

УДК 621.892:622.276.72

DOI: 10.15372/KhUR2024531

EDN: DVJYKJ

Реологическое и коллоидно-структурное поведение высоковязкой нефти и эмульсии после волнового воздействия

Ю. В. ЛОСКУТОВА, Н. В. ЮДИНА

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

(Поступила в редакцию 20.03.2023; после доработки 06.06.2023)

Аннотация

Одной из основных проблем нефтедобычи является образование стабильных водонефтяных эмульсий, вызывающих коррозию трубопроводов, неисправность насосного оборудования, а также отравление катализаторов на нефтеперерабатывающих заводах. Изучены особенности вязкостно-температурного поведения высоковязкой смолистой нефти и 30 % эмульсии Русского месторождения (Ямало-Ненецкий автономный округ) после воздействия электромагнитного и низкочастотного акустического полей. Электромагнитная обработка нефти приводит к понижению температуры фазового перехода и параметра энергии активации вязкого течения. Низкочастотная акустическая обработка эмульсии сопровождается снижением эффективной вязкости и значения коэффициента предела текучести. После комплексного волнового воздействия вязкостно-температурные характеристики нефти продолжают падать, а устойчивость сформированных эмульсий понижается за счет интенсивной коалесценции капель водной фазы. Показано, что после волновой обработки в нефтесодержащих системах уменьшается количество выделенных асфальтенов. После комплексного воздействия их содержание в нефти, напротив, возрастает, а в эмульсии продолжает понижаться. Возможно, это происходит за счет высвобождения в жидкую нефтяную фазу углеводородов, окклюдированных в асфальтеновой структуре.

Ключевые слова: нефть, эмульсия, электромагнитное поле, низкочастотная акустическая обработка, вязкость, энергия активации вязкого течения

ВВЕДЕНИЕ

Одной из серьезных проблем, с которой часто сталкиваются при добыче, транспорте и переработке нефти, является формирование стабильных эмульсий с пластовой водой, что крайне нежелательно с точки зрения технологического процесса и качества продукта. Коррозия оборудования (труб, насосов, арматуры и т. д.), дезактивация катализаторов, более высокие эксплуатационные расходы из-за значительного увеличения вязкости и давления при транспортировке эмульгированных нефтяных флюидов относятся к пагубным последствиям, обуслов-

ливающим обязательность этапа обезвоживания [1–3].

Высокая стабильность водонефтяных эмульсий определяется наличием в нефти высокомолекулярных полярных компонентов (асфальтены, смолы, нафтеновые кислоты, парафиновые углеводороды), а также природного газа, песка, глины, неорганических солей и др., которые адсорбируются на поверхности капель водной фазы, образуя так называемые бронирующие оболочки [4–7].

Современные технологии подготовки обводненной нефти основаны на применении различных типов воздействия для разрушения герметич-

ности бронирующих оболочек капель воды и создания условий, способствующих их слипанию. Все более широкое использование на промысле находят экономичные и экологически безопасные технологии обработки добываемой нефти физическими полями для ее обезвоживания и обессоливания, предотвращения и удаления нефтяных отложений [8–11]. Волновые методы обработки внедряются также для увеличения добычи тяжелой нефти и улучшения ее вязкостно-температурных характеристик, определяющих качество [12–19].

В настоящий момент накоплен большой опыт использования технологий с применением различных видов физических полей – электрических и электромагнитных [18, 19], магнитных [13–17], ультразвуковых [11], пульсационных [14], вибрационных акустических полей [10] или их различные комбинации [20, 21]. Разработка и внедрение комплексных физико-химических технологий – одно из приоритетных направлений развития нефтяной промышленности.

В литературе широко обсуждаются вопросы, затрагивающие механизмы процессов структурообразования в нефтяных дисперсных системах (НДС) под воздействием внешних факторов и их взаимосвязь с вязкостно-температурными свойствами [12, 15, 22]. Авторами показано, что в результате воздействия электрического, ультразвукового или магнитного полей могут разрываться слабые межмолекулярные или водородные связи молекулярных комплексов (кластеров), что приводит к увеличению концентрации в дисперсионной среде ароматических и насыщенных углеводородов. Высвобождение их из состава кластеров дисперсной фазы сопровождается снижением вязкостно-температурных параметров нефтесодержащих систем.

Способы разрушения нефтяных эмульсий с помощью электромагнитных полей являются эффективными и широко распространенными в промысловой и особенно заводской практике [23, 24]. В процессе электрообезвоживания во внешнем электрическом поле, между электродами которого прокачивается нефтяная эмульсия, за счет поляризации водяных капелек формируются дополнительные (локальные) электрические поля и возникают электрические силы, способные преодолеть сопротивление дисперсионной среды и бронирующих оболочек на поверхности водных глобул. В результате действия основного (внешнего) и дополнительного (между каждой парой капелек) электрических полей увеличивается число эффективных столкновений

друг с другом глобул воды, что способствует их коалесценции и образованию более крупных капель, которые затем отделяются от нефтяной фазы под действием силы тяжести.

Метод низкочастотной акустической обработки (НАО) жидкостей является запатентованным способом многокомпонентного физико-химического воздействия на сложные жидкие системы для изменения их реологических свойств и получения требуемых параметров [25]. Технология с использованием НАО обеспечивает диспергирование дисперсных составов на микронном уровне, высокоэффективное и производительное получение или разрушение устойчивых надмолекулярных структур различных жидких систем, интенсификацию массообменных процессов [26].

В течение ряда лет в Институте химии нефти СО РАН (Томск) изучали влияние различных видов внешних воздействий, в том числе физических полей, на физико-химические свойства нефтесодержащих систем [9, 10, 27, 28]. Показано, что для достижения максимального эффекта применения того или иного вида воздействия на практике необходимо в лабораторных условиях выбрать оптимальные параметры обработки.

В статье представлены результаты воздействия низкочастотного акустического и постоянного электромагнитного поля, а также комплексной волновой обработки на смолистую высоковязкую нефть и эмульсию Русского месторождения (Ямало-Ненецкий автономный округ, ЯНАО). Исследованы вязкостно-температурное поведение и агрегативная устойчивость нефтесодержащих систем, компонентный состав выделенных асфальтеновых агрегатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – нефть Русского месторождения и эмульсия (30 мас. %) с пластовой водой. Физико-химические характеристики нефти приведены в табл. 1.

