

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 159 – 164

UDC 665.622.43

**STUDY OF MICROSTRUCTURE AND STRUCTURAL CHANGES OF WATER-OIL EMULSIONS FROM KENLYK AND UZEN OIL FIELDS****A.K. Zharmagambetova<sup>1</sup>, N.Zh. Tumabayev<sup>1</sup>,  
A.I. Jumekeyeva<sup>1</sup>, A.S. Auyezkhanova<sup>1</sup>, B.H. Abdrahman<sup>2</sup>**<sup>1</sup>D. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan[zhalima@mail.ru](mailto:zhalima@mail.ru)**Keywords:** water-oil emulsions, oil fields, reagents, viscosity, oil microstructure.

**Abstract.** The main characteristics of oil-water emulsions of Kenlyk (Souths-Oil, Kyzylorda) and Uzen (Zhanaozen) deposits have been studied. Element composition of the emulsions has been determined with X-ray fluorescence analysis. Predominant amounts of chlorine and calcium ions in the both mixtures have been identified. It was established that the dynamic viscosity of Uzen emulsion was 2 times higher than for Kenlyk one at the same conditions. Microstructure and structural changes in water emulsions were studied by optical microscopy. Aggregation of water drops by the processes of flocculation and coalescence were observed during prolonged storage time. The flocculation process in emulsion of Uzen deposit continued intensively throughout the period of observation (6 months). The findings indicate a greater stability of oil-water emulsion of Uzen field. These data allow to select correctly the components of demulsifiers for efficient separation of oil-water emulsions in the fields of Kenlyk (Souths-Oil, Kyzylorda) and Uzen (Zhanaozen) deposits.

УДК 665.622.43

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ  
И СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ КЕНЛЫК И УЗЕНЬ****А.К. Жармагамбетова<sup>1</sup>, Н.Ж.Тумабаев<sup>1</sup>,  
А.И. Джумекеева<sup>1</sup>, А.С. Ауезханова,<sup>1</sup> Б.Х.Абдрахман<sup>2</sup>**<sup>1</sup>АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** водонефтяные эмульсии, нефтяные месторождения, реагенты, вязкость, микроструктура нефти.

**Аннотация.** Представлены основные характеристики водонефтяных эмульсий месторождений Кенлык (Саутс-ойл, Кызылорда) и Узень (Жанаозен) нефтей. Рентгенофлуоресцентным методом анализа был определен элементный состав, показано преобладающее количество ионов хлора и кальция в эмульсиях обоих месторождений. Установлено, что динамическая вязкость узеньской эмульсий при одинаковых условиях в 2 раза выше, чем кенлыкской. Исследования микроструктуры и структурных изменений водонефтяных эмульсий осуществлялись методом оптической микроскопии. Показано укрупнение капель воды при длительном хранении, причем процесс флокуляции в узеньской эмульсии в отличие от кенлыкской интенсивно продолжался в течение всего времени наблюдений (6 месяцев). Результаты исследований указывают на большую устойчивость водонефтяной эмульсии месторождения Узень. Полученные данные позволяют осуществлять направленный подбор компонентов деэмульгаторов для эффективного разложения устойчивых водонефтяных эмульсий на месторождениях.

**Введение.** На всех этапах добычи нефти используется вода, которая легко образует с нефтью высоковязкие водонефтяные эмульсии [1-11], разрушение которых значительно осложняет процесс добычи, транспортировки и переработки нефти и является причиной существенного увеличения себестоимости нефти.

Процесс разрушения нефтяных эмульсий зависит, в первую очередь, от состава нефти, плотности, вязкости, температурных режимов, интенсивности перемешивания, применения специальных реактивов. Знание состава и свойств эмульсий определенных месторождений значительно облегчает выбор метода разложения и извлечения из них воды.

Началом процесса образования эмульсий является появление капель воды в нефти, которые до момента стабилизации могут коалесцировать, образуя водную фазу. Исследования эмульсий показали [13], что капли воды могут различаться по размеру от менее 1 мкм до более 1000 мкм. Важным фактором формирования эмульсии является наличие эмульгатора и его природа. Природные эмульгаторы сосредоточены в высококипящих полярных фракциях сырой нефти (асфальтены, смолы, растворимые органические кислоты и основания). Эти соединения являются основными составляющими межфазных пленок, окружающих капли воды, которые придают эмульсии стабильность. В настоящее время существует большое количество способов и устройств, а также различных их комбинаций для воздействия на водонефтяные эмульсии и их полное разрушение [14-20].

