

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи



Романова Юлия Николаевна

**Разрушение водонефтяных эмульсий за счет комбинированного
волнового воздействия с применением наноразмерных добавок**

1.4.10 Коллоидная химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.х.н., проф. М.Ю. Королёва

чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Е.В. Юртов

Научный консультант:

д.х.н. Т.А. Марютина

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1. Водонефтяные эмульсии: свойства, условия образования	9
1.2. Устойчивость водонефтяных эмульсий.....	14
1.3. Стабилизаторы водонефтяных эмульсий	19
1.3.1. Природные стабилизаторы.....	20
1.3.2. Синтетические стабилизаторы и деэмульгаторы.....	23
1.4. Реологические свойства водонефтяных эмульсий	24
1.5. Волновое воздействие на нефтяные дисперсные системы	28
1.5.1. Влияние магнитного поля на нефтяные дисперсные системы.....	31
1.5.2. Влияние акустических колебаний на нефтяные дисперсные системы	34
1.6. Способы разрушения водонефтяных эмульсий	36
1.6.1. Способы разрушения водонефтяных эмульсий с использованием магнитного воздействия	40
1.6.2. Способы разрушения водонефтяных эмульсий с использованием ультразвукового воздействия.....	43
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	48
2.1. Объекты исследования и реагенты.....	48
2.2. Методы исследования водонефтяных эмульсий.....	51
2.2.1. Определение объема отслоившейся водной фазы	51
2.2.2. Определение содержания воды в водонефтяных эмульсиях.....	52
2.2.3. Определение вязкости и реологических характеристик водонефтяных эмульсий.....	55
2.3. Оборудование и процедура эксперимента.....	58
2.3.1. Лабораторные ультразвуковые установки	59
2.3.2. Лабораторная установка с постоянными магнитами	63
2.3.3. Лабораторная установка с электромагнитами	66
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	69
3.1. Определение дисперсности и структуры промысловых водонефтяных эмульсий.....	69

3.2. Исследование реологических свойств промышленных водонефтяных эмульсий	73
3.2.1. Реологические свойства водонефтяных эмульсий обратного типа	74
3.2.2. Реологические свойства гельсодержащих водонефтяных эмульсий.....	82
3.3. Разрушение устойчивых водонефтяных эмульсий за счет магнитного воздействия	91
3.3.1. Влияние магнитного воздействия на изменение среднего диаметра капель водной дисперсной фазы в водонефтяных эмульсиях.....	91
3.3.2. Влияние параметров магнитной обработки на эффективность процесса деэмульгирования водонефтяных эмульсий обратного типа	92
3.3.3. Влияние параметров магнитной обработки на эффективность процесса деэмульгирования гельсодержащих водонефтяных эмульсий.....	101
3.4. Разрушение устойчивых водонефтяных эмульсий за счет ультразвукового воздействия	108
3.4.1. Влияние параметров ультразвуковой обработки на эффективность процесса деэмульгирования водонефтяных эмульсий обратного типа.....	109
3.4.2. Влияние параметров ультразвуковой обработки на эффективность процесса деэмульгирования гельсодержащих водонефтяных эмульсий	114
3.5. Разрушение гельсодержащих водонефтяных эмульсий за счет комбинированного воздействия	120
3.6. Разрушение гельсодержащих водонефтяных эмульсий за счет ультразвуковой обработки совместно с добавками наночастиц	122
3.6.1. Влияние органических жидкостей на эффективность процесса деэмульгирования при ультразвуковой обработке.....	122
3.6.2. Влияние наноразмерных добавок на эффективность процесса деэмульгирования при ультразвуковой обработке.....	124
ГЛАВА 4. КОНСТРУКТИВНОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ДЕЭМУЛЬГИРОВАНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОМ МАСШТАБЕ.....	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	135
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	137
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	138
Приложение 1	156

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Освоение нефтяных месторождений, как правило, сталкивается с проблемами обводнения пластов и использования большого количества реагентов для увеличения нефтеотдачи, что зачастую приводит к образованию устойчивых водонефтяных эмульсий. В нефтяной промышленности для предотвращения образования устойчивых эмульсий обычно используют деэмульгаторы. Однако применение большого количества различных дорогостоящих реагентов ведет к увеличению себестоимости добываемой продукции и сложностям при переработке нефти. Для выбора эффективного способа разрушения водонефтяных эмульсий необходимо иметь информацию об их свойствах и факторах их устойчивости. В настоящее время актуальным остается не только поиск и разработка новых высокоэффективных деэмульгаторов, но и создание альтернативных им способов разрушения эмульсий, в том числе на основе использования физических полей.

Таким образом, актуальность настоящей работы, направленная на поиск новых способов разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий, определяется отсутствием доступных эффективных способов их разрушения, в особенности эмульсий, содержащих в своем составе «гель», образующихся при добыче и промысловой подготовке нефти.

Степень разработанности. В литературе описаны отдельные примеры разрушения промежуточных эмульсионных слоев (ловушечных водонефтяных эмульсий) с использованием волнового воздействия (магнитного, электромагнитного, ультразвукового) совместно с добавлением деэмульгаторов и предварительным нагревом. Однако опубликованные результаты носят противоречивый характер, и указанные в них условия не могут априори использоваться без предварительного тестирования каждого объекта. Исходя из этого, проблема разработки доступных и эффективных способов разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий на сегодняшний день полностью не решена и является весьма актуальной.

Цель и задачи работы. Целью работы является разработка способов эффективного разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий различного состава за счет использования волнового воздействия (магнитного и ультразвукового) и с применением наноразмерных добавок.

Основные задачи для достижения поставленной цели:

- определить реологические характеристики водонефтяных эмульсий для прогнозирования их поведения в процессе разрушения;
- изучить влияние параметров волнового воздействия (интенсивность, время воздействия, температура) на эффективность процесса деэмульгирования;
- определить состав наноразмерных добавок для разрушения промышленных водонефтяных эмульсий;
- изучить влияние наноразмерных добавок и волнового воздействия на эффективность процесса деэмульгирования.

Научная новизна

1. Систематизированы экспериментальные данные по оценке эффективности применения волновых воздействий (магнитное поле и ультразвук) и различных добавок (органические жидкости с наночастицами и без наночастиц), а также их комбинации на разрушение устойчивых промышленных водонефтяных эмульсий, отличающихся компонентным составом, содержанием воды, наличием механических примесей, сульфида железа и «геля», с целью их разделения на водную и нефтяную фазы.

2. Впервые показана возможность разрушения промышленных гельсодержащих водонефтяных эмульсий за счет волнового воздействия.

3. Предложено использование суспензии наночастиц AlN в ацетоне или суспензии наночастиц Al₂O₃ в ацетонитриле совместно с ультразвуковой обработкой для эффективного расслаивания гельсодержащих водонефтяных эмульсий.

4. Установлены закономерности влияния параметров волнового воздействия (магнитного и ультразвукового) и закономерности влияния органических жидкостей и наночастиц на полноту выделения водной и нефтяной фаз. Показано,

что при магнитной обработке промышленных водонефтяных эмульсий обратного типа в проточном режиме эффективность расслаивания достигает 99,4%.

5. Выявлен состав промежуточного слоя, образующегося между нефтяной и водной фазами, после разрушения гельсодержащих водонефтяных эмульсий.

6. Показано, что на реологические свойства промышленных водонефтяных эмульсий оказывают влияние доля и концентрация «геля». Эмульсии, содержащие в своем составе «гель», ведут себя как бингамовские жидкости. Эмульсии, не содержащие «гель», с долей водной дисперсной фазы $\leq 15,0$ мас.% ведут себя как ньютоновские жидкости, эмульсии с долей водной дисперсной фазы $\geq 37,5$ мас.% – неньютоновские псевдопластичные жидкости.

Практическая значимость

1. Разработаны способы разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий различного состава за счет использования волнового воздействия (магнитного и ультразвукового) и добавок наночастиц. Предложен состав наноразмерных добавок и выбраны параметры волнового воздействия для эффективного расслаивания промышленных водонефтяных эмульсий.

2. Предложены основы для создания универсальной технологии разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий для использования на стадии подготовки нефти, при внедрении которой в технологический процесс не потребуются реконструкция имеющихся технологических схем.

3. Разработана конструкция установки волнового воздействия для реализации предложенных способов разрушения эмульсий, состоящая из трех взаимозаменяемых блоков и позволяющая в зависимости от характеристик эмульсий выбирать необходимую комбинацию этих блоков. Созданная пилотная установка волнового воздействия успешно прошла тестирование в ООО «Центр изучения и исследования нефти».

Методология и методы исследования. Для определения среднего диаметра капель водной фазы промышленных водонефтяных эмульсий использовали оптическую микроскопию. Для исследования вязкоупругих и реологических характеристик эмульсий использовали осцилляционную и

ротационную вискозиметрию. Для определения содержания воды в образцах использовали метод Дина-Старка и титрование по методу К. Фишера. Для изучения твердой фазы эмульсий применяли сканирующую электронную микроскопию (СЭМ).

Достоверность результатов и выводов. Достоверность подтверждается необходимым объемом проведенных экспериментальных исследований и их воспроизводимостью, использованием совокупности современных методов анализа, а также статистической обработкой полученных экспериментальных данных с помощью программы Microsoft Excel.

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию Уральского федерального университета (г. Екатеринбург, 6-9 октября 2020 г.), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 9-13 сентября 2019 г.), XXXI и XXXII Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018» и «МКХТ-2019» (г. Москва, 30 октября – 2 ноября 2018 г. и 28 октября – 1 ноября 2019 г.), Международной конференции «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ», посвященной 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина (г. Москва, 3 декабря 2018 г.), V всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар, 7-13 октября 2018 г.), Третьем съезде аналитиков России (г. Москва, 8-13 октября 2017 г.).

Личный вклад автора. Автор принимал активное участие на всех этапах работы: проведение анализа научной и патентной литературы, постановка цели и задач исследования, планирование и проведение экспериментальных исследований, обработка и анализ полученных результатов, подготовка материалов к публикациям в виде тезисов докладов и статей. Результаты исследований, представленные в работе, получены автором лично или при его непосредственном участии.

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 3 статьях, 8 тезисах докладов, получено 2 патента РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 156 страницах, содержит 23 таблицы, 66 рисунков, 178 литературных ссылок и 1 приложение. Работа состоит из введения, четырех глав (литературный обзор, методическая часть, экспериментальная часть, конструктивное решение для реализации процесса деэмульгирования в промышленном масштабе), заключения, списка сокращений, списка литературы и приложения.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Водонефтяные эмульсии: свойства, условия образования

Более 80% добываемой в мире нефти поступает на поверхность с различным количеством свободной и эмульгированной воды [1–3]. Обводнение нефти повышается, в частности, за счет часто используемого в России закачивания пресной воды непосредственно в пласт для увеличения нефтеотдачи. Обводненность добываемых российских нефтей в среднем составляет порядка 50%. В результате интенсивного перемешивания нефти с водой образуются дисперсные системы типа водонефтяных эмульсий. Основная часть воды отделяется на стадии подготовки нефти в аппаратах-отстойниках, однако та часть воды, которая находится в высокодисперсном состоянии, остается в нефти [4–6].

На нефтепромысле водонефтяные эмульсии образуются непосредственно в скважине или в призабойной зоне. Интенсивность образования эмульсий в скважине определяется физико-химическими свойствами нефти, характером и сроком эксплуатации нефтяного месторождения. Также интенсивность эмульгирования по большей части зависит и от способа нефтедобычи.

Фонтанная добыча, характеризующая начальный этап эксплуатации скважины, способствует перемешиванию нефти с водой при подъеме по трубам. Поэтому образование эмульсий происходит уже на ранней стадии движения водонефтяной смеси вследствие выделения растворенных газов, повышающих интенсивность эмульгирования.

При компрессорной нефтедобыче причины образования эмульсий аналогичны фонтанному способу добычи. Особенно негативное влияние оказывает воздух, который вместо определенного газа (CO_2 , N_2 и др.) иногда закачивается в скважину и приводит к образованию дополнительного количества природных стабилизаторов за счет окисления тяжелых углеводородов.

При глубинно-насосном способе добычи эмульгирование протекает в цилиндре насоса, клапанных коробках и подъемных трубах при возвратно-поступательном движении насосных штанг. В результате эксплуатации

электропогружных насосов нефть с водой перемешиваются в подъемных трубах и на рабочих колесах насоса. К основным факторами, способствующим эмульгированию, относят: число ходов в минуту и длина хода плунжера, размеры приемных и выкидных клапанов, наличие газа в насосе, глубина погружения и производительность насоса [7,8].

Менее эмульгированные нефти получают при фонтанном способе добычи, наиболее эмульгированные – при компрессорной нефтедобыче. Глубинно-насосная нефтедобыча дает значительно меньшее количество эмульгированной нефти по сравнению с компрессорной добычей [2]. Свойства образующихся водонефтяных эмульсий оказывают влияние на все технологические процессы добычи, сбора и подготовки нефти, воды и газа [9].

Водонефтяные эмульсии классифицируются также, как и другие эмульсии, и разделяются на два основных типа [10–13]:

- Эмульсии обратного типа (вода в нефти В/Н), в них содержание дисперсной фазы (воды) в дисперсионной среде (нефти) колеблется от следовых значений до 90-95%. Свойства эмульсий этого типа в значительной мере влияют на технологические процессы добычи нефти, выбор технологического оборудования и технологии обезвоживания нефти;

- Эмульсии прямого типа (нефть в воде Н/В). Эти эмульсии образуются в процессах разрушения эмульсий обратного типа и обезвоживания нефти, а также при высоком содержании воды в продукции скважин. Эмульсии прямого типа, обладающие высокой устойчивостью, могут образовываться и в результате паротеплового воздействия на пласт.

Помимо двух вышеупомянутых типов эмульсий различают множественные эмульсии. Множественные эмульсии представляют собой эмульсию вода-нефть-вода (В/Н/В) или нефть-вода-нефть (Н/В/Н), т.е. капли эмульсии одного типа распределены в эмульсии другого типа, которая, в свою очередь, может быть диспергирована на капли и распределена в эмульсии другого типа. Такие эмульсии характеризует повышенное содержание различных механических примесей, и разрушить их известными методами затруднительно [10,14].

Образование множественной эмульсии происходит при расслаивании водонефтяной эмульсии на нефтяную и водную фазы в технологических аппаратах подготовки нефти и воды. В результате частичного разрушения бронирующих оболочек на поверхности водных капель дисперсной фазы при замедленном протекании процессов коалесценции и седиментации на границе между отслоившейся нефтью и водной фазой может накапливаться промежуточный эмульсионный слой или ловушечная эмульсия, которая может быть в том числе и множественной. Такой эмульсионный слой может вызвать срыв технологического режима [15,16]. Во избежание проблем технологические аппараты с периодичностью зачищают, т.е. удаляют накопившуюся множественную эмульсию в амбар или нефтеловушку для последующей обработки или утилизации. На кинетику формирования и свойства образующегося промежуточного слоя влияют гидродинамические и термохимические способы воздействия на нефтяные эмульсии [15].

На Рисунке 1.1 представлены фотографии водонефтяных эмульсий различных типов.

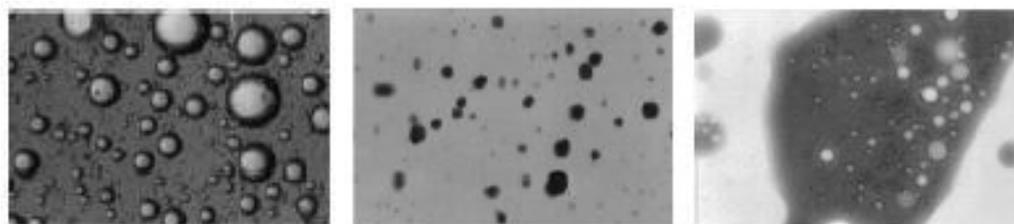


Рисунок 1.1. Фотографии водонефтяных эмульсий: эмульсия В/Н (слева), эмульсия Н/В (по середине), эмульсия В/Н/В (справа) [13]

В зависимости от концентрации дисперсной фазы водонефтяные эмульсии, также как и другие эмульсии, подразделяют на [10–12,14,17–19]:

- разбавленные или слабоконцентрированные (содержание дисперсной фазы менее 0,1%);
- концентрированные (содержание дисперсной фазы до 74%);
- высококонцентрированные (содержание дисперсной фазы свыше 74%).

Третья классификация подразделяет водонефтяные эмульсии по их дисперсному состоянию [11]:

- мелкодисперсные (диаметр капель 0,02-20 мкм);
- среднедисперсные (диаметр капель 20-50 мкм);
- грубодисперсные (диаметр капель 50-300 мкм).

Однако в коллоидной химии принята следующая классификация по размеру частиц дисперсной фазы [20]: ультрадисперсные (1-10 нм), высокодисперсные (10 нм - 1 мкм); грубодисперсные (1-100 мкм). Исходя из такой классификации, водонефтяные эмульсии можно считать высокодисперсными и грубодисперсными.

В зарубежной литературе также существует классификация эмульсий по размеру капель дисперсной фазы [21,22]. Согласно этой классификации, нефтяные эмульсии можно отнести к макроэмульсиям с размером капель более 0,1 мкм. Такие эмульсии обычно термодинамически нестабильны, т.е. с течением времени они разделяются на две фазы из-за тенденции эмульсии уменьшать свою межфазную энергию.

Водонефтяные эмульсии относятся к полидисперсным системам, т.е. содержат капли разных размеров [23].

Следует отметить работы зарубежных авторов [13,24–29], в которых предложено классифицировать водонефтяные эмульсии в зависимости от их кинетической стабильности, внешнего вида, а также реологических параметров. Основываясь на своих исследованиях по изучению плотности, вязкости, содержанию асфальтенов, смол и мелкодисперсных твердых веществ авторами была предложена следующая классификация водонефтяных эмульсии:

- высокостабильные (внешний вид – полутвердые системы коричневого или красноватого цвета);
- мезостабильные (внешний вид – жидкость черного или коричневого цвета);
- низкостабильные (внешний вид – черная жидкость);
- нестабильные.

В Таблице 1.1 приведены свойства нефти, в зависимости от которых образуются стабильные, мезостабильные и низкостабильные водонефтяные эмульсии.

Таблица 1.1

Свойства исходной нефти для образования различных типов эмульсий

Показатели	Типы водонефтяных эмульсий		
	Стабильные	Мезостабильные	Низкостабильные
Вязкость, мПа·с	15-10000	6-23000	2000-60000
Плотность, г/мл	0,85-0,97	0,84-0,98	0,97-0,99
Содержание асфальтенов, %	3-20	3-17	3-22
Содержание смол, %	5-30	6-30	15-30
Соотношение асфальтенов и смол	0,74	0,47	0,62

Стабильные водонефтяные эмульсии – это эмульсии, которые остаются неразрушенными, т.е. не разделяются на водную и нефтяную фазы, как минимум в течение четырех недель в лабораторных условиях. Мезостабильные водонефтяные эмульсии остаются неразрушенными менее трех дней в лабораторных условиях и разделяются на водную и нефтяную фазы примерно через один-три дня после их получения. Считается, что в мезостабильных эмульсиях недостаточно количества асфальтенов, чтобы они были стабильными в течение более продолжительного времени. Мезостабильные эмульсии могут разделяться на стабильную и низкостабильную эмульсии. Низкостабильные эмульсии в лабораторных условиях остаются неразрушенными менее одного дня. Нестабильные эмульсии не удерживают значительного количества воды и разрушаются в течение очень короткого периода времени. По сравнению с другими тремя типами водонефтяных эмульсий, нестабильные эмульсии образуются в нефти с более широким диапазоном свойств.

В 30-е гг. прошлого века водонефтяные эмульсии классифицировали на временные и постоянные [30]. Временная эмульсия разделяется на нефтяную и водную фазы методами отстаивания, постоянная эмульсия остается стабильной до

тех пор, пока она не будет эффективно обработана с использованием какого-либо внешнего воздействия.

Для предотвращения образования эмульсий в смесях нефти и воды необходимо либо уменьшать интенсивность перемешивания, либо использовать химические вещества для изменения физико-химических свойств нефти [21].

1.2. Устойчивость водонефтяных эмульсий

Важный критерий водонефтяных эмульсий – это их устойчивость, которая определяется способностью на протяжении определенного промежутка времени не разделяться на нефтяную и водную фазы [31,32]. Однако термодинамически водонефтяная эмульсия – это неустойчивая система, стремящаяся к минимизации поверхности раздела фаз и склонная к расслаиванию. Тем не менее, на объектах нефтедобычи при использовании специализированного оборудования часто образуются высокоустойчивые водонефтяные эмульсии. Данный факт значительным образом влияет на выбор эффективной технологии их дальнейшей обработки и определяет глубину обезвоживания нефти [2,15].

Основные факторы, приводящие к повышению устойчивости водонефтяных эмульсий при нефтедобыче, приведены в Таблице 1.2 [2,9,15,33,34].

Таблица 1.2

Факторы, повышающие устойчивость водонефтяных эмульсий при нефтедобыче

Категория	Наименование
Факторы, связанные с образованием стабилизирующих компонентов, которые повышают структурно-механические свойства эмульсий	<ul style="list-style-type: none"> - состав пластовой продукции: содержание в составе пластовой продукции агрессивных сред, вызывающих коррозию оборудования и приводящих к образованию коллоидных частиц (например, сульфида железа); - физико-химические и коллоидные свойства добываемой нефти; - состав и свойства (плотность, вязкость, температура) пластовых вод; - закачка пресной воды, несовместимой с пластовой водой, и образование труднорастворимых солей – сульфата кальция, карбонатов кальция и магния; - активное применение химических реагентов (кислоты,

Категория	Наименование
	щелочи, полимеры) для увеличения нефтеотдачи пласта; - закачка в систему сбора растворов, применяемых при глушении скважин, и буровых растворов; - суффозия продуктивных пластов; - сбор нефтяного разлива с территории прорыва наземных систем коммуникации и возвращение собранной смеси с частицами грунта в систему сбора; - возврат недостаточно очищенных сточных вод и уловленной нефти к первичному этапу процесса подготовки нефти; - проникновение фильтрата бурового раствора в пласт из-за несовершенства заканчивания скважин ¹ .
Факторы, связанные с увеличением дисперсности эмульсий	- диспергирование в насосных установках и использование интенсивных гидродинамических режимов движения; - смешивание в процессах добычи, сбора и подготовки различных нефтеносных горизонтов; - применение интенсивных режимов эксплуатации пластов (внутрипластовое горение, высокие температуры, скорости откачки); - добыча нефти на поздней стадии эксплуатации месторождений с краевых залежей; - нарушение технологий ввода в эксплуатацию скважин после капитального ремонта и обработок.