Нефть Русского месторождения тяжелая ($\rho_{20} \geq 870$ кг/м³, ГОСТ 3900-2022), по содержанию парафиновых углеводородов (ПУ) относится к группе малопарафинистых нефтей, по содержанию смол (С) и асфальтенов (А) – к смолистым нефтям.

Пластовая вода Русского месторождения характеризуется как среднежесткая с невысокой минерализацией (12 г/дм³) и повышенным со-

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики исследуемой нефти

ρ_{20} , кг/м ³	T_3 , °C	Содержание, мас. %				
		Вода	Масла (в том числе ПУ*)	Асфальтены	Смолы	Механические примеси
938	-41.8	0.15	81.7 (0.4)	1.1	17.1	0.07

* Парафиновые углеводороды.

держанием хлористых солей натрия и карбонат-ионов.

Эмульсию (30 мас. %) получали на верхнеприводной мешалке марки ПЭ-0118 мощностью 150 Вт и скоростью вращения лопасти 1500 мин⁻¹ при перемешивании в течение 10 мин с последующим отстаиванием в течение 1 ч при комнатной температуре. После отстаивания в пробе не происходило формирование свободной водной фазы, поэтому сформированную эмульсию применяли для дальнейших исследований.

Обработку постоянным электромагнитным полем (ЭМО) проводили при комнатной температуре в течение 2 и 5 ч (ЭМО1 и ЭМО2 соответственно) с помощью постоянного электромагнита с магнитной индукцией порядка 2 Тл.

Для низкочастотного акустического воздействия использовали лабораторную установку, колебательная система которой состоит из вибрирующего элемента (активатора), упругих элементов и моторной части, погруженной в обрабатываемую среду (нефть или эмульсию). В установке реализуется резонансно-колебательный принцип работы механической системы, позволяющей при минимальных энергозатратах оказывать комплексное воздействие на жидкие дисперсные системы: акустическое воздействие, мощное омагничивание, а также интенсивное перемешивание с высокими сдвиговыми скоростями. Необходимая для создания режима энергия передается электромагнитным полем подвижным элементам, поэтому весь объем жидкого продукта подвергается активно омагничиванию [25]. В результате обработки разрушается дисперсная структура жидкости, снижается вязкость и температура застывания, при этом энергетические затраты значительно меньше, чем при термических технологиях [9, 10]. В ходе эксперимента обработку нефти и эмульсии осуществляли при комнатной температуре на промышленной частоте $f = 50$ Гц, мощность установки – 30 Вт, объем пробы 0.3–0.5 дм³, время обработки – 20 мин.

Реологические исследования проводили с помощью реометра серии DV III Ultra (модель LVDV-III+, Brookfield, США), который позво-

ляет проводить непрерывные измерения и отображения данных за счет использования термостатируемой цилиндрической измерительной системы типа “конус – конус” с адаптером для малых образцов SSA и встроенным термодатчиком. Высота цилиндра адаптера – 65 мм, радиус кюветы – 21.5 мм, объем образца – 16 мл. Тип шпинделя SCA-25 был выбран для анализа вязкости исследуемой нефти (ASTM D445-06 и ASTM D5002-99). Характеристики цилиндрической части шпинделя: диаметр – 5 мм, высота – 85 мм.

Перед реологическими исследованиями образцы помещали в адаптер и перемещали в цилиндр из нержавеющей стали с рубашкой, подключенной к термостату с циркулирующей водной баней, далее термостатировали в течение 30 мин при температуре 40 °C. Исследования проводили при температурах 20, 0 и –10 °C. Контроль параметров (температура, скорость сдвига, частота измерений) осуществлялся специализированной компьютерной программой RheoCalc.

Для исследуемых образцов получали зависимости кажущейся динамической вязкости (η) и напряжения сдвига (τ) от скорости сдвига при 20, 0 и –10 °C, по которым рассчитывали значения предела текучести (σ_T) и пластической вязкости (μ) в установившемся режиме течения (скорость сдвига в интервале 39.6–48.4 с⁻¹). Для определения энергии активации вязкого течения (E_a) получены данные динамической вязкости образцов при постоянной скорости перемешивания (10 мин⁻¹ или 3 с⁻¹) с понижением температуры термостатирующей ячейки от 20 °C с шагом температур 5 °C до температуры, близкой к потере текучести (–20 °C).

Температуру застывания (T_3) исходных образцов нефти определяли по ГОСТ 11851-2018. Выделение асфальтенов осуществляли “холодным” способом Гольде (ГОСТ 11858). Относительное содержание структурных фрагментов в асфальтенах рассчитывали с использованием данных ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на FTIR-спектрометре Nicolet 5700 (Thermo Electron Co., США) с использованием

пластин из KBr в соотношении 1 : 300 в области 400–4000 см^{-1} . Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation.

Дисперсность эмульсии оценивали методом оптической микроскопии с помощью микроскопа AxioLab A1 (Carl Zeiss, Германия), оснащенного цифровой камерой AxioCam ERc 5s. Для анализа дисперсности применяли 400-кратное увеличение при среднем значении выборки из 30–50 капель каждого размера ($d_{\min}$ и $d_{\max}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние электромагнитного воздействия изучали по данным зависимости динамической вязкости η и напряжения сдвига τ от скорости сдвига. Были рассчитаны значения реологических коэффициентов предела текучести σ_T и эффективной вязкости μ при температурах среды 20, 0 и -10°C (рис. 1, табл. 2).

После 2 и 5 ч ЭМО значения реологических коэффициентов нефти при 20°C изменяются незначительно, однако спустя 48 ч вязкость μ для ЭМО1 и ЭМО2 понижается в 1.5 и 1.4 раза соответственно, а предел текучести σ_T – в 2.8 и 2.6 раза соответственно. Это может быть связано с разрушением при волновом воздействии частиц нанокластеров НДС и/или образованием частиц большего размера за счет окклюдирования ими жидкой углеводородной фазы. Эффективность обработки резко падает при снижении температуры среды до 0 и -10°C .

Графики зависимости вязкости необработанной нефти от температуры при монотонном охлаждении (рис. 2, а) и их полулогарифмические зависимости $\ln \mu$ от $(1/T)$ в аррениусовских координатах (см. рис. 2, б) использовали для расчета энергии активации вязкого течения E_a (см. табл. 2). Энергия активации вязкого течения жидкости – это минимальная энергия, необходимая молекулам и частицам дисперсной фазы жидкости для преодоления потенциального барьера сил взаимодействия с ближайшим окружением и перемещения их на новое положение равновесия [29, 30]. В работе величина E_a позволяет оценить силы межмолекулярных взаимодействий между нанокластерами и нефтяными ассоциатами, а также микроструктурную упорядоченность НДС и их стабильность. Величина E_a определяется по тангенсу угла наклона касательной к криволинейным участкам кривой.