К основным характеристикам нефтяных эмульсий относят степень их разрушения за определенный период времени, эффективную (в ряде случаев структурную) вязкость, средний поверхностно-объемный диаметр эмульгированных капель водной фазы. В совокупности эти параметры отражают интенсивность эмульгирования нефти, ее физико-химические свойства и адсорбцию эмульгатора. Устойчивость нефтяных эмульсий зависит от величины глобул воды (ее дисперсности), плотности и вязкости нефти, содержания в ней легких фракций углеводородов, эмульгаторов и стабилизаторов эмульсии, а также от состава и свойств эмульгированной воды [14].

В предлагаемой работе были проведены сравнительные исследования микроструктуры и структурных изменений реальных водонефтяных эмульсий, отобранных на месторождениях Кенлык (Саутс-Ойл, Кызылорда) и Узень (Жанаозен).

#### Методы исследования

Элементный состав исходных эмульсий месторождений Кенлык (Саутс-Ойл) и Узень определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе X-Calibur компании Xenometrix (Израиль) в диапазоне от углерода до фермия в концентрациях начиная от долей ppm и до 100%.

Определение динамической вязкости эмульсий, а также товарных нефтей обоих месторождений проводили в соответствии с ГОСТ 1929-87, с применением ротационного реометра фирмы «BROOKFIELD» модель «EURO Phisics RHEO – 2000» (Великобритания) с использованием термостатируемой цилиндрической измерительной системы МК-СС 45 типа цилиндр-цилиндр и измерительного цилиндрического элемента МВ-СС 45.

Исследование микроструктуры и структурных изменений водонефтяных эмульсий проводили с помощью микроскопа Levenhuk D320L Digital с цифровой видеокамерой, оснащенный двухлинзовым конденсором Аббе и четырьмя ахроматическими объективами.

#### Результаты и их обсуждение

Рентгенофлуоресцентным методом был установлен элементный состав исходных эмульсий (таблица 1). В составе эмульсий преобладают анионы хлора и катионы кальция.

Таблица 1 – Элементный состав водонефтяной эмульсии месторождений Кенлык и Узень

Образцы	Cl	Ca	Fe	Br	Na
Товарная нефть (Кенлык)	0,000	0,038	0,001	0	0,000
Исходная водонефтяная эмульсия месторождения Кенлык	4,280	0,166	0,003	0	0,069
Товарная нефть (Узень)	0,000	0,015	0,018	0,000	0,000
Исходная водонефтяная эмульсия месторождения Узень	6,200	0,100	0,010	0,015	0,000

Изучение динамической вязкости эмульсий (рисунок 1), а также товарных нефтей обоих месторождений проводили в соответствии с ГОСТ 1929-87, с применением ротационного реометра фирмы «BROOKFIELD» модель «EURO Physics RHEO – 2000» (Великобритания).

