

УДК 544.773.33:548.562:665.622.43

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАПЕЛЬ ВОДНОЙ ФАЗЫ В ЭМУЛЬСИЯХ НЕФТИ ДО И ПОСЛЕ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

В.В. Корякина^{1*}, Н.С. Горохова²

(¹Институт проблем нефти и газа СО РАН; ²Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова; *e-mail: koryakinavv@ipng.yasn.ru)

В работе изучены изменения дисперсности обратных водонефтяных эмульсий, а также их устойчивость при образовании/разложении в их среде гидратов природного газа. Установлено, что в цикле образования/разложения гидратов природного газа происходит коалесценция капель водной фазы эмульсий нефти, содержащих более 60 мас.% воды, с укрупнением их среднего диаметра на 12–28%. Установлено, что водонефтяные эмульсии теряют свою устойчивость с последующим разделением на составные фазы как в процессах гидратообразования, так и вымораживания. Показано, что эффективность разделения эмульсий с содержанием водной фазы менее 40 мас.% методом гидратообразования выше, чем в процессе вымораживания.

Ключевые слова: эмульсия нефти, разделение эмульсий, дисперсность эмульсий, гидрат природного газа, гидратообразование.

Образование гидратов газов из водных растворов – процесс образования особых веществ нестехиометрического состава, кристаллическая структура которых представляет собой ажурный каркас из молекул воды с внедренными в его полости молекулами газов [1]. Процесс гидратообразования в природе – составное звено в естественном цикле углерода [2], однако этот процесс может происходить и в техногенных системах, например, при добыче на шельфах и морских платформах, а также при транспортировке и переработке углеводородного сырья [3].

Гидратообразование происходит повсеместно, где есть подходящие для этого условия: низкая температура, высокое давление, наличие влаги и растворенного в ней газа (например, при добыче высокообводненного нефтяного сырья в условиях низкой климатической температуры) [3].

Исследованию гидратообразования в среде водонефтяных эмульсий посвящены работы [4–7], в которых основной упор сделан на изучение вопросов, связанных с формированием гидратной фазы. Проблемы, связанные с устойчивостью эмульсий, в этих работах не были отражены.

С другой стороны, известно, что эмульсии нефти обладают разной агрегативной устойчивостью в зависимости от состава и содержания в ней водной фазы [8], а это может влиять на процессы коалесценции и коагуляции эмульсий нефти в ходе

гидратообразования. Поэтому в процессе гидратообразования следует ожидать фазовой дестабилизации водонефтяной эмульсии.

Дестабилизация эмульсий нефти посредством образования газогидратов в общих чертах впервые была описана в работе [9], где показано, что агломерация частиц гидрата метана протекает на стадии разложения за счет их предварительной флокуляции при гидратообразовании в эмульсионной системе.

Цель настоящей работы – изучение влияния водной фазы на характеристики устойчивости эмульсий нефти при образовании в их среде гидратов природного газа. Изменение дисперсности эмульсии нефти и степень ее разделения на составные фазы могут быть использованы для оценки устойчивости эмульсий к разделению в процессе образования/разложения гидратов природного газа.

Объекты и методы исследования

Получение эмульсий нефти. В качестве дисперсионной среды эмульсий была использована нефть Иреляхского газонефтяного месторождения Республики Саха (Якутия), плотность которой составляет 0,855 г/см³, содержание (мас. %): парафинов – 1,47, асфальтенов – 0,45, смол – 12,5.

Эмульсии были получены при смешивании нефти и воды в разных массовых соотношениях (20:80, 40:60, 60:40 и 80:20). Дополнительный эксперимент по электропроводности по-

казал, что все полученные составы эмульсий не обладают проводимостью, а следовательно, представляют собой эмульсии обратного типа – «вода в нефти».

Синтез гидратов природного газа. Объектом исследования служили гидраты природного газа, синтезированные в обратных эмульсиях нефти.

