

УДК 539.5

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.2.3

ИССЛЕДОВАНИЕ БРОНИРУЮЩИХ ОБОЛОЧЕК КАПЕЛЬ АСФАЛЬТЕНОВОЙ ЭМУЛЬСИИ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© Ю. С. Замула*, А. И. Муллаянов, Э. С. Батыршин, Л. А. Ковалева

Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

Тел./факс: +7 (347) 229 96 43.

*Email: yuriyzamula@gmail.com

Исследованы тонкие пленки, полученные на поверхности стеклянных подложек путем испарения капель воды с адсорбированным на ее поверхности слоем асфальтенов. Процесс формирования пленки на подложке контролировался с помощью оптической микроскопии. Показаны трансформации оболочки капли, связанные с ее деформацией и разрушением. Предложен метод измерения толщины бронирующей оболочки, образованной на поверхности капль воды в углеводородной жидкости с помощью метода прямого сканирования осажденной на поверхность стекла оболочки на атомно-силовом микроскопе. Построены изображения топографии поверхности пленок и определена их толщина.

Ключевые слова: асфальтены, эмульсия, атомно-силовой микроскоп, тонкие пленки, капля.

Введение

Обводненность нефтедобывающих скважин приводит к увеличению экономических затрат при нефтедобыче, связанных с подъемом на поверхность, транспортировкой, подготовкой и обратной закачкой в пласт больших объемов воды [1–3]. Наличие пластовой воды в скважине приводит к образованию стойких водонефтяных эмульсий [4–5]. Разделение нефтяных эмульсий (деэмульсация) является одним из важнейших процессов подготовки нефти [6–10]. Капли воды в водонефтяных эмульсиях окружены бронирующей оболочкой с оценочной толщиной $11\div 15$ нм [11], состоящей из полярных компонентов нефти [12–13]. Толщина этой оболочки прямым образом влияет на стабильность таких эмульсий, т.к. препятствует коалесценции капель и делает водонефтяные эмульсии чрезвычайно устойчивыми к внешним воздействиям [14–16]. Наиболее распространенное мнение о формировании структуры такой оболочки связано с адсорбцией асфальтенов на межфазной границе вода-нефть [17]. Однако определение ее толщины является весьма сложной задачей [18–20]. Ранее толщины оболочек капль были измерены в экспериментах с использованием технологии Ленгмюра-Блоджетт [21–23] и с помощью техники малоуглового рассеяния нейтронов [24].

В настоящей работе предложен метод измерения толщины бронирующей оболочки, образованной на поверхности капль воды в углеводородной жидкости с помощью метода прямого сканирования осажденной на поверхность стекла оболочки на атомно-силовом микроскопе (АСМ).

Эксперимент

Целью первого этапа экспериментальных исследований являлась подготовка устойчивой водонефтяной эмульсии с каплями воды диаметром

$50\div 100$ мкм, покрытых бронирующей оболочкой твердых углеводородов. В качестве последних использовали выделенные из нефти асфальтены методом SARA-анализа [25]. Для приготовления модельной эмульсии асфальтены в концентрации 1% по весу, растворялись в толуоле с помощью магнитной мешалки при 300 об/мин в закрытой стеклянной колбе в течение 2 ч [24]. Далее в полученный раствор асфальтенов в толуоле добавлялся гептан в объемном соотношении 60% к суммарному объему раствора с последующим перемешиванием в течение 2 ч в магнитной мешалке со скоростью 1 000 об/мин. Эмульсия создавалась путем добавления 50% воды к объему полученной смеси и интенсивного перемешивания с помощью гомогенизатора LabGEN 125 Homogenizer (Cole-Parmer, США) в течение 5 мин со скоростью 35 000 об/мин. После этого для стабилизации полученной эмульсии она выдерживалась в течение 12 ч. В результате была получена модельная асфальтеновая эмульсия, состоящая из капль воды, взвешенных в растворе асфальтенов в гептоле (смесь гептана и толуола). При изучении микроструктуры с помощью оптического микроскопа Olympus IX71 слияния капль воды не наблюдалось, что указывало на стабильность эмульсии.