Устойчивость эмульсии, характеризующаяся временем своего существования, выражается следующей формулой [10,31,32]:

$$\tau = H / v, \quad (1.1)$$

где H – высота столба эмульсии; v – средняя линейная скорость расслаивания эмульсии.

Устойчивость эмульсий может составлять от нескольких секунд до года и

¹ Заканчивание скважины – совокупность технологических процессов по вскрытию пластов, закреплению зоны забоя, стимуляции притока и освоению скважины.

² Основной ток, % – значение силы основного тока в процентах от максимального тока диапазона. Основной ток

более в зависимости от степени влияния вышеперечисленных факторов.

Так же, как и у других эмульсий, у водонефтяных эмульсий различают седиментационную и агрегативную устойчивость [10,11].

Седиментационная устойчивость – это способность системы противостоять оседанию или всплыванию капель дисперсной фазы в соответствии с законом Стокса. К факторам, влияющим на седиментационную устойчивость, относятся интенсивность броуновского движения, степень дисперсности, вязкость дисперсионной среды и разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Отличия в седиментационной устойчивости нефтяных эмульсий, которые зависят от вязкости нефти и разности плотностей нефти и воды, практически полностью нивелируются с увеличением размера капель дисперсной фазы свыше 50 мкм.

Агрегативная устойчивость – это способность капель дисперсной фазы противостоять укрупнению при столкновении друг с другом или границей раздела фаз. Исходя из этого, различают процессы, приводящие к потере агрегативной устойчивости, такие как коалесценция и коагуляция.

Коалесценция – процесс слияния капель дисперсной фазы при их непосредственном контакте.

Коагуляция – процесс слипания капель с формированием агрегатов из двух и более капель.

Основными факторами, оказывающими большое влияние на устойчивость водонефтяных эмульсий, являются [10,11,15]:

1. Дисперсность эмульсии, которая характеризуется степенью раздробленности дисперсной фазы в дисперсионной среде. Чем выше дисперсность, тем эмульсия устойчивее при прочих равных условиях. Таким образом, в результате значительного увеличения поверхности раздела между двумя фазами дисперсная система, полученная интенсивным перемешиванием, обладает большой свободной поверхностной энергией G и является термодинамически неустойчивой:

$$G = \sigma \cdot S, \quad (1.2)$$

где σ – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение); S – площадь поверхности раздела.

Такая система будет стремиться перейти в устойчивое состояние за счет уменьшения свободной поверхностной энергии G , либо при уменьшении площади границы раздела фаз S , либо при уменьшении поверхностного натяжения σ , если ввести в систему ПАВ.

2. Эмульгаторы – стабилизирующие вещества, образующие на поверхности капель дисперсной фазы адсорбционные слои и препятствующие коалесценции.

3. Температура дисперсной системы. Увеличение температуры понижает устойчивость эмульсии. Механическая прочность бронирующих слоев, особенно содержащих парафин и церезин, снижается до минимума, что способствует коалесценции капель дисперсной фазы, и эмульсия разрушается. Понижение температуры таких эмульсий приводит к повышению механической прочности бронирующих оболочек и устойчивости дисперсной системы в целом.

4. Двойной электрический слой (ДЭС), который образуется на поверхности раздела фаз при наличии диссоциированных электролитов и препятствует коалесценции капель. Соли, растворенные в воде, являются электролитами и диссоциируют на катионы и анионы, которые адсорбируются на границе раздела нефть-вода. Главным образом на процесс адсорбции ионов влияют компоненты, которые присутствуют в воде и нефти. На внутренней поверхности капель воды в обратных водонефтяных эмульсиях, которые несут определенный заряд, адсорбируются противоположно заряженные ионы. Вместе с тем ионы электролита с противоположным знаком образуют диффузную часть ДЭС.

5. Межфазное натяжение при введении ПАВ (за счет адсорбции и сольватации).

6. Минерализация и pH пластовой воды. С минерализованной пластовой

водой повышенной кислотности образуются более устойчивые эмульсии. При $pH > 6$ (нейтральная и щелочная среда) происходит изменение реологических свойств межфазной пленки на поверхности раздела фаз, что способствует образованию менее устойчивых эмульсий.

7. Вязкость нефти. При увеличении вязкости нефти уменьшается скорость сближения капель водной фазы. Процесс коалесценции замедляется из-за уменьшения скорости вязкого течения межфазных пленок.

Скорость расслаивания большинства обратных водонефтяных эмульсий снижается с течением времени по мере их частичного расслаивания. Процесс старения эмульсии способствует повышению механической прочности гидрофобных бронирующих слоев вследствие увеличения слоя природных ПАВ на каплях водной фазы и при столкновении эти капли не коалесцируют. Для коалесценции капель водной фазы необходимо разрушить гидрофобный бронирующий слой или заменить его слоем ПАВ со слабой структурно-механической прочностью. На начальной стадии после образования нефтяной эмульсии адсорбция стабилизаторов протекает с высокой интенсивностью, постепенно замедляясь с течением времени. Особенности старения эмульсий обратного типа зависят от свойств и состава нефти, условий образования эмульсий (интенсивность диспергирования, температура), свойств и состава пластовых вод. Устойчивые эмульсии образуются при добыче тяжелой высоковязкой нефти в результате адсорбции САВ и механических частиц на границе раздела фаз [33,35]. Необходимо отметить, что свежие эмульсии значительно легче и быстрее разрушаются, чем постаревшие. Поэтому для прекращения старения нефтяных эмульсий необходимо как можно быстрее смешивать свежие эмульсии с деэмульгатором [11,15,32]. Парафинистые нефти менее склонны к образованию устойчивых эмульсии с пластовой водой даже при интенсивном эмульгировании, в отличие от нафтеновых нефтей, которые легко образуют стойкие эмульсии. Более устойчивые и быстро стареющие эмульсии образуются с минерализованной пластовой водой, в отличие от пресной воды [2,15].

1.3. Стабилизаторы водонефтяных эмульсий

Основным фактором, определяющим устойчивость эмульсий, является адсорбционно-сольватный слой или бронирующая оболочка, образующаяся на поверхности капель водной фазы и повышающая структурно-механические свойства дисперсной системы. Прежде всего, устойчивость эмульсий зависит от концентрации и состава ПАВ [32].

Ниже приведены вещества, способствующие стабилизации эмульсий [31,36]:

- вещества с сильными поверхностно-активными свойствами, которые адсорбируются на межфазной границе, создавая неструктурированные молекулярные слои (низшие смолы, нафтеновые и жирные кислоты);
- вещества со слабыми поверхностно-активными свойствами, которые образуют структурированные слои и обеспечивают высокую стабилизацию эмульсий (асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, асфальтены, высшие смолы);
- твердые вещества минерального и органического происхождения (порошки), которые благодаря своей избирательной смачиваемости налипают на капли дисперсной фазы, образуя механически прочные бронирующие слои (при этом, размер твердых частиц должен быть значительно меньше капель дисперсной фазы).



Рисунок 1.2. Схема компонентного состава дисперсионной среды, дисперсной фазы и межфазного слоя водонефтяной эмульсии [39]

На Рисунке 1.2 представлена схема компонентного состава дисперсионной среды (нефти), дисперсной фазы (воды) и межфазного слоя при стабилизации эмульсии.

Образующиеся на межфазной границе бронирующие оболочки, обладающие структурно-механическими свойствами, препятствуют коалесценции капель при столкновении. Состав и строение этих оболочек довольно разнообразны и зависят от компонентного состава нефти. Помимо состава самой нефти большое значение оказывает рН водной дисперсной фазы и содержание растворенных и диспергированных веществ в сопутствующей нефти и пластовой воде.

1.3.1. Природные стабилизаторы

Природные стабилизаторы, называемые также естественными эмульгаторами, представляют собой вещества, содержащиеся в нефти (САВ, нафтены, парафины, механические примеси различных типов) и пластовой воде (соли, кислоты) и стабилизирующие эмульсию за счет физической адсорбции. В результате из объёма дисперсионной среды молекулы эмульгаторов перемещаются на поверхность капель дисперсной фазы, происходит процесс адсорбции, который способствует снижению свободной поверхностной энергии за счет уменьшения поверхностного натяжения. Это приводит к повышению устойчивости водонефтяной эмульсии.

Молекулы природных стабилизаторов обладают дифильным строением, т.е. содержат полярную группу и неполярный углеводородный радикал, и характеризуются гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) – сродством с водной и нефтяной фазами [10,14,17].

К природным стабилизаторам эмульсий относят содержащиеся в нефти высокомолекулярные соединения (САВ, нафтеновые кислоты, комплексы порфиринов, высокоплавкие парафины и церезины), действие которых усиливается наличием в пластовой воде минеральных солей, кислот и мелкодисперсных механических примесей [10,11,15,18].

САВ являются группой гетероатомных высокомолекулярных соединений нефти и обладают характерными особенностями, такими как: наличие в составе гетеросоединений, значительной молекулярной массой, высокой склонностью к межмолекулярному взаимодействию и ассоциации, полярностью, парамагнетизмом, полидисперсностью [6]. Считается, что водонефтяные эмульсии обратного типа стабилизируют тонкодисперсные САВ, схожие по строению с мицеллами. Коллоидные частицы САВ, образующие мицеллы, накапливаются на межфазной поверхности капель воды, приводя к образованию механически прочной пленки [32].

САВ подразделяют на смолы (вязкие бурые жидкости, хорошо растворимые во многих растворителях, в том числе в n-алканах) и асфальтены (бурые твердые порошки, растворимые в аренах, сероуглероде, но нерастворимые в n-алканах). Причина, по которой САВ повышают стабильность эмульсии, связана с гидрофильными функциональными группами в их структуре [37]. Прочность межфазных пленок зависит от того, что осаждается на поверхности – асфальтены или смолы. Асфальтены делают межфазные пленки прочнее, чем смолистые вещества. В состав смолисто-асфальтеновых фракций также входят порфирины и металлопорфириновые комплексы. Из металлопорфириновых соединений наиболее часто встречаются соединения ванадия и никеля, а также соединения железа, меди, цинка, магния, кальция и титана [6,32].

Помимо САВ в образовании адсорбционных слоев на поверхности капель дисперсной фазы участвуют нафтеновые кислоты и их соли (нафтенаты), соединения типа порфиринов, обладающие высокими поверхностно-активными свойствами [38].

В эмульсиях, полученных из нефтей с высоким содержанием парафинов, основным стабилизатором являются микрокристаллы высокомолекулярных парафинов и церезинов с высокой температурой плавления, адсорбирующихся на границе раздела фаз [32].

Считается, что эмульгаторами обратных эмульсий являются вещества, которые содержатся в нефти в коллоидном состоянии. Данное предположение

подтверждается тем, что при переводе значительной части эмульгаторов из коллоидного в истинный раствор (т.е. при их растворении) их эмульгирующие свойства резко падают. Таким образом, при разбавлении нефти, которая способна к образованию устойчивых эмульсий, ароматическими углеводородами образования устойчивой эмульсии не произойдет. Это связано с тем, что порфирины, асфальтены, смолы, микрокристаллы парафина и церезина хорошо растворяются в ароматических углеводородах и образуют истинный раствор. Между тем, органические вещества (например, нафтеновые кислоты), образующие истинный раствор в нефти, могут стать эмульгаторами только тогда, когда они будут взаимодействовать с солями, находящимися в эмульгированной воде, и образовывать нерастворимые в нефти соединения [32].

К природным стабилизаторам, помимо высокомолекулярных соединений, относят многочисленные мелкодисперсные твердые частицы – частицы минерального происхождения (глина, ил, песок, горные породы, нерастворимые соли), металлические (продукты коррозии металлов) и кремнийорганические соединения, находящиеся в продукции скважин во взвешенном состоянии. Адсорбируясь на межфазной границе (адсорбция может происходить как с внутренней, так и с внешней стороны дисперсной фазы в зависимости от смачиваемости твердых частиц), природные стабилизаторы образуют прочные бронирующие оболочки, создавая так называемый структурно-механический барьер, стабилизирующий водонефтяную эмульсию [1,15,27,33,39–43].

Существенную роль в стабилизации водонефтяных эмульсий играет сульфид железа, частицы которого имеют гидрофильные и гидрофобные участки за счет адсорбции на их поверхности молекул САВ, парафинов и других компонентов нефти, а также молекул ПАВ, входящих в состав химических реагентов и применяемых в процессах добычи нефти [1,33]. Сульфид железа формируется в добывающих скважинах при закачивании пресной воды, содержащей растворенный кислород и сульфатвосстанавливающие бактерии, в систему поддержания пластового давления. В результате кислородной коррозии стальных труб происходит насыщение закачиваемой воды ионами железа.

Дополнительным источником железа может служить обработка призабойной зоны пласта соляной кислотой. Сульфатвосстанавливающие бактерии активизируют свою деятельность в анаэробных условиях пласта и выделяют сероводород, который при контакте с ионами железа образует в пласте сульфид железа [44,45]. Также весомый вклад в образование сульфида железа вносят коррозионные процессы, протекающие в нефтепромысловом оборудовании при добыче высокосернистой нефти [46,47]. Повышение устойчивости водонефтяных эмульсий происходит при наличии тонкодисперсных частиц сульфида железа с концентрацией 200-300 г/м³ [48,49]. Наличие грубодисперсных частиц сульфида железа 2-6 мкм не приводит к повышению устойчивости.

Неорганическая часть стабилизаторов, состоящая из глины, песка, горных пород и т.п. и содержащаяся в высокодисперсном состоянии в нефти или пластовой воде, зачастую прочно связана с органической частью (компоненты нефти) и трудноотделима.

1.3.2. Синтетические стабилизаторы и деэмульгаторы

К синтетическим стабилизаторам и деэмульгаторам можно отнести полимерные ПАВ, которые активно применяются в технологических процессах при нефтедобыче и обезвоживании сырой нефти.

Применение большого количества реагентов-деэмульгаторов на основе полимерных соединений для разрушения водонефтяных эмульсий на стадии подготовки нефти приводит к образованию на границе раздел фаз нефть-вода промежуточных эмульсионных слоев, стабилизированных гелеподобными структурами (гелеобразными ассоциатами). Поскольку эти реагенты-деэмульгаторы содержат в своем составе неионогенные высокомолекулярные ПАВ – блоксополимеры окисей этилена и пропилена с молекулярной массой 2000-20000, растворимость и поверхностная активность которых определяется соотношением длины полиоксипропиленовой (гидрофобная часть) и полиоксиэтиленовой (гидрофильная часть) цепей, то вследствие увеличения концентрации деэмульгатора выше оптимальной нормы происходит образование

и увеличение количества гелеобразных ассоциатов, приводящее к аномальной устойчивости эмульсии [14,33,50–53].

На сегодняшний день водонефтяные эмульсии, содержащие в своем составе гелеподобные структуры, практически невозможно быстро разрушить известными методами.

1.4. Реологические свойства водонефтяных эмульсий

Для увеличения эффективности при хранении, транспортировке и переработке водонефтяных эмульсий необходима информация об их реологическом поведении. Реологические свойства эмульсии можно описать различными типами поведения, такими как ньютоновское, дилатантное, псевдопластичное, пластичное и бингамовское.

Принципиальные кривые течения $\tau(\dot{\gamma})$ и кривые вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ показаны на Рисунке 1.3: кривая 1 описывает ньютоновское поведение с постоянной ньютоновской вязкостью η_N ; 2 – псевдопластичное течение, имеющее предельное значение вязкости при нулевой скорости сдвига ($\eta(0)$); 3 – дилатантное течение (сдвиговое затвердевание); 4 – пластичное течение, то есть течение, имеющее предельное напряжение сдвига τ_y ; 5 – идеальное пластичное течение (по Бингаму); 6 – поведение системы с ньютоновским течением в районе низких скоростей сдвига и сдвиговым разжижением в области высоких скоростей сдвига.

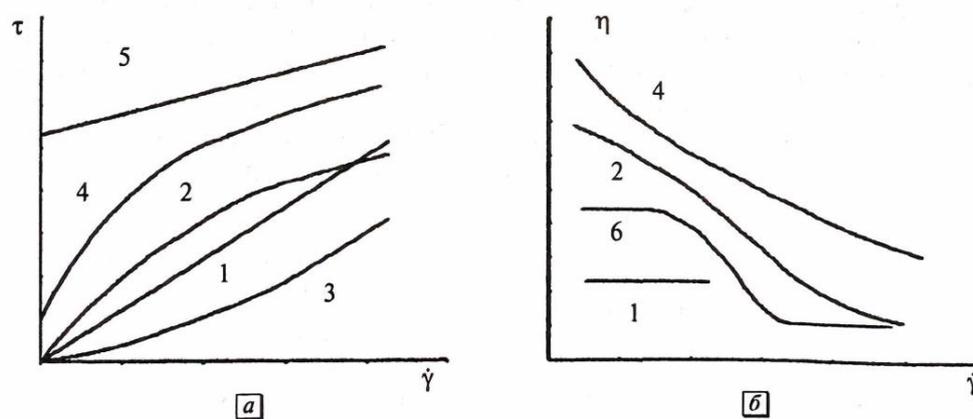


Рисунок 1.3. Кривые течения (а) и кривые вязкости (б) для типичных видов течения [54]

Эти кривые можно приближенно описать с помощью реологического уравнения, связывающего напряжение сдвига τ со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$.

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma}^n, \quad (1.3)$$

его называют уравнением Гершеля-Балкли. Если $\tau_y = 0$, то течение является псевдопластичным (при $n < 1$) или дилатантным (при $n > 1$). При $n = 1$ формула сводится к уравнению Бингама ($\tau_y > 0$) или закону Ньютона ($\tau_y = 0$). Величину τ_y обычно называют предельным напряжением сдвига или пределом текучести.

Кривые 1-5 можно описать каким-либо одним уравнением на всем интервале измерений, такое реологическое поведение можно назвать простым. Кривая 6 называется полной реологической кривой и состоит из трех разных кривых вязкости на разных интервалах скоростей сдвига, которые описываются разными реологическими уравнениями [55]. Такое реологическое поведение можно назвать сложным [54].

Кривые течения, которые меняют свой характер по истечению времени, называются нестационарными. Они характеризуются зависимостью эффективной вязкости от скорости сдвига и продолжительности действия напряжения сдвига. Для нестационарных жидкостей с увеличением продолжительности действия постоянного напряжения сдвига характерны явления тиксотропии (повышение текучести) и реопексии (снижение текучести). Тиксотропные свойства наиболее характерны для структурированных дисперсных систем, которые агрегативно неустойчивы, в них протекают процессы коагуляции, агрегирования, коалесценции и дробления дисперсных частиц [56]. Например, эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, представляют собой вязкопластичные среды, которые характеризуются пределом текучести и тиксотропией, что характерно для гелеобразных структур [57]. Таким образом, состояние и свойства таких систем будут меняться с течением времени, что связано с зависимостью эффективной вязкости от концентрации и размеров частиц и агрегатов [56,58].

В водонефтяных эмульсиях капли дисперсной фазы (воды) имеют деформируемую поверхность, и взаимодействия между ними играют важную роль в реологии эмульсий [59]. Кроме того, наличие границ раздела изменяет

структуру потока в эмульсии, таким образом, увеличивая рассеивание энергии и вызывая изменение вязкости. Как это происходит, зависит от природы гидродинамического взаимодействия потока на границах раздела фаз [60]. Вязкость водонефтяных эмульсий значительно выше вязкости нефти, входящей в состав эмульсий, и не является аддитивным свойством, т.е. не равна сумме вязкости нефти и воды [58,61–63].

Обратные водонефтяные эмульсии с малым содержанием дисперсной фазы ($\varphi < 0,1\%$) обычно являются ньютоновскими жидкостями. При увеличении φ взаимодействие между каплями приводит к аномалии вязкости (резкое увеличение вязкости и появление неньютоновского поведения), и величина η начинает зависеть от скорости сдвига. При этом чем больше φ в эмульсии, тем выше вязкость эмульсии [58,64].

Реологические свойства водонефтяных эмульсий зависят от многих факторов: вязкости дисперсионной среды (нефти), объемной доли дисперсной фазы (воды), температуры, присутствия механических примесей и pH воды [62–66]. Однако, хорошо известно, что на вязкость эмульсии также влияет упаковка капель дисперсной фазы [60] и распределение капель дисперсной фазы по размерам.

В работе [67] было исследовано несколько водонефтяных эмульсий с помощью реометра с контролируемым напряжением сдвига и обнаружено, что при низких и средних значениях обводненности эмульсии могут проявлять ньютоновское поведение. Однако при более высоких значениях обводненности эмульсии проявляют свойства псевдопластичных жидкостей (разжижение при сдвиге), причем значительное увеличение вязкости происходит при уменьшении размера капель. Этот же эффект был ранее продемонстрирован в работе [68] при анализе кривых течения и вязкоупругих свойств обратных водонефтяных эмульсий с различным размером капель дисперсной фазы и с содержанием водной фазы от 55 до 76%. Более высокие значения эффективной вязкости были характерны для тонкодисперсных эмульсий со средним размером капель 12 мкм, нежели чем для более грубодисперсных эмульсий (средний размер капель 30

мкм). Обнаруженный эффект объясняется тем, что флокуляция и структурообразование более существенны для тонкодисперсных систем, характеризующихся твердообразными свойствами. Подтверждением существования твердообразного состояния эмульсий при низких напряжениях сдвига при малоамплитудных измерениях вязкоупругих свойств является независимость модуля упругости от частоты [69]. Также обнаружено, что размер капель не оказывает влияния на вязкость ньютоновских эмульсий [67]. Для водонефтяных эмульсий обратного типа авторы [70] обнаружили, что для низких скоростей сдвига (ниже 100 с^{-1}) кривые вязкости демонстрируют ньютоновское поведение. Ньютоновская вязкость увеличивалась с увеличением обводненности (естественно, распределение капель по размерам зависело от содержания водной фазы, что повлияло на вязкость эмульсии). Вязкость снижалась при скоростях сдвига выше 100 с^{-1} (неньютоновское поведение). Такое уменьшение вязкости при более высокой скорости сдвига было связано с разрушением флокул и изменением геометрии капли от сферической (ньютоновская эмульсия) до вытянутых капель эллиптической формы [70,71]. Следует отметить, что даже при очень высоком содержании воды (70% и более) инверсии фаз обратных водонефтяных эмульсий, как правило, не происходит [72–74]. При этом эффективная вязкость таких эмульсий при низких скоростях сдвига достигает высоких значений. Высокие значения вязкости, связанные с флокуляцией капель и формированием перколяционных структур, зафиксированы для обратных нефтяных эмульсий, стабилизированных природными компонентами нефти. При этом с уменьшением температуры от 50 до $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и ростом содержания дисперсной фазы (φ от 0,1% до 0,7%) наблюдается более резкое возрастание эффективной вязкости по сравнению с вязкостью исходной нефти (до 40 раз) [74].