В качестве гидрат-образующего газа был использован природный газ Средневилюйского газоконденсатного месторождения (ГКМ) Республики Саха (Якутия), содержащего (об. %): CH_4 – 92,87; C_2H_6 – 5,25; C_3H_8 – 1,21; $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ – 0,12; $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ – 0,12; N_2 – 0,38; CO_2 – 0,05.

Синтез гидратов осуществляли в камерах-ячейках высокого давления, подробная конструкция которой приведена в [10]. Начальное давление природного газа при синтезе его гидратов в эмульсионной среде составляло 7,5 МПа. Синтез проводили путем охлаждения системы в температурном диапазоне 293–263 К со скоростью 0,1 град./мин и выдержкой при минимальной температуре до конца синтеза гидратов, о котором судили по отсутствию падения давления в течение суток.

Дисперсионный анализ эмульсий нефти до и после гидратообразования. Устойчивость эмульсий нефти оценивали по данным дисперсного анализа капель водной фазы, а также по степени разделения эмульсий нефти на составные фазы после образования в их среде гидратов природного газа.

Микрофотографии эмульсий нефти до и после гидратообразования в их среде были получены с помощью оптического микроскопа «Olympus BX 41». Обработку микрофотографий осуществляли согласно методике, описанной в [11], с помощью программы ImageTool v.300. Для этого были установлены размеры капель водной фазы эмульсий (1000 шт. для каждого состава эмульсий).

Устойчивость эмульсий нефти в процессе образования/разложения гидратов природного газа оценивали по степени разделения эмульсии на составные фазы. За степень разделения эмульсии принимали долю свободной воды от всего объема водной фазы эмульсии, отделяемой в процессе гидратообразования или (для сравнения) в процессе вымораживания.

Известно, что метод вымораживания относится к способам разделения водонефтяных эмульсий [12], основанным на таком явлении, как расширение объема воды при ее замерзании. Выморажи-

вание эмульсий нефти проводили в камерах-ячейках высокого давления в атмосфере воздуха путем снижения температуры от 293 до 263 К со скоростью 0,1 град./мин и последующей выдержкой при 263 К в течение суток.

Результаты и их обсуждение

В ходе исследования были получены микрофотографии исходных водонефтяных эмульсий, и этих же эмульсий непосредственно после разложения гидратов природного газа, синтезированных в их среде (рис. 1).

Видно, что после цикла образования/разложения гидратов природного газа в образцах эмульсий нефти происходит визуальное сокращение числа водных капель. Было установлено отсутствие электропроводности во всех образцах эмульсий нефти до и после цикла образования/разложения гидратов. Таким образом, исследуемые водонефтяные эмульсии во всем диапазоне содержания водной фазы представляют собой обратный тип эмульсий. В результате образования гидрата природного газа в эмульсиях нефти не происходит фазовой инверсии, а сохраняется обратный тип эмульсий «вода в нефти».

На рис. 2 приведены кривые распределения капель по линейным размерам в исходных эмульсиях нефти и после последовательного процесса образования-разложения гидратов природного газа в этих эмульсиях.

Видно, что все распределения диаметров водных капель в эмульсиях нефти как до, так и после гидратообразования, подчиняются логнормальному распределению (рис. 2). Похожий результат был зафиксирован в работе [13], в которой было показано, что в эмульсии нефти, полученной после разложения в их среде гидратов метана, распределение капель водной фазы также подчиняется логнормальному распределению, что характерно для большинства дисперсных систем природного происхождения. В исходных эмульсиях тип распределения капель водной фазы преимущественно мономодальный с небольшими «плечами» с правой стороны (рис. 2, А), а после цикла образования/разложения гидратов тип распределения имеет ярко выраженную би- и тримодальность (рис. 2, Б).

В табл. 1 представлены результаты дисперсного анализа водонефтяных систем до и после процесса образования/разложения гидратов природного газа.