С целью завершения процесса стабилизации полученной эмульсии и предотвращению дальнейших адсорбционно-десорбционных процессов осуществлялась «промывка» эмульсии гептаном для исключения толуола, являющегося растворителем асфальтенов. Для этого в исходную эмульсию добавлялся гептан, далее, эмульсия отстаивалась для осаждения капль и из верхней части емкости с эмульсией удалялась дисперсионная фаза. Процедура многократно повторялась до полной замены дисперсионной фазы на гептан. В результате, была

получена эмульсия, состоящая из распределенных в гептане каплей воды, покрытых тонкой пленкой асфальтенов. Кроме того, это позволило очистить эмульсию от неадсорбированных асфальтенов.

Второй этап экспериментальных исследований состоял непосредственно в изучении толщины бронирующих оболочек. Для этого капли полученной эмульсии наносились на чистую стеклянную подложку с помощью лабораторной пипетки. Подложка помещалась на столик оптического микроскопа. Естественное испарение всей жидкости с поверхности подложки происходило в течение времени, которое не превышало 60 С. Процесс испарения регистрировался с помощью высокоскоростной камеры Photron FASTCAM SA5. Скорость съемки составляла 125 кадров/с. На *рис. 1* показаны изображения капли в процессе испарения, а также схематично приведена форма профиля капли для данного момента времени. Можно выделить несколько этапов испарения жидкой фазы: испарение дисперсионной фазы – гептана, окружающего сферические капли воды (*рис. 1а*); полное испарение гептана и образование так называемой сидячей капли (*рис. 1б*); испарение воды из капли, вызывающее деформацию и разрушение асфальтеновой оболочки с образованием деформированной поверхности («складок»), и опускание оболочки на подложку (*рис. 1в-е*). Из *рис. 1* видно, что полное испарение жидкости произошло за 18 С. При этом на изображениях капли явно выделена кольцевая область, в которой преимущественно локализованы «складки» и иные разрушения оболочки. В результате была полу-

чена осажденная оболочка капли асфальтеновой эмульсии на поверхности стеклянной подложки.

Изучение топографии осажденных оболочек проводилось на АСМ Agilent 5500AFM в полуконтактном режиме. Образцы сканировались с разрешением 256×256 точек. В качестве сканирующего элемента использовался зонд PPP-NCL (гарантированный радиус закругления острия < 10 нм, высота острия $10 \div 15$ мкм, коэффициент жесткости $21 \div 98$ Н/м, резонансная частота $146 \div 236$ кГц).

Результаты сканирования на атомно-силовом микроскопе приведены на *рис. 2*. На *рис. 2а* представлена отсканированная на АСМ топография поверхности оболочки, полученной на подложке, в конечный момент времени (*рис. 1е*). На *рис. 2б* кроме оболочки хорошо видны частицы, которые, вероятно, являются агломератами асфальтенов. Первоначальной толщине оболочки на капле воды соответствует крайняя окружность на полученном изображении. Толщина оболочки определялась по данным из извлеченного профиля топографии. По извлеченному профилю видно, что поверхность шероховатая, что является следствием образования складок при схлопывании капли в процессе испарения жидкости. На *рис. 2в-г* показаны профили топографии вдоль линий «1» и «2», которые наглядно показывают перепад высот 11.9 нм, что соответствует толщине оболочки. Отметим, что это оценка практически совпадает с результатами работы [11], в которой толщина асфальтеновых оболочек определялась методом малоуглового рассеяния нейтронов ($13,5 \div 15,3$ нм).