Таким образом, на реологическое поведение водонефтяных эмульсий существенное влияние оказывает содержание и размер капель дисперсной фазы. С увеличением содержания дисперсной фазы и уменьшением диаметра капель эмульсии проявляют неньютоновское поведение, и вязкость достигает высоких значений, что связано с флокуляцией и структурообразованием.

1.5. Волновое воздействие на нефтяные дисперсные системы

Нефть является гетерогенной системой и состоит из дисперсионной среды и твердой дисперсной фазы (асфальтены, парафины), однако при добыче, транспортировке, переработке реальные нефтяные системы являются полигетерогенными. Например, нефть добывают в виде водонефтяной эмульсии, представляющей собой НДС с дисперсной фазой двух типов – водной и твердой (из-за присутствия в нефти асфальтенов и парафинов). Поскольку и нефть, и водонефтяная эмульсия являются одним из типов НДС, то в данном разделе рассмотрено влияние волнового воздействия на НДС в целом.

Волновое воздействие является перспективным способом изменения состояния и строения НДС для повышения эффективности различных технологических процессов (добыча, транспортировка, подготовка и переработка нефти).

Волновые методы обработки НДС заключаются в воздействии различными физическими полями на межмолекулярные связи с целью изменения строения НДС в заданном направлении.

Согласно теории о НДС, разработанной З.И. Сюняевым [75,76], основными причинами существования дисперсной фазы в нефтяных системах являются межмолекулярные взаимодействия и фазовые переходы.

Таким образом, часть компонентов из нефтяной системы, молекулы которых менее склонны к межмолекулярным взаимодействиям и построению упорядоченных структур, ориентируются в виде сольватного слоя (оболочки) определенной толщины вокруг ядра за счет нескомпенсированной поверхностной энергии и из-за влияния неоднородной поверхности раздела фаз. Такое локальное образование (ядро и сольватная оболочка) является элементом структуры НДС в основном сферической формы и называется сложной структурной единицей (ССЕ) (Рисунок 1.4). Поскольку между сольватной оболочкой и дисперсионной средой наблюдается плавный переход, то принято обозначать его как переходную зону.

Согласно этому в НДС за объединение молекул в ассоциаты ответственны преимущественно свободные стабильные радикалы, обладающие парамагнитными свойствами и образующиеся вследствие гомолитической диссоциации молекул асфальтенов, а не гетероатомные соединения и ароматические углеводороды. Дисперсная частица может быть представлена как центрально-симметричное образование с плотным ядром, которое содержит парамагнитные молекулы и вокруг этого парамагнитного ядра группируются ароматические, нафтеновые и парафиновые углеводороды согласно потенциалам парного взаимодействия молекул от ядра к периферии.

С позиции парамагнитной природы асфальтенов предложена модель агрегативной комбинации в виде структурной единицы [74], представленная на Рисунке 1.6.

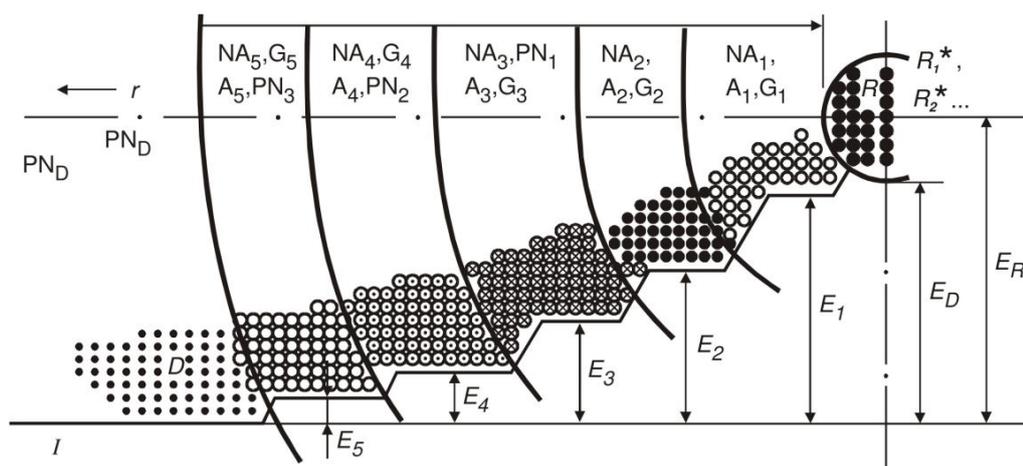


Рисунок 1.6. Модель структурной единицы, образуемой

различными структурными группами соединений, присутствующих в НДС:

R_i^* – радикалы ядра R ; r – расстояние от центрального ядра R ; D – дисперсионная среда; A_1 – A_5 – ароматические углеводороды; G_1 – G_5 – гетеросоединения; NA_1 – NA_5 – нафтено-ароматические углеводороды; PN_1 – PN_3 – парафино-нафтеновые углеводороды с признаками спиновой поляризации; PN_D – парафино-нафтеновые углеводороды дисперсионной среды без признаков спиновой поляризации.

Номера типов соединений соответствуют убывающим индексам свободной валентности с ростом номера типа. I – ступенчатая диаграмма распределения потенциалов парных взаимодействий между молекулами парных взаимодействий отдельных слоев и среды [79].

Считается, что физические поля в большей степени воздействуют на кинетику фазовых переходов НДС, вследствие такого воздействия меняется

радиус ядра и толщина сольватной оболочки ССЕ. Существует предположение, что ССЕ участвуют в обменных взаимодействиях (спин-спиновые взаимодействия). В процессе облучения происходит разрыв межмолекулярных связей и распад ССЕ нефтяного сырья, приводящий к образованию (высвобождению) новых радикалов в НДС. Таким образом, образование новых радикалов объясняется реструктуризацией ССЕ за счет межмолекулярных взаимодействий и внутримолекулярных преобразований [80–82].

Считается, что внешние физические воздействия оказывают влияние на состояние и строение НДС за счет уменьшения размеров дисперсных частиц путем изменения баланса сил в НДС одновременно с перераспределением углеводородов между фазами (избирательный переход компонентов из дисперсионной среды в сольватную оболочку и наоборот), тем самым, приводя к изменению физико-химических свойств нефтяного сырья. При этом волновые воздействия на НДС открывают возможности для интенсификации технологических процессов в отсутствие необходимости использования реагентов [83,84].

1.5.1. Влияние магнитного поля на нефтяные дисперсные системы

Применение магнитного воздействия на НДС, согласно литературным данным, позволяет за небольшой период времени без существенных энергетических затрат перестраивать структуру нефтяных ассоциатов и приводить к разрушению кристаллической структуры парафиновых углеводородов, увеличивать выход дистиллятных фракций (бензиновых и дизельных) и изменять (увеличивать или уменьшать) температуры начала и конца кипения этих фракций [85–93].

Опубликованы результаты экспериментальных исследований [94,95] структурных изменений, которые протекают в НДС под влиянием магнитного поля. Магнитной обработке подвергались две нефти различного группового состава. Магнитную обработку проводили в проточном режиме с использованием устройства – магнитоактиватора, состоящего из магнитов (индукция 0,4-0,6 Тл) с

определенной конфигурацией силовых линий. По результатам проведенных исследований установлено, что воздействие внешнего магнитного поля на нефтяную систему способствует изменению направления спинов в молекулах (Рисунок 1.7) и приводит к нарушению устойчивости НДС.

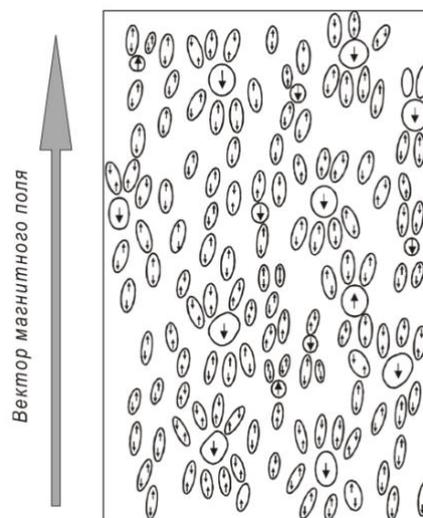


Рисунок 1.7. Спиновая модель взаимодействия молекулярных систем в НДС под действием постоянного магнитного поля [96]

Полученные результаты свидетельствуют об изменении антиоксидантных, парамагнитных и реологических свойств от времени релаксации нефти. Для вязкой нефти с высоким содержанием САВ наблюдаемые структурные изменения связаны в большей степени с процессами распада ассоциатов и разрушением межмолекулярных связей, которые сопровождаются снижением вязкости и образованием новых антиоксидантных и парамагнитных центров, отвечающих за окислительные действия свободных радикалов и других веществ. Для нефти с высоким содержанием парафинов наблюдалось незначительное изменение реологических свойств во времени. Процессы организации и разрушения ассоциатов в такой нефти затруднены присутствием парафиновых углеводородов в дисперсионной среде, что связано с переходом парафиновых углеводородов из растворенного в агрегированное состояние.

Применение магнитного поля является одним из подходов, позволяющим оказывать влияние на изменение структуры НДС. Исследования, проведенные в

статическом режиме, показали, что под воздействием магнитного поля происходит рекомбинация и образование радикалов. Кроме того, на концентрацию парамагнитных центров оказывает влияние величина магнитной индукции, наличие и природа растворителя [97,98]. При исследовании особенностей парамагнетизма различных нефтей в динамическом режиме под действием магнитного поля авторы [99] установили, что происходит изменение концентрации парамагнитных центров вследствие рекомбинации радикалов в НДС.

Потенциальное практическое применение на нефтегазоперерабатывающих заводах могут найти подходы, основанные на применении магнитного поля. Лидерами в изучении поведения НДС в магнитных полях являются отечественные авторы [79,83,100], хотя представленные результаты не всегда однозначны для интерпретации и часто противоречат друг другу. Считается, что изменение физико-химических свойств НДС основано на различной поляризуемости и магнитной восприимчивости структурообразующих компонентов НДС. Еще в 1976 г. был предложен механизм действия магнитного поля на НДС в проточном режиме, согласно которому при воздействии на нефть постоянного магнитного поля происходит переориентация диполей молекул и уменьшение количества асфальтосмолопарафиновых отложений на поверхности трубопровода [101]. Показано, что эффективность обработки магнитным полем зависит от состава нефти (содержания САВ, механических примесей, воды, газов и др.) и компонентов, формирующих границу раздела дисперсионной фазы с дисперсионной средой в НДС.

По мнению авторов [102,103] воздействие постоянного магнитного поля в проточном режиме на структуру НДС способствует изменению ее дисперсного состояния и высвобождению легкокипящих компонентов из связанного состояния в составе ССЕ. Это позволяет активировать процесс выхода легкокипящих компонентов и контролировать фракционный состав нефтяного сырья. Так, по мнению авторов [104], по своей природе углеводороды не сильно восприимчивы к магнитному полю, и при слабом магнитном воздействии (104-105 А/м) повлиять

на внутреннюю структуру микрокристаллов парафина или изменить условия фазового равновесия в системе «нефть-парафин», которое характеризуется температурой начала кристаллизации парафинов при охлаждении нефти и температурой начала плавления кристаллов парафинов при нагревании нефти, невозможно. При этом авторами [104,105] показано, что восприимчивость нефти к постоянному или переменному магнитному полю зависит от содержания смолисто-асфальтеновые компонентов.

Проведены исследования, которые показывают, что магнитное воздействие влияет на эффективность процесса отделения механических примесей из углеводородного сырья, а также на процессы отбензинивания и обессоливания нефти [106]. Приведены результаты по активации НДС (изменение состояния и строения) в целях уменьшения размера дисперсных частиц, изменения антиоксидантных, парамагнитных и реологических свойств нефтепродуктов [107]. Так в целях борьбы с локальным образованием асфальтосмолопарафиновых отложений непосредственно в скважине предложено использовать устройства с постоянными магнитами [108].

Следует отметить, что изучению влияния магнитного поля на свойства нефтяного сырья посвящены работы как отечественных, так и зарубежных авторов. Исследования направлены на изучение изменения свойств нефтяного сырья в зависимости от напряженности магнитного поля и его характера (использование постоянных магнитов, переменного магнитного поля, импульсного режима), а также изучению агрегации-деагрегации компонентов нефтяной системы, возможности использования магнитных полей на трубопроводах для предотвращения отложений парафина [88,99,100,107,109–113].

1.5.2. Влияние акустических колебаний на нефтяные дисперсные системы

Чаще всего, акустическое воздействие применяется для изменения коллоидно-дисперсных свойств нефти при ее добыче, промысловой подготовке и переработке. Число публикаций и внедренных технологий однозначно свидетельствуют о том, что акустическая обработка может обеспечить высокую

производительность (интенсивность) технологических процессов на всех этапах применения, не всегда достижимую с помощью традиционных методов обработки (механическое перемешивание, применение высоких температур, давлений и т.п.) [114–116].

Условно акустические колебания с частотой излучения до 15 Гц называют инфразвуковыми, 15-20 кГц – звуковыми и свыше 20 кГц – ультразвуковыми. Амплитуда и частота акустических колебаний варьируется в довольно широких пределах, при этом распространение волн может происходить с различной скоростью и интенсивностью. Физико-химические явления, возникающие при распространении акустических волн большой интенсивности, вызваны нелинейными эффектами (изменение формы волны при ее распространении, возникновение новых частот и компонент пространственного спектра, акустические течения, давление излучения, кавитация и др.). Несмотря на многочисленные исследования в области изучения влияния обработки ультразвуковыми колебаниями на структуру и свойства нефтяных объектов, в силу сложного строения нефтяных систем на сегодняшний день нет единого представления о механизме ультразвукового воздействия на нефть, в частности о процессах, протекающих при волновом воздействии. Независимо от предполагаемого механизма действия ультразвуковой обработки авторы отмечают деструкцию высокомолекулярных соединений и последующее образование углеводородов с меньшей молекулярной массой [117–122].

Под определением кавитации в жидкости понимается формирование и образование заполненных газом и паром пузырьков или полостей при локальном снижении давления в жидкости до давления насыщенных паров. Акустическая кавитация позволяет эффективно концентрировать энергию потока звуковой волны низкой плотности в энергию высокой плотности, которая связана с пульсациями и схлопыванием пузырьков газа или пара [123,124].

Учитывая, что нефть (особенно тяжелая и высоковязкая) обладает внутренней структурой из длинных беспорядочно расположенных молекул САВ и парафинов, образующих некоторый каркас, в котором располагается раствор из

низкомолекулярных углеводородных соединений, то необходимо разрушить связи между отдельными частями молекул для разрыва длинных молекулярных цепочек. Акустическое воздействие в некавитационном режиме чаще всего не может передать достаточно энергии для разрыва межмолекулярных связей, в то время как в условиях кавитации это становится возможным. В результате кавитационной обработки нефтяного сырья происходит разрушение связей между отдельными частями молекул и перераспределение углеводородных структур вследствие активирования радикальных частиц за счет энергии, вносимой в НДС. Следовательно, в результате протекания этих процессов, согласно опубликованным данным [125], в системе накапливаются «активированные» частицы (радикалы, ионы, ион-радикалы). В процессе кавитации наблюдаются структурные изменения в углеводородном молекулярном составе, уменьшение дисперсности частиц карбенов, карбоидов и асфальтенов до размера 2-3 мкм. В результате трансформации длинных молекулярных цепочек образуются легкие углеводородные радикалы газовых и дистиллятных фракций.

1.6. Способы разрушения водонефтяных эмульсий

В настоящее время для разрушения водонефтяных эмульсий применяют физические, химические, биологические и комбинированные методы воздействия [126–134]. Исходя из этого, предложено схематическое разделение способов разрушения эмульсий в зависимости от подхода (Рисунок 1.8).

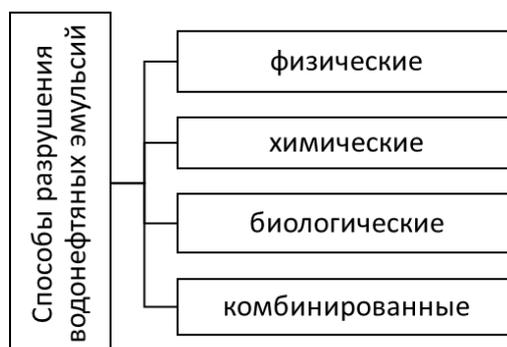


Рисунок 1.8. Способы разрушения водонефтяных эмульсий

Под химическими методами подразумевается обработка водонефтяных эмульсий различными реагентами – деэмульгаторами (полимеры, ПАВ). Следует отметить, что для улучшения эффективности разрушения водонефтяных эмульсий активно развивается разработка деэмульгаторов на основе различных наночастиц [131–135]. Это либо использование наночастиц оксидов металлов, диспергированных в деэмульгаторе, либо разработка и использование наномангнитных деэмульгаторов.

Авторы работы [136] диспергировали наночастицы SiO_2 в деэмульгаторе для увеличения эффективности разделения эмульсий. Результаты показали способность наночастиц SiO_2 разрушать эмульсию. В работе [131] были синтезированы золь-гель методом наночастицы TiO_2 (Ti-ас), а также наночастицы TiO_2 с поверхностью, модифицированной цетилтриметиламмонийбромидом (Ti-асс), которые затем диспергировали в деэмульгаторе. Результаты показали, что требуемое время расслаивания эмульсии значительно меньше, чем в обычном процессе химического деэмульгирования. Оптимальная доза наночастиц TiO_2 (Ti-асс) составила 0,03 мас.%, наночастиц TiO_2 (Ti-ас) – 0,06 мас.%.

Авторы исследования [137] разработали наномангнитный деэмульгатор М-ЕС на основе наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с поверхностью, модифицированной этилцеллюлозой, для разрушения обратных эмульсий. Было продемонстрировано, что М-ЕС адсорбировался на поверхности капель, и при воздействии магнитного поля происходило отстаивание до 90% водной фазы эмульсии. Кроме того, было экспериментально показано, что наночастицы М-ЕС легко регенерировать путем промывки растворителем и при этом сохраняется их активность после 10 циклов. В другой работе [138] был изготовлен наномангнитный деэмульгатор под названием М-5010 на основе микросфер $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Результаты показали, что М-5010 можно использовать в качестве эффективного деэмульгатора, в том числе и при его повторном использовании.

Биологические методы разрушения водонефтяных эмульсий предполагают использование микробных деэмульгаторов или биодеэмульгаторов, являющихся потенциальной альтернативой химически синтезированным деэмульгаторам

[139,140].

Физические методы разрушения эмульсий условно можно разделить на следующие:

1. Механические методы воздействия, к которым относят гравитационное отстаивание, разделение в поле центробежных сил (центрифугирование), фильтрование (использование фильтров и мембран).
2. Термические методы воздействия (обычное нагревание, микроволновое облучение, замораживание/оттаивание).
3. Электрические методы воздействия.
4. Воздействие полями различной физической природы (акустическими, магнитными, электромагнитными).

Однако на практике наибольшее распространение получили комбинированные методы разрушения водонефтяных эмульсий, включающие методы физического и химического воздействия в различных сочетаниях.

Механизм разделения водонефтяной эмульсии условно можно разделить на следующие стадии: столкновение капель дисперсной фазы, коалесценция их в более крупные капли, осаждение капель и выделение воды в виде сплошной фазы. Так как капли воды окружены бронирующими оболочками для их коалесценции недостаточно только лишь столкновения, необходимо посредством деэмульгаторов или другими методами понизить прочность бронирующих оболочек [32].

Таким образом, можно выделить технологические и конструктивные управляющие параметры, определяющие процесс разделения эмульсий [141,142] (Рисунок 1.9).



Рисунок 1.9. Основные управляющие факторы, определяющие процесс разделения водонефтяных эмульсий: I – технологические управляющие параметры; II – конструктивные управляющие параметры [116]

Обработка водонефтяных эмульсий полями различной физической природы (магнитное поле, электромагнитное поле, ультразвуковые колебания и пр.) с целью ускорения процесса коалесценции и эффективного разделения на водную и нефтяную фазы – одно из новых и перспективных направлений в науке и в нефтяной промышленности.

Традиционно для разрушения эмульсий применяют электрическое поле. Под действием электрического поля происходит поляризация капель водной фазы, они вытягиваются вдоль силовых линий поля и начинают направленно двигаться. При воздействии переменного электрического поля направление движения капель будет постоянно изменяться, приводя к их деформации и постоянному изменению полярности. При столкновении оболочки капель разрываются, капли коалесцируют, укрупняются и оседают под действием силы тяжести [17,32]. Эффективность дестабилизации водонефтяных эмульсий,

подвергающихся воздействию электрического поля переменного тока, зависит от различных факторов, включая температуру, содержание водной фазы, характеристики нефти, время пребывания эмульсии и особенности применяемого электрического поля (например, напряженность поля, длительность, форма волны и частота) [143–145].

1.6.1. Способы разрушения водонефтяных эмульсий с использованием магнитного воздействия

Перспективным направлением совершенствования технологии подготовки нефти является внедрение в процесс методов разрушения водонефтяных эмульсий с использованием различных магнитных воздействий.

Технологии, которые включают магнитную обработку водонефтяных смесей или воды, используются на месторождениях. Жидкости обрабатывают магнитным полем, чтобы влиять на физико-механические свойства, уменьшать коррозионную активность перекачиваемой среды, предотвращать отложение солей и парафинов и разрушать водонефтяные эмульсии [146–150].

Существующие установки деэмульгирования без добавления деэмульгаторов для разрушения и удаления бронирующих слоев (природные эмульгаторы и механические примеси на межфазной границе, препятствующие при столкновении коалесценции капель воды) и предварительного подогрева эмульсии обладают малой эффективностью.

Для интенсификации процессов коалесценции с целью разрушения бронирующих слоев на поверхности капель дисперсной фазы водонефтяных эмульсий применяются устройства, которые включают блоки из постоянных магнитов (воздействие постоянного магнитного поля) или электромагнитов (воздействие постоянного или переменного электромагнитного поля). При магнитной обработке жидкость движется через рабочие зазоры, в которых создается магнитное поле с заданными характеристиками. Характеристики магнитного поля подбирают экспериментальным путем в зависимости от параметров обрабатываемой жидкости и цели ее обработки. Имеющиеся на

сегодняшний момент устройства разделяют на наземные (устанавливаемые в аппаратах и в трубопроводах с магнитным оборудованием на базе постоянных или электромагнитов) и размещаемые в скважине [151].

Авторы [152] предлагают использовать устройство магнитной обработки, благодаря которому повышается эффективность подготовки продукции скважин в результате удаления бронирующих слоев с межфазной границы и полного разрушения эмульсии. Предлагаемое устройство, состоящее из магнитов и магнитопроводов, размещается непосредственно в трубопроводе, создавая магнитные поля, проходящие по магнитопроводам. Расположение магнитопроводов и магнитов таково, что по ходу движения водонефтяной эмульсии с периодичностью 6-12 см изменяется напряженность и направление поля на обратное, приводя к удалению с межфазной поверхности капель воды природных эмульгаторов.