Установлено, что среднечисленный диаметр (D_n) капель воды до гидратообразования с ростом

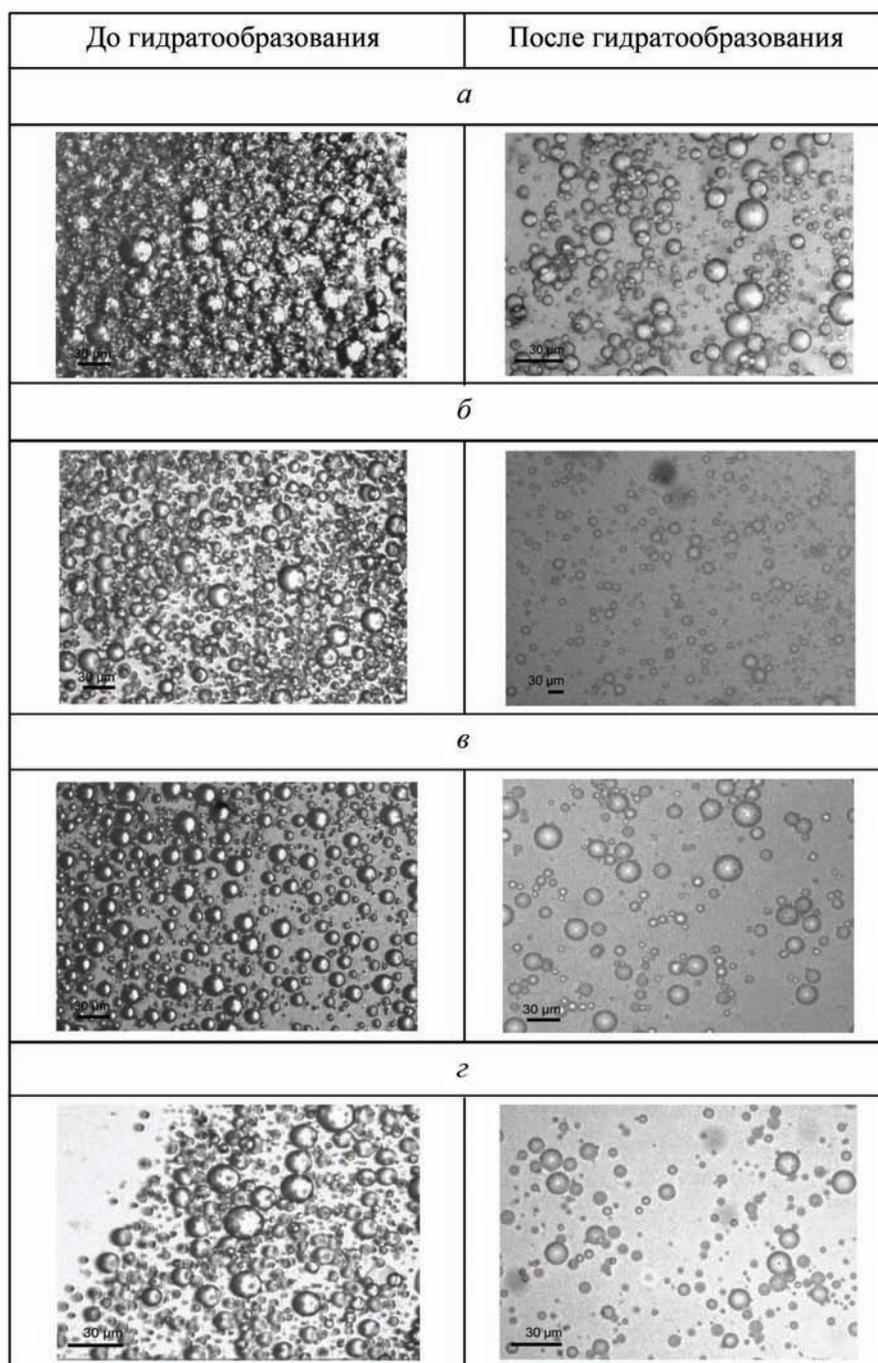


Рис. 1. Микрофотографии эмульсий нефти до и после образования в их среде гидратов природного газа при соотношении нефти и воды: *a* – 20:80, *б* – 40:60, *в* – 60:40, *г* – 80:20