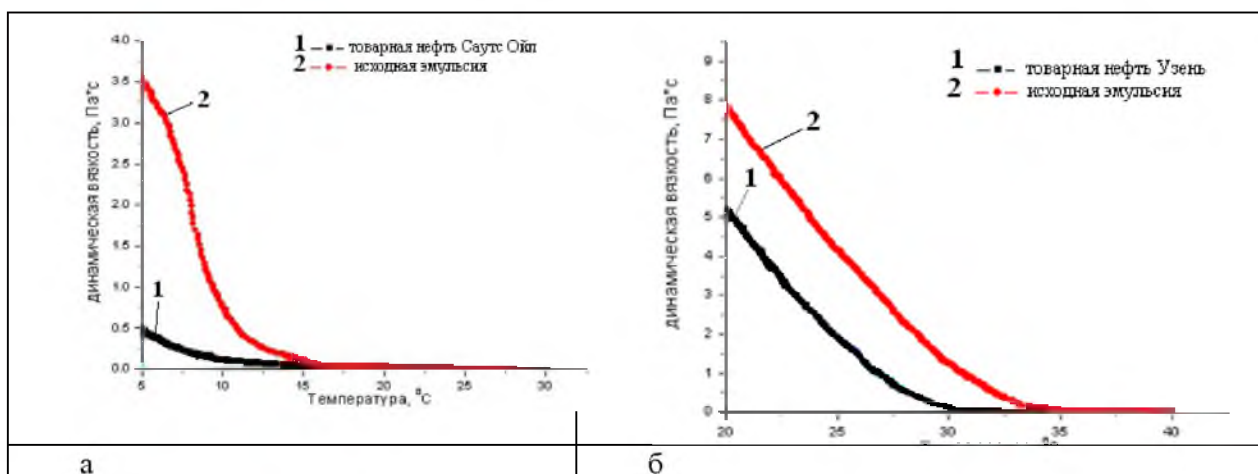


Рисунок 1 - Кривые зависимости динамической вязкости от температуры товарной нефти и водонефтяной эмульсии месторождений Кенлык (а) и Узень (б)

Узеньская товарная нефть и эмульсия, в отличие от кенлыкской, характеризуются значительно более высокими величинами динамической вязкости. Снижение вязкости в зависимости от температуры осуществляется постепенно, достигая минимума при 30 °С. При температуре 20 °С динамическая вязкость эмульсии составляет 8 Па·с, а у товарной нефти – 5,3 Па·с (рисунок 1, б). Резкое снижение динамической вязкости в зависимости от температуры наблюдается у кенлыкской эмульсии: уже при температуре 10 °С ее значение соответствует величине, характерной для соответствующей товарной нефти (рисунок 1, а).

Методом оптической микроскопии можно наблюдать формирование эмульсий, количественно оценивать эмульсию воды в нефти, изменение ее структуры во времени. Исследование микроструктуры и структурных изменений водонефтяных эмульсий проводили, снимая еженедельно микрофотографии реальных эмульсий месторождений Кенлык и Узень.

Анализ полученных результатов показывает общую тенденцию к укрупнению капель воды, причем формирование более крупных частиц протекает одновременно через процесс флокуляции и коалесценции. Для эмульсии месторождения Кенлык (Саутс-Ойл) средний диаметр капель воды при длительном хранении (более 4-х месяцев) меняется от 50-100 мкм до 200-250 мкм, а для эмульсии месторождения Узень - от 100-150 мкм до 300 мкм (рисунки 2, 3). Следует отметить полидисперсность эмульсий обоих месторождений.

При формировании эмульсии процесс флокуляции начинается с гидрофобных взаимодействий пленок, окружающих капли, что приводит к агрегации отдельных капель. Данные микроскопических исследований подтверждают это. Дальнейшее слияние (коалесценция) осложняется стерическими затруднениями, сложностью сближения гидрофобных объемных асфальтен-смоляных поверхностных пленок, что особенно характерно для эмульсий узеньского месторождения.

