марголис // Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», Томск, 24–26 сентября 2013 г. – Томск: ИХН СО РАН, 2013. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
11. Кирбижекова, Е.В. Особенности реологического поведения обратных водонефтяных эмульсий / Е.В. Кирбижекова, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина, Н.Ю. Марголис // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Современные технологии и моделирование процессов переработки углеводородного сырья», Томск, 1–3 октября 2013 г. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013 – С. 35–36.
12. Кирбижекова, Е.В. Особенности осадкообразования водонефтяных эмульсий / Е.В. Кирбижекова, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина // Тезисы докладов VIII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России», Москва, 1–3 февраля 2010 г. – Москва: Издат. центр РГУ нефти и газа, 2010. – Ч. 1, Секция 1–4. – С. 91–92.