

УДК 622.276.8:665.622.43
DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4508
Шифр специальности ВАК: 2.8.4

Реологические свойства водонефтяной эмульсии Арчинского месторождения

Л.В. Чеканцева¹✉, В.Н. Манжай², Ю.В. Лоскутова², Д.А. Зубарев²

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

² Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск

✉ chlb@tpu.ru

Аннотация. Актуальность. Разработка новых способов регулирования реологических свойств водонефтяной эмульсии при помощи тепловых и химических методов позволит уменьшить вязкость продукции добывающих скважин и снизить энергопотребление на перекачку углеводородных смесей. **Цель:** определение энергии активации вязкого течения и размеров частиц дисперсной фазы исходной эмульсии нефти Арчинского месторождения и эмульсии с введенным деэмульгатором. **Методы:** лабораторные эксперименты по изучению реологических свойств коллоидно-дисперсных систем выполнены на ротационном вискозиметре HAAKE Viscotester iQ. **Результаты.** Проведены исследования воздействия химического реагента-деэмульгатора и температурного фактора на вязкость водонефтяной эмульсии Арчинского месторождения. С помощью ротационной вискозиметрии, позволяющей оценить влияние скорости сдвига и температуры среды на динамическую вязкость, показано, что нефть и водонефтяная эмульсия обладают ярко выраженными неньютоновскими свойствами вследствие парафиновой природы исследуемой нефти. Приведены обоснования существующей структуры наночастиц дисперсной фазы исходной нефти и эмульсии. По данным вискозиметрических исследований, используя аналитическое выражение Аррениуса–Френкеля–Эйринга, описывающее зависимость вязкости от температуры и физико-химической природы жидкой системы, рассчитаны величины энергии активации вязкого течения и размеров частиц эмульсии без добавления и с добавкой деэмульгатора. Показано, что введение химического реагента-деэмульгатора в обводненную арчинскую нефть является недостаточным для полного ее обезвоживания. Кроме того, необходимо нагревание эмульсии до температуры выше температуры плавления содержащихся в нефтяной фазе твердых парафинов. Растворение парафиновых агрегатов, входящих в состав бронирующей оболочки глобулы водной фазы эмульсии, сопровождается разрушением структурно-механического барьера, сформированного из высокомолекулярных нефтяных компонентов – асфальтенов, смол и парафинов, что приводит к коалесценции и образованию более крупных капель, которые затем отделяются от нефтяной фазы.

Ключевые слова: нефть, водонефтяная эмульсия, вязкость, вискозиметр, асфальтены, смолы, парафины, дисперсия, деэмульгатор, температура

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Институт химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования РФ (НИОКТР № 121031500048-1).

Для цитирования: Реологические свойства водонефтяной эмульсии Арчинского месторождения / Л.В. Чеканцева, В.Н. Манжай, Ю.В. Лоскутова, Д.А. Зубарев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 133–141. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4508

UDC 622.276.8:665.622.43
DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4508

Rheological properties of water-oil emulsions of Archinskoe oil deposit

L.V. Chekantseva¹✉, V.N. Manzhay², Yu.V. Loskutova², D.A. Zubarev²

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

² Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, Tomsk, Russian Federation

✉ chlb@tpu.ru

Abstract. Relevance. The development of new methods for regulating the rheological properties of water-oil emulsion using thermal and chemical methods will allow reducing the viscosity of oil well products and energy consumption for pumping hydrocarbon mixtures. **Aim.** To determine the activation energy of viscous flow and particle sizes of the internal phase of the initial emulsion of the Archinskoe deposit and the emulsion with an introduced demulsifier. **Methods.** All experiments required to investigate the rheological properties of colloidal disperse systems were performed using HAAKE Viscotester iQ rotational viscometer. **Results.** Comparative experimental studies were carried out on the effect of the introduced demulsifier on the effective viscosity of the water-oil emulsion of the Archinskoe deposit. Laboratory-scale experiments were performed using the rotational viscometry, which allows one to evaluate the dependence of viscosity on shear rate and temperature. It was established that the studied samples are liquids with pronounced non-Newtonian properties, which are a consequence of the paraffinic nature of oil and its water-oil emulsion. The structure of nanoparticles of the dispersed phase of dehydrated oil and its emulsion is discussed and justified. Using the analytical Arrhenius-Frenkel-Eyring expression, which describes the dependence of viscosity on temperature and the physical and chemical nature of the liquid system, the results of viscometrical experiments were processed and the activation energies of viscous flow and the particle size of the inverse emulsion were calculated in the absence of a demulsifier and in its presence. Laboratory experiments have confirmed that for complete dehydration of oil well products, it is not enough to introduce only a demulsifier, but it also requires heating the emulsion to a temperature sufficient to melt and dissolve paraffin particles, which form a structural and mechanical barrier situated on the surface of the emulsion droplets.

Keywords: oil, water-oil emulsion, viscosity, viscometer, asphaltenes, resins, paraffins, dispersion, demulsifier, temperature

Acknowledgements: The research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number 121031500048-1).

For citation: Chekantseva L.V., Manzhay V.N., Loskutova Yu.V., Zubarev D.A. Rheological properties of water-oil emulsions of Archinskoe oil deposit. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 133–141. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4508

Введение

В течение длительного периода времени было принято рассматривать нефть как гомогенный раствор жидких углеводородных и гетероорганических соединений. Согласно современным естественно-научным представлениям, нефть является коллоидно-дисперсной системой, содержащей надмолекулярные ассоциаты, которые принято называть сложными структурными единицами (ССЕ) [1, 2]. Крупные молекулы асфальтенов, смол и парафинов, из которых построены нефтяные ассоциаты, скоординированы между собой слабыми силами межмолекулярного взаимодействия с энергией связи $E \sim 1 \dots 20$ кДж/моль и находятся в дисперсионной среде, состоящей из малополярных низкомолекулярных соединений. ССЕ являются непрочными образованиями и легко разрушаются при нагревании или действии различных физических полей, например, под действием сдвиговой деформации, которая реализуется в слоистом течении жидкости.