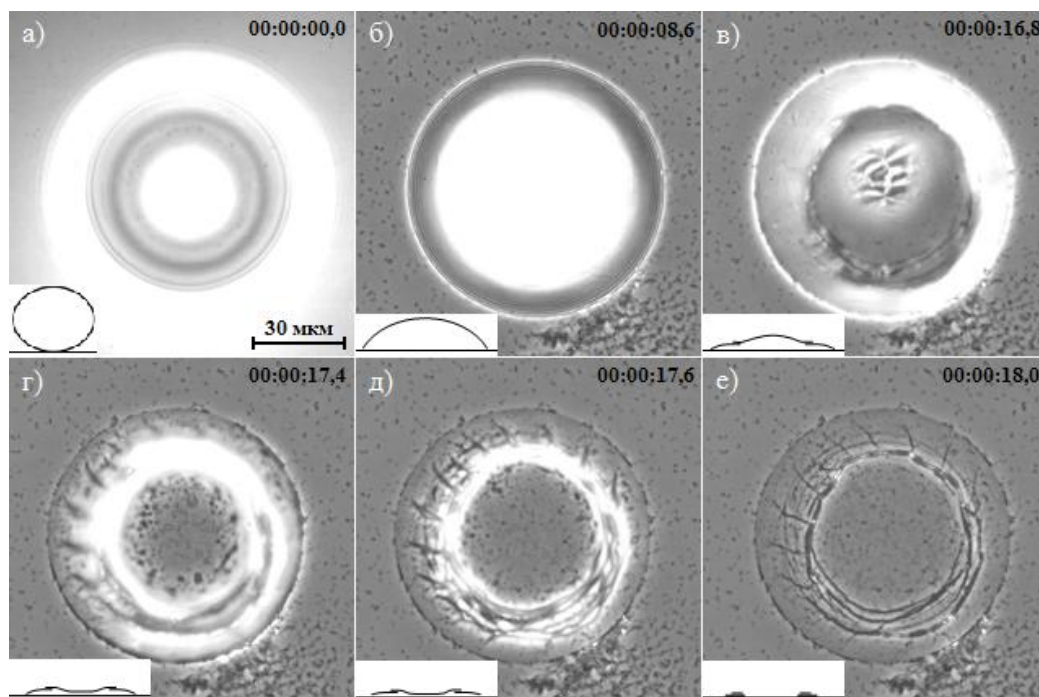


Рис. 1. Динамика изменения формы капли воды, покрытой бронирующей оболочкой, в результате испарения жидкости в различные моменты времени (в белом прямоугольнике схематично представлена форма профиля капли, соответствующая моменту времени, указанному в правом верхнем углу).

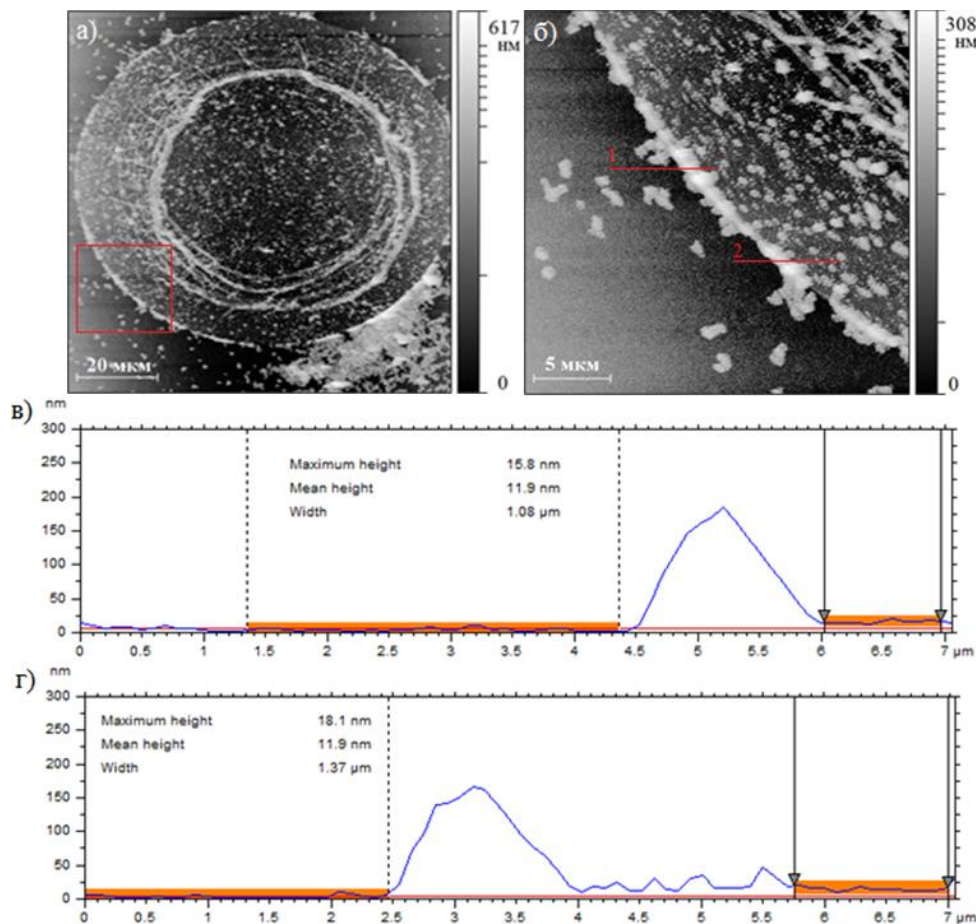


Рис. 2. Топография оболочки капли эмульсии после испарения жидкой фазы (а), увеличенный участок топографии капли (б), извлеченный профиль по линии «1» (в) и извлеченный профиль по линии «2» (г).