При относительно низкой скорости сдвига (3 с^{-1}) зависимость $\ln \mu$ от $(1/T)$ во всех исследуемых образцах нефти в диапазоне температур от 20 до -20°C с достоверностью R^2 не менее 0.97 разбивается на два линейных участка с достаточно резким перегибом в области отрицательных температур, которую можно характеризовать как температуру фазового перехода ($T_{\text{фп}}$). Для исходной нефти $T_{\text{фп}}$ составляет -13.2°C (см. табл. 2). Наличие достаточно резкого перегиба на зависимости $\ln \mu$ от $(1/T)$, указывающего на значительное различие двух E_a (E_1 и E_2) в области низких ($T < T_{\text{фп}}$) и повышенных ($T > T_{\text{фп}}$) температур, – известный факт. Однако чаще всего такой переход фиксируется близко к тем-

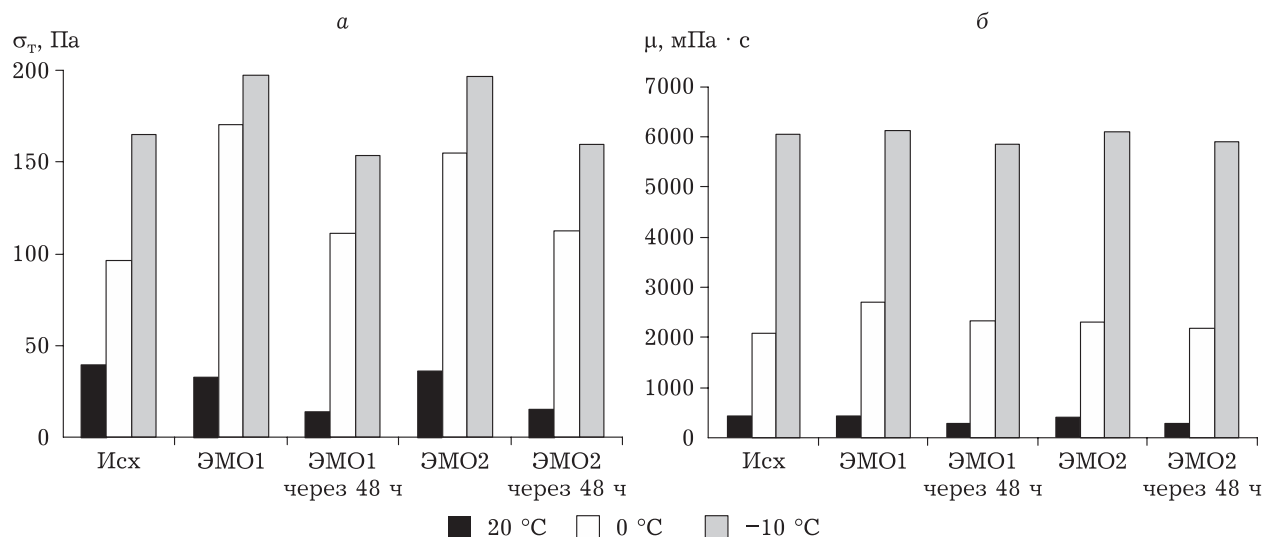


Рис. 1. Изменение предела текучести (σ_T) (а) и эффективной вязкости (μ) (б) нефти после 2 и 5 ч электромагнитной обработки (ЭМО1 и ЭМО2 соответственно) сразу и через 48 ч при различных температурах.

пературе плавления содержащихся в нефти парафинов ($T_{\text{фп}} \approx 40-50^\circ\text{C}$). Реологических исследований поведения вязких малопарафинистых нефтей в области отрицательных температур вплоть до температуры застывания крайне мало. Показано, что графики зависимости вязкости от температуры как исходной нефти, так и после волнового воздействия также имеют два разделенных точкой перегиба участка, отвечающих разным типам структурообразования. Соответствующие точки фазового перехода $T_{\text{фп}}$ находятся в области отрицательных температур, что можно связать с малым содержанием парафиновых углеводородов в нефти (см. рис. 2, б). После 2 и 5 ч ЭМО значения E_a нефти снижаются, при этом температуры $T_{\text{фп}}$ сдвигаются в низкотемпературную область на 3.4 и 2.2 $^\circ\text{C}$ соответственно (см. табл. 2).

Известно, что во время низкочастотной акустической обработки (НАО) за счет создания условий перемешивания с высокими линейными скоростями существующая НДС разрушается с последующим быстрым вибрационным уплотнением структуры и ростом реологических параметров обработанной нефти [9, 10]. Однако для высоковязкой малопарафинистой нефти после 20 мин НАО реологические коэффициенты практически не изменяются. Значительный рост E_a наблюдается в низкотемпературной области ($T < T_{\text{фп}}$) со сдвигом в высокотемпературную область $T_{\text{фп}}$ на 4 $^\circ\text{C}$.

ТАБЛИЦА 2

Реологические коэффициенты и энергетические параметры исследуемой нефти и эмульсии после волнового воздействия

Образец	σ_t , Па	μ , мПа·с	$E_a (E_1/E_2)$, кДж/моль	$T_{\text{фп}}$, $^\circ\text{C}$
Нефть				
Исходная	39.6	425	66.0/4.1	-13.2
ЭМО1	33.0	429	59.9/1.9	-16.6
ЭМО2	36.4	405	61.3/2.2	-15.4
НАО	39.6	421	69.7/35.2	-9.3
КО1	18.5	421	70.3/32.9	-9.7
КО2	12.1	372	69.7/29.7	-8.2
Эмульсия				
Исходная	73.9	1140	60.5/6.4	-11.9
ЭМО1	59.7	984	60.5/6.4	-11.5
ЭМО2	57.3	1053	61.1/10.9	-12.4
НАО	56.5	845	59.7/10.2	-15.2
КО1	70.7	1053	55.7/5.2	-10.1
КО2	66.5	1033	56.6/6.8	-11.2

В ходе комплексного воздействия нефть сначала подвергалась 20 мин НАО, а далее в течение 2 и 5 ч электромагнитному воздействию. После вариантов комплексной обработки нефти 1 и 2 (КО1 и КО2 соответственно) происходит разрушение НДС, что характеризуется резким снижением величины предела текучести σ_t на 53 и 69 % соответственно. Эффективная вязкость μ нефти после КО2 уменьшилась на 53 мПа·с.