Добываемая на поздних стадиях разработки месторождений скважинная продукция содержит кроме газа и нефти попутную (или пластовую) воду с растворенными в ней неорганическими солями, образуя прямые или более устойчивые обратные эмульсии [3]. Высокая стабильность водонефтяных эмульсий связана с наличием в нефти высокомолекулярных полярных компонентов: асфальтенов, смол, нафтеновых кислот и парафиновых углеводородов, а также природного газа, песка, глины, неорганических солей, которые адсорбируются на

поверхности капель водной фазы, образуя так называемые «бронирующие оболочки». Стабильные эмульсии на промысле трудно полностью разделить, используя только технологию гравитационного осаждения или тепловые методы. Для их разрушения требуются добавки химических реагентов-деэмульгаторов: поверхностно-активных веществ, которые, адсорбируясь на поверхности раздела фаз нефть–вода, вытесняют и замещают поверхностно-активные природные эмульгаторы. Деэмульгатор состоит из гидрофильной и гидрофобной частей, которые обладают способностью уменьшать межфазное поверхностное натяжение на границе фаз нефть–вода, разрушая структурно-механический барьер бронирующей оболочки водных глобул [4–8].

В литературе широко обсуждаются вопросы, затрагивающие механизмы процессов структурообразования в НДС под воздействием внешних факторов и их взаимосвязь с вязкостно-температурными свойствами [9–15]. Авторами показано, что в результате различного вида внешних воздействий в НДС могут разрываться водородные связи, что сопровождается снижением вязкостно-температурных параметров как нефти, так и водонефтяных эмульсий.

Поэтому целью работы являлось проведение реологических исследований влияния температурного фактора и ввода химического реагента-деэмульгатора на структурно-механические характеристики водонефтяной эмульсии Арчинского месторождения.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были выбраны водонефтяная эмульсия Арчинского месторождения (Томская область) с содержанием воды 40 мас. % и безводная нефть, которая из-за большого содержания парафиновых углеводородов (более 6 мас. %) относится к группе парафинистых нефтей, а по содержанию смол и асфальтенов – к малосмолистым (~6,7 мас. %). Свойства исследуемой нефти приведены в табл. 1. Массовая доля воды в такой нефти менее 1 %.

Исходная продукция добывающих скважин Арчинского месторождения является обратной водонефтяной эмульсией, которая содержит 40 мас. % пластовой воды и имеет плотность $\rho=981 \text{ кг/м}^3$. Плотность обводненной нефти вследствие наличия в ней эмульгированной воды заметно больше плотности безводной нефти ($\rho=863 \text{ кг/м}^3$).

Известно, что смолисто-асфальтеновые вещества представляют собой сложную смесь неуглеводородных высокомолекулярных соединений нефти гибридной структуры, содержащую азот, серу, кислород и некоторые металлы [16–21]. Считается, что молекулярные массы нефтяных смол колеблются в диапазоне от 500 до 1000 а.е.м. Асфальтены, состоящие в основном из конденсированных ароматических циклов, имеют более высокую молекулярную массу, порядка 1000–6000. Следствием присутствия в нефти Арчинского месторождения высокомолекулярных парафинов являются высокая температура застывания и большая динамическая вязкость.

Таблица 1. Физико-химические характеристики обезвоженной нефти Арчинского месторождения

Table 1. Physico-chemical properties of dehydrated oil from the Archinskoe deposit

Характеристики нефти Prepared oil characteristics	Величина Magnitude
Плотность разгазированной нефти, кг/м^3 Degassed oil density, kg/m^3	863
Кинематическая вязкость нефти при 20 °С, $\text{мм}^2/\text{с}$ Degassed oil kinematic viscosity at 20°C, mm^2/s	17,9
Массовая доля, %/ Mass content for, %:	
серы/sulphur	0,44
смол силикагелевых/silicagel resins	5,09
асфальтенов/asphaltenes	1,60
парафинов/paraffins	6,75
Выход фракций при нагреве до 300 °С, % Fraction yield at 300°C, %	39,3
Температура начала кипения, °С/Boiling point, °С	81,0
Температура застывания, °С/Pour point, °С	11,0

Для изучения влияния химического реагента-деэмульгатора на устойчивость водонефтяной эмульсии промышленный деэмульгатор марки Ин-

текс 1018 в количестве 0,005 мас. % вводили при комнатной температуре при постоянном перемешивании со скоростью 50 об./мин в течение 5 минут на механической мешалке. Характеристика деэмульгатора Интекс 1018, применяемого на Арчинском месторождении, приведена в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики деэмульгатора марки Интекс 1018

Table 2. Characteristics of Intex 1018 brand demulsifier

Внешний вид Appearance	Однородная жидкость светло-коричневого цвета Light-brown homogenous liquid
Содержание ПАВ, % Surfactant content, %	42–48
Плотность при 20 °С, кг/м^3 Density at +20°C, kg/m^3	900
Вязкость при 20 °С, мПа·с Viscosity at +20°C, mPa·s	50
Температура застывания, °С Pour point, °С	не выше минус 50 less than -50

Исследования вязкостно-температурных свойств нефти и водонефтяной эмульсии проводились на ротационном вискозиметре НААКЕ Viscotester iQ, который позволяет изучать реологические свойства неньютоновских и ньютоновских жидкостей – динамической вязкости и напряжения сдвига (τ) в диапазоне скоростей сдвига (γ) 1–200 с^{-1} и в интервале температур от 250 до 450 К. Динамическая вязкость жидкостей (η) рассчитана по формуле Ньютона (1):

$$\eta = \tau/\gamma. \quad (1)$$

Обработка результатов и построение реограмм зависимости динамической вязкости от скорости сдвига проводились при помощи программного обеспечения RheoWin Data Manager. Результатом исследования являлось построение графических зависимостей динамической вязкости от скорости сдвига и эффективной вязкости от температуры нефти.