Заключение

В данной работе тонкие пленки асфальтенов на поверхности твердой подложки были получены путем испарения эмульсионных капель, покрытых бронирующей оболочкой. Представлены изображения изменения формы капли в процессе полного испарения жидкости и осаждения ее оболочки по поверхность стекла. Толщина полученной пленки была определена с помощью прямого сканирования на атомно-силовом микроскопе. Измеренная толщина оболочки составила ~ 12 нм, что хорошо согласуется с данными других исследований [24].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-38-00756 (мол_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kovaleva L. A., Minnigalimov R. Z., Zinnatullin R. R. Destruction of water-in-oil emulsions in radio-frequency and microwave electromagnetic fields // *Energy & Fuels*. 2011. Т. 25. №8. С. 3731–3738.
2. Грушевенко Е. В., Грушевенко Д. А. Сланцевая нефть: технологии, экономика, экология // *Экологический вестник России*. 2013. №5. С. 28–33.
3. Шпилевой В. А., Курушина Е. В. Роль и оценка технической и экономической энергоэффективности добычи и транспорта

4. Сахабутдинов Р. З. и др. Причины повышения устойчивости водонефтяных эмульсий // *Нефтяное хозяйство*. 2007. №1. С. 74–77.
5. Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю., Иктисанов В. А. Особенности формирования промежуточных слоев в водонефтяных эмульсиях // *Химия и технология топлив и масел*. 2005. №4. С. 37–39.
6. Zolfaghari R. et al. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry // *Separation and Purification Technology*. 2016. Т. 170. С. 377–407.
7. Ковалева Л. А. и др. экспериментальное исследование воздействия электромагнитных полей на нефтяные сланцы // *Вестник БашГУ*. 2019. Т. 24. №1. С. 43–48.
8. Латыпов О. Р. Разделение водонефтяной эмульсии путем модификации технологических жидкостей // *Нефтегазовое дело*. 2015. Т. 13. №4. С. 232.
9. Лаптев А. Б. и др. Электрохимический метод разделения водонефтяной эмульсии // *Научно-технический журнал «проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов»*. 2015. №3. С. 59–68.
10. Feng X. et al. Mechanistic study on demulsification of water-in-diluted bitumen emulsions by ethylcellulose // *Langmuir*. 2010. Т. 26. №5. С. 3050–3057.
11. Jestin J. et al. A small angle neutron scattering study of the adsorbed asphaltene layer in water-in-hydrocarbon emulsions: Structural description related to stability // *Langmuir*. 2007. Т. 23. №21. С. 10471–10478.
12. Ковалева Л. А., Зиннатуллин Р. Р., Благодичнов В. Н., Мусин А. А., Фатхуллина Ю. И., Замула Ю. С. Разрушение водонефтяных эмульсий электромагнитным излуче-