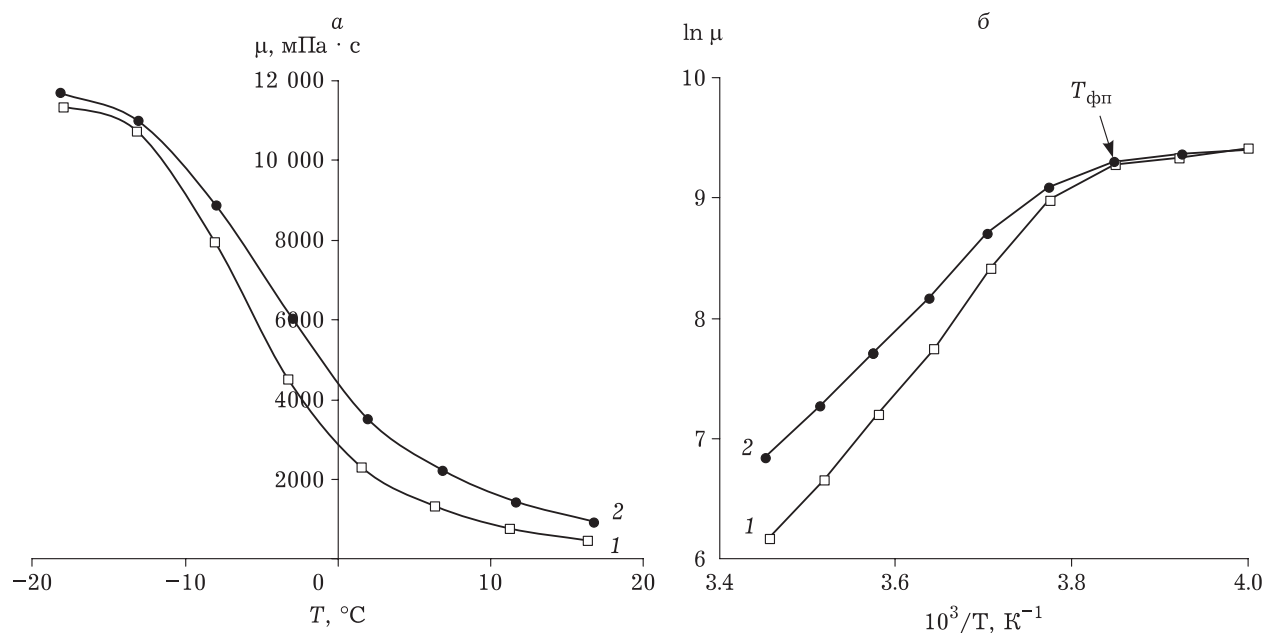


Рис. 2. Зависимости вязкости (μ) нефти и эмульсии от температуры (а) и их полулогарифмические зависимости $\ln \mu$ от $(1/T)$ в аррениусовских координатах (б): 1 – нефть; 2 – эмульсия; $T_{\text{фп}}$ – температура фазового перехода.

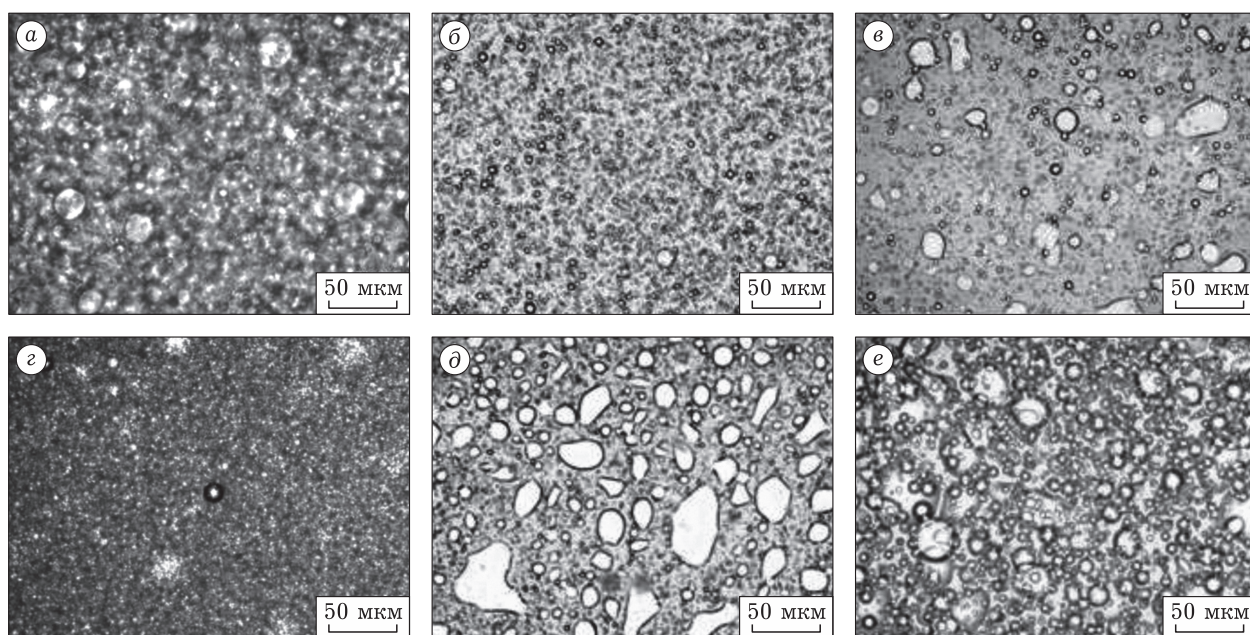


Рис. 3. Микрофотографии 30 мас. % эмульсии без обработки (а), после ЭМО1 (б), ЭМО2 (в), НАО (г), КО1 (д), КО2 (е).

В высокотемпературной области E_a практически не изменяется, а низкотемпературной, напротив, возрастает. После комплексного воздействия КО1 и КО2 наблюдается повышение температуры фазового перехода $T_{\text{фп}}$ на 3.5 и 5.0 °С соответственно. Возможно, такой результат комплексного воздействия на высоковязкую малопарафинистую нефть связан с недостаточным количеством энергии, передаваемой системе низкочастотным акустическим полем. Высокая эффективность НАО достигается при воздействии на парафинистые и высокопарафинистые нефтяные системы [26].