Обсуждение результатов реологических исследований

Методом ротационной вискозиметрии были определены вязкости исходной водонефтяной эмульсии Арчинского месторождения и эмульсии после введения в неё деэмульгатора. Установлено, что вязкости этих образцов уменьшаются при увеличении скорости сдвига, что является следствием действия силы трения, возникающей между слоями движущихся жидкостей. При повышении температуры и скорости сдвига, задаваемых в измерительном зазоре ротационного прибора, происходит разрушение крупных надмолекулярных структур (ми-

целл и ССЕ) до индивидуальных молекул. Неньютоновское поведение нефти особенно заметно при низкой температуре, при которой интенсивность броуновского движения молекул дисперсионной среды невелика. Поэтому в системе, находящейся в покое или при малых скоростях сдвига, присутствуют неразрушенные надмолекулярные ассоциаты, состоящие в основном из молекул парафинов, асфальтенов и смол, которые связаны между собой относительно слабыми силами межмолекулярного взаимодействия. Исходная водонефтяная эмульсия Арчинского месторождения, а также нефть с деэмульгатором при изменении скорости сдвига обладают заметными неньютоновскими свойствами (рис. 1). Меньшее значение вязкости нефти с добавкой деэмульгатора обусловлено частичным разрушением эмульсии даже при комнатной температуре.

При повышении температуры вязкость как водонефтяной эмульсии (рис. 2), так и нефти Арчинского месторождения с деэмульгатором уменьшается, и при температуре выше 323 К происходит превращение нефти в ньютоновскую жидкость, в которой вещество диспергировано до молекулярного состояния. Картина температурного воздействия на водонефтяную систему подобна влиянию скорости сдвига на эту же систему вследствие теплового разрушения ССЕ и микрокапель обратной эмульсии, поэтому происходит уменьшение вязкости при увеличении температуры [22].

Для аналитического описания зависимости вязкости неассоциированных (ньютоновских) жидкостей от температуры используют формулу Аррениу-

са–Френкеля–Эйринга (АФЭ), в соответствии с которой при увеличении температуры вязкость жидкости уменьшается по экспоненциальному закону (2):

$$\eta = B \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

где E – энергия активации вязкого течения моля жидкости, Дж/моль; T – абсолютная температура, К; $R=8,31$ Дж/К·моль – газовая постоянная, Дж/К·моль; B – предэкспоненциальный множитель, Па·с, зависящий от физико-химической природы и размеров частиц (молекул или их ассоциатов).

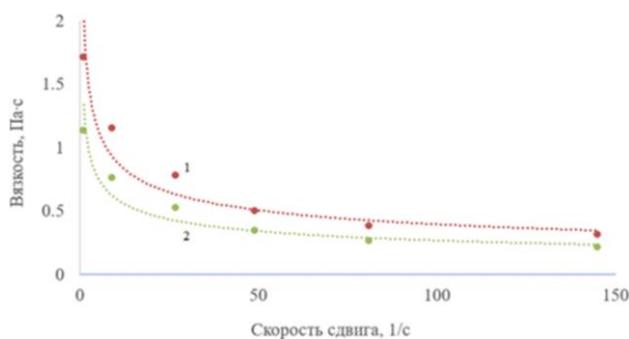


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости нефтяных систем от скорости сдвига: 1 – исходная водонефтяная (ВНЭ) Арчинского месторождения при $T=298$ К; 2 – нефть Арчинского месторождения с введенным деэмульгатором при $T=298$ К

Fig. 1. Dependence of dynamic viscosity of petroleum systems on shear rate: 1 – initial water-oil emulsion (WOE) of the Archinskoe deposit at 298 K; 2 – Archinskoe oil sample with an introduced demulsifier at 298 K

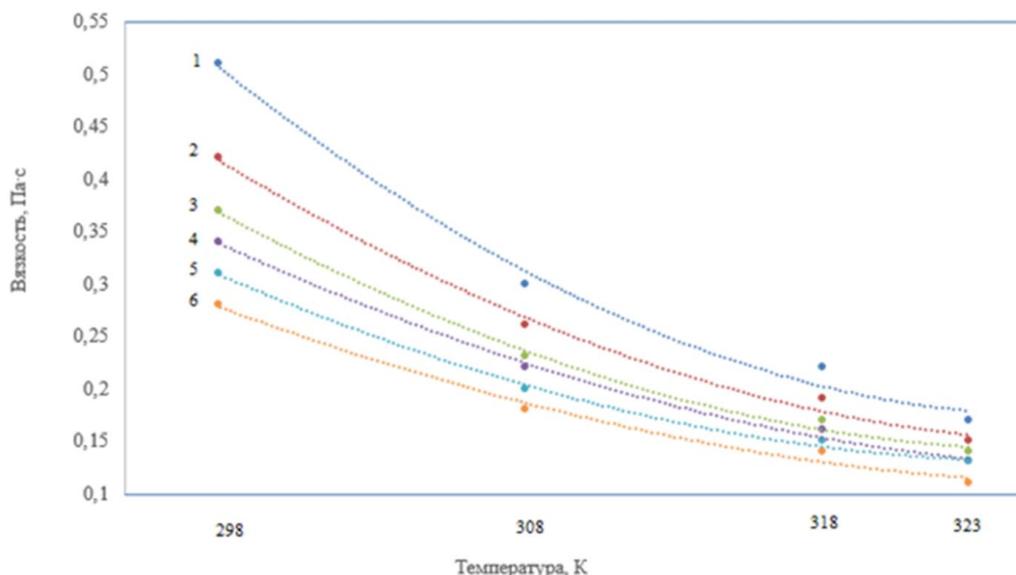


Рис. 2. Зависимость вязкости водонефтяной эмульсии Арчинского месторождения от температуры при разных скоростях сдвига: 1 – $\gamma_1=45$ с⁻¹; 2 – $\gamma_2=67$ с⁻¹; 3 – $\gamma_3=89$ с⁻¹; 4 – $\gamma_4=112$ с⁻¹; 5 – $\gamma_5=134$ с⁻¹; 6 – $\gamma_6=178$ с⁻¹