Известен способ разрушения промысловых эмульсий [153], при котором эмульсия поступает на установку, состоящую из двух блоков (магнитного и вибрационного). Блок магнитной обработки представляет собой корпус, внутри которого параллельно входящему потоку жидкости расположены пластины с установленными на их поверхности постоянными точечными магнитами (магниты могут быть цилиндрической формы или в форме параллелепипеда). Блок вибрационной обработки содержит диамагнитный корпус, на внешней стороне которого установлен электромагнит. Внутри корпуса закреплена упругая пластина-вибратор. Таким образом, в блоке магнитной обработки промысловая эмульсия подвергается воздействию однополярно направленных постоянных точечных магнитов, в результате происходит ослабление бронирующих оболочек благодаря ориентации молекул асфальтенов в магнитном поле и выход из оболочек ферромагнитных примесей. Последующее разделение эмульсии происходит в вибрационном блоке под действием пульсирующего неоднородного магнитного поля напряженностью 5-20 кА/м и градиентом напряженности $dH/dr = 2 \cdot 10^6 \text{ А/м}^2$, где интенсифицируются процессы коалесценции капель.

Предложен способ улучшения отделения воды от нефти, заключающийся в

магнитном воздействии на эмульсию в присутствии деэмульгатора [146]. Магнитная обработка позволила уменьшить количество вводимого деэмульгатора и повысить эффективность разделения эмульсии. Остаточное содержание воды в нефти составляло 0,85%. Для обезвоживания нефти, а также для замедления образования асфальтосмолопарафиновых отложений и уменьшения гидравлического сопротивления в трубопроводе за счет снижения вязкости нефти авторами [146] предложено использовать обработку потока нефти постоянным магнитным полем с индукцией 0,3-1,0 Тл с вводом в поток химического реагента (депрессорную присадку или деэмульгатор). Существуют способы [154,155], при которых деэмульгатор подвергается магнитной обработке в устройстве проточного типа (повышая тем самым его эффективность), который затем смешивают с эмульсией, что приводит к увеличению скорости и степени обезвоживания водонефтяной эмульсии. При смешивании обработанного магнитным полем деэмульгатора с водонефтяной эмульсией облегчается разрушение бронирующих оболочек капель дисперсной фазы (воды) из-за увеличения межфазного натяжения на границе нефть-вода, что приводит к коалесценции, укрупнению и осаждению капель воды, и разделению эмульсии на водную и нефтяную фазы.

Авторы [148,156] предложили использовать устройство, создающее переменное электромагнитное поле для разделения водонефтяной эмульсии. Этот метод позволяет быстро и эффективно проводить отделение воды от нефти при прохождении водонефтяной смеси под давлением между электромагнитами. Существует подход [149], который позволяет в полевых условиях воздействовать на водонефтяные эмульсии электромагнитным полем для их эффективного разрушения и контроля эффективности разделения. Предложен метод [150], заключающийся в воздействии на эмульсию электромагнитного поля. Воздействие электромагнитного поля обеспечивает разрушение относительно стабильной водонефтяной эмульсии за счет воздействия модулированным переменным магнитным полем напряженностью от 0,00003 А/м до 0,002 А/м в зависимости от состава и объема эмульсии. Авторы статьи [157] предложили

метод совместного воздействия электрического и магнитного полей на водонефтяные эмульсии, основанный на математическом моделировании. Предложенная математическая модель с использованием комбинации электрических и магнитных полей позволяет определить оптимальные условия для процесса разрушения водонефтяных эмульсий в зависимости от содержания солей, смол, асфальтенов и парафинов.

Существуют способы разделения водонефтяных эмульсий [158–160], в которых используется смешивание водонефтяной эмульсии с магнитной жидкостью с последующим разделением на водную и нефтяную фазы. Разделение на водную и нефтяную фазы происходит либо под действием сил градиентного магнитного поля в магнитном сепараторе, либо в поле центробежных сил или при одновременном действии центробежных и магнитных сил. Причем магнитная жидкость может быть как на водной (для обратных эмульсий), так и на углеводородной основе (узкие бензиновые фракции, толуол, ксилолы, керосин) для прямых эмульсий.

С целью экономии применения дорогостоящих деэмульгаторов и ускорения процесса разделения нефти и воды авторами [161] предложено делить поток поступающей на магнитную обработку эмульсии на равные части, что позволяет использовать наиболее эффективно слабое импульсное магнитное поле с минимальным расходом электроэнергии, с последующим отстоем на нефтяную и водную фазы в малогабаритных трубчатых отстойных аппаратах.

1.6.2. Способы разрушения водонефтяных эмульсий с использованием ультразвукового воздействия

Одним из перспективных направлений для разрушения водонефтяных эмульсий является применение ультразвукового воздействия. О повышенном внимании к ультразвуковому воздействию свидетельствует большое число публикаций, в том числе обзоров [162–167].

Под влиянием ультразвука возникающее давление ударной волны может препятствовать коагуляции частиц [168]. В настоящее время ультразвук

применяется не только для интенсификации процессов эмульгирования, растворения, получения суспензий (ультразвуковое воздействие обеспечивает сверхтонкое диспергирование, увеличивая поверхности межфазного раздела), но и для разделения компонентов на отдельные фазы [169]. При ультразвуковой обработке НДС в результате кавитации происходит деструкция высокомолекулярных соединений и последующее образование углеводов с меньшей молекулярной массой [117–122]. Авторы исследования [170] предполагают, что механизм ультразвукового деэмульгирования связан с образованием турбулентных потоков в эмульсии, вызванных кавитацией или акустическим течением. Турбулентность может быть достаточно интенсивной, чтобы разрушить межфазную пленку, стабилизирующую эмульсию. Протекает процесс коалесценции капель воды и их последующее осаждение. Авторы [170] отмечают, что деэмульгирование достигалось при использовании частот излучения до 45 кГц, свыше 45 кГц никаких изменений в характеристиках эмульсий не наблюдалось.

В ряде работ показано, что ультразвуковая обработка нефтяных эмульсий позволяет в несколько раз сократить время отстаивания и уменьшить расход деэмульгатора и тем самым сократить капитальные затраты на обезвоживание нефти [163,171–173].

Основной причиной, по которой ультразвуковое воздействие не нашло широкого применения в промышленности, является отсутствие надежного оборудования и системных экспериментальных исследований, которые бы позволили определить оптимальные параметры ультразвуковой обработки (интенсивность, частота излучения, мощность, время обработки) для достижения эффективного результата.

Известен способ разрушения водонефтяной эмульсии с использованием ультразвукового воздействия [172], который позволяет сократить время отстаивания в 2-4 раза. Данный способ заключается в обработке эмульсии деэмульгатором, ультразвуком и последующем отстаивании. Предварительно перед процессом обработки определяется оптимальный уровень удельной

акустической мощности ультразвука, который подбирается опытным путем для каждой водонефтяной эмульсии с целью эффективного разрушения.

Результаты ультразвуковой обработки сырой нефти с целью обезвоживания и обессоливания, приведенные в работе [174], показали, что увеличение температуры до 80 °С способствует большей эффективности процесса. При этом авторы работы [171] установили, что с повышением температуры влияние ультразвука на деэмульгирование сырой нефтяной эмульсии уменьшается, преимущества ультразвука могут быть полностью проявлены только при низкой температуре.

Для разрушения водонефтяной эмульсии авторами [175] предложен способ и устройство с использованием объединенного воздействия попутной и противоточной ультразвуковых волн на водонефтяную эмульсию. Направление воздействия ультразвуковых волн является по существу параллельным направлению потока эмульсии, поэтому время ультразвукового воздействия на эмульсию значительно увеличивается, и эмульсия полностью разрушается (остаточное содержание воды в нефти менее 0,3%). Вместе с тем, устройство для ультразвуковой обработки имеет форму трубы с постоянным или изменяющимся диаметром и при необходимости может соединяться с другими трубами на технологической линии нефтедобычи и переработки.

Авторами работы [176] разработана и изготовлена оригинальная лабораторная ультразвуковая установка обезвоживания и обессоливания нефти, предусматривающая введение воды в объеме 3% и окислителя (0,5-1,0% раствор серной кислоты). Кроме того, авторы пришли к выводу, что в результате ультразвуковой обработки наблюдается фракционирование нефтяного сырья и частичный крекинг. При этом в верхнем слое с легкими фракциями содержание солей и серы снижается относительно исходного количества, в то время как в нижнем слое происходит накопление тяжелых фракций и продуктов окисления извлеченной серы, а также воды. Данные результаты свидетельствуют о том, что при воздействии ультразвука высокой интенсивности наблюдается эффект «низкотемпературной перегонки» нефтепродуктов. Это позволяет обеспечивать

удаление, помимо солей и серы, примесей тяжелых фракций.

Существует способ обезвоживания водонефтяной эмульсии [177], в основе которого используется комбинированное воздействие сверхвысокочастотной энергии и ультразвуковой энергии. Обработка водонефтяной эмульсии осуществляется при использовании сверхвысокочастотного волновода в виде металлической трубы и системы коллекторов. В системе коллекторов эмульсию обрабатывают ультразвуком с интенсивностью от 0,8 до 1,2 Вт/см² и частотой от 18 до 40 кГц. В результате применения этого способа происходит полное деэмульгирование и разделение водной и нефтяной фаз (остаточное содержание воды в нефти до 0,5%), а также различных твердых примесей в потоке в течение небольшого промежутка времени. Способ исключает использование деэмульгаторов и протекает без значительного нагрева нефти, ухудшающего ее качество, при минимальных затратах энергии.

Таким образом, разрушение водонефтяных эмульсий, образующихся при добыче и промысловой подготовки нефти, является одной из важнейших и актуальных задач для нефтяной промышленности. Проведенный анализ проблем формирования и образования устойчивых водонефтяных эмульсий показал множество причин и факторов, определяющих их повышенную устойчивость. Это накладывает определенные трудности на выбор способов разрушения таких сложных нефтяных систем с высокой устойчивостью. Большой интерес получили исследования российских и зарубежных ученых, связанные с изучением влияния полей различной физической природы на НДС. На основе этих исследований опубликованы работы, посвященные разработкам способов деэмульгирования с использованием различных волновых воздействий. Воздействие волновых полей на водонефтяные эмульсии с различными физико-химическими свойствами может оказывать существенное влияние на их разрушение и отделение водной и нефтяной фаз. Вместе с тем, принимая во внимание физико-химические и реологические свойства эмульсий, а также факторы, влияющих на их устойчивость, для каждой исследуемой водонефтяной эмульсии необходимо проводить предварительные эксперименты по выбору параметров волновой

обработки для эффективного деэмульгирования.

В связи с этим, для решения проблемы разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий большое значение имеет развитие методов, к которым относится волновая обработка (ультразвуковая, магнитная, электромагнитная). В литературе описаны отдельные примеры разрушения промежуточных эмульсионных слоев (ловушечных эмульсий) с использованием волнового воздействия (магнитного, электромагнитного, ультразвукового) совместно с добавлением деэмульгаторов и предварительным нагревом. Однако опубликованные результаты противоречивы и указанные в них условия не могут априори использоваться без предварительного тестирования каждого объекта.

Анализ литературы показал, что в настоящее время процессы воздействия на водонефтяные эмульсии различного состава не исследованы в должной мере. Поэтому в данной работе предлагается использовать комплексный подход к разрушению различного вида устойчивых водонефтяных эмульсий за счет применения волновых воздействий (магнитное поле и ультразвук) в динамическом режиме и наноразмерных добавок, а также комбинаций последовательной волновой обработки эмульсий разными полями для полного разделения водной и нефтяной фаз.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования и реагенты

Объекты исследования. Все исследования в настоящей работе проводились на реальных (не модельных) промышленных водонефтяных эмульсиях Ново-Елховского месторождения, существенно отличающихся по составу и свойствам.

В Таблице 2.1 приведен состав и характеристики исследуемых образцов эмульсий, предоставленные производителем.

Таблица 2.1

Состав и характеристики промышленных водонефтяных эмульсий

Наименование показателя	Образцы эмульсий обратного типа				Образцы гельсодержащих эмульсий		
	№1-1	№1-2	№1-3	№1-4	№2-1	№2-2	№2-3
Состав							
Водная дисперсная фаза, мас. %	54,0	37,5	15,0	9,7	53,0	62,0	58,0
Органическая дисперсионная среда (нефть), в том числе, мас. %:							
Асфальтены	2,41	6,53	2,07	4,96	3,11	2,65	2,85
Смолы	6,92	10,42	12,17	9,63	5,90	8,40	6,48
Парафины	2,16	0,38	0,92	1,03	0,32	2,41	1,67
Твердая фаза, в том числе, мас. %:							
Механические примеси	1,35	0,64	0,32	1,17	2,8	1,4	0,8
Сульфид железа	0,31 (3230 мг/л)	0,06 (578 мг/л)	0,12 (1233 мг/л)	0,02 (215 мг/л)	0,95 (9865 мг/л)	0,32 (3167 мг/л)	0,49 (5053 мг/л)
«Гель», мас. %	-	-	-	-	25,0	8,0	16,0
Характеристики							
Плотность, г/см ³	1,041	0,984	0,993	0,928	1,042	0,975	1,024

Эмульсии первой серии были получены в результате добычи нефти на пути движения продукции скважин от пласта до объектов подготовки нефти.

Эмульсии второй серии, содержащие в своем составе «гель», были получены с объектов подготовки продукции скважин после разрушения эмульсий и обезвоживания нефти при использовании деэмульгаторов на основе гидрофобных неионогенных высокомолекулярных ПАВ.

По данным производителя в составе образцов эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3 присутствует деэмульгатор марки Реапон-ИК-1М. В его состав входит: лапрол-6003-2Б-18, алкилен, полиол, толуол и метанол. Лапрол-6003-2Б-18 является полиэфиром, который получают алкоголятной полимеризацией окиси пропилена (гидрофобная часть) с глицерином с последующей блоксополимеризацией окисью этилена (гидрофильная часть).

Гелеобразование в дисперсионной среде нефтяных эмульсий может происходить при образовании пространственной сетки из кристаллов парафинов либо высокомолекулярных соединений. Производитель в характеристиках образцов указал содержание парафинов. Содержание в образцах «геля» без конкретизации состава приведено отдельной строкой. Поэтому было бы логично предположить, что под «гелем» производитель подразумевает содержание деэмульгатора марки Реапон-ИК-1М, которое и приведено в Таблице 2.1. К образованию гелеподобных структур в этих эмульсиях приводят гидрофобные высокомолекулярные ПАВ (блоксополимеры окисей этилена и пропилена с молекулярной массой 2000-20000).

Исследуемые водонефтяные эмульсии относятся к эмульсиям обратного типа – вода в нефти. Высокую устойчивость данных эмульсий обеспечивают присутствующие в нефти высокомолекулярные природные эмульгаторы (асфальтены, смолы), парафины, а также частицы сульфид железа и механические примеси. Данные компоненты адсорбируются на поверхности капель дисперсной фазы, создавая структурно-механический барьер, который препятствует флокуляции и коалесценции капель воды. В случае эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3, помимо вышеупомянутых компонентов, устойчивость к расслаиванию повышается из-за наличия гелеподобных структур в дисперсионной среде. Поэтому в настоящей работе образцы поделены на две группы - эмульсии, которые условно называли обратного типа (№1-1, №1-2, №1-3 и №1-4) и гельсодержащие эмульсии (№2-1, №2-2 и №2-3), хотя эмульсии второго типа также являются обратными.

Во всех образцах эмульсий присутствуют механические примеси и частицы сульфид железа. Сульфид железа образуется в эксплуатационных скважинах, когда пресная вода, содержащая растворенный кислород и сульфатредуцирующие бактерии, закачивается в систему поддержания пластового давления. В результате кислородной коррозии стальных труб вода насыщается ионами железа. Обработка призабойной зоны пласта соляной кислотой также может приводить к дополнительному образованию соединений железа. Сульфатредуцирующие бактерии активируют свою работу в анаэробных условиях резервуара и выделяют сероводород, который реагирует с ионами железа с образованием сульфид железа в резервуаре. Также значительный вклад в образование сульфида железа вносят коррозионные процессы, происходящие в нефтепромысловом оборудовании при добыче сернистой нефти. Механические примеси представляют собой твердые частицы породы (частицы песка, глины), выносимые из пласта при эксплуатации скважины.

Все исследуемые образцы эмульсий относятся к концентрированным эмульсиям.

Органические жидкости. В качестве добавок при волновой обработке образцов эмульсий применяли следующие органические жидкости:

- Ацетон C_3H_6O (технический высший сорт ГОСТ 2768-84);
- Ацетонитрил C_2H_3N (х.ч., ТУ 2636-092-44493179-04);
- Тoluол C_7H_8 (технический высший сорт ГОСТ 14710-78);
- Изопропанол C_3H_8O (х.ч., ТУ 2632-181-44493179-2014);
- Гексан C_6H_{14} (х.ч., ТУ 2631-158-44493179-13).

Наночастицы. В качестве добавок при волновой обработке образцов эмульсий применяли следующие коммерческие наночастицы: нитрид алюминия AlN (Carbonfox, РФ), оксид алюминия Al_2O_3 (Carbonfox, РФ), оксид цинка ZnO (Sigma-Aldrich, США), оксид церия CeO_2 (Sigma-Aldrich, США).

В Таблице 2.2 приведены некоторые характеристики наночастиц.

Характеристики наночастиц

Характеристики	Наночастицы			
	AlN	Al ₂ O ₃	ZnO	CeO ₂
Средний диаметр частиц, нм	40	60	< 100	< 50
Удельная площадь поверхности, м ² /г	70	160,1	-	-

2.2. Методы исследования водонефтяных эмульсий

2.2.1. Определение объема отслоившейся водной фазы

Для определения объема отслоившейся водной фазы применялась центрифуга модели CM-6MT (Рисунок 2.1). Использование центрифуги позволяет существенно сократить процесс отстаивания обработанной водонефтяной эмульсии.



Рисунок 2.1. Общий вид центрифуги CM-6MT

Для определения объема отслоившейся водной фазы проводили центрифугирование образцов водонефтяной эмульсии, прошедших волновую обработку, со скоростью вращения 1000 об/мин в течение 10 мин.

2.2.2. Определение содержания воды в водонефтяных эмульсиях

Метод Дина-Старка

Для определения содержания воды в образцах эмульсий использовали метод Дина-Старка согласно ГОСТ 2477-2014. На Рисунке 2.2 представлен общий вид аппарата Дина-Старка.

Сущность метода заключается в следующем: испытуемый образец нагревают в колбе с холодильником в присутствии не смешивающегося с водой растворителя, который перегоняется вместе с водой, находящейся в образце. Конденсированный растворитель и вода постоянно разделяются в ловушке, причем вода остается в градуированном отсеке ловушки, а растворитель возвращается в дистилляционный сосуд. В качестве растворителя использовался толуол.



Рисунок 2.2. Общий вид аппарата Дина-Старка

Метод К. Фишера

Для проведения контроля содержания воды в исследуемых образцах и нефти, отделенной от воды, использовали титратор Фишера «ЭКСПЕРТ-007М» с бипотенциометрической индикацией (Рисунок 2.3).

Сущность метода основана на реакции К. Фишера, которая заключается в количественном взаимодействии в присутствии воды диоксида серы и йода в

метанольно-пиридиновом растворе (реактиве Фишера) с высокой константой скорости. Реакция прекращается при связывании в образце всего количества воды с реактивом Фишера, и повышение концентрации йода фиксируется с помощью бипотенциометрической или биамперометрической индикаторной систем.

Для определения содержания воды в образцах с долей дисперсной фазы свыше 1 мас.% применяли волюмометрическое титрование, а для контроля следовых количеств (от 0,001 до 1 мас.%) – кулонометрическое титрование по ГОСТ 24614-81. Титровальная ячейка для кулонометрического титрования заполняется реактивом Фишера, а титровальная ячейка для волюмометрического титрования – растворителем (метанолом или ацетонитрилом).



Рисунок 2.3. Общий вид титратора Фишера «ЭКСПЕРТ – 007М» с бипотенциометрической индикацией

При работе использовали следующую методику количественного определения массовой доли воды в исследуемых образцах кулонометрическим титрованием:

1. Заполнить титровальную ячейку реактивом Фишера так, чтобы металлические части генераторных и индикаторных электродов были погружены в раствор.
2. Перед началом испытаний реактив Фишера в титровальной ячейке привести в точку эквивалентности согласно инструкции к прибору.

3. С помощью шприца отобрать нужный объем образца, взвесить шприц с образцом на весах для определения массы навески.
4. На приборе нажать кнопку «ИЗМ». После появления сообщения «введите массу 1» ввести массу навески образца. После приведения прибора в исходное состояние (индикаторное значение соответствует уровню измерения) появится сообщение «Введите пробу». Незамедлительно проколов уплотнитель порта ввода ввести пробу в ячейку. На приборе появится надпись «перемешивание». По истечению установленного промежутка времени перемешивания сообщение «Перемешивание» сменится сообщением «Измерение» и титратор будет пропускать через электролит с пробой основной ток² до тех пор, пока значение индикаторной системы не достигнет «уровня уменьшения». В финальной стадии измерения титрование проводится при конечном токе³. После завершения процесса титрования появится надпись «введите массу 2», взвесить шприц на аналитических весах и ввести измеренное значение.
5. По окончании измерения на дисплее появится результат измерений.

Методика количественного определения массовой доли воды в исследуемых образцах волюмометрическим титрованием состоит из следующих действий:

1. Определить титр реактива согласно инструкции к прибору.
2. Заполнить титровальную ячейку растворителем (метанолом или ацетонитрилом).
3. На приборе нажать кнопку «ИЗМ». После приведения прибора в исходное состояние (индикаторное значение соответствует уровню

² Основной ток, % – значение силы основного тока в процентах от максимального тока диапазона. Основной ток используется для проведения основной стадии (~90÷98 %) электролиза, пока разность потенциалов индикаторной системы не снизилась до «уровня уменьшения».

³ Конечный ток, % – значение силы конечного тока в процентах от максимального тока диапазона. Конечный ток используется для проведения финальной (~2÷10 %) стадии электролиза после снижения разности потенциалов индикаторной системы ниже «уровня уменьшения».

измерения) появится сообщение «Введите пробу». Незамедлительно проколов уплотнитель порта ввода ввести пробу в ячейку. На приборе появится надпись «перемешивание». После завершения времени перемешивания начинается процесс титрования и вручную дозируется реактивом Фишера. После каждого дозирования реактива Фишера делается пауза для усреднения концентрации.

4. Фиксируется и вводится с клавиатуры количество титранта, израсходованное на реакцию.
5. По окончании измерения на дисплее появится результат измерений.