При добавлении в нефть 5–30 мас. % воды происходит образование устойчивой высоковязкой нефтяной системы за счет создания более плотной упаковки, в которой мелкие водяные глобулы служат многочисленными не связанными между собой центрами формирования дисперсной фазы. Обработка такой системы физическими полями приводит к ее дальнейшему упорядочению и уплотнению. Поэтому 30 мас. % эмульсия на основе пластовой воды характеризуется более высокими значениями предела текучести σ_t и эффективной вязкости μ , чем исходная нефть (см. табл. 2).

Для эмульсии после ЭМО1, ЭМО2 и НАО наблюдается снижение величины предела текучести σ_t на 19.0, 22.5 и 23.5 % соответственно, а также величины E_a в температурном интервале до $T_{\text{фп}}$. При этом после воздействия физическими полями фазовый переход сдвигается в низко-

температурную область до 3.3 °С. Комплексная обработка эмульсии не приводит к существенным изменениям реологического и энергетического состояния водонефтяной эмульсии.

Методом электронной микроскопии было изучено влияние электромагнитной, низкочастотной акустической и комплексной обработки на коллоидные свойства эмульсии (рис. 3). Отмечено, что после 2 и 5 ч электромагнитной обработки происходит формирование эмульсии сложного состава с присутствием сферических глобул минимального и более крупного размера (см. рис. 3, б и в). После низкочастотного акустического воздействия наблюдается формирование эмульсии, состав дисперсной фазы которой представлен в основном каплями минимального размера (см. рис. 3, г). Комплексная обработка эмульсии приводит к разрушению бронирующих оболочек водных глобул, способствуя их коалесценции и образованию более крупных капель после КО1 несферической формы (см. рис. 3, д) и сферической формы после КО2 (см. рис. 3, е). Через 4–10 ч отстаивания после комплексной обработки вода под действием силы тяжести отделяется от нефтяной фазы.

Анализ микрофотографий эмульсий позволил рассчитать значения минимального (d_{min}) и максимального (d_{max}) диаметра капель, а также среднее значение выборки из 30–50 капель каждого размера (табл. 3). После волновой обработки значительных изменений в величинах d_{min} и d_{max} для капель эмульсии не наблюдает-

ТАБЛИЦА 3

Диапазон и средний диаметр ($d_{\text{ср}}$) минимальных ($d_{\text{мин}}$) и максимальных ($d_{\text{макс}}$) капель водной фазы эмульсии до и после волнового воздействия

Образец	Размер капель $d_{\text{мин}}$, мкм		Размер капель $d_{\text{макс}}$, мкм	
	Диапазон	$d_{\text{ср}}$	Диапазон	$d_{\text{ср}}$
Эмульсия	4–10	7.0	11–26	18.5
ЭМО1	3–8	5.5	15–25	17.5
ЭМО2	5–10	7.5	15–31	20.5
НАО	5–10	7.5	12–21	11.5
КО1	5–8	7.0	19–53	30.4
КО2	1.5–3.0	2.3	14–38	26.1

ся. Лишь после ЭМО1 и КО2 средний диаметр ($d_{\text{ср}}$) минимальных капель снижается в 1.3 и 3 раза соответственно, а $d_{\text{ср}}$ капель максимального размера после КО1 и КО2 вырос в 1.6 и 1.4 раза соответственно.

Количественное содержание асфальтенов, выделенных из нефти и эмульсии до и после различных видов обработки, приведено в табл. 4. Анализ полученных результатов показывает, что в эмульсии содержание асфальтенов несколько выше, чем в исходной нефти. Авторы [27, 31] предполагают, что увеличение доли асфальтеновых компонентов в эмульсиях связано с фазовыми переходами в молекулярной подсистеме асфальтены/смолы, которые могут осуществляться за счет перехода первого порядка между плотно упакованной и слабо связанной структурами в адсорбированных слоях молекул смол или из-за изменения поверхностной энергии асфальтеновых агрегатов благодаря фазовому переходу в их внутренней молекулярной структуре. Таким образом, увеличение концентрации асфальтенов, выполняющих роль основных стабилизаторов бронирующей оболочки водной фазы эмульсии, в первую очередь происходит за счет фазового перехода смолы → асфальтены.

После ЭМО и НАО их количество в нефти снижается в 3.7 и 3.9 раза, а в эмульсии – в 3.7 и 3.3 раза соответственно. Сравнивая содержание асфальтенов после комплексного воздействия КО1 и КО2 только с электромагнитной или акустической обработкой, можно констатировать, что эти изменения для нефти незначительны, а из эмульсии их выделяется значительно меньше. Такие изменения количества асфальтеновой фракции могут происходить за счет высвобождения после волнового воздействия окклюдированных углеводородов из структуры асфальтенов в жидкую фазу и формирования новых асфальтеновых агрегатов меньшего или большего размера.

ТАБЛИЦА 4

Содержание асфальтенов в нефти и эмульсии после различного вида волнового воздействия

Образец	Содержание асфальтенов, мас. %	
	Нефть	Эмульсия
Исходный	1.10	1.21
ЭМО2	0.30	0.33
НАО	0.28	0.37
КО1	0.39	0.24
КО2	0.36	0.27

Ранее было показано [28], что после волнового воздействия в смолистых нефтях происходит разрушение асфальтенов на более мелкие агрегаты, а реакционная активность как самой нефти, так и асфальтенов возрастает. Образовавшиеся асфальтеновые комплексы могут быть экранированы менее полярными смолистыми и парафиновыми компонентами оболочки НДС. Это способствует их удерживанию в течение длительного времени в нефтяной фазе.

После КО1 и КО2 в нефти наблюдается небольшой рост количества выделившихся асфальтенов за счет их агрегации в более крупные устойчивые комплексы. Структура асфальтенов, концентрирующихся в бронирующей оболочке глобулы воды эмульсии, имеет еще большую доступность для волновых воздействий. Последовательная обработка низкочастотным акустическим и электромагнитным полями способствует формированию эмульсии с более мелкими и устойчивыми агрегативными комплексами.

ИК-спектроскопия – один из наиболее информативных и чувствительных методов анализа сложных смесей органических веществ, таких как нефть и ее фракции. В ИК-спектрах нефтяных фракций обнаруживаются практически все характеристические полосы поглощения (п. п.) основных функциональных групп

многоатомных органических молекул. В работе методом ИК-спектроскопии было продолжено изучение влияния электромагнитной и низкочастотной акустической обработки, а также комплексного воздействия на компонентный состав асфальтенов нефти и 30 %-й эмульсии (рис. 4).