Fig. 2. Dependence of the viscosity of the water-oil emulsion of the Archinskoe deposit on temperature at different shear rates: 1 – $\gamma_1=45$ s⁻¹; 2 – $\gamma_2=67$ s⁻¹; 3 – $\gamma_3=89$ s⁻¹; 4 – $\gamma_4=112$ s⁻¹; 5 – $\gamma_5=134$ s⁻¹; 6 – $\gamma_6=178$ s⁻¹

Согласно формуле АФЭ (2), вязкость ньютоновских жидкостей экспоненциально уменьшается с ростом температуры. Но выражение АФЭ справедливо только для низкомолекулярных ньютоновских жидкостей, в которых вещество диспергировано до индивидуальных молекул, имеющих постоянные, но очень маленькие размеры $r < 1$ нм. Снижение вязкости неньютоновских жидкостей при увеличении скорости сдвига обусловлено не только ростом температуры, но и изменением параметров E и B , которые у ассоциированных жидкостей являются непостоянными величинами в отличие от простых ньютоновских жидкостей. После логарифмирования левой и правой частей выражения (2) можно получить линейную зависимость (3):

$$\ln \eta = \ln B + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (3)$$

Используя линейное уравнение (3) для количественной обработки результатов вискозиметрических экспериментов и графического их представления в декартовых координатах $\ln \eta - 1/T$, можно определить численные значения величин E и B для нефтей конкретных месторождений, которые имеют разную физико-химическую природу [3, 19, 23–25].

Как упоминалось в начальной части статьи, согласно современным естественнонаучным представлениям не только обводненная, но и безводная нефть является коллоидно-дисперсной системой, содержащей крупные надмолекулярные ассоциаты ССЕ, которые в виде кинетически индивидуальных частиц находятся в дисперсионной среде, состоящей из смеси низкомолекулярных малополярных соединений органической природы. Сложные структурные единицы содержат относительно упорядоченное ядро (r) и рыхлый внешний сольватный слой, имеющий толщину (h). В зависимости от относительного содержания в нефти парафинов или асфальтенов ядро ССЕ может состоять из микрокристаллов парафинов (рис. 3, а) или макромолекул асфальтенов. Ядром сложных структурных единиц нефти Арчинского месторождения при отсутствии воды в нефтяной продукции вследствие высокого содержания в ней парафинов служат микрокристаллы парафинов, которые возникают при разгазировании и охлаждении нефти до ~ 323 К на выходе её из добывающей скважины. Затем из смол и асфальтенов на поверхности микрокристалликов формируются сольватные оболочки ССЕ, энергетически слабосвязанные с ядрами.

При фильтрации водонефтяной смеси через пористую среду при выходе на поверхность из добывающей скважины образуется водонефтяная эмульсия (ВНЭ). Обратная водонефтяная эмульсия состоит из микрокапель воды (рис. 3, б), на поверхности которых адсорбированы молекулы смол (C) и асфальтенов (A), содержащих в своей молекуляр-

ной структуре гетероатомы (O , N и S), которые имеют высокую относительную электроотрицательность. Поэтому молекулы, содержащие такие атомы, выполняют функцию ПАВ, полярная часть которых находится на поверхности капле воды, а неполярная часть соприкасается с углеводородной средой и формирует на поверхности асфальтосмолистой сферы механически прочный структурно-механический барьер, состоящий из микрокристаллов парафина (Π). Размеры микрокапель воды в эмульсии зависят от интенсивности диспергирования водонефтяной смеси и от содержания в нефти смол и асфальтенов.

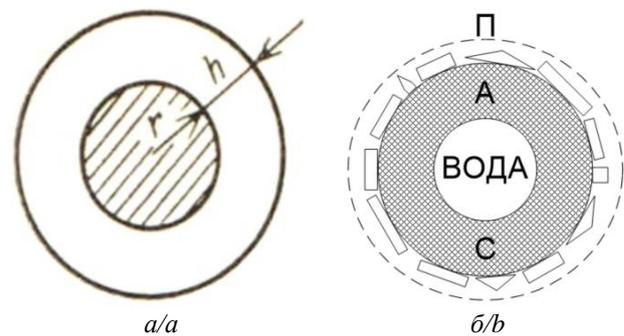


Рис. 3. Структура: а) сложной структурной единицы в парафинистой нефти; б) обратной микроэмульсии

Fig. 3. Structure of: a) complex-structure unit in paraffinic oil; b) reverse microemulsion