2.2.3. Определение вязкости и реологических характеристик водонефтяных эмульсий

Для проведения экспериментальных исследований при изучении реологических характеристик и определения вязкости образцов был использован ротационный вискозиметр Brookfield DV2TRV (Рисунок 2.4, 2.5), представляющий собой аппаратно-программное оборудование, включающее измерительное устройство (ротационный вискозиметр с цифровым интерфейсом) и персональный компьютер с программным обеспечением для процесса управления вискозиметром и обработки данных.

Вискозиметр состоит из измерительного привода 1 с быстросъемным соединением 2 для ротора или конуса и соединителя измерительной трубки 3, соединительного кабеля для подключения блока управления 4 и штатива 5 с направляющим измерительным шпинделем 6.

Измерительный привод позволяет проводить измерения при регулируемой скорости сдвига (CR-Controlled Rate).

Сущность метода определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре Brookfield DV2TRV состоит в регистрации момента сопротивления вращению внутреннего цилиндра или конуса измерительного устройства с испытуемым образцом при различных скоростях сдвига и расчете напряжения сдвига и динамической вязкости.

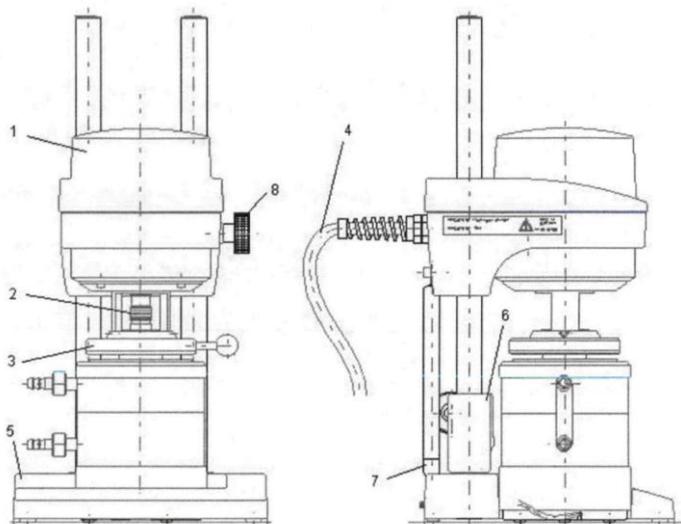


Рисунок 2.4. Схематическое изображение ротационного вискозиметра Brookfield DV2TRV:

1 – измерительный привод; 2 – быстроразъемное соединение; 3 – соединитель измерительной трубки; 4 – соединительный кабель; 5 – штатив; 6 – направляющая; 7 – амортизатор; 8 – винт с накатной головкой



Рисунок 2.5. Общий вид ротационного вискозиметра Brookfield DV2TRV

Методика определения реологических характеристик на ротационном вискозиметре Brookfield DV2TRV:

1. Для проведения экспериментов по изучению реологических свойств инструменты должны быть подключены и настроены в соответствии с инструкцией по эксплуатации. В данных измерениях это: подключение и проверка установочной температуры для криостата (термоячейки), подключение и прогрев дополнительной термопары, подключение вискозиметра.

2. Образец тщательно перемешивают и помещают в специальную камеру, которую размещают в вискозиметре согласно инструкции, устанавливают шпиндели согласно диапазону вязкости и температурному режиму.

3. Далее, всю систему термостатируют до заданной температуры (не менее 15-30 мин, для достижения равновесия в камере с образцом, шпинделем и рубашкой для терморегулирования).

4. Снимают показания измерений динамической вязкости исследуемого образца и скорости сдвига при разных температурах:

4.1. В криостате устанавливают минимальную температуру из необходимого диапазона измерений, далее выдерживают при этой температуре образец в камере не менее 15-30 мин.

4.2. Устанавливают минимальную скорость сдвига и снимают показание по величине напряжения сдвига и вязкости (в ротационном вискозиметре Brookfield DV2TRV, расчет данных параметров происходит автоматически и выводится или на панель вискозиметра или на дисплей ПК).

4.3. Затем постепенно увеличивают скорость сдвига, фиксируя изменения значений вязкости и напряжения сдвига. Если вязкость образца при данной скорости сдвига не принимает постоянного значения, то следует поменять шпиндель и сделать повторный замер с применением другого шпинделя. Необходимо не менее 5 полных оборотов шпинделя для неизвестных жидкостей.

При измерениях скорость сдвига должна соответствовать определенному для конкретного шпинделя и системы диапазону показаний крутящего момента 10-95%, при этом предпочтительный диапазон 45-95%.

Обработка результатов:

1. Исходя из полученных данных, строят кривые, характеризующие зависимость вязкости от скорости сдвига (кривые вязкости), зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига (кривые течения).

2. Зависимость вязкости от температуры строят в системе $\ln\eta - 1/T$ (Аррениусовские координаты), где температура в градусах Кельвина. Энергия активации $E_{акт}$, определяемая по тангенсу угла наклона касательной к криволинейной зависимости.

2.3. Оборудование и процедура эксперимента

В данном разделе приводится описание лабораторных установок и процедура проведения экспериментальных исследований по изучению магнитного и ультразвукового воздействия на эффективность расслаивания образцов промышленных водонефтяных эмульсий различного состава.

Для проведения лабораторных исследований по изучению влияния процессов магнитной и ультразвуковой обработки на расслаивание водонефтяных эмульсий использовали следующее лабораторное оборудование:

- *Стандартное оборудование:* ультразвуковые лабораторные установки – обработка образцов ультразвуковыми колебаниями.
- *Оригинальные установки, созданные в лаборатории:* лабораторная установка с постоянными магнитами – обработка образцов постоянным магнитным полем; лабораторная установка с электромагнитами – обработка образцов постоянным и переменным электромагнитным полем;

Благодаря широкому спектру регулируемых параметров используемого оборудования и возможности применения комбинированного воздействия в работе детально исследовалось влияние ультразвуковых колебаний, постоянного магнитного и электромагнитного полей на эффективность расслаивания водонефтяных эмульсий.

Эффективность расслаивания (\mathcal{E}) рассчитывалась следующим образом:

$$\mathcal{E} = \frac{C_i - C}{C_i} \times 100\%, \quad (2.1)$$

где \mathcal{E} – эффективность расщепления эмульсии, C_i – исходное содержание воды, C – остаточное содержание воды после волновой обработки.

2.3.1. Лабораторные ультразвуковые установки

Для обработки образцов водонефтяных эмульсий ультразвуковыми колебаниями применяли лабораторные ультразвуковые установки (УЗ-установка №1, УЗ-установка №2 и УЗ-установка №3), состоящие из ультразвукового генератора и магнитострикционного преобразователя с волноводно-излучательной системой. Принцип действия УЗ-установок основан на использовании свойств ультразвуковых колебаний высокой интенсивности ускорять массообменные процессы в жидкой дисперсной среде. Магнитострикционный преобразователь необходим для преобразования электрических колебаний рабочей частоты, поступающих от ультразвукового генератора, в механические колебания волновода-излучателя. Преобразователь представляет собой резонансную систему, состоящую из набора магнитострикционных пластин и прикреплённого к ним концентратора, обеспечивающего передачу упругих колебаний от магнитострикционных пластин через волновод-излучатель в обрабатываемую среду.

Ультразвуковые установки погружного типа. Для обработки водонефтяных эмульсий ультразвуковыми колебаниями в статическом режиме использовали УЗ-установки №1 и №2 погружного типа с мощностью 0,6 кВт и 1,5 кВт соответственно, представленные на Рисунке 2.6.

В Таблице 2.3 приведены параметры используемых УЗ-установок и волноводов-излучателей. Объем обрабатываемой пробы, а также время воздействия были подобраны эмпирически с учетом мощности УЗ-установок. Определены такие параметры воздействия, как общая интенсивность обработки и удельная интенсивность обработки, приходящаяся на единицу объема пробы, определяемая как отношение мощности к объему обрабатываемой пробы.



Рисунок 2.6. Схема и общий вид УЗ-установок погружного типа:

УЗ-установка №1 (слева), УЗ-установка №2 (справа)

1 – ультразвуковой генератор, 2 – магнитострикционный преобразователь,
3 – волновод-излучатель, 4 – штатив

Таблица 2.3

Параметры ультразвуковой обработки и волноводов-излучателей

Наименование	УЗ-установка №1	УЗ-установка №2
<i>Параметры ультразвуковой обработки</i>		
Мощность, кВт	0,6	1,5
Частота, кГц	22±10%	
Объем пробы, мл	200	
Время обработки, мин	0,5-5,0	
<i>Параметры волноводов-излучателей</i>		
Диаметр поверхности, см	4,80	5,80
Площадь поверхности, см ²	18,09	26,41
Интенсивность, Вт/см ²	33,17	56,80
Удельная интенсивность, Вт/см ³	3,00	7,50

Процедура проведения эксперимента на УЗ-установках погружного типа в статическом режиме:

- Образец водонефтяной эмульсии объемом 200 мл помещали в стеклянный стакан объемом 600 мл;
- В стеклянный стакан с образцом водонефтяной эмульсии помещали ультразвуковой излучатель для непосредственной обработки ультразвуковыми колебаниями;

- В ходе исследований образцы водонефтяных эмульсий обрабатывались ультразвуковыми колебаниями различной мощности (0,6 и 1,5 кВт) в течение различных промежутков времени (0,5-5,0 мин) при комнатной температуре ($T=20\pm 1$ °С);

- Для более быстрого всплывания макрообъемов отслоившейся нефти или оседания отслоившейся водной фазы образцы эмульсий, прошедших ультразвуковую обработку, подвергались центрифугированию со скоростью 1000 об/мин в течение 10 мин (центрифуга модели СМ-6МТ).

Ультразвуковая установка реакторного типа. Для обработки водонефтяных эмульсий ультразвуковыми колебаниями в статическом и динамическом режимах использовали УЗ-установку №3 реакторного типа, представленную на Рисунке 2.7.

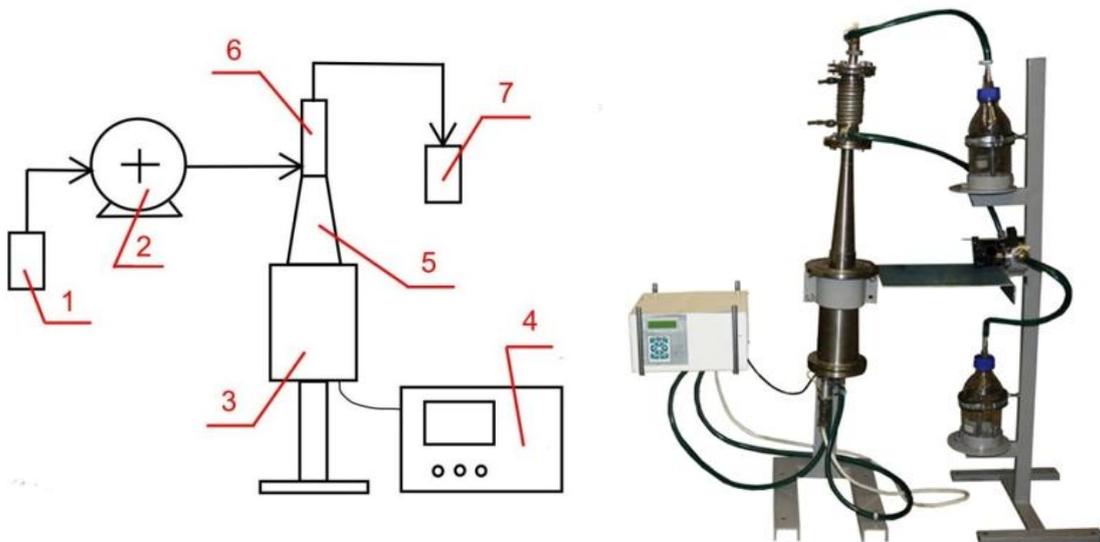


Рисунок 2.7. Схема и общий вид УЗ-установки №3 реакторного типа:

1 – контейнер для исходного образца, 2 – перистальтический насос,
 3 – магнотриксционный преобразователь, 4 – ультразвуковой генератор,
 5 – волноводно-излучательная система, 6 – реактор, 7 – контейнер для сбора образца

Основные характеристики УЗ-установки реакторного типа представлены в Таблице 2.4.

Характеристики УЗ-установки реакторного типа

Наименование показателя	Единица измерения	Номинальное значение
<i>Ультразвуковой генератор «УЗГ-2-22-МС-1»</i>		
Выходная мощность	кВт	1
Выходная частота в диапазоне	кГц	21-25
Питающее напряжение	В	220
Ток подмагничивания	А	0-16
Охлаждение	-	воздушное
<i>Преобразователь магнитострикционный «ПМС 22/2»</i>		
Частота	кГц	22±10%
Потребляемая номинальная мощность	кВт	2,5
Напряжение питания	В	350±20
Полное внутреннее сопротивление	Ом	20±3
Ток подмагничивания	А	12±2
Охлаждение	-	проточная вода
Расход проточной воды	л/мин	3
<i>Параметры волновода-излучателя</i>		
Диаметр поверхности	см	2,9
Площадь поверхности	см ²	47,60
Интенсивность	Вт/см ²	21,01
Удельная интенсивность	Вт/см ³	5,0

Процедура проведения эксперимента на УЗ-установке реакторного типа в статическом режиме:

- Образец водонефтяной эмульсии объемом 200 мл помещали в реактор с излучателем;
- В систему охлаждения преобразователя подавалась охлаждающая жидкость – проточная вода;
- В ходе исследований образцы водонефтяных эмульсий обрабатывались ультразвуковыми колебаниями мощностью 1 кВт в течение различных промежутков времени (0,5-5,0 мин) при комнатной температуре (Т=20±1 °С);
- При исследовании влияния наноразмерных добавок совместно с ультразвуковой обработкой необходимый объем добавляли к эмульсии перед ее

обработкой.

- Для более быстрого всплывания макрообъемов отслоившейся нефти или оседания отслоившейся водной фазы образцы эмульсий, прошедших ультразвуковую обработку, подвергались центрифугированию со скоростью 1000 об/мин в течение 10 мин (центрифуга модели СМ-6МТ).

Процедура проведения эксперимента на УЗ-установке реакторного типа в динамическом режиме:

- Образец эмульсии объемом 200 мл помещали в контейнер для исходного образца;
- В систему охлаждения преобразователя подавалась охлаждающая жидкость – проточная вода;
- С помощью перистальтического насоса образец прокачивался через установку, подвергаясь обработке ультразвуком;
- В ходе исследований образцы эмульсий обрабатывались ультразвуком с частотой $22 \pm 10\%$ кГц и мощностью 1 кВт при комнатной температуре ($T = 20 \pm 1$ °С);
- В ходе исследований изучалось влияние скорости прокачивания в диапазоне от 10 до 100 мл/мин на эффективность расслаивания эмульсии;
- При исследовании влияния наноразмерных добавок совместно с ультразвуковой обработкой с помощью перистальтических насосов через проточный реактор ультразвуковой установки одновременно прокачивались эмульсия и наноразмерная добавка, подвергаясь обработке ультразвуком.

Образцы эмульсий, прошедших ультразвуковую обработку, подвергались центрифугированию (центрифуга модели СМ-6МТ, 10 мин при 1000 об/мин).

2.3.2. Лабораторная установка с постоянными магнитами

Для обработки водонефтяных эмульсий постоянным магнитным полем использовали лабораторную установку с постоянными магнитами, представленную на Рисунке 2.8 и включающую:

- контейнер для исходного образца;

- перистальтический насос (LongerPump, Китай) для прокачивания образцов с возможностью варьирования скорости потока в диапазоне 1-15 мл/мин.
- тефлоновую трубку (диаметр 5 мм, толщина стенки 1 мм, длина трубки 250 мм), через которую прокачивались исследуемые образцы эмульсии;
- блок магнитной обработки, состоящий из 10 последовательно соединённых постоянных кольцевых самарий-кобальтовых магнитов с индукцией 0,57 Тл или 1,02 Тл (для изменения интенсивности постоянного магнитного поля между кольцевых магнитов размещали текстолитовые пластины, тем самым снижая индукцию до 0,3 Тл), с помощью которых создавалось круговое по направлению течения жидкости постоянное магнитное поле;
- контейнер для сбора образца.

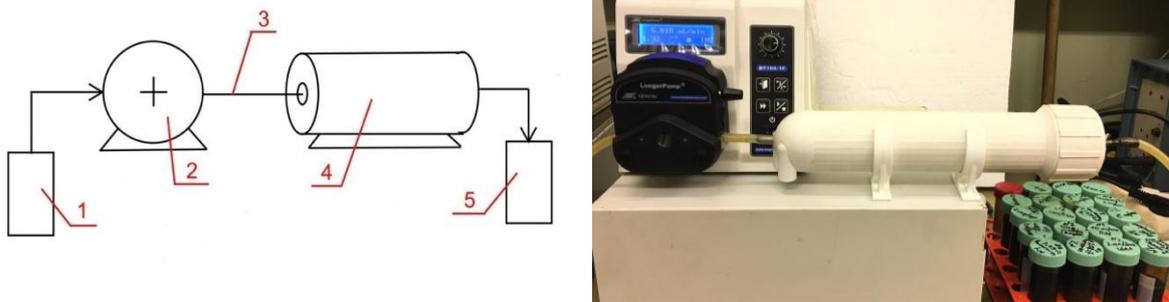


Рисунок 2.8. Схема и общий вид установки с постоянными магнитами:

1 – контейнер для исходного образца, 2 – перистальтический насос, 3 – тефлоновая трубка, 4 – блок магнитной обработки; 5 – контейнер для сбора образца

Основные характеристики постоянных кольцевых магнитов приведены в Таблице 2.5.

Таблица 2.5

Характеристики постоянных кольцевых магнитов

Материал магнитов	Остаточная индукция, Тл	Коэрцитивная сила, кА/м	Максимальное энергетическое произведение, кДж/м ³	Максимальная рабочая температура, °С
Самарий-Кобальт	1,02	740	210	> 100
	0,57	425	630	> 100

На Рисунке 2.9 представлена схема распространения магнитных силовых линий при расположении постоянных кольцевых магнитов в направлении N-S.

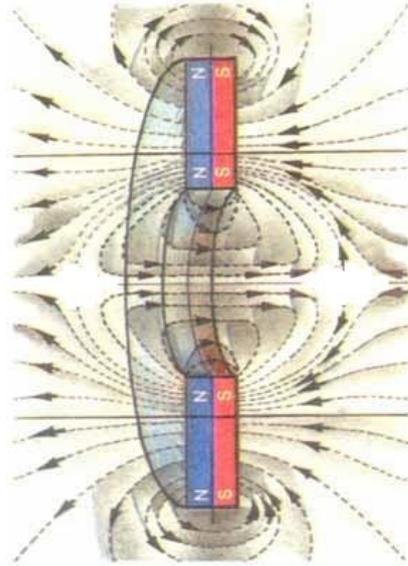


Рисунок 2.9. Схема распространения магнитных силовых линий при расположении магнитов в направлении N-S

Как видно из Рисунка 2.9 магнитные силовые линии выходят из северного магнитного полюса и входят в его южный полюс. Таким образом, внутри кольцевого постоянного магнита создается продольное магнитное поле. При этом по оси магнита поле будет практически однородным (силовые линии магнитного поля параллельны), а ближе к периферии характерны некоторые искажения силовых линий. В местах соприкосновения одного магнита с другим имеются несущественные искажения силовых линий, но поскольку магнитный блок состоит из 10 последовательно соединенных магнитов, то силовые линии по оси блока выравниваются, и в объеме трубки вдоль оси диаметром не менее 0,3 диаметра отверстия кольцевого магнита магнитное поле является однородным.

При проведении магнитной обработки образцов направление движения потока совпадало с направлением силовых магнитных линий.

Процедура проведения эксперимента:

- Образец эмульсии объемом 40-45 мл помещали в пластиковую пробирку объемом 50 мл;

- С помощью перистальтического насоса образец прокачивался через установку, подвергаясь обработке постоянным магнитным полем;
- В ходе исследований образцы эмульсий обрабатывались постоянным магнитным полем с индукцией 0,3, 0,6 и 1,0 Тл;
- В ходе исследований изучалось влияние температуры (20, 60 и 80 °С) и времени пребывания (2-15 мин) образца под действием постоянного магнитного поля на эффективность расслаивания образцов эмульсии;
- Центрифуга модели СМ-6МТ (10 мин при 1000 об/мин) была использована для сокращения времени разделения макрообъемов отслоившихся фаз после обработки постоянным магнитным полем.

2.3.3. Лабораторная установка с электромагнитами

Для обработки водонефтяных эмульсий электромагнитным полем использовали лабораторную установку с электромагнитами, представленную на Рисунке 2.10 и включающую:

- контейнер для исходного образца;
- перистальтический насос (LongerPump, Китай) для прокачивания образцов с возможностью варьирования скорости потока в диапазоне 2-15 мл/мин.
- тефлоновую трубку (диаметр 5 мм, толщина стенки 1 мм, длина трубки 250 мм), через которую прокачивались исследуемые образцы эмульсии;
- электромагниты (соленоиды), состоящие из токопроводящей обмотки и ферромагнитного сердечника, который при прохождении по обмотке электрического тока приобретает свойства магнита, с источником постоянного и переменного тока для создания противомодулированных электромагнитных полей. Интенсивность электромагнитного поля контролировалась путем изменения напряжения питания электромагнитов;
- контейнер для сбора образца.

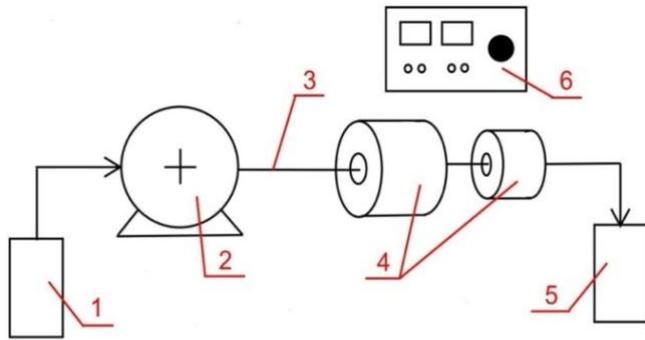


Рисунок 2.10. Схема и общий вид лабораторной установки с электромагнитами

1 – контейнер для исходного образца, 2 – перистальтический насос, 3 – тефлоновая трубка, 4 – электромагниты (соленоиды), 5 – контейнер для сбора образца, 6 – источник постоянного и переменного тока

Основные характеристики электромагнитов с источниками постоянного и переменного тока представлены в Таблице 2.6.