На ИК-спектрах асфальтенов нефти и эмульсий основные п. п. с максимумами 2851 и

2922 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям С-Н-связей метильных и метиленовых групп. Также наблюдаются характеристические полосы, которые относятся к определенным структурным группам, со следующими максимумами: 1380–1370 см^{-1} (С-Н-связь в CH_3 -группах), 1450–1460 см^{-1} (С-Н-связь в CH_2 -группах), 720–740 см^{-1} (С-Н-связь в $(\text{CH}_2)_x$ -группах). По-

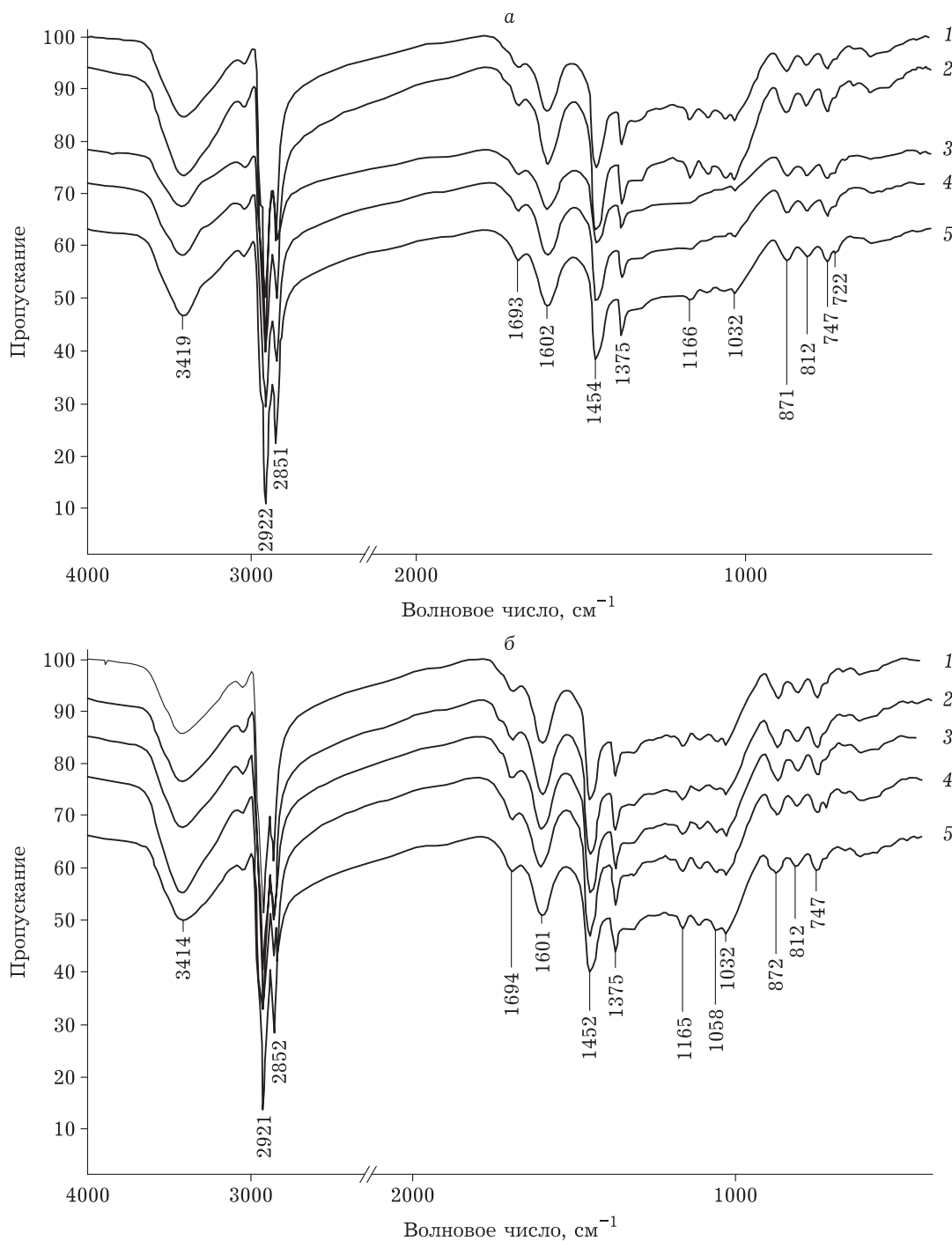


Рис. 4. ИК-спектры асфальтенов нефти (а) и 30 мас. % эмульсии (б): 1 – исходной; 2 – ЭМО2; 3 – НАО; 4 – КО1; 5 – КО2.

ТАБЛИЦА 5

Спектральные коэффициенты, рассчитанные для выделенных из нефти и эмульсии асфальтенов после различного вида волнового воздействия

Образец	Спектральный коэффициент					
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	A_{870}/A_{1600} A_{1460}/A_{1600}
Нефть						
Исходная	3.26	0.22	0.80	1.78	0.61	0.45 1.84
ЭМО2	3.39	0.22	0.82	1.50	0.65	0.45 1.83
НАО	2.72	0.24	0.81	1.71	0.42	0.42 1.61
КО1	3.00	0.21	0.78	1.66	0.43	0.39 1.71
КО2	3.39	0.21	0.76	1.67	0.46	0.39 1.79
Эмульсия						
Исходная	3.56	0.21	0.81	1.70	0.58	0.44 1.75
ЭМО2	2.86	0.23	0.82	1.79	0.58	0.49 1.76
НАО	2.60	0.23	0.81	1.85	0.59	0.45 1.81
КО1	3.09	0.23	0.77	1.82	0.58	0.39 1.93
КО2	3.64	0.24	0.82	1.77	0.68	0.46 1.82

лоса поглощения 1600 см^{-1} указывает на наличие в исследуемых образцах ароматических соединений. Наличие полос ароматических С–Н-связей в виде триплета с максимумами при 870 , 820 и 750 см^{-1} для всех образцов свидетельствует о присутствии ароматических колец с разным числом заместителей и их различным положением. В составе асфальтенов обнаружены кислородсодержащие соединения: $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ (ОН-группа) [32]. Интенсивная полоса поглощения при $1020\text{--}1030\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии ароматических простых эфиров.