- нием в динамическом режиме // Труды Института механики им. Р. Р. Мавлютова УНЦ РАН. Уфа: Нефтегазовое дело, 2012. Вып. 9. Ч. 1. С. 110–115.
13. Ковалева Л. А. и др. Исследование адсорбционных процессов в пористых средах при воздействии различных физических полей: теория и эксперимент // Вестник БашГУ. 2012. Т. 17. №1(1).
 14. Zorzenão P. C. S. et al. Asphaltene subfractions extracted from Brazilian vacuum residue: Chemical characterization and stabilization of model water-in-oil (W/O) emulsions // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2018. Т. 160. С. 1–11.
 15. Shi C. et al. Probing the interaction mechanism between oil droplets with asphaltene and solid surfaces using AFM // Journal of colloid and interface science. 2019. Т. 558. С. 173–181.
 16. Ермаков С. А., Мордвинов А. А. О влиянии асфальтенов на устойчивость водонефтяных эмульсий // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». 2007. №1.
 17. Jian C., Tang T. Understanding Asphaltene Aggregation and Precipitation Through Theoretical and Computational Studies // New Frontiers in Oil and Gas Exploration. Springer, Cham, 2016. С. 1–47.
 18. Natarajan A. et al. Understanding mechanisms of asphaltene adsorption from organic solvent on mica // Langmuir. 2014. Т. 30. №31. С. 9370–9377.
 19. Shi C. et al. Interaction mechanism of oil-in-water emulsions with asphaltene determined using droplet probe AFM // Langmuir. 2016. Т. 32. №10. С. 2302–2310.
 20. Sztukowski D. M. et al. Asphaltene self-association and water-in-hydrocarbon emulsions // Journal of colloid and interface science. 2003. Т. 265. №1. С. 179–186.
 21. Chandra M. S., Xu Z., Masliyah J. H. Interfacial Films Adsorbed from Bitumen in Toluene Solution at a Toluene–Water Interface: A Langmuir and Langmuir–Blodgett Film Approach // Energy & Fuels. 2008. Т. 22. №3. С. 1784–1791.
 22. Solovyev A. et al. Langmuir films of bitumen at oil/water interfaces // Energy & fuels. 2006. Т. 20. №4. С. 1572–1578.
 23. Zhang L. Y. et al. Asphaltene monolayers at a toluene/water interface // Energy & fuels. 2005. Т. 19. №4. С. 1330–1336.
 24. Verruto V. J., Kilpatrick P. K. Water-in-model oil emulsions studied by small-angle neutron scattering: interfacial film thickness and composition // Langmuir. 2008. Т. 24. №22. С. 12807–12822.
 25. Fan T. et al. Evaluating crude oils by SARA analysis // SPE/DOE improved oil recovery symposium. Society of Petroleum Engineers, 2002.

Поступила в редакцию 18.03.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.2.3

RESEARCH OF DROP SHELL OF ASPHALTENE EMULSION BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

© Yu. S. Zamula*, A. I. Mullayanov, E. S. Batyrshin, L. A. Kovaleva

*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Phone: +7 (347) 229 96 43.
Email: yuriyzamula@gmail.com

Watering of oil-producing wells leads to the increase of economic costs of oil production. The presence of water in a well leads to the formation of stable water-oil emulsions. Separation of oil emulsions (demulsification) is one of the essential processes of oil preparation. Drops of water in oil-water emulsions are surrounded by shells with an estimated thickness of 11–15 nm, consisting of polar oil components. The thickness of these shells directly affects the stability of such emulsions, as it prevents the coalescence of droplets and makes water-oil emulsions extremely resistant to external influences. The most widespread opinion about the structure formation of such shells is related to the adsorption of asphaltenes at the boundary of water-oil interphase. Earlier, droplet shell thicknesses were measured in experiments using Langmuir-Blodgett technology and with the help of a low-angle neutron scattering technique. In the present work, the method of measuring the thickness of an armored shell formed on the surface of water droplets in a hydrocarbon liquid, using the technique of direct scanning of the shell deposited on the surface of the glass by atomic force microscope (AFM) is proposed. Thin films of asphaltenes on the surface of a solid substrate were obtained by evaporation of emulsion droplets. The process of film formation on the substrate was controlled by optical microscopy. Images of droplet shape changes in the process of complete evaporation of liquid and deposition of its shell on the glass surface are presented. The thickness of the obtained film was determined by direct scanning on the AFM and was ~12 nm.