Таблица 2.6

Характеристики электромагнитов с источником постоянного и переменного тока

Наименование показателя	Единица измерения	Номинальное значение
<i>Характеристики электромагнитов с источником постоянного тока</i>		
Максимальная потребляемая электрическая мощность, не более	кВт	1
Ток потребления	А	0-20
Магнитная постоянная индукция в окне	Тл	0,01-1,0
Окно	мм	6
Напряжение питания	В	0-30
<i>Характеристики электромагнитов с источником переменного тока</i>		
Максимальная потребляемая электрическая мощность, не более	кВт	1
Ток потребления	А	0-20
Магнитная переменная индукция в окне	Тл	0,01-1,0
Окно	мм	6
Напряжение питания	В	0-30
Частота переменного тока	Гц	50

Процедура проведения эксперимента:

- Образец эмульсии объемом 40-45 мл помещали в пластиковую пробирку объемом 50 мл;
- С помощью перистальтического насоса образец прокачивался через установку, подвергаясь обработке постоянным или переменным электромагнитным полем;
- В ходе исследований образцы эмульсий обрабатывались постоянным и переменным электромагнитным полем с индукцией 0,3, 0,6 и 1,0 Тл;
- В ходе исследований изучалось влияние температуры (20, 60 и 80 °С) и времени пребывания (2-15 мин) образца под действием постоянного магнитного поля на эффективность расслаивания образцов эмульсии;
- Центрифуга модели СМ-6МТ (10 мин при 1000 об/мин) была использована для сокращения времени разделения макрообъемов отслоившихся фаз после обработки постоянным и переменным электромагнитным полем.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Определение дисперсности и структуры промышленных водонефтяных эмульсий

Тип водонефтяных эмульсий определяли с помощью метода разбавления. Каплю эмульсии №1-1, №1-2, №1-3, №1-4, №2-1, №2-2 и №2-3 помещали в пробирку с водой и встряхивали. Эмульсия не диспергировалась, а всплывала на поверхность, что свидетельствует о том, что все эмульсии были обратного типа. Для подтверждения типа эмульсий каплю каждой из представленных эмульсий наносили на фильтровальную бумагу. Эмульсия не расплывалась, и вокруг нее не распространялся ореол быстро впитывающейся в фильтровальную бумагу водной фазы. Таким образом, исследуемые образцы являлись эмульсиями обратного типа.

Для определения дисперсности и структуры образцов промышленных водонефтяных эмульсий использовали оптическую микроскопию.

На Рисунке 3.1 в качестве примера приведены микрофотографии образцов эмульсий №1-1, №1-2 и №2-1. Были получены аналогичные микрофотографии других образцов.

Как видно из Рисунка 3.1 в эмульсии №1-1 присутствует много образований темного цвета (твердая фаза), которые рассредоточены в нефтяной дисперсионной среде. В эмульсии №1-2 эти образования присутствуют в меньшей степени. Эмульсии №1-3 и №1-4 схожи по структуре с эмульсиями №1-1 и №1-2, но с меньшим содержанием водной дисперсной фазы.

В эмульсии №2-1 вокруг капель водной дисперсной фазы и в самой нефтяной дисперсионной среде присутствуют гелеподобные структуры (Рисунок 3.1 (в)). Такие же образования присутствуют и в эмульсиях №2-2 и №2-3.

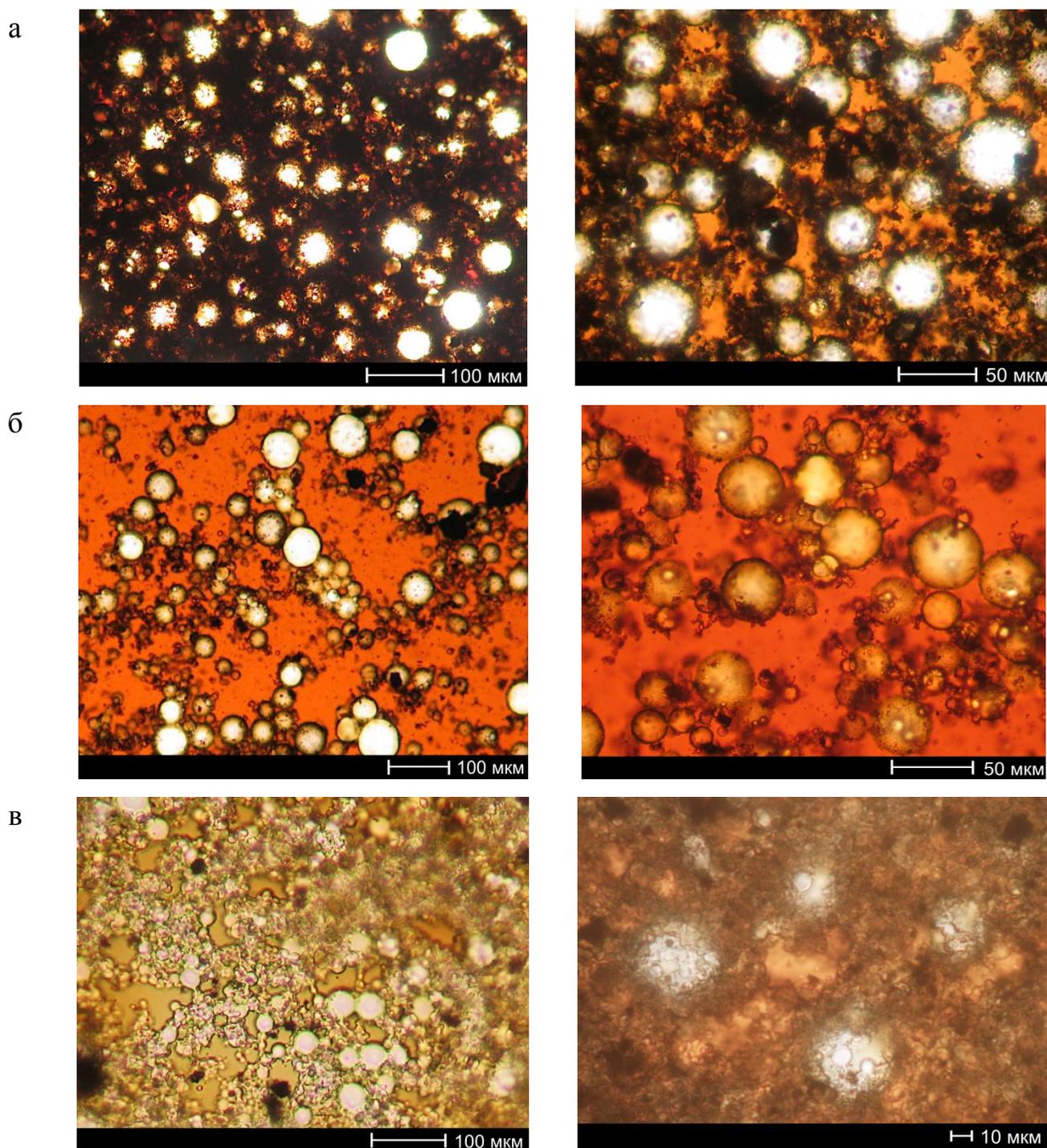


Рисунок 3.1. Оптические микрофотографии эмульсии №1-1 (а) с долей водной дисперсной фазы 54,0 мас.%, эмульсии №1-2 (б) с долей водной дисперсной фазы 37,5 мас.% и эмульсии №2-1 (в) с долей водной дисперсной фазы 53,0 мас.%

Для определения дисперсности были построены гистограммы, по которым были определены средние диаметры капель водной дисперсной фазы (Таблица 3.1).

Средний диаметр капель водной дисперсной фазы образцов промышленных водонефтяных эмульсий

Показатель	Образцы эмульсий обратного типа				Образцы геледержащих эмульсий		
	№1-1	№1-2	№1-3	№1-4	№2-1	№2-2	№2-3
Средний диаметр капель, мкм	30±5	35±5	40±5	40±5	40±5	50±5	45±5

Как видно из Таблицы 3.1 средний диаметр капель водной дисперсной фазы эмульсий обратного типа составил 30-40 мкм, геледержащих эмульсий – 40-50 мкм. Поэтому представленные образцы водонефтяных эмульсий можно классифицировать как грубодисперсные.

Для подтверждения гелеобразной структуры образцов эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3 были проведены измерения динамических вязкоупругих характеристик в зависимости от амплитуды и частоты прикладываемой деформации при температурах 20 и 60 °С в осцилляционном режиме на ротационном реометре НААКЕ MARS 60. На Рисунках 3.2 и 3.3 приведены результаты измерений на примере образца №2-1. Аналогичные зависимости были получены для двух других образцов водонефтяных эмульсий.

Из представленных на Рисунке 3.2 кривых видно, что при 20 °С образец деформируется линейно в рассматриваемом диапазоне амплитуд деформации. При 60 °С линейная область вязкоупругости сохраняется вплоть до 5%. Для дальнейших испытаний в условиях осцилляционного воздействия выбрана амплитуда деформации, равная 1%. Следует отметить, что при увеличении температуры испытаний величина модуля упругости возрастает, а модуля потерь снижается.

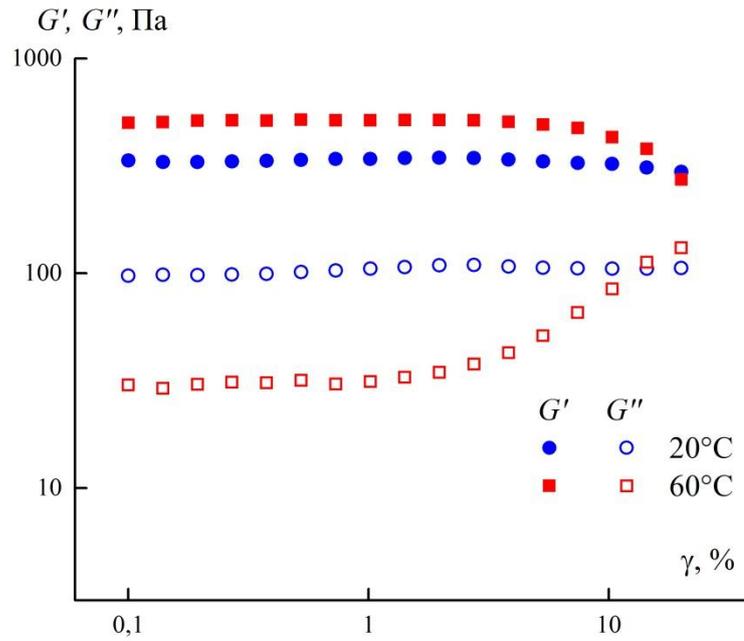


Рисунок 3.2. Амплитудные зависимости модуля упругости (G') и модуля потерь (G'') водонефтяной эмульсии №2-1 (доля гелеобразной дисперсионной среды 25,0 мас. %) при температурах 20 и 60 °С

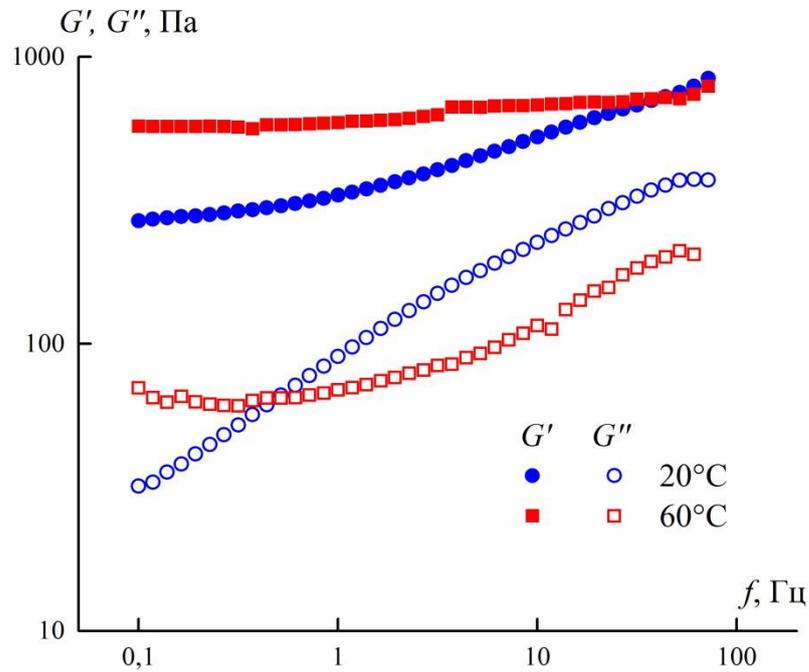


Рисунок 3.3. Частотные зависимости модуля упругости (G') и модуля потерь (G'') водонефтяной эмульсии №2-1 (доля гелеобразной дисперсионной среды 25,0 мас. %) при температурах 20 и 60 °С ($\gamma = 1\%$)

Из частотных зависимостей компонент динамического модуля (Рисунок 3.3) следует, что образец №2-1 проявляет гелеобразное поведение, которое усиливается при повышении температуры испытаний. При 20 °С модуль упругости слабо зависит от частоты деформации (угол наклона кривой составляет 0.08), при 60 °С – имеет постоянную величину и лежит на порядок выше модуля потерь. Модуль потерь при 20 °С возрастает при повышении частоты деформации (угол наклона кривой составляет 0.46), в то время как при 60 °С в области низких частот модуль потерь не зависит от изменения частоты вплоть до частоты деформации, равной 1Гц.

Исходя из полученных вязкоупругих характеристик, можно заключить, что эмульсии №2-1, №2-2 и №2-3 проявляют гелеобразное поведение ($G' > G''$). Поэтому в дальнейшем в работе образцы эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3 называются гельсодержащими. При этом следует еще раз отметить, что эти эмульсии являются обратными. Такое название принято условно, чтобы отличать их от образцов эмульсий №1-1, №1-2, №1-3 и №1-4, которые тоже являются обратными, но не содержат «гель» в дисперсионной среде.

3.2. Исследование реологических свойств промышленных водонефтяных эмульсий

Реологические свойства образцов промышленных водонефтяных эмульсий изучались с использованием ротационного вискозиметра Brookfield DV2TRV по методике (см. Глава 2, п. 2.2.3). Вискозиметр позволяет проводить исследования вязкостных характеристик ньютоновских и неньютоновских жидкостей в широком интервале температур и скоростей сдвига. На основе полученных данных рассчитываются параметры, характеризующие реологические свойства нефтяных систем. По результатам измерений строятся реограммы – изменения напряжения сдвига от скорости сдвига и динамической вязкости от скорости сдвига.

3.2.1. Реологические свойства водонефтяных эмульсий обратного типа

Для определения реологических свойств водонефтяных эмульсий обратного типа после проведения цикла исследований были построены зависимости влияния скорости сдвига на вязкость (кривые вязкости) и напряжение сдвига (кривые течения), а также зависимости изменения вязкости от времени и температуры.

Как известно реологические свойства жидкостей могут либо меняться с течением времени (нестационарные), либо нет (стационарные).

По полученным результатам (Рисунок 3.4) вязкость эмульсий №1-1 и №1-2 не зависит от времени вращения шпинделя вискозиметра, следовательно, эмульсии являются стационарными.

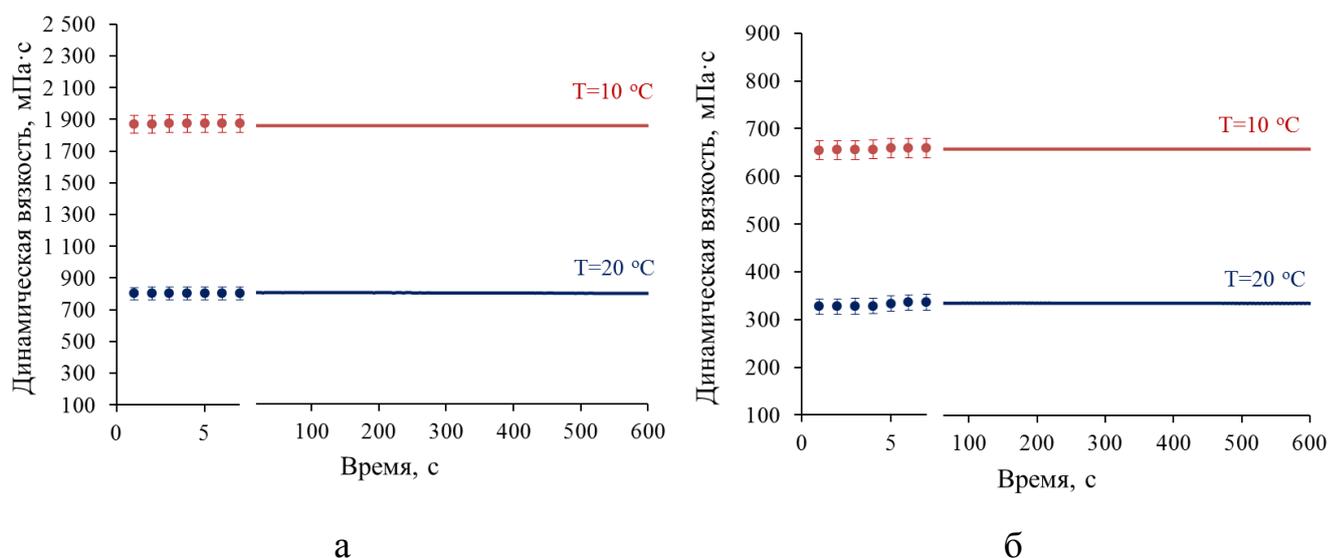


Рисунок 3.4. Зависимость вязкости водонефтяной эмульсии №1-1(а) (доля водной дисперсной фазы 54,0 мас.%) и водонефтяной эмульсии №1-2 (б) (доля водной дисперсной фазы 37,5 мас.%) от времени вращения шпинделя вискозиметра при температурах 10 и 20 °С и постоянной скорости сдвига (для эмульсии №1-1 – $4,9 \text{ с}^{-1}$; для эмульсии №1-2 – $12,2 \text{ с}^{-1}$)

На Рисунках 3.5 и 3.6 представлены кривые вязкости и кривые течения водонефтяных эмульсий №1-1 и №1-2 при различных температурах.

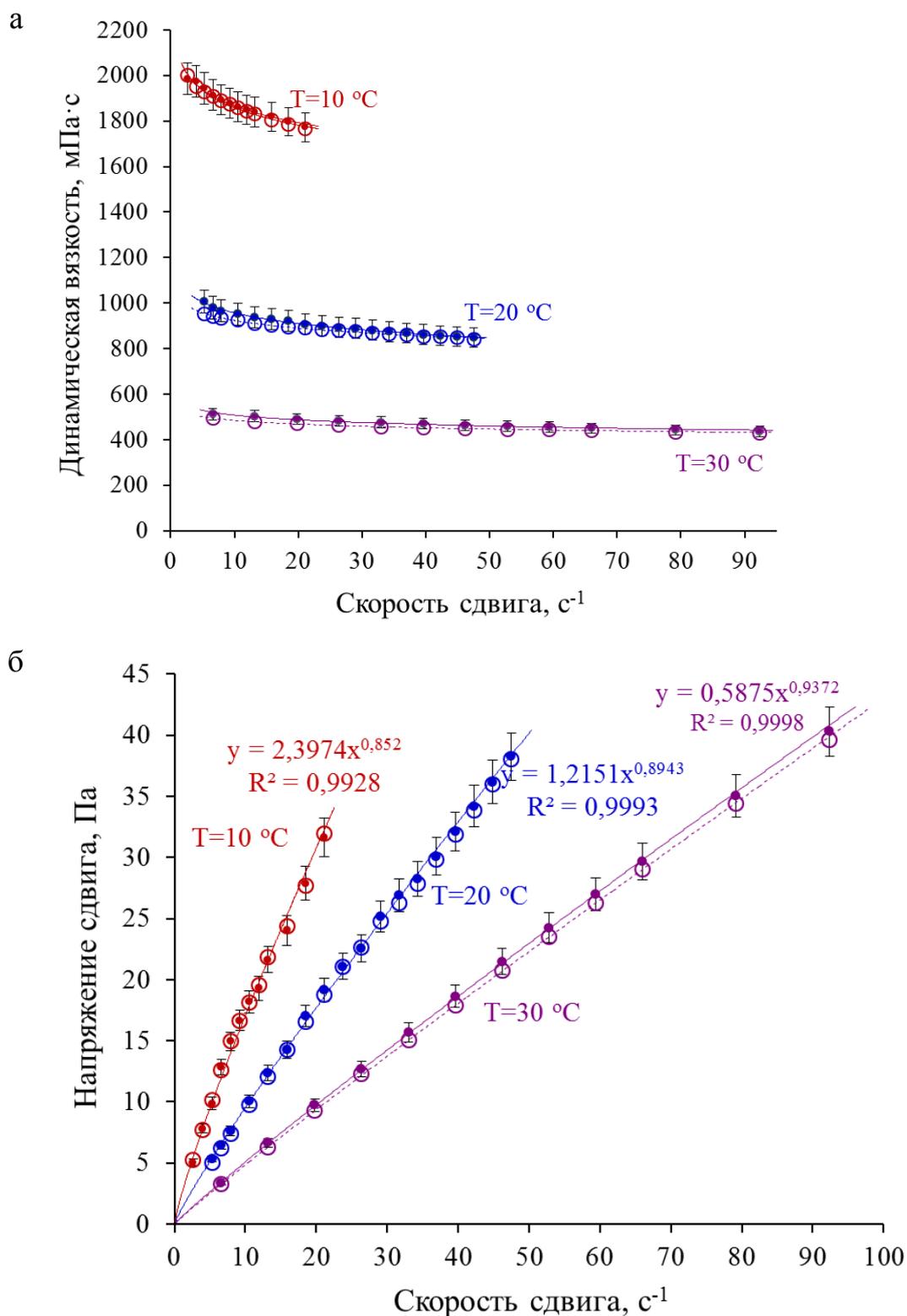


Рисунок 3.5. Кривые вязкости (а) и кривые течения (б) водонефтяной эмульсии №1-1 (доля водной дисперсной фазы 54,0 мас.%) при различных температурах (маркеры с заливкой – увеличение скорости сдвига; маркеры без заливки – уменьшение скорости сдвига)