содержания воды в эмульсии увеличивается на 10%, что связано с понижением доли передаваемой энергии смешивания с ростом концентрации водной фазы в нефти. Отмечено, что после гидратообразования среднечисленный (D_n) диаметр капель в эмульсиях нефть : вода состава 40:60 и 20:80 увеличивается на 2 (12%) и 5 (28%) мкм соответственно, тогда как в эмульсиях состава 60:40 и 80:20 укрупнения капель воды не происходит, а удельная площадь поверхности капель воды с ростом содержания воды в эмуль-

сии уменьшается. Исследования показали, что полидисперсность капель эмульсий после гидратообразования возрастает на 10–20% с увеличением содержания воды в нефти с 20 до 80 мас. %, что отражается в уширении кривых распределения (рис. 2).

Таким образом, установлено, что в цикле образования/разложения гидратов природного газа в среде высокообводненных эмульсий происходит коалесценция некоторой доли капель водной фазы с увеличением их среднего диаметра.

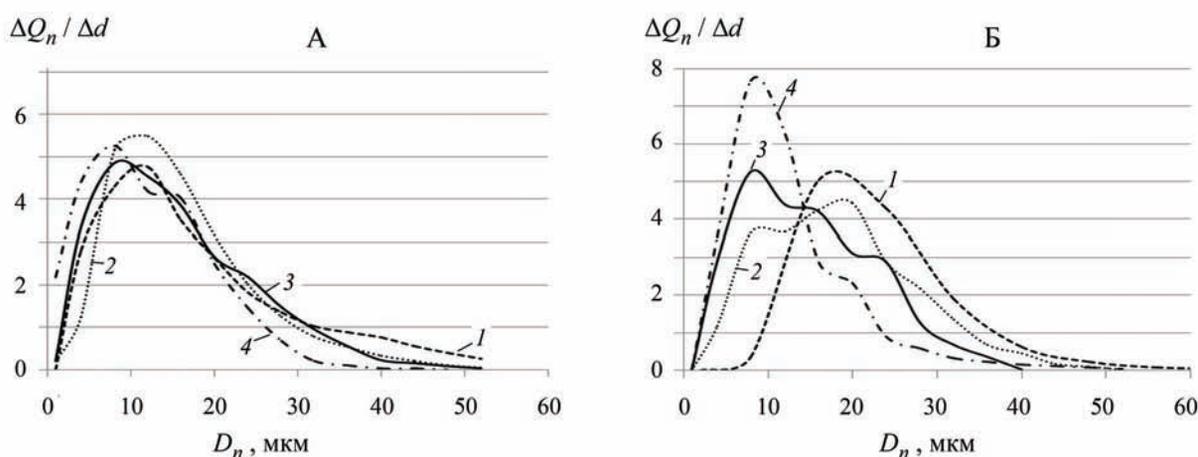


Рис. 2. Распределение капель воды в исходных эмульсиях нефти (А), после цикла образования/разложения в их среде гидратов природного газа (Б) при разном составе эмульсии нефть : газ (1 – 20:80, 2 – 40:60, 3 – 60:40, 4 – 80:20)

Установлено, что коалесценция капель воды в высокообводненных эмульсиях протекает с образованием множественных капель воды. В ходе этого процесса границы раздела фаз мелких капель воды не нарушаются, благодаря повышенной концентрации ПАВ на границе раздела фаз, происходит их объединение с образованием водных капель более крупных размеров (рис. 3). Таким образом, процессу слияния подвергаются преимущественно капли больших и средних раз-