По значениям оптических плотностей характеристических полос поглощения рассчитывали спектральные коэффициенты ароматичности C_1 (A_{1600}/A_{720}), окисленности C_2 (A_{1710}/A_{1460}), разветвленности C_3 (A_{1380}/A_{1460}), алифатичности C_4 ($(A_{720} + A_{1380})/A_{1600}$), осерненности C_5 (A_{1030}/A_{1460}) для определения относительного содержания структурных фрагментов в асфальтенах (табл. 5).

Выделенные из образцов нефти и эмульсии до и после волновой обработки асфальтены содержат одинаковый набор полос поглощения и различаются только их интенсивностью. Так, интенсивность п. п. асфальтенов в эмульсии несколько выше по сравнению с асфальтенами нефти. Наличие ароматических колец в асфальтенах с разным числом заместителей подтверждается п. п. при 780 , 794 , 870 , 1500 , 1610 см^{-1} , присутствие сульфоксидных групп полосой 1030 см^{-1} , полосы 2920 , 2850 , 1456 , 1380 см^{-1} характерны для алкильных групп. Ароматические полициклические ядра асфальтенов как нефти,

так и эмульсии представлены структурами с высокими коэффициентами разветвленности и алифатичности.

По величине коэффициента ароматичности определяется тип нефти. Чем больше величина C_1 , тем в более устойчивом состоянии находятся смолисто-асфальтеновые компоненты нефти. Наибольшей ароматичностью характеризуются асфальтены, выделенных из нефти после ЭМО и комплексной обработки КО2, их алифатичность после обработки, напротив, понижается. После НАО и КО1 наблюдается снижение коэффициентов ароматичности и алифатичности.

Для асфальтенов эмульсии до волновой обработки и после КО2 характерны более высокие значения ароматичности. После ЭМО, НАО и КО1 коэффициент C_1 снижается, а алифатичность, напротив, возрастает.

Дополнительно определены спектральные коэффициенты, отражающие отношение замещенных (би- и трициклических ароматических структур) к общему содержанию ароматических фрагментов (A_{870}/A_{1460}) и отношение суммы алифатических фрагментов ($\text{CH}_2 + \text{CH}_3$) к ароматическим структурам (A_{1460}/A_{1600}). Низкий показатель относительного содержания замещенных аренов A_{870}/A_{1600} у асфальтенов как до, так и после обработки свидетельствует о том, что в их составе мало поликонденсированных ароматических структур. Это также указывает на высокое содержание моноциклических ароматических углеводородов, являющихся естественными растворителями для поликонденсированных ароматических структур, что повышает их агрегативную устойчивость.

После НАО нефти и различных видах волновой обработки эмульсии в асфальтенах наблюдается незначительный рост значения спектрального коэффициента C_2 (A_{1710}/A_{1460}) за счет возрастания количества карбоксильных групп.

Таким образом, после волновой обработки как нефти, так и эмульсии наибольшие изменения наблюдаются для группы карбоксильных соединений, ароматических структур и парафиновых углеводородов при увеличении степени их разветвленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены исследования влияния низкочастотного акустического и постоянного электромагнитного полей, а также комплексного волнового воздействия на высоковязкую смолистую малопарафинистую нефть и 30 мас. % эмульсию Русского месторождения. Изучены особенности реологического поведения нефти и эмульсии, а также коллоидные свойства эмульсии после обработки физическими полями. Установлено, что после 2 ч электромагнитной обработки в нефти наблюдается снижение энергии активации вязкого течения в области ниже температуры фазового перехода. Наибольшее влияние на реологические свойства нефти оказывает 20-минутная низкочастотная акустическая обработка и комплексное воздействие акустическим и электромагнитным полями.

Обработка эмульсии электромагнитным и акустическим полем способствует улучшению реологических характеристик и энергетических параметров. После комплексной обработки происходит дополнительное снижение энергии активации вязкого течения.

Анализ микрофотографий эмульсий показал, что электромагнитное поле не оказывает существенного влияния на агрегативную устойчивость эмульсии. Комплексная обработка приводит к разрушению бронирующих оболочек водных глобул эмульсии, способствуя их быстрой коалесценции и образованию более крупных капель различной формы.

После низкочастотного акустического и электромагнитного воздействия количество асфальтенов как в нефти, так и в эмульсии снижается. После комплексного воздействия их содержание в нефти возрастает, а в эмульсии – продолжает уменьшаться. Это может быть связано с разрушением после обработки существующих агрегатов с высвобождением в нефтяную фазу жидких углеводородов, окклюзированных в асфальтеновой структуре.

По данным ИК-спектроскопии, в структуре асфальтенов как нефти, так и эмульсии наибольшие изменения наблюдаются для группы карбоксильных соединений, ароматических структур и парафиновых углеводородов при увеличении степени их разветвленности. Снижение в составе асфальтенов после обработки содержания поликонденсированных ароматических структур сопровождается ростом содержания моноциклических ароматических углеводородов – естественных растворителей для поликонденсированных ароматических структур, что повышает их агрегативную устойчивость.

Для понимания механизма поведения при волновом воздействии таких сложных объектов, как смолистые нефти и водонефтяные эмульсии, необходимо продолжить дальнейшие исследования с привлечением современных физико-химических методов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Kilpatrick P. K. Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered questions // *Energy Fuels*. 2012. Vol. 26, No. 7. P. 4017–4026.
- 2 Speight J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Boca Raton: CRC Press, 2010. 915 p.
- 3 Kim Y. H., Wasan D. T., Breen P. J. A study of dynamic interfacial mechanisms for demulsification of water-in-oil emulsions // *Colloids Surf. A*. 1995. Vol. 95, No. 2–3. P. 235–247.
- 4 Sjoblom J., Aske N., Auflem I. H., Brandal O., Havre T. E., Sather O., Kallevik H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions: Recent characterization techniques and high pressure performance // *Adv. Colloid Interface Sci*. 2003. Vol. 100. P. 399–473.
- 5 Djuve J., Yang X., Fjellanger I. J., Sjoblom J., Pelizzetti E. Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions // *Colloid Polym. Sci*. 2001. Vol. 279, No. 3. P. 232–239.
- 6 Subramanian D., May N., Firoozabadi A. Functional molecules and the stability of water-in-crude oil emulsions // *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31, No. 9. P. 8967–8977.
- 7 Cisneros-Dévora R., Cerón-Camacho R., Soto-Castruita E., Pérez-Alvarez M., Ramírez-Pérez J. F., Oviedo-Roa R., Servín-Nájera A. G. A theoretical study of crude oil emulsions stability due to supramolecular assemblies // *Colloids Surf., A*. 2019. Vol. 567, No. 20. P. 121–127.
- 8 Mohammed R. A., Bailey A. I., Luckham P. F., Taylor S. E. Dewatering of crude oil emulsions 1. Rheological behaviour of the crude oil-water interface // *Colloids Surf., A*. 1993. Vol. 80, No. 2–3. P. 223–235.
- 9 Loskutova Yu. V., Yudina N. V. Destruction of a water-in-oil emulsion under combined action of a low-frequency acoustic field and a demulsifier // *Pet. Chem*. 2022. Vol. 62, No. 5. P. 506–514.