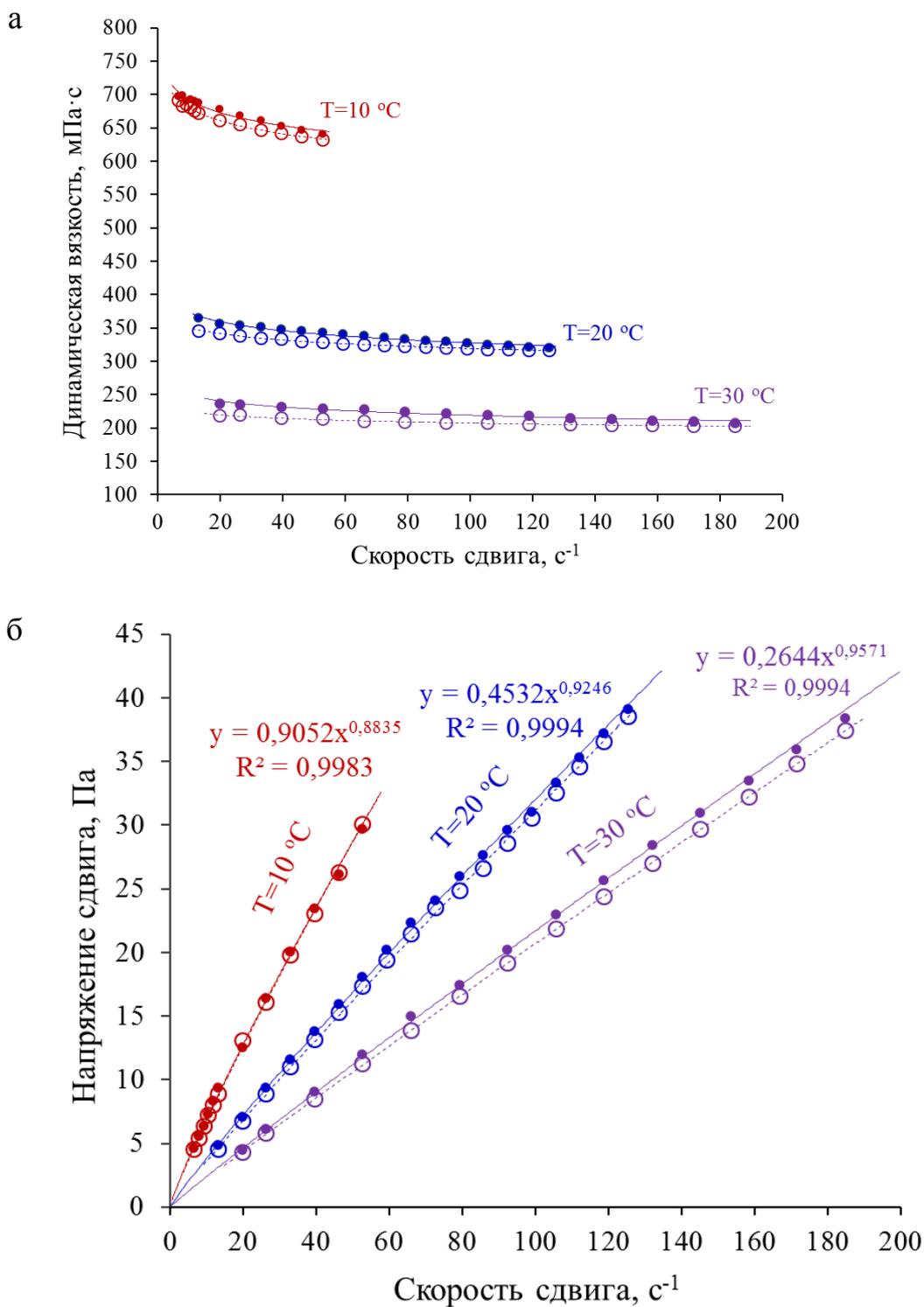


Рисунок 3.6. Кривые вязкости (а) и кривые течения (б) водонефтяной эмульсии №1-2 (доля водной дисперсной фазы 37,5 мас.%) при различных температурах (маркеры с заливкой – увеличение скорости сдвига; маркеры без заливки – уменьшение скорости сдвига)

Как видно из Рисунков 3.5 и 3.6 вязкость эмульсий №1-1 и №1-2 зависит от температуры и скорости сдвига, т.е. течение этих эмульсий не подчиняется закону Ньютона. С увеличением температуры образцов эмульсий №1-1 и №1-2 от 10 до 30 °С наблюдается снижение вязкости. Таким образом, характер кривых вязкости и течения при температурах 10, 20 и 30 °С говорит о том, что водонефтяные эмульсии №1-1 и №1-2 являются неньютоновскими жидкостями.

Аппроксимация полученных данных показала, что реологические свойства стационарных неньютоновских эмульсий №1-1 и №1-2 могут быть описаны степенными уравнениями. Наиболее общим уравнением, описывающим течение стационарных неньютоновских жидкостей, является эмпирическое уравнение Оствальда-Вейля:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n, \quad (3.1)$$

где k , n – постоянные, характеризующие данную жидкообразную систему. При этом константа k характеризует пластическую вязкость, а константа n характеризует степень отклонения свойств неньютоновских жидкостей от свойств ньютоновских жидкостей. Степенные уравнения Оствальда-Вейля (3.1) приведены на Рисунках 3.3 (б) и 3.4 (б), в которых $n < 1$, т.е. эмульсии №1-1 и №1-2 являются псевдопластичными жидкостями (вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига и напряжения). Однако степень отклонения n , находящаяся в диапазоне $(0,85 \div 0,96) \pm 0,04$, незначительна и характер течения эмульсий №1-1 и №1-2 близок к течению ньютоновских жидкостей (Таблица 3.2).

На Рисунках 3.7 и 3.8 представлены кривые вязкости и кривые течения водонефтяных эмульсий №1-3 и №1-4 при различных температурах.

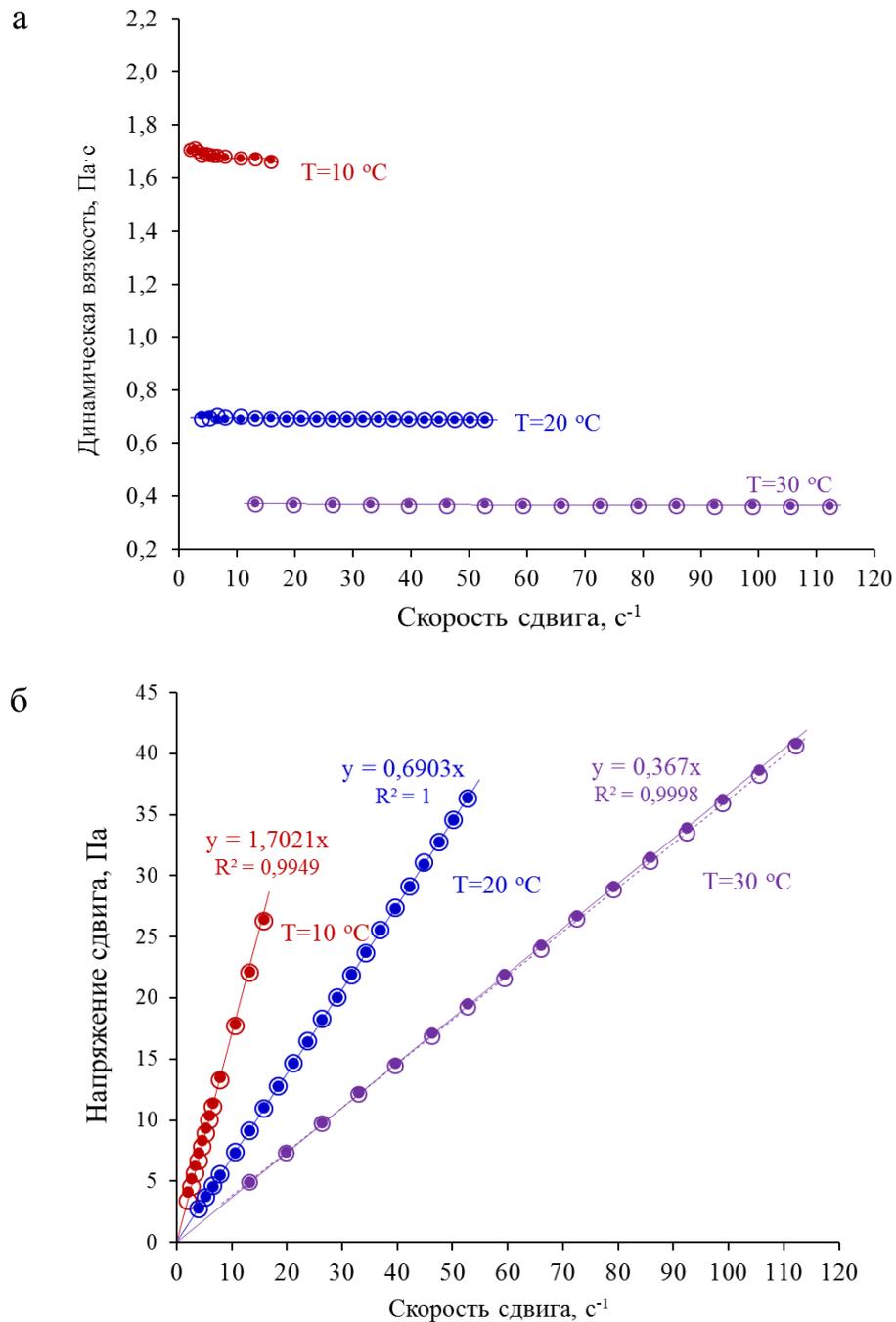


Рисунок 3.7. Кривые вязкости (а) и кривые течения (б) водонефтяной эмульсии №1-3 (доля водной дисперсной фазы 15,0 мас.%) при различных температурах (маркеры с заливкой – увеличение скорости сдвига; маркеры без заливки – уменьшение скорости сдвига)

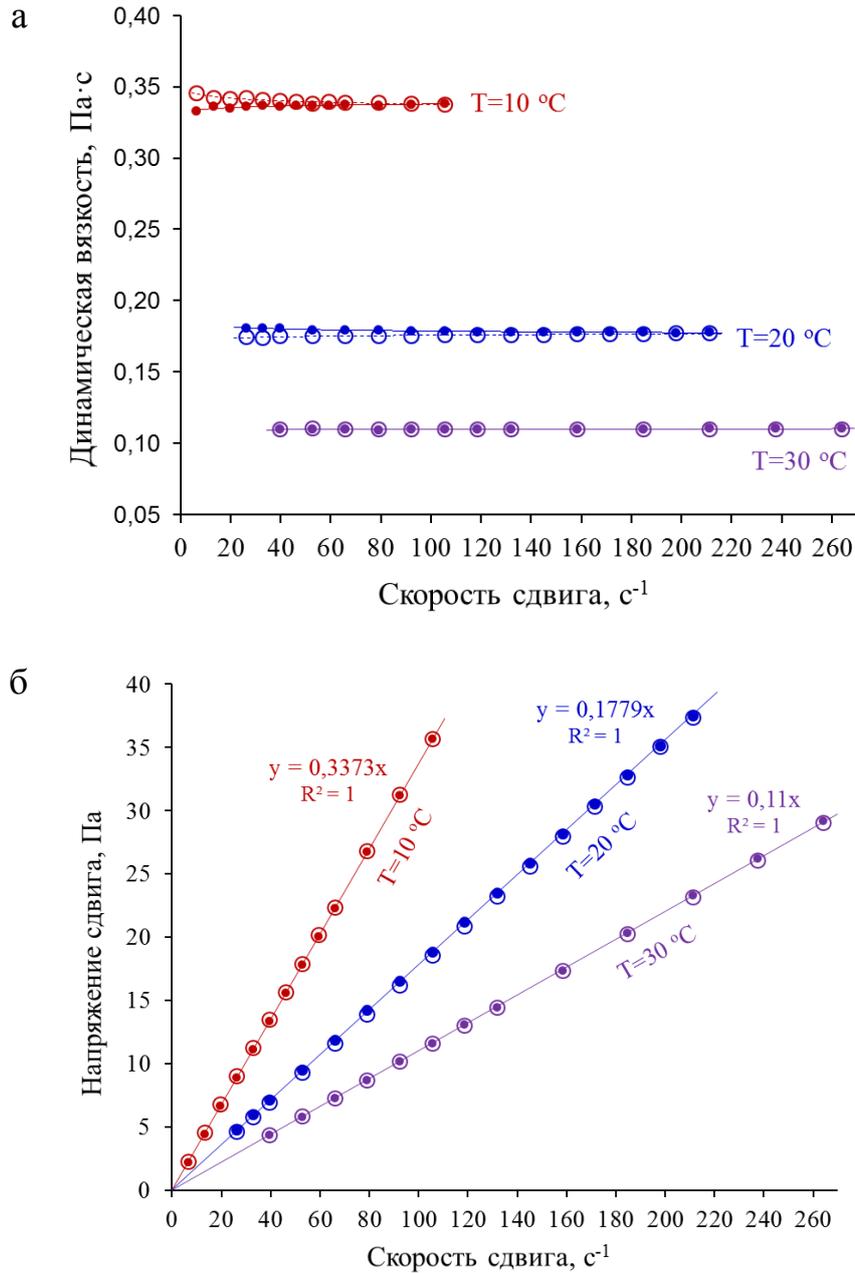


Рисунок 3.8. Кривые вязкости (а) и кривые течения (б) водонефтяной эмульсии №1-4 (доля водной дисперсной фазы 9,7 мас.%) при различных температурах (маркеры с заливкой – увеличение скорости сдвига; маркеры без заливки – уменьшение скорости сдвига)

Как видно из Рисунков 3.7 и 3.8 вязкость эмульсий №1-3 и № 1-4 зависит от температуры, но не зависит от скорости сдвига, т.е. течение этих эмульсий носит линейный характер, и они являются ньютоновскими жидкостями. С увеличением

температуры образцов эмульсий №1-3 и №1-4 от 10 до 30 °С наблюдается снижение вязкости.

Температурные зависимости вязкости образцов эмульсий №1-1, №1-2, №1-3 и №1-4 представлены на Рисунках 3.9 – 3.12.

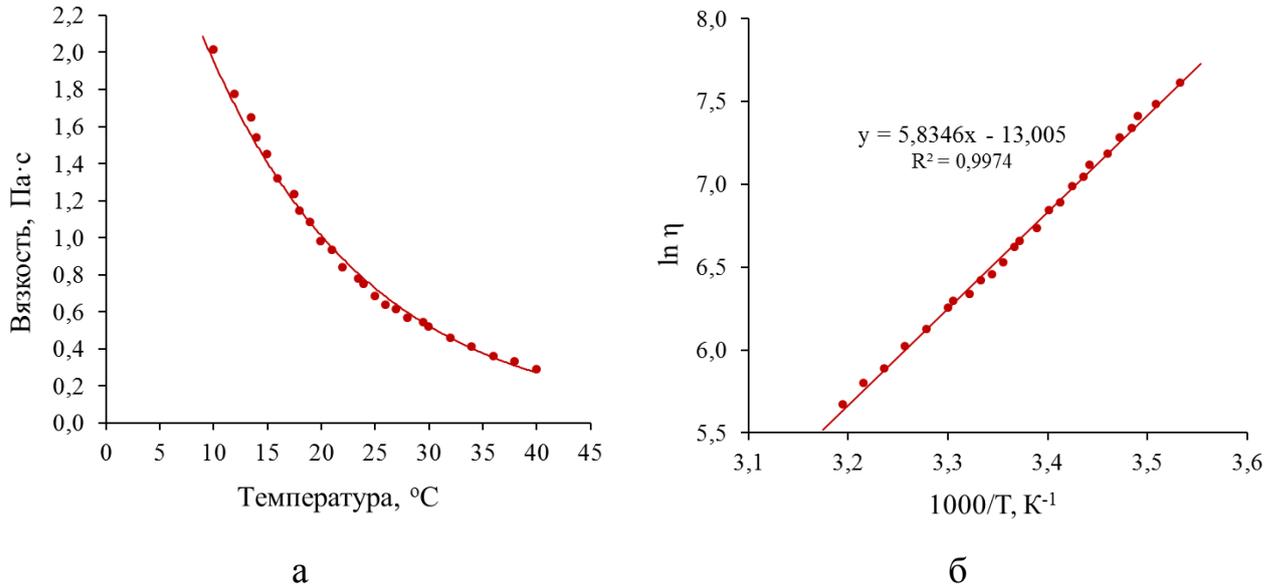


Рисунок 3.9. Зависимость вязкости от температуры (а) и в аррениусовских координатах (б) эмульсии №1-1 (доля водной дисперсной фазы 54,0 мас.%) при постоянной скорости сдвига $19,8 \text{ с}^{-1}$

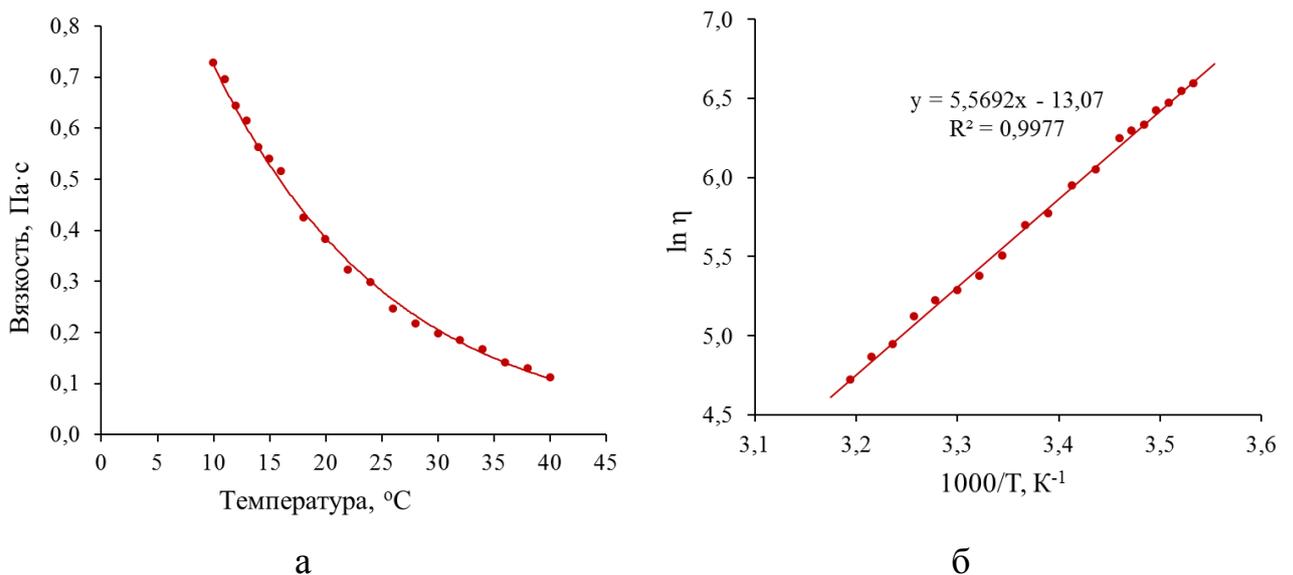


Рисунок 3.10. Зависимость вязкости от температуры (а) и в аррениусовских координатах (б) эмульсии №1-2 (доля водной дисперсной фазы 37,5 мас.%) при постоянной скорости сдвига $52,8 \text{ с}^{-1}$

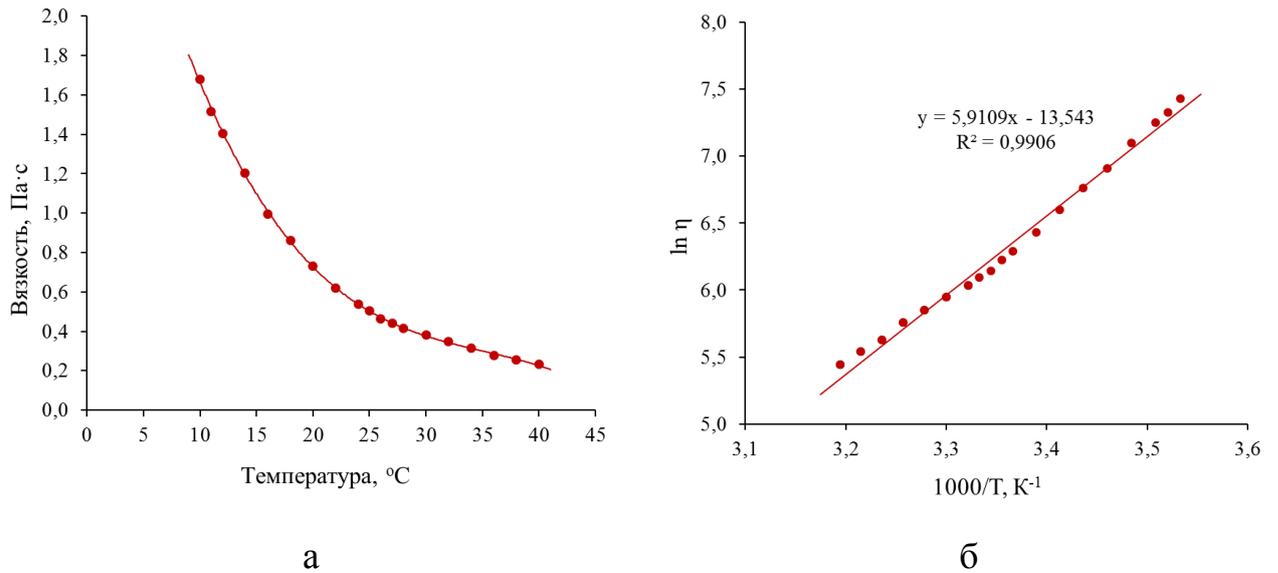


Рисунок 3.11. Зависимость вязкости от температуры (а) и в аррениусовских координатах (б) эмульсии №1-3 (доля водной дисперсной фазы 15,0 мас.%) при постоянной скорости сдвига $21,12 \text{ с}^{-1}$

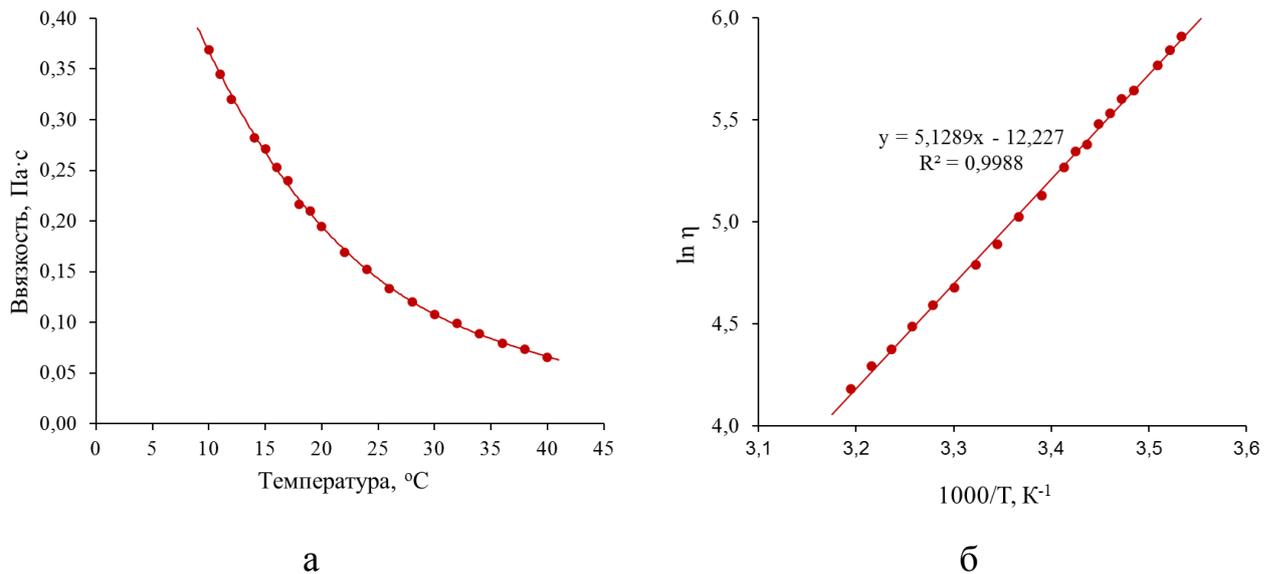


Рисунок 3.12. Зависимость вязкости от температуры (а) и в аррениусовских координатах (б) эмульсии №1-4 (доля водной дисперсной фазы 9,7 мас.%) при постоянной скорости сдвига 106 с^{-1}

Как видно из Рисунков 3.9 – 3.12 (а) для всех образцов эмульсий обратного типа наблюдается плавное, но быстрое снижение их вязкости с ростом температуры от 10 до 40 °C.