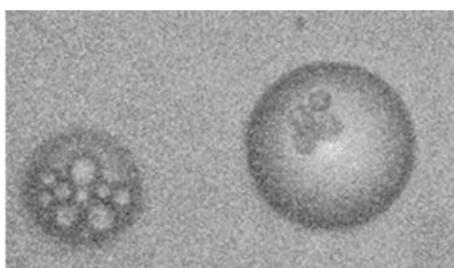


Рис. 3. Множественные капли воды в эмульсии нефть : вода состава 40:60 после разложения гидрата природного газа в ее среде

меров, а мелкие капли не проявляют заметной склонности к слиянию.

Процесс коалесценции капель эмульсии в процессе образования/разложения гидратов природного газа приводит к разделению эмульсии на составные непрерывные фазы (табл. 2).

Видно, что с ростом обводненности нефти степень разделения эмульсий увеличивается (табл. 2): с ростом водосодержания от 20 до 80 мас.% объемная доля водной фазы, разделенной в процессе гидратообразования, увеличивается в 1,5 раза.

Установлено, что методом вымораживания разделению подвергаются эмульсии нефти, содержащие более 40 мас.% воды. Установлено, что степень разделения эмульсии, содержащей 40 мас.% воды, в 2 раза ниже, чем таковая для процесса образования гидратов природного газа (табл. 2), а для эмульсий, содержащих более 60 мас.% воды, степень разделения эмульсий в обоих процессах практически одинакова.

Таким образом, показано, что процесс образования гидратов природного газа с их последую-

Таблица 1

Результаты дисперсного анализа эмульсий до и после процесса образования гидратов природного газа в их среде (D_n – средний диаметр, P – степень полидисперсности и $S_{уд.}$ – удельная площадь капель)

Состав эмульсии нефть : вода	До гидратообразования			После гидратообразования		
	D_n , мкм	P , %	$S_{уд.} \cdot 10^{12}$, м ² /г	D_n , мкм	P , %	$S_{уд.} \cdot 10^{12}$, м ² /г
80:20	15,58±7,59	61,7	4,4	14,65±8,48	51,4	4,4
60:40	15,59±9,17	52,3	3,8	14,9±7,78	60,3	3,9
40:60	16,16±8,68	53,6	3,8	18,53±8,97	62,1	3,9
20:80	17,94±11,82	48,9	3,2	22,90±8,38	67,4	3,7

Т а б л и ц а 2

Объемная доля водной фазы, разделенной через образование гидрата природного газа и методом вымораживания, в эмульсиях нефти с различным содержанием воды

Состав эмульсии нефть : вода	Гидратообразование	Вымораживание
80:20	0,65	–
60:40	0,87	0,42
40:60	0,97	0,85
20:80	0,97	0,96

щим разложением приводит к потере устойчивости эмульсий нефть : вода в ряду

$$80:20 > 60:40 > 40:60 > 20:80.$$

Заключение

Проведены исследования устойчивости обратных водонефтяных эмульсий в цикле образования/разложения в их среде гидратов природного газа. Показано, что устойчивость эмульсий в этом процессе сокращается с ростом обводненности нефти. Установлено, что в ходе образования и разложения гидратов в эмульсиях, содержащих более 60 мас.% водной фазы, происходит коалесценция капель

воды за счет слияния капель преимущественно крупного и среднего диаметров с объединением мелких капель во множественные капли. Показано, что разделение эмульсий, содержащих менее 40 мас.% воды, на составные непрерывные фазы происходит с большей эффективностью по сравнению с процессом вымораживания в аналогичных температурных условиях.

Работа выполнена в рамках Госзаказа № 0377-2018-0002.

Конфликта интересов нет.

Дополнительной информации нет.