При сдвиговом течении слои жидкости по мере удаления их на расстояние (Y , $Y+d$, $Y+2d$ и т. д.) от неподвижной границы измерительного оборудования движутся с возрастающей скоростью (U , $U+\Delta u$, $U+2\Delta u$ и т. д.) и «обгоняют» друг друга (рис. 4), поэтому между ними возникают градиент скорости (скорость сдвига) $\gamma = \frac{du}{dy}$ и сила трения, которая по направлению противоположна вектору скорости и при её отнесении к единице поверхности трения смежных слоев называется напряжением сдвига ($\tau = F_{\text{тр}}/S$). Причиной возникновения напряжения сдвига между слоями реальной жидкости является наличие вокруг атомов и состоящих из них молекул отрицательно заряженного электронного облака. Как видно из рис. 4, при слоистом течении жидкости все её фрагменты постоянно участвуют в периодических переходах из одного равновесного состояния (1) в другое равновесное состояние (3) с минимумом энергии, в которых реализована максимально плотная упаковка молекул в постоянном объёме изображенного фрагмента несжимаемой жидкости ($V_1 = V_3 = \text{const}$). Этот переход осуществляется через стесненное состояние (2), которое также имеет объём V_2 , равный объёмам V_1 и V_3 . Но

в промежуточном (переходном) состоянии (2) имеются зоны перекрывания одноименно заряженных внешних сфер частиц жидкости, что приводит к взаимному отталкиванию и появлению силы трения, следствием которой становится тепловыделение при течении жидкости. Трение и сопутствующее тепловыделение при слоистом течении сопровождается частичным разрушением энергетически непрочных ССЕ и изменением размеров микрокапель водонефтяной эмульсии. Для перевода любого фрагмента жидкости при слоистом течении из равновесного состояния 1 в другое равновесное состояние 3 требуется его переход через напряженное состояние 2, и, следовательно, необходима некоторая избыточная энергия, которая, согласно активационной теории Аррениуса–Френкеля–Эйринга, называется энергией активации вязкого течения (E).

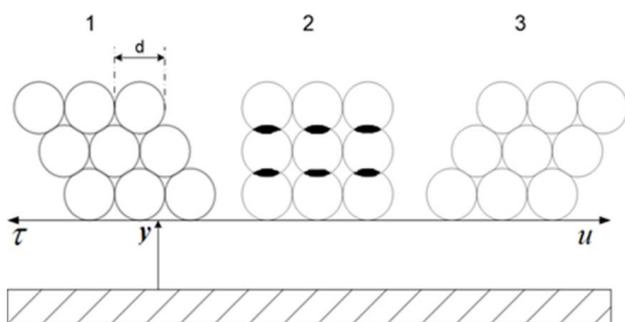


Рис. 4. Периодические изменения конфигурации микрофрагмента жидкости, состоящего из 9 индивидуальных молекул или их ассоциатов, при переходе его из равновесного состояния (1) в другое равновесное состояние (3) при слоистом течении

Fig. 4. Periodic changes in the configuration of a liquid microfragment consisting of nine individual molecules or their associates during its transition from an equilibrium state (1) to another equilibrium state (3) during layered flow

Установили, что энергия активации вязкого течения исходной водонефтяной эмульсии Арчинского месторождения без деэмульгатора, определенная после обработки результатов экспериментов с использованием линейной зависимости (3), при увеличении скорости сдвига в интервале от 60 до 200 с⁻¹ уменьшается с 32 до 28 кДж/моль. Энергия активации вязкого течения эмульсии в присутствии деэмульгатора уменьшается более значительно – с 30 до 24 кДж/моль, что объясняется дестабилизирующим действием введенного реагента Интекс 1018.

В работе [25] теоретическим путем выведена и экспериментально подтверждена формула для расчета размеров частиц жидкости, которые участвуют в слоистом течении:

$$r = \left(\frac{B}{\tau}\right)^{2/5} \cdot \left(\frac{3kT}{16\pi\rho}\right)^{1/5}, \quad (4)$$

где r – радиус частиц, м; τ – напряжение сдвига, Па; ρ – плотность жидкости, кг/м³; T – абсолютная температура, К; $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ – постоянная Больцмана, Дж/К; B – предэкспоненциальный множитель уравнения АФЭ, Па·с, численное значение которого определяют после экспериментального измерения вязкости жидкости при различной температуре и графического построения прямых в координатах $\ln\eta-1/T$.

Рассчитанные по формуле (4) размеры ССЕ безводной парафинистой нефти Арчинского месторождения и приведенные в статье [25] в интервале скоростей сдвига от 50 до 200 с⁻¹ изменяются незначительно – с 5 до 4 нм. Это свидетельствует о потере парафиновым ядром внешней и слабосвязанной с ним сольватной оболочки, состоящей из нефтяных смол и асфальтенов уже при малых скоростях сдвига. Повышение скорости сдвига слоев нефти ($\gamma > 50$ с⁻¹) сопровождается лишь незначительным уменьшением размеров ССЕ вследствие частичного «истирания» прочного парафинового ядра.

Совершенно иная картина наблюдается в поведении водонефтяной эмульсии при различной температуре и разных скоростях сдвига. Рассчитанные размеры частиц эмульсии без деэмульгатора и при введении в неё деэмульгатора в количестве 0,005 % представлены в табл. 3, 4, соответственно. Более высокие размеры кинетически независимых частиц в эмульсии с введенным деэмульгатором, превышающие размеры частиц в обезвоженной нефти, свидетельствуют о необходимости использования повышенной температуры ($T > 323$ К) для полного разрушения обратной эмульсии.

Таблица 3. Размеры частиц дисперсной фазы (r_0) исходной эмульсии нефти Арчинского месторождения без деэмульгатора при различных скоростях сдвига и температуре

Table 3. Particle sizes of the internal phase of the initial emulsion (r_0) of Archinskoe deposit without a demulsifier at different shear rates and temperatures

Скорость сдвига, с ⁻¹ /Shear rate, s ⁻¹		60	90	135	200
r_0 , нм – обратная эмульсия при r_0 , nm – inverse emulsion at	T=298 К	14,2	15,4	16,5	17,5
	T=308 К	17,6	18,8	19,9	19,7
	T=318 К	19,6	21,2	22,3	22,1
	T=323 К	21,8	23,1	24,2	24,0

Анализ результатов табл. 3, 4 показывает, что при росте температуры и скорости сдвига размеры водонефтяных мицелл увеличиваются вследствие теплового ослабления структурно-механического барьера на поверхности частиц дисперсной фазы и

локальной коалесценции микрокапель водонефтяной эмульсии, сопровождающейся увеличением их радиуса. Увеличение размеров глобул эмульсии приводит к снижению их числа в системе и, следовательно, к уменьшению зон трения между частицами (рис. 4) и напряжения сдвига, от которого, в соответствии с законом Ньютона, зависит вязкость жидкости.