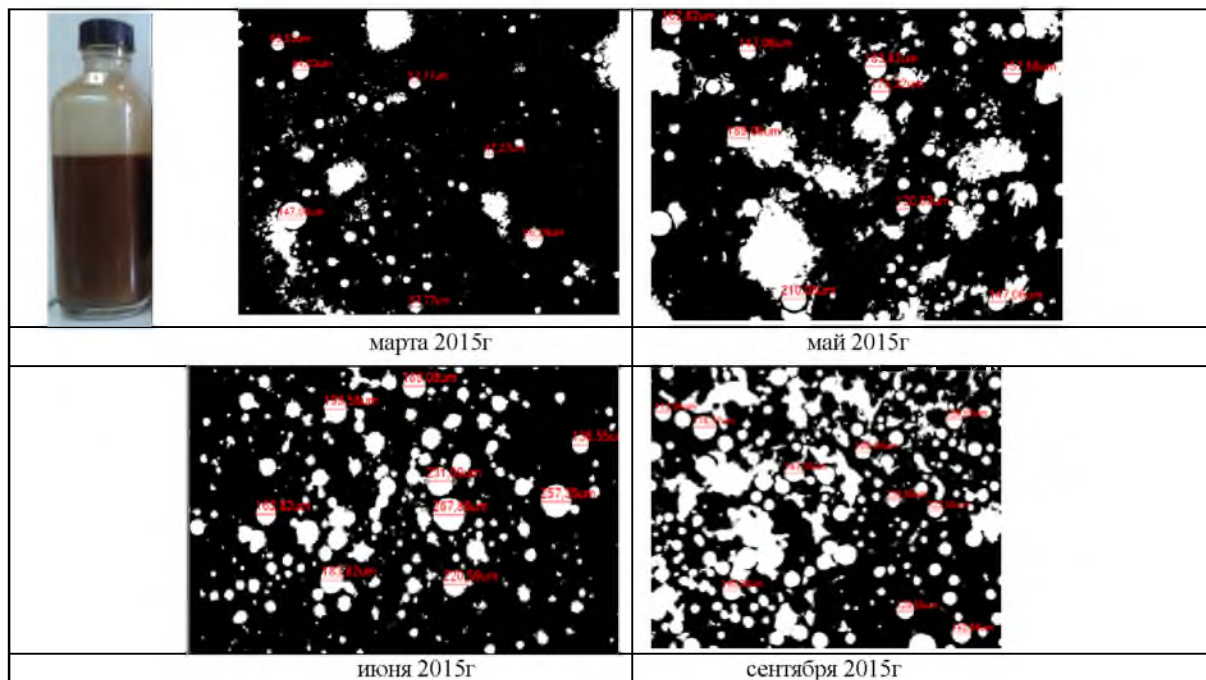


Рисунок 2 - Изменение структуры водонефтяной эмульсии месторождения Кенлык (Саутс-Ойл)

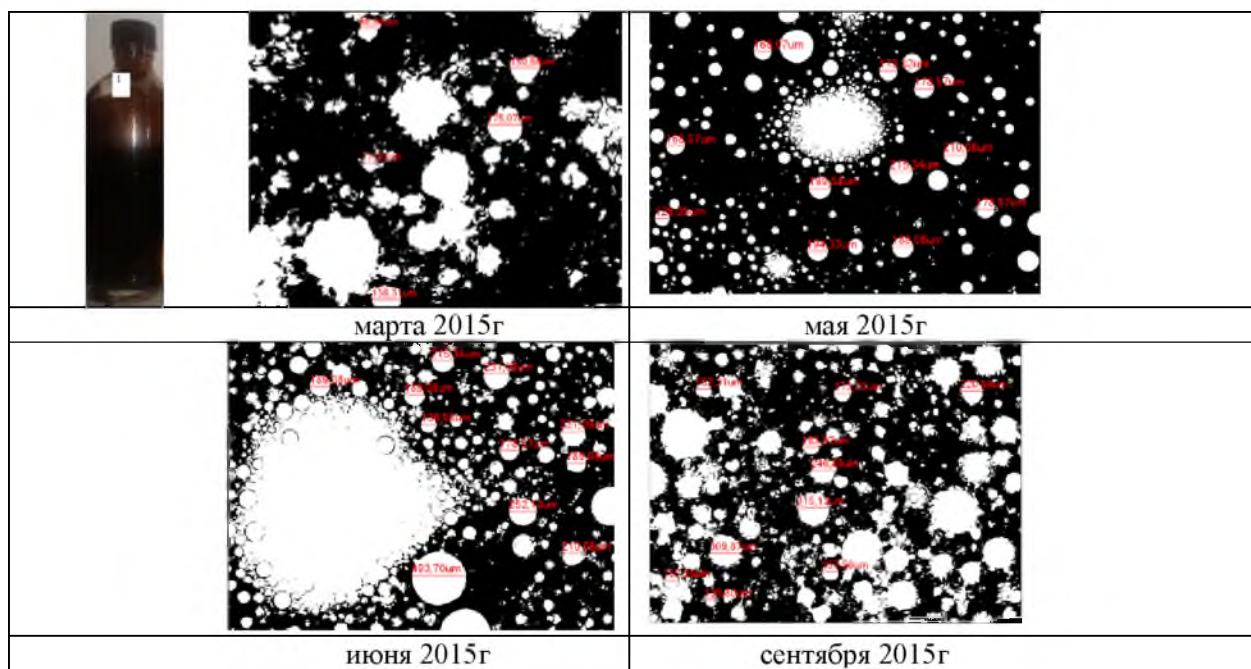


Рисунок 3 - Изменение структуры водонефтяной эмульсии месторождения Узень

Так, например, через 3 месяца (июнь) в эмульсии месторождения Кенлык (рисунок 2) преобладает процесс коалесценции, а в узеньской водонефтяной эмульсии интенсивно протекает процесс флокуляции с образованием крупных агломератов, состоящих из множества мелких капель воды (рисунок 3).