Для определения энергии активации течения образцов эмульсий построены температурные зависимости в координатах логарифмической формы уравнения Аррениуса-Френкеля-Эйринга (Рисунки 3.9 – 3.12 (б)). Значение энергии активации вязкого течения эмульсии №1-1 в области температур от 10 до 40 °С составило $48,5 \pm 2,4$ кДж/моль, эмульсии №1-2 – $46,3 \pm 2,3$ кДж/моль, эмульсии №1-3 – $49,1 \pm 2,5$ кДж/моль и эмульсии №1-4 – $42,6 \pm 2,1$ кДж/моль (Таблица 3.2).

Таким образом, отсутствие перегибов и постоянный угол наклона прямых, т.е. практически постоянное значение энергии активации, свидетельствует об отсутствии фазовых переходов, структурирования и кристаллизации компонентов дисперсных систем в указанной области температур и энергия активации не зависит от температуры в исследованном диапазоне.

3.2.2. Реологические свойства гельсодержащих водонефтяных эмульсий

Для определения реологических свойств гельсодержащих водонефтяных эмульсий после проведения цикла исследований были построены зависимости влияния скорости сдвига на вязкость (кривые вязкости) и напряжение сдвига (кривые течения) при различных температурах.

На Рисунке 3.13 представлены кривые вязкости гельсодержащей эмульсии №2-1 при температурах 10, 30 и 60 °С.

Как видно из Рисунка 3.13 вязкость образца эмульсии №2-1 зависит от температуры и скорости сдвига, т.е. течение эмульсии не подчиняется закону Ньютона. Характер кривых вязкости и течения при температурах 10, 30 и 60 °С говорит о том, что водонефтяная эмульсия №2-1 является неньютоновской жидкостью.

Обычно с увеличением температуры нефтяных образцов их вязкость снижается. Из кривых вязкости видно, что с увеличением температуры образца от 10 до 30 °С наблюдается изменение вязкости образца. Дальнейшее увеличение температуры образца до 60 °С приводит к резкому увеличению вязкости. В данном случае увеличение вязкости с ростом температуры объясняется присутствием в составе образца эмульсии №2-1 значительного количества

гелеобразной дисперсионной среды (25,0 мас. %). Так как гелеобразная дисперсионная среда в таких эмульсиях образована высокомолекулярными неионогенными ПАВ – блоксополимерами окисей этилена и пропилена, то при нагревании происходит дегидратация молекул блоксополимеров, приводящая к образованию более прочной сетки «геля».

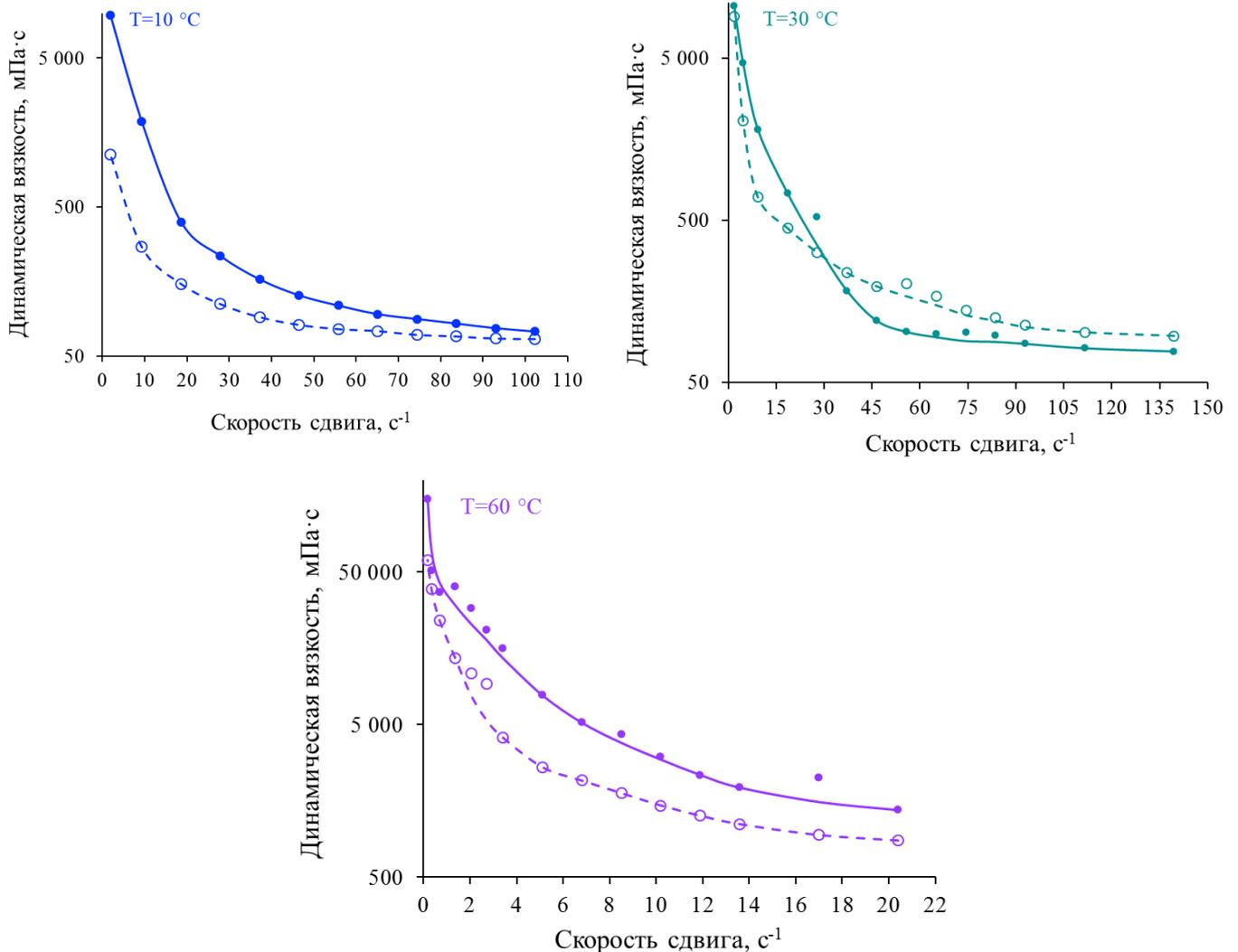


Рисунок 3.13. Кривые вязкости эмульсии №2-1 (доля водной дисперсной фазы 53,0 мас.%, доля гелеобразной дисперсионной среды 25,0 мас.%) при различных температурах (маркеры с заливкой – увеличение скорости сдвига; маркеры без заливки – уменьшение скорости сдвига)

На Рисунке 3.14 приведена кривая течения эмульсии №2-1 при температуре 20 °С. Аппроксимация полученных данных показала, что реологические свойства

эмульсии №2-1 при небольших скоростях сдвига описываются уравнением Бингама:

$$\tau = k\gamma + \tau^* , \quad (3.2)$$

где τ^* – предельное напряжение сдвига или предел текучести. Дальнейшее увеличение скорости сдвига приводит к разрушению структуры. Исходя из представленного уравнения (Рисунок 3.14), предел текучести P_T для данной эмульсии составляет 16,3 Па (Таблица 3.2).

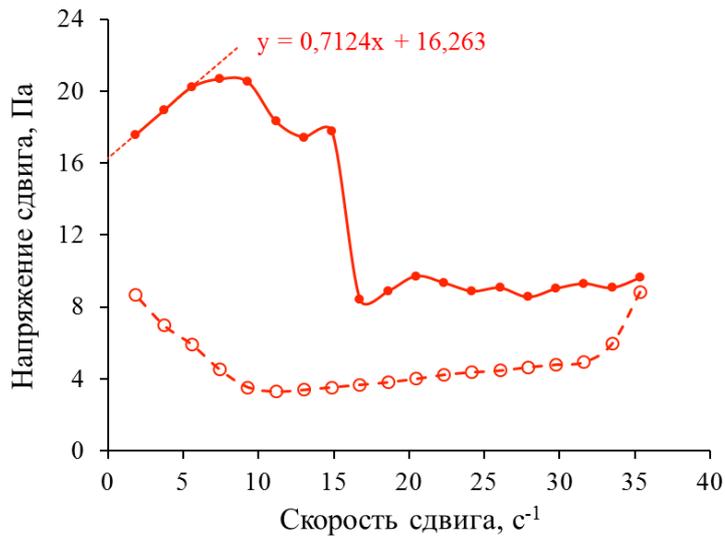


Рисунок 3.14. Кривая течения эмульсии №2-1 (доля водной дисперсной фазы 53,0 мас.%, доля гелеобразной дисперсионной среды 25,0 мас.%) при температуре 20 °С (маркеры с заливкой – увеличение скорости сдвига; маркеры без заливки – уменьшение скорости сдвига)

На Рисунках 3.15 и 3.16 представлены кривые вязкости и кривые течения гельсодержащей эмульсий №2-2 при температурах 10, 20, 30 и 60 °С.

Как видно из Рисунков 3.15 и 3.16 вязкость образца эмульсии №2-2 зависит от температуры и скорости сдвига, т.е. течение эмульсии не подчиняется закону Ньютона. Характер кривых вязкости и течения при температурах 10, 20, 30 и 60 °С говорит о том, что водонефтяная эмульсия №2-2 является неньютоновской жидкостью.

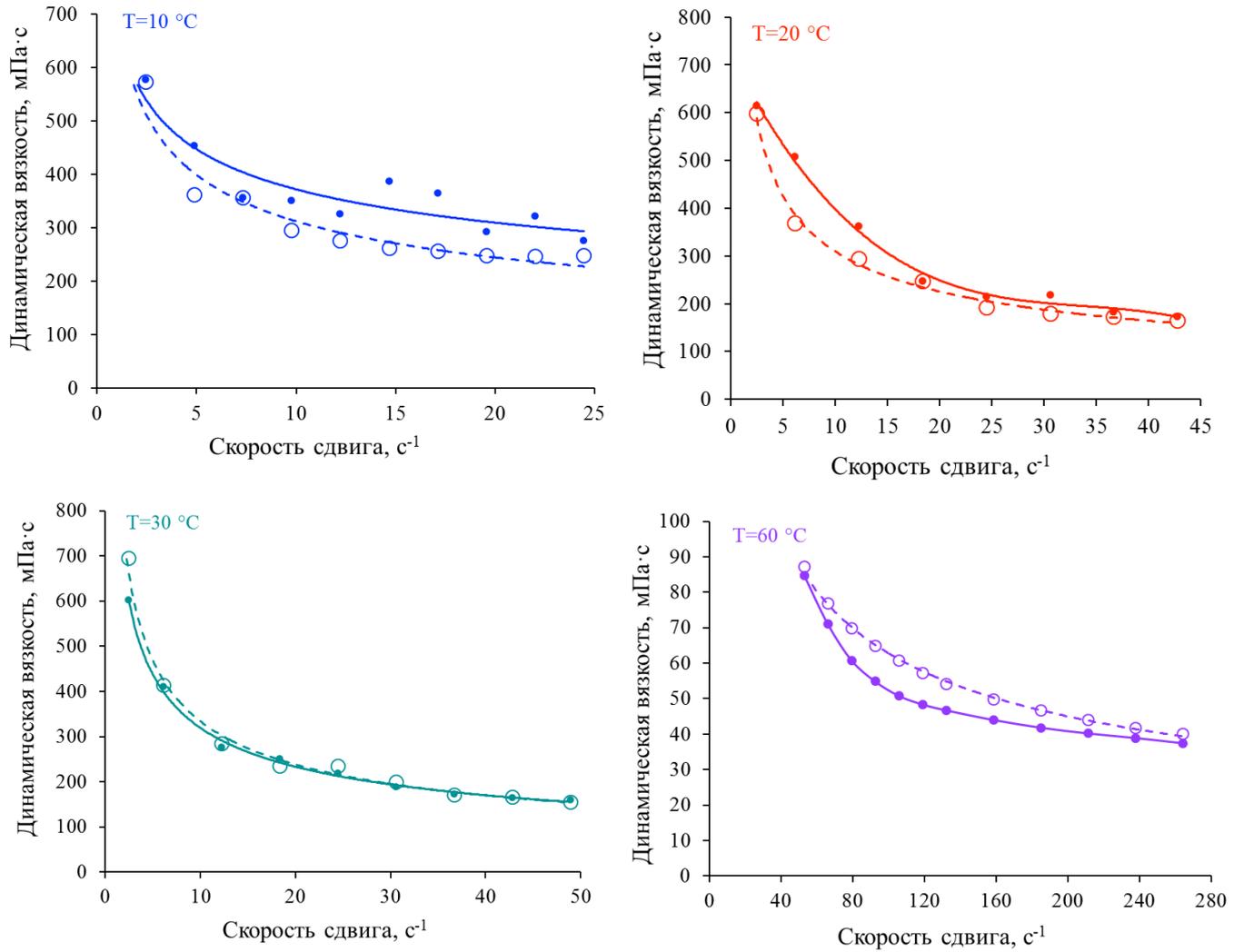


Рисунок 3.15. Кривые вязкости эмульсии №2-2 (доля водной дисперсной фазы 62,0 мас.%, доля гелеобразной дисперсионной среды 8,0 мас.%) при различных температурах (маркеры с заливкой – увеличение скорости сдвига; маркеры без заливки – уменьшение скорости сдвига)

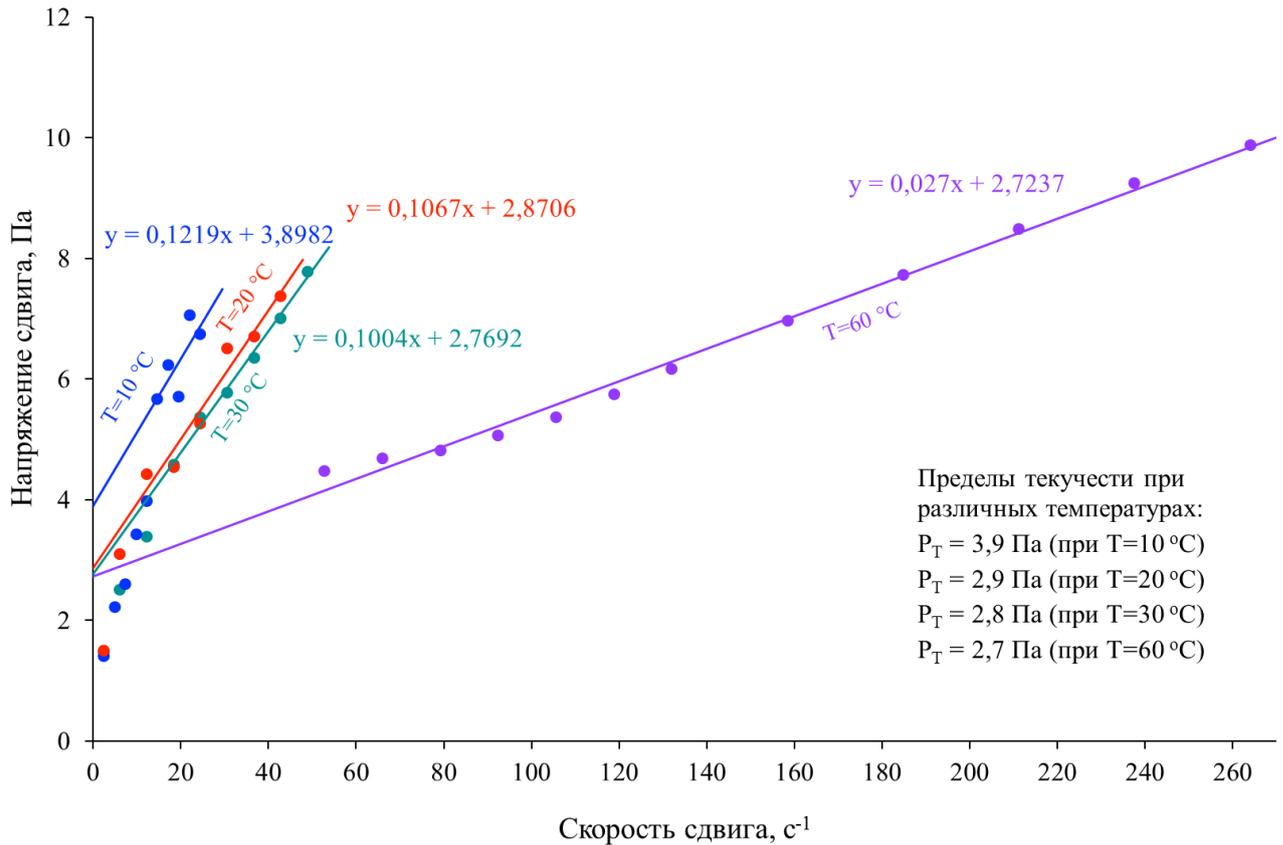


Рисунок 3.16. Кривые течения водонефтяной эмульсии №2-2 (доля водной дисперсной фазы 62,0 мас.%, доля гелеобразной дисперсионной среды 8,0 мас.%) при температурах 10, 20, 30 и 60 °C

Аппроксимация полученных данных показала, что реологические свойства неньютоновской эмульсии №2-2 при температурах 10, 20, 30 и 60 °C описываются уравнением Бингама (Рисунок 3.16). Исходя из этого, образец №2-2 при температурах 10, 20, 30 и 60 °C проявляет свойства бингамовской жидкости. Для данной эмульсии с увеличением температуры предел текучести P_T снижается (Таблица 3.2).

На Рисунках 3.17 и 3.18 представлены кривые вязкости и кривые течения гелеобразующей водонефтяной эмульсий №2-3 при температурах 10, 20, 30 и 60 °C.

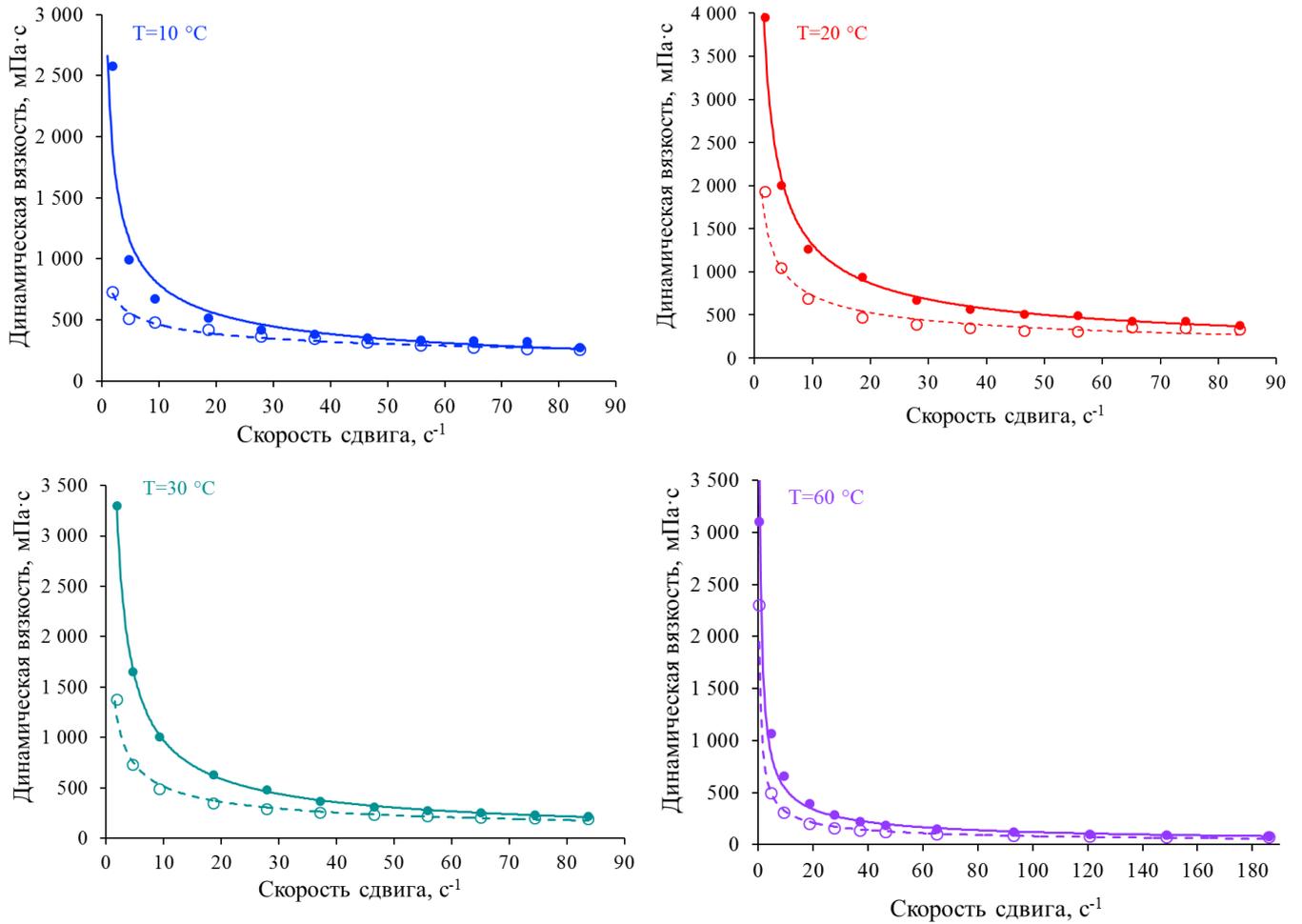


Рисунок 3.17. Кривые вязкости эмульсии №2-3 (доля водной дисперсной фазы 58,0 мас.%; доля гелеобразной дисперсионной среды 16,0 мас.%) при различных температурах (маркеры с заливкой – увеличение скорости сдвига; маркеры без заливки – уменьшение скорости сдвига)

Как видно из Рисунков 3.17 и 3.18 вязкость образца эмульсии №2-3 зависит от температуры скорости сдвига, т.е. течение эмульсии не подчиняется закону Ньютона. Характер кривых вязкости и течения при температурах 10, 20, 30 и 60 °С говорит о том, что водонефтяная эмульсия №2-3 является неньютоновской жидкостью.