Таблица 4. Размеры частиц дисперсной фазы (r) эмульсии Арчинского месторождения с введенным деэмульгатором при различных скоростях сдвига и температуре

Table 4. Particle sizes of the internal phase of the emulsion (r) of Archinskoe deposit with an introduced demulsifier at different shear rates and temperatures

Скорость сдвига, s^{-1} /Shear rate, s^{-1}		60	90	135	200
r , нм – эмульсия с деэмульгатором при	T=298 К	19,0	28,7	30,7	32,8
	T=308 К	23,9	35,1	36,8	38,7
r , nm – emulsion with demulsifier at	T=318 К	25,9	37,7	39,8	41,8
	T=323 К	23,5	35,8	39,3	42,5

Заключение

Добываемая продукция нефтяных месторождений в начальный период их разработки представляет собой безводную нефть, в которой из-за наличия в ней молекул асфальтенов, смол и парафинов самопроизвольно формируются надмолекулярные ассоциаты (сложные структурные единицы), придающие нефти специфические реологические свойства, отличающие нефть от многокомпонентных растворов низкомолекулярных соединений. При действии на движущуюся нефть внешней нагрузки,

например силы трения между слоями жидкости, происходит разрушение крупных ассоциатов на более мелкие фрагменты и уменьшение вязкости. Поэтому асфальтосмолистые и парафинистые нефти проявляют неньютоновские свойства и, следовательно, не имеют постоянной вязкости, которая зависит от гидродинамических условий проведения лабораторного эксперимента или условий нефтяных промыслов. В результате проведенных экспериментов установили, что при увеличении скорости сдвига в измерительной ячейке ротационного вискозиметра с 60 до 200 s^{-1} энергия активации вязкого течения обратной водонефтяной эмульсии уменьшается с 32 до 28 кДж/моль.

При продолжительной эксплуатации скважин происходит обводнение нефтяной продукции пластовой водой, следствием чего часто является образование прямой или, в случае нефти Арчинского месторождения, обратной эмульсии. Для снижения вязкости и энергоемкости перекачки нефти проводят разрушение эмульсии при помощи тепловых и гидродинамических способов, а также используют химические реагенты-деэмульгаторы. При использовании реагента *Интекс 1018* энергия активации вязкого течения эмульсии уменьшается ещё более значительно – с 30 до 24 кДж/моль, что объясняется дестабилизирующим действием введенного деэмульгатора реагента Интекс 1018, и это действие сопровождается частичным разрушением структурно-механической оболочки капель эмульсии и укрупнением их размеров. Удаление из нефтяной продукции воды предотвращает интенсивную коррозию нефтепромыслового оборудования и снижает вероятность возникновения аварийных ситуаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Neumann H., Rahimian I., Zenke G. Analytik der asphaltene // Erdöl & Kohle – Erdgas – Petrochemie. – 1986. – Vol. 32. – № 2. – P. 92–94.
2. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
3. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
4. Исследование реологии водонефтяных эмульсий при отрицательных температурах / Н.И. Жижова, Л.С. Баталина, С.С. Косицына, Ф.А. Бурюкин // Южно-Сибирский научный вестник. – 2021. – Т. 36. – № 2. – С. 173–178. DOI: 10.25699/SSSB.2021.36.2.007
5. Rheological properties of water-in-Brazilian crude oil emulsions: effect of water content, salinity, and pH / C.B. De Oliveira, W.J. Souza, C.F. Santana, C.C. Santana, C. Dariva, E. Franceschi, R.A. Guarnieri, M. Fortuny, A.F. Santos // Energy & Fuels. – 2018. – Vol. 32. – № 8. – P. 8880–8890. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b01227
6. Emulsions of heavy crude oils. I: influence of viscosity, temperature, and dilution / P.V. Hemmingsen, A. Silset, A. Hannisdal, J. Sjöblom // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2005. – Vol. 26. – № 5. – P. 615–627. DOI: 10.1081/DIS-200057671
7. Ariffin T.S.T., Yahya E., Husin H. The rheology of light crude oil and water-in-oil-emulsion // Procedia Engineering. – 2016. – Vol. 148. – P. 1149–1155. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.06.614
8. Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flow ability Ghannam / M.T. Ghannam, S.W. Hasan, B. Abu-Jdayil, N. Esmail // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2012. – Vol. 81. – P. 122–128. DOI: 10.1016/j.petrol.2011.12.024
9. Малкин А.Я. Реология полимеров в нефтяной промышленности // Высокомолекулярные соединения. – 2021. – № 2. – С. 130–148. DOI: 10.31857/S2308114721020047
10. Сафиева Р.З. Физико-химия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти / под ред. В.Н. Кошелева. – М.: Химия, 1998. – 448 с.