Поскольку процесс формирования эмульсий протекает в соляных растворах пластовых вод, то мицеллы сольватированы, вокруг них образуется двойной электрический слой, который подобно адсорбционным оболочкам, защищает частицы дисперсной фазы от слипания, что также препятствует расслоению эмульсии. Схематически процесс формирования исследуемых реальных эмульсий можно представить следующим образом (рисунок 4).

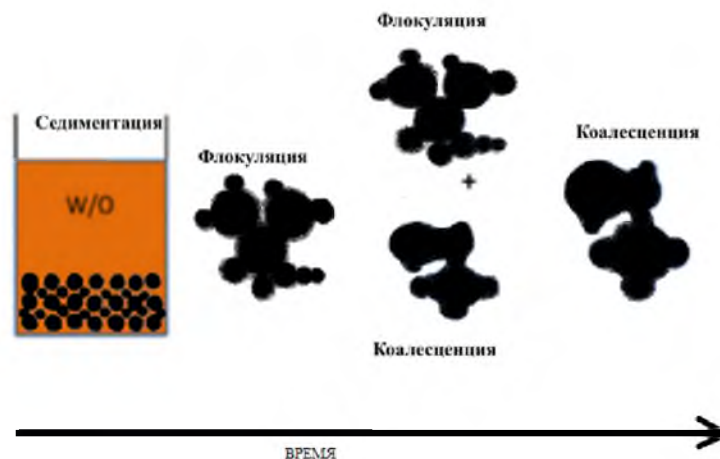


Рисунок 4 - Схема формирования водонефтяной эмульсии во времени

Следует отметить, что расслоения исследуемых реальных эмульсий без введения в них деэмульгатора не происходило даже по истечении длительного срока хранения обеих эмульсий.

**Выводы.** Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о различии эмульсий двух казахстанских месторождений, механизма их формирования. Полученные данные позволяют осуществлять направленный подбор компонентов деэмульгаторов для эффективного разложения устойчивых водонефтяных эмульсий на месторождениях.

*Работа выполнена в рамках научно-технической программы «Разработка и внедрение в производство технологий получения флотореагентов из технической серы, новых катализаторов и химических реагентов, используемых в нефтегазовой отрасли» (0060/ПЦФ-13).*

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Rondon M., Bouriat P., Lachaise J. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action, «Energy & Fuels», vol. 20, 2006, pp.1600-1604.
- [2] D. Christophe, A. David, S. Anne, G. Alain, B. Patrick. Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology, «Journal of Colloid and Interface Science», vol. 297, № 2, 2006, pp. 785-791.
- [3] Небогина Н.А., Прозорова И.В., Юдина Н.В. Особенности группового состава и реологии водно-нефтяных систем, Нефтепереработка и нефтехимия, № 1, 2008, С. 21-24.
- [4] Оразбекулы Е. Модифицированный сополимер малеинового ангидрида и его модельные соединения – новые химические реагенты для подготовки нефтей к транспортировке и переработке: диссерт. ... докт. филос. (PhD): Алматы, 2013. – 120 с.
- [5] Жармагамбетова А.К., Берсугуров К., Тумабаев Н.Ж., Джумекеева А.И. Исследование процесса отстаивания водонефтяной эмульсии месторождения Узень, Известия НАН РК, Серия хим., №5, 2014, С.3-6.
- [6] Dimitrov, A. N., Yordanov, D. I. and Petkov, P. S. «Study on The Effect of Demulsifiers on Crude oil and Petroleum Products, Int. J. Environ. Res.», vol.6, №2, 2012, pp.435-442.
- [7] Th.F. Tadros. Emulsion Formation and Stability, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2013, 75 p.
- [8] P. Hajivand, A. Vaziri. Optimization of Demulsifier Formulstion for Sepsrstion of Water from Crude Oil Emulsions, «Braz. J. Chem. Eng.», vol.32, № 1, 2015, pp.107-118.
- [9] Ермаков С.А., Мордвинов А.А. О влиянии асфальтенов на устойчивость водонефтяных эмульсий, Нефтегазовое дело, №1, 2007, С.36-40.
- [10] S.L. Kokal, A. Al Ghamdi. Oil/Water Separation Experience From a Large Oil Field, «Society of Petroleum Engineers», vol. 21, №3, 2006, pp. 365-371.
- [11] M.K. Poindexter, Sh. Chuai, R.A. Marble, S. Marsh. The Key to Predicting Emulsion Stability: Solid Content, «Society of Petroleum Engineers», vol. 21, №3, 2006, pp. 357 – 364.
- [12] Борозна А.О. Отработка технологии подготовки нефтешламовой жидкости, обеспечивающей минимизацию удельного расхода реагента – деэмульгатора и улучшение качества рекуперированной нефти, Подготовка нефти и газа, №11, 2012, С. 92-97.
- [13] Araujo, A.M., L.M. Santos, M. Fortuny, R.L.F.V. Melo, R.C.C. Coutinho, and A.F. Santos. Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy, «Energy & Fuels», 2008, pp. 3450-3458.
- [14] Ибрагимов Н.Г. и др. Осложнения в нефтедобыче, Уфа:Монография, 2003, 302с.
- [15] Нуришаханова Л.К. Анализ методов воздействия и оценка изменения свойств нефти в процессе разработки месторождения Узень: диссерт. ... канд. техн. наук: Москва, 2005. – 148 с.