- 10 Лоскутова Ю. В., Юдина Н. В. Влияние условий низкочастотного акустического воздействия на стабильность водонефтяных эмульсий нефти игнялинского месторождения // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. Т. 28, № 3. С. 266–272.
- 11 Sadatshojaie A., Wood D. A., Jokar S. M., Rahimpour M. R. Applying ultrasonic fields to separate water contained in medium-gravity crude oil emulsions and determining crude oil adhesion coefficients // *Ultrason. Sonochem.* 2021. Vol. 70. Art. 105303.
- 12 Sun H., Lei X., Shen B., Zhang H., Liu J., Li G., Wu D. Rheological properties and viscosity reduction of South China Sea crude oil // *J. Energy Chem.* 2018. Vol. 27, No. 4. P. 1198–1207.
- 13 Пивоварова Н. А. Использование волновых воздействий в переработке углеводородного сырья (обзор) // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59, № 7. С. 727–738.
- 14 Tao R., Xu X. Reducing the viscosity of crude oil by pulsed electric or magnetic field // *Energy Fuels*. 2006. Vol. 20, No. 5. P. 2046–2051.
- 15 Goncalves J. L., Bombard A. J. F., Soares D. A. W., Alcantara G. B. Reduction of paraffin precipitation and viscosity of Brazilian crude oil exposed to magnetic fields // *Energy Fuels*. 2010. Vol. 24, No. 5. P. 3144–3149.
- 16 Леонтьев А. Ю., Полетаева О. Ю., Шакиров Р. А., Хасанов И. И., Бабаев Э. Р. Влияние магнитного поля на реологические свойства тяжелых высоковязких нефтей // *Нефтегазохимия*. 2019. № 3–4. С. 18–22.
- 17 Khalaf M. H., Mansoori G. A., Yong C. W. Magnetic treatment of petroleum and its relation with asphaltene aggregation onset (an atomistic investigation) // *J. Pet. Sci. Eng.* 2019. Vol. 176. P. 926–933.
- 18 Du E., Zhao Q., Xiao Y., Cai L., Tao R. Electric field suppressed turbulence and reduced viscosity of asphaltene base crude oil sample // *Fuel*. 2018. Vol. 220. P. 358–362.
- 19 Li H., Wang X., Ma C., Lu Y., Han S., Chen C., Zhang J. Effect of electrical treatment on structural behaviors of gelled waxy crude oil // *Fuel*. 2019. Vol. 253, No. 1. P. 647–661.
- 20 Mhatre S., Simon S., Sjoblom J., Xu Z. Demulsifier assisted film thinning and coalescence in crude oil emulsions under DC electric fields // *Chem. Eng. Res. Des.* 2018. Vol. 134. P. 117–129.
- 21 Yang D., Ghadiri M., Sun Y., He L., Luo X., Lu Y. Critical electric field strength for partial coalescence of droplets on oil–water interface under DC electric field // *Chem. Eng. Res.* 2018. Vol. 136. P. 83–93.
- 22 Evdokimov I. N., Kornishin K. A. Apparent disaggregation of colloids in a magnetically treated crude oil // *Energy Fuels*. 2009. Vol. 23, No. 8. P. 4016–4020.
- 23 Hjartnes T. N., Sorland G. H., Simon S., Sjoblom J. Demulsification of crude oil emulsions tracked by pulsed field gradient (PFG) nuclear magnetic resonance (NMR). Part I: Chemical demulsification // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. Vol. 58, No. 6. P. 2310–2323.
- 24 Hjartnesa T. N., Mhatrea S., Gaoa B., Sorlandb G. H., Simona S., Sjobloma J. Demulsification of crude oil emulsions tracked by pulsed field gradient NMR. Part II: Influence of chemical demulsifiers in external AC electric field // *Colloids Surf., A*. 2020. Vol. 586, No. 5. P. 124–188.
- 25 Данекер В. А. Расчет и конструирование электромагнитных преобразователей для активации жидких систем: Учебно-метод. пособие. Томск: Изд. дом Томского политехн. ун-та, 2018. 102 с.
- 26 Loskutova Yu. V., Prozorova I. V., Yudina N. V., Rikonen S. V. Change in the rheological properties of oil disperse systems upon a vibrational treatment // *Colloid J.* 2005. Vol. 67, No. 5. P. 602–605.
- 27 Кирбижекова Е. В., Прозорова И. В., Небогина Н. А., Гринько А. А., Юдина Н. В. Зависимость состава асфальтосмолопарафиновых отложений от степени обводненности нефти // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56, № 5. С. 539–544.
- 28 Loskutova Yu. V. Chapter 4. Effect of magnetic fields on the paramagnetic, antioxidant, and viscous properties of oils and resin-asphaltene components // *Asphaltenes: Characterization, Properties and Applications. Series: Chemical Engineering Methods and Technology* / Ed. by J. A. Duncan. NY, USA: Nova Science Publishers, Inc., 2010. P. 121–144.
- 29 Кондрашева Н. К., Байталов Ф. Д., Бойцова А. А. Сравнительная оценка структурно-механических свойств тяжелых нефтей Тимано-Печорской провинции // *Записки Горного института*. 2017. Т. 225. С. 320–329.
- 30 Семихина Л. П., Пашнина А. М., Ковалева И. В., Семихин Д. В. Влияние температуры и напряжения сдвига на реологические свойства нефтяных дисперсных систем // *Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика*. 2018. Т. 4, № 3. С. 36–52.
- 31 Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю. Температурные особенности образования отложений из жидких сред с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ // *Наука и технология углеводородов*. 2000. № 1. С. 52–56.
- 32 Иванова Л. В., Сафиева Р. З., Кошелев В. Н. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов // *Вестник Башкирского университета*. 2008. Т. 13, № 4. С. 869–874.