11. Сравнительный анализ эффективности методов и технологий обработки тяжелых и высоковязких нефтей для улучшения их транспортных свойств для трубопроводного транспорта / А.К. Николаев, К.И. Плотникова, А.С. Голунцов, Е.Д. Журба // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2023. – № 4 (136). – С. 57–63. DOI: 10.33285/1999-6934-2023-4(136)-57-63.
12. Distributed properties of asphaltene nanoaggregates in crude oils: a review / M.R. Gray, H.W. Yarranton, M.L. Chacon-Patino, R.P. Rodgers, B. Bouyssiere // Energy & Fuels. – 2021. – Vol. 35. – № 22. – P. 18078–18103. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c01837
13. Rheology of water-in-crude oil emulsions: influence of concentration and temperature / D.S. Kolotova, Yu.A. Kuchina, L.A. Petrova, N.G. Voronko, S.R. Derkach // Colloids Interfaces. – 2018. – Vol. 2. – P. 64. DOI: 10.3390/colloids2040064
14. Research on electrostatic coalescence of water-in-crude-oil emulsions under high frequency/high voltage AC electric field based on electro-rheological method / Long Zhang, Jiaqing Chen, Xiaolei Cai, Songtao Huang, Yipeng Ji // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – Vol. 520. – P. 246–256. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.051>
15. Малкин А.Я., Куличихин В.Г. Структура и реологические свойства высококонцентрированных эмульсий // Успехи химии. – 2015. – Т. 84. – № 8. – С. 803–825. DOI: <https://doi.org/10.1070/RCR4499>
16. Asphaltene subfractions responsible for stabilizing water-in-crude oil emulsions. part 1: interfacial behaviors / F. Yang, P. Tchoukov, E. Pensini, T. Dabros, J. Czarnecki, J. Masliyah, Z. Xu // Energy Fuels. – 2014. – Vol. 28. – № 11. – P. 6897–6904. DOI: 10.1021/ef501826g
17. Мингулов И.Ш., Литвинов И.И., Миннуллин А.Г. Измерение вязкости жидкости при проявлении её неньютоновских свойств // Инновации и перспективы развития в нефтегазовом деле-2021: Сборник трудов международной научно-практической конференции. – Октябрьский, 16–17 апреля 2021. – Октябрьский: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2021. – С. 347–356.
18. Structural features of asphaltene and petroleum resin fractions / L.M. Petrova, N.A. Abbakumova, T.R. Foss, G.V. Romanov // Petroleum Chemistry. – 2011. – Vol. 51. – P. 252–256. DOI: 10.1134/S0965544111040062
19. Манжай В.Н., Чеканцева Л.В. Нефтяные дисперсные системы. – Томск: Изд.-во НИ ТПУ, 2016. – 148 с.
20. Современные методы по подбору деэмульгаторов при обезвоживании нефтей Восточной Сибири / Э.В. Шакирова, М.В. Семькин, А.А. Александров, Н.В. Брыжеватых // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2021. – Т. 131. – № 3. – С. 36–44. DOI: 10.17122/ntj-oil-2021-3-36-44.
21. Агрегация асфальтенов в присутствии диспергирующей присадки / Е.В. Мальцева, А.М. Горшков, Н.В. Юдина и др. // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – № 1. – С. 49–55.
22. Небогина Н.А., Прозорова И.В., Юдина Н.В. Изучение изменения реологических параметров водонефтяных эмульсий высокопарафинистых нефтей в зависимости от содержания воды // Нефтяное хозяйство. – 2017. – № 1. – С. 48–50.
23. Meriem-Benziane M., Zahloul H. Rheological behaviors of crude oil in the presence of water // Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology. – 2013. – Vol. 75. – P. 280–284.
24. Сайфуллин И.Ш., Тетельмин В.В., Язев В.А. Физические основы добычи нефти. – Долгопрудный: Интеллект, 2013. – 327 с.
25. Состав и структура высоковязких нефтей различных месторождений / В.Н. Манжай, С.Г. Кулышкина, Л.В. Чеканцева, И.Г. Ященко // Известия вузов. Нефть и газ. – 2018. – № 1. – С. 112–118.

Информация об авторах

Лилия Васильевна Чеканцева, старший преподаватель отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; chlb@tpu.ru; <https://orcid.org/0009-0005-9438-1311>

Владимир Николаевич Манжай, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии нефти СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. mang@ipc.tsc.ru

Юлия Владимировна Лоскутова, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии нефти СО РАН, Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 4. reoloil@ipc.tsc.ru, loskyu@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-7853-3024>

Даниил Андреевич Зубарев, младший научный сотрудник Института химии нефти СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4; zda@ipc.tsc.ru; <https://orcid.org/0009-0002-3681-9264>

Поступила в редакцию: 19.12.2023

Поступила после рецензирования: 02.02.2024

Принята к публикации: 21.10.2024

REFERENCES

1. Neumann H., Rahimian I., Zenke G. Analysis of asphaltenes. *Erdöl & Kohle – Erdgas -Petrochemie*, 1986, vol. 32, no 2, pp. 92–94. (In Germ.)
2. Syunyaev Z.I., Safieva R.Z., Syunyaev R.Z. *Oil disperse systems*. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 226 p. (In Russ.)
3. Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A. *Colloid Chemistry*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2004. 445 p. (In Russ.)
4. Zhizhova N.I., Batalina L.S., Kositsyna S.S., Buryukin F.A. Study of the rheology of water-oil emulsions at negative temperatures. *South-Siberian scientific bulletin*, 2021, vol. 2, no. 36, pp. 173–178. (In Russ.) DOI: 10.25699/SSSB.2021.36.2.007.