Keywords: asphaltenes, emulsion, atomic force microscope, thin films, droplet.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Kovaleva L. A., Minnigalimov R. Z., Zinnatullin R. R. *Energy & Fuels*. 2011. Vol. 25. No. 8. Pp. 3731–3738.
2. Grushevenko E. V., Grushevenko D. A. *Ekologicheskii vestnik Rossii*. 2013. No. 5. Pp. 28–33.
3. Shpilevoi V. A., Kurushina E. V. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Neft' i gaz*. 2008. No. 1. Pp. 93–101.
4. Sakhabutdinov R. Z. i dr. *Prichiny povysheniya ustoichivosti vodoneftyanykh emul'sii*. *Neftyanoe khozyaistvo*. 2007. No. 1. Pp. 74–77.
5. Evdokimov I. N., Eliseev N. Yu., Iktisanov V. A. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. 2005. No. 4. Pp. 37–39.
6. Zolfaghari R. et al. *Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry*. *Separation and Purification Technology*. 2016. Vol. 170. Pp. 377–407.
7. Kovaleva L. A. i dr. *eksperimental'noe issledovanie vozdeistviya elektromagnitnykh polei na neftyanые slantsy*. *Vestnik BashGU*. 2019. Vol. 24. No. 1. Pp. 43–48.
8. Latypov O. R. *Neftgazovoe delo*. 2015. Vol. 13. No. 4. Pp. 232.
9. Laptev A. B. i dr. *Elektrokhimicheskii metod razdeleniya vodoneftyanoi emul'sii*. *Nauchno-tekhnicheskii zhurnal «problemy sbora, podgotovki i transporta nefi i nefteproduktov»*. 2015. No. 3. Pp. 59–68.
10. Feng X. et al. *Mechanistic study on demulsification of water-in-diluted bitumen emulsions by ethylcellulose*. *Langmuir*. 2010. Vol. 26. No. 5. Pp. 3050–3057.
11. Jestin J. et al. *A small angle neutron scattering study of the adsorbed asphaltene layer in water-in-hydrocarbon emulsions: Structural description related to stability*. *Langmuir*. 2007. Vol. 23. No. 21. Pp. 10471–10478.
12. Kovaleva L. A., Zinnatullin R. R., Blagochinnov V. N., Musin A. A., Fatkhullina Yu. I., Zamula Yu. S. *Trudy Instituta mekhaniki im. R. R. Mavlyutova UNTs RAN. Ufa: Neftgazovoe delo*, 2012. No. 9. Pt. 1. Pp. 110–115.
13. Kovaleva L. A. i dr. *Issledovanie adsorbtsionnykh protsessov v poristyykh sredakh pri vozdeistvii razlichnykh fizicheskikh polei: teoriya i eksperiment*. *Vestnik BashGU*. 2012. Vol. 17. No. 1(I).
14. Zorzenão P. C. S. et al. *Asphaltene subfractions extracted from Brazilian vacuum residue: Chemical characterization and stabilization of model water-in-oil (W/O) emulsions*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2018. Vol. 160. Pp. 1–11.

15. Shi C. et al. Probing the interaction mechanism between oil droplets with asphaltenes and solid surfaces using AFM. *Journal of colloid and interface science*. 2019. Vol. 558. Pp. 173–181.
16. Ermakov S. A., Mordvinov A. A. Setevoe izdanie «Neftegazovoe delo». 2007. No. 1.
17. Jian C., Tang T. *New Frontiers in Oil and Gas Exploration*. Springer, Cham, 2016. Pp. 1–47.
18. Natarajan A. et al. Understanding mechanisms of asphaltene adsorption from organic solvent on mica. *Langmuir*. 2014. Vol. 30. No. 31. Pp. 9370–9377.
19. Shi C. et al. Interaction mechanism of oil-in-water emulsions with asphaltenes determined using droplet probe AFM. *Langmuir*. 2016. Vol. 32. No. 10. Pp. 2302–2310.
20. Sztukowski D. M. et al. Asphaltene self-association and water-in-hydrocarbon emulsions. *Journal of colloid and interface science*. 2003. Vol. 265. No. 1. Pp. 179–186.
21. Chandra M. S., Xu Z., Masliyah J. H. *Energy & Fuels*. 2008. Vol. 22. No. 3. Pp. 1784–1791.
22. Solovyev A. et al. Langmuir films of bitumen at oil/water interfaces. *Energy & fuels*. 2006. Vol. 20. No. 4. Pp. 1572–1578.
23. Zhang L. Y. et al. Asphaltene monolayers at a toluene/water interface. *Energy & fuels*. 2005. Vol. 19. No. 4. Pp. 1330–1336.
24. Verruto V. J., Kilpatrick P. K. *Langmuir*. 2008. Vol. 24. No. 22. Pp. 12807–12822.
25. Fan T. et al. Evaluating crude oils by SARA analysis. SPE/DOE improved oil recovery symposium. Society of Petroleum Engineers, 2002.

Received 18.03.2020.