- [16] Кожабергенов М.М. Обоснование эффективных технологий доизвлечения остаточной нефти из обводненных пластов на примере XIII горизонта месторождения Узень: диссерт. ... канд. техн. наук: Москва, 2006. – 140 с.
- [17] Salam K. K., Alade A.O., Arinkoola A.O., Orawale A. Improving the Demulsification Process of Heavy Crude Oil Emulsion through Blending with Diluent, «J. Petrol. Eng.», vol. 2013, 2013, pp.125-131.
- [18] Ekott E.J., Akpabio E.J. Influence of asphaltene content on demulsifiers performance in crude oil emulsions, «J. of Eng. Appl. Sci.», vol. 6, №3, 2011, pp. 200–204.
- [19] Шибаева О.Н. Разработка способов разрушения водных эмульсий высоковязких нефтей: диссерт. ... канд. техн. наук: Казань, 2004. -137с.
- [20] Ахияров Р.Ж., Гоголев Д.А., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. Повышение эффективности деэмульсации водонефтяных сред путем их магнитогидродинамической обработки, Нефтегазовое дело, №2, 2006, С.3-9.
- [21] Г.С. Айткалиева, Г.И. Бойко, Н.П. Любченко, Е.А. Исабаев, Е.М. Шайхутдинов, Р.Г. Сармузина. Разработка нового композиционного состава для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений месторождения Узень, «KazNU Bulletin, Chemical series», vol.70, №2, 2013, pp. 41-48.
- [22] Г.И. Бойко, Н.П. Любченко, Т.П. Маймаков, Е.М. Шайхутдинов, Е. Оразбекулы. Оптимизация технологических параметров обезвоживания водонефтяных эмульсий реагентом ДЭ-ПМДА/ССЭ, Нефть и газ, вып.64, №4, 2011, С. 83-89.