5. De Oliveira C.B., Souza W.J., Santana C.F., Santana C.C., Dariva C., Franceschi E., Guarnieri R.A., Fortuny M., Santos A.F. Rheological properties of water-in-brazilian crude oil emulsions: effect of water content, salinity, and pH. *Energy Fuels*, 2018, vol. 32, no. 8, pp. 8880–8890. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b01227
6. Hemmingsen P.V., Silset A., Hannisdal A., Sjöblom, J. Emulsions of heavy crude oils. I: influence of viscosity, temperature, and dilution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2005, vol. 26, no. 5, pp. 615–627. DOI: 10.1081/DIS-200057671
7. Ariffin T.S.T., Yahya E., Husin H. The rheology of light crude oil and water-in-oil-emulsion. *Procedia Engineering*, 2016, vol. 148, pp. 1149–1155. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.06.614
8. Ghannam M.T., Hasan S.W., Abu-Jdayil B., Esmail N. Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flow ability. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, vol. 81, pp. 122–128. DOI: 10.1016/j.petrol.2011.12.024
9. Malkin A.Ya. Rheology of polymers in the oil industry. *High-molecular compounds*, 2021, no. 2, pp. 130–148. (In Russ.) DOI: 10.31857/S2308114721020047
10. Safieva R.Z. *Physico-chemistry of oil. Physico-chemical foundations of oil refining technology*. Moscow, Khimiya publ., 1998. 448 p. (In Russ.)
11. Nikolaev A.K., Plotnikova K.I., Goluntsov A.S., Zhurba E.D. Comparative analysis of the effectiveness of methods and technologies for processing heavy and high-viscosity oils to improve their transport properties for pipeline transport. *Equipment and technologies for oil and gas complex*, 2023, vol. 136, no. 4, pp. 57–63. (In Russ.) DOI: 10.33285/1999-6934-2023-4(136)-57-63.
12. Gray M.R., Yarranton H.W., Chacon-Patino M.L., Rodgers R.P., Bouyssiere B. Distributed properties of asphaltene nanoaggregates in crude oils: a review. *Energy & Fuels*, 2021, vol. 35, no. 22, pp. 18078–18103. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c01837
13. Kolotova D.S., Kuchina Yu.A., Petrova L.A., Voronko N.G., Derkach S.R. Rheology of water-in-crude oil emulsions: influence of concentration and temperature. *Colloids Interfaces*, 2018, vol. 2, pp. 64. DOI: 10.3390/colloids2040064
14. Long Zhang, Jiaqing Chen, Xiaolei Cai, Songtao Huang, Yipeng Ji. Research on electrostatic coalescence of water-in-crude-oil emulsions under high frequency/high voltage AC electric field based on electro-rheological method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, vol. 520, pp. 246–256. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.051>
15. Malkin A., Kulichikhin V. Structure and rheology of highly concentrated emulsions: a modern look. *Russian Chemical Reviews*, 2015, vol. 84, no. 8, pp. 803–825. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.1070/RCR4499>
16. Yang F., Tchoukov P., Pensini E., Dabros T., Czarnecki J., Masliyah J., Xu Z. Asphaltene subfractions responsible for stabilizing water-in-crude oil emulsions. Part 1: Interfacial Behaviors. *Energy Fuels*, 2014, vol. 28, no. 11, pp. 6897–6904. DOI: 10.1021/ef501826g
17. Mingulov Sh., Litvinov I.I., Minnullin A.G. Measuring the viscosity of a liquid when its non-Newtonian properties manifest itself. *Innovations and development prospects in the oil and gas business-2021. Collection of proceedings of the international scientific and practical conference*. Oktyabrsky, 16–17 April, 2021. Oktyabrsky, Ufa State Petroleum Technical University Publ., 2021. pp. 347–356. (In Russ.)
18. Petrova L.M., Abbakumova N.A., Foss T.R., Romanov G.V. Structural features of asphaltene and petroleum resin fractions. *Petroleum Chemistry*, 2011, vol. 51, pp. 252–256. DOI: 10.1134/S0965544111040062
19. Manzhai V.N., Chekantseva L.V. *Oil disperse systems*. Tomsk, TPU Publ. house, 2016. 148 p. (In Russ.)
20. Shakirova E.V., Semykin M.V., Aleksandrov A.A., Bryzhevatykh N.V. Modern methods for selecting demulsifiers for dehydration of oils in Eastern Siberia. *Problems of collection, preparation and transport of oil and petroleum products*, 2021, vol. 131, no. 3, pp. 36–44. (In Russ.) DOI: 10.17122/ntj-oil-2021-3-36-44.
21. Maltseva E.V., Gorshkov A.M., Yudina N.V. Asphaltene aggregation in the presence of a dispersing additive. *Neftekhimiya*, 2017, vol. 57, no. 1, pp. 49–55. (In Russ.)
22. Nebogina N.A., Prozorova I.V., Yudina N.V. Study of changes in the rheological parameters of water-oil emulsions of highly paraffinic oils depending on the water content. *Oil Industry*, 2017, no. 1, pp. 48–50. (In Russ.)
23. Meriem-Benziane M., Zahloul H. Rheological behaviors of crude oil in the presence of water. *Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2013, vol. 75, pp. 280–284.
24. Saifullin I.Sh., Tetelmin V.V., Yazev V.A. *Physical foundations of oil production*. Dolgoprudny, Intellect Publ., 2013. 327 p. (In Russ.)
25. Manzhay V.N., Kulyshkina S.G., Chekantseva L.V., Yashchenko I.G. Composition and structure of high viscosity oils of various fields. *Izvestiya vuzov. Neft i gaz*, 2018, no. 1, pp. 112–118. (In Russ.)

Information about the authors

Liliya V. Chekantseva, Senior Lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. chlb@tpu.ru; <https://orcid.org/0009-0005-9438-1311>

Vladimir N. Manzhay, Dr. Sc., Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, 4, Academicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. mang@ipc.tsc.ru

Yulia V. Loskutova, Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, 4, Academic avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. reoloil@ipc.tsc.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7853-3024>

Daniil A. Zubarev, Junior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, 4, Academic avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. zda@ipc.tsc.ru; <https://orcid.org/0009-0002-3681-9264>

Received: 19.12.2023

Revised: 02.02.2024

Accepted: 21.10.2024