Дополнительных материалов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sloan E.D., Koh C.A.* Clathrate Hydrates of Natural Gases. N.Y., 2008.
- Kvenvolden K.A.* // Reviews of Geophysics. 1993. Vol. 31. N 2. P. 173 (DOI: 10.1029/93RG00268).
- Истомин В.А.* Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промышленной обработки газа и нефти. М., 1990.
- Stoporev A.S., Manakov A.Y., Altunina L.K., Bogoslovskii A.V., Strelets L.A., Aladko E.Ya.* // Petroleum Chemistry. 2014. Vol. 54. P. 171 (DOI: 10.1134/S0965544114030104).
- Dalmazzone D., Hamed N., Dalmazzone C., Rousseau L.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2006. Vol. 85. N 2. P. 361.
- Semenov M.E., Manakov A.Yu., Shitz E.Yu., Stoporev A.S., Altunina L.K., Strelets L.A., Misyura S.A., Nakoryakov V.E.* // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2015. 119(1). P. 757 (DOI: 10.1007/s10973-014-4203-7).
- Koryakina V.V., Ivanova I.K., Semenov M.E., Rozhin I.I., Fedorova A.F., Shits E.Yu.* Specific features of the growth, composition, and content of natural gas hydrates synthesized in inverted oil emulsions. Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. Vol. 90. Iss. 8. P. 1258 (DOI:10.1134/S1070427217080110).
- Глуценко В.Н.* Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности. М, 2008.
- Palermo T., Arla D., Borregales M., Dalmazzone C., Rousseau L.* Study of the agglomeration between hydrate particles in oil using differential scanning calorimetry (DSC) / Proceedings of 5th International conference on gas hydrates. Vol. 1. Kinetics and transport Phenomena. Trondheim, Norway. 13–16 June 2005. P. 332.
- Semenov M.E., Kalacheva L.P., Shits E.Yu., Rozhin I.I.* // Chemistry for Sustainable Development. 2010. Vol. 18. P. 147.
- Гаврилова Н.Н.* Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: Учебное пособие. М., 2012.
- Lin C., He G., Li X., Peng L., Dong C., Gu S., Xiao G.* // Separation and Purification Technology. 2007. Vol. 56. N 2. P. 175 (DOI: 10.1016/j.seppur.2007.01.035).
- Truong L., Phillips C.R.* // Environmental Science & Technology. 1976. Vol. 10. N 5. P. 482 (DOI: 10.1021/es60116a013).

Поступила в редакцию 10.09.2019
Получена после доработки 12.10.2019
Принята к публикации 14.11.2019

DISTRIBUTION OF WATER DROPLETS IN OIL EMULSIONS BEFORE AND AFTER HYDRATE FORMATION

V.V. Koryakina^{1*}, N.S. Gorokhova²

(¹*Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk, Russia;* ²*Ammosov's North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia;* **e-mail: koryakinavv@ipng.ysn.ru*)

The changes in the dispersion of inverse emulsions of oil, as well as their stability during the formation/decomposition of natural gas hydrates were studied in the work. It was established that in the cycle of formation/decomposition of natural gas hydrates, coalescence of the aqueous phase occurs in oil emulsions, containing more than 60wt.% of water, with subsequent average diameter enlarging of droplets by 12–28%. It was shown that water-in-oil emulsions lose their stability with the subsequent separation into continuous phases in both the processes of hydrate formation and freezing. The separation efficiency of emulsions with water cuts less than 40 wt.% during hydrate formation process is higher than in the freezing/thawing.

Key words: oil emulsion, emulsion separation, dispersion of emulsions, natural gas hydrate, hydrate formation.

Сведения об авторах: *Корякина Владилена Владимировна* – мл. науч. сотр. лаборатории техногенных газовых гидратов Института проблем нефти и газа СО РАН федерального исследовательского центра (koryakinavv@ipng.ysn.ru); *Горохова Нарьяна Сергеевна* – студентка химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (naryuagorokhova@mail.ru).