#### REFERENCES

- [1] M. Rondyn, P. Bouriat, J. Lachaise. *Energy Fuels*, **2006**, 20, 1600-1604 (in Eng.).
- [2] D. Christophe, A. David, S. Anne, G. Alain, B. Patrick. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 297, 2, 785-791 (in Eng.).
- [3] Nebogina N.A., Prozorova I.V., Judina N.V. *Neftepererabotka i neftehimija*, **2008**, 1, 21-24 (in Russ.).
- [4] Orazbekuly E. *dissert. ... dokt. filoz. (PhD)*, **2013**, 120 (in Russ.).
- [5] Zharnagambetova A.K., Bersugurov K., Tumabaev N.Zh., Dzhumekeeva A.I. *Izvestija NAN RK. Serija him.*, **2014**, 5, 3-6 (in Russ.).
- [6] Dimitrov, A. N., Yordanov, D. I. and Petkov, P. S. *Int. J. Environ. Res.*, **2012**, 6, 2, 435-442 (in Eng.).
- [7] Th.F. Tadros. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co*, **2013**, 75 (in Eng.).
- [8] P. Hajivand, A. Vaziri. *Braz. J. Chem. Eng.*, **2015**, 32, 1, 107-118 (in Eng.).
- [9] Ermakov S.A., Mordvinov A.A. *Neftgazovoe delo*, **2007**, 1, 36-40 (in Russ.).
- [10] S.L. Kokal, A. Al Ghamdi. *Society of Petroleum Engineers*, **2006**, 21, 3, 365-371 (in Eng.).
- [11] M.K. Poindexter, Sh. Chuai, R.A. Marble, S. Marsh. *Society of Petroleum Engineers*, **2006**, 21, 3, 357-364 (in Eng.).
- [12] Borozna A.O. *Podgotovka nefiti i gaza*, **2012**, 11, 92-97 (in Russ.).
- [13] Araujo, A.M., L.M. Santos, M. Fortuny, R.C. Coutinho, A.F. Santos. *Energy & Fuels*, **2008**, 3450-3458 (in Eng.).
- [14] Ibragimov N.G. i dr. Ufa: Monografija, **2003**, 302 (in Russ.).
- [15] Nurshahanova L.K. *dissert. ... kand. tehn. nauk: Moskva*, **2005**, 148 (in Russ.).
- [16] Kozhabergenov M.M. *dissert. ... kand. tehn. nauk: Moskva*, **2006**, 140 (in Russ.).
- [17] Salam K. K., Alade A.O., Arinkoola A.O., Orawale A. *J. Petrol. Eng.*, **2013**, 2013, 125-131 (in Eng.).
- [18] Ekott E.J., Akpabio E.J. *J. of Eng. Appl. Sci.*, **2011**, 6, 200-204 (in Eng.).
- [19] Shiбаева О.Н. *dissert. ... kand. tehn. nauk: Kazan*, **2004**, 137 (in Russ.).
- [20] Ahijarov R.Zh., Gogolev D.A., Laptev A.B., Bugaj D.E. *Neftgazovoe delo*, **2006**, 2, 3-9 (in Russ.).
- [21] G.S. Aitkaliyeva, G.I. Bojko, N.P. Ljubchenko, E.A. Isabaev, E.M. Shajhutdinov, R.G. Samuzina. *KazNU Bulletin. Chemical series*, **2013**, 70, 2, 41-48 (in Russ.).
- [22] G.I. Bojko, N.P. Ljubchenko, T.P. Majmakov, E.M. Shajhutdinov, E. Orazbekuly. *Neft' i gaz*, **2011**, 64, 4, 83-89 (in Russ.).

#### ӨЗЕН ЖӘНЕ КЕҢЛІК КЕНОРЫНДАРЫНЫҢ СУЛЫ-МҰНАЙ ЭМУЛЬСИЯЛАРЫНЫҢ МИКРОҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ӨЗГЕРІСТЕРІН ЗЕРТТЕУ

А.Қ. Жармағамбетова<sup>1</sup>, Н.Ж. Тұмабаев<sup>1</sup>, А.И. Джумекеева<sup>1</sup>, А.С. Ауезханова<sup>1</sup>, Б.Х. Абдрахман<sup>2</sup>

<sup>1</sup> «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан;

<sup>2</sup> Өл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

**Түйін сөздер:** сулы-мұнай эмульсиялары, мұнай кенорындары, реагенттер, тұтқырлық, мұнайдың микроқұрылымы.

**Аннотация.** Өзен (Жаңаөзен) және Кенлік (Саутс-ойл, Қызылорда) кенорындары мұнайының сулы эмульсияларының негізгі сипаттамалары келтірілді. Рентгенфлуоресцентті әдіспен элементтер құрамы анықталды, яғни екі кенорының эмульсияларында кальций және хлор иондарының бар екені көрсетілді. Кенлік мұнайына қарағанда Өзен мұнайының динамикалық тұтқырлығы екі есе жоғары екені бірдей жағдайда анықталды. Сулы-мұнайлы эмульсиялардың микроқұрылымдық және құрылымдық өзгерістерін зерттеу оптикалық микроскоп әдісімен іске асырылды. Ұзақ уақыт сақтау кезінде су тамшыларының іріленуі, әсіресе Кенлік эмульсиясына қарағанда мұндағы өзен эмульсиясында бақылаудың барлық уақыты ішінде (6 ай бойы) флокуляция процесінің қарқынды жалғасуы және ұлғаюы байқалды. Зерттеу нәтижелері Өзен кенорының эмульсиясының жоғары тұрақтылығын меңзейді. Алынған мәліметтер кенорындарындағы тұрақты сулы-мұнай эмульсияларын ыдырату үшін деэмульгатор компоненттерін тиімді таңдауды жүзеге асыруға мүмкіндік береді.

Поступила 23.05.2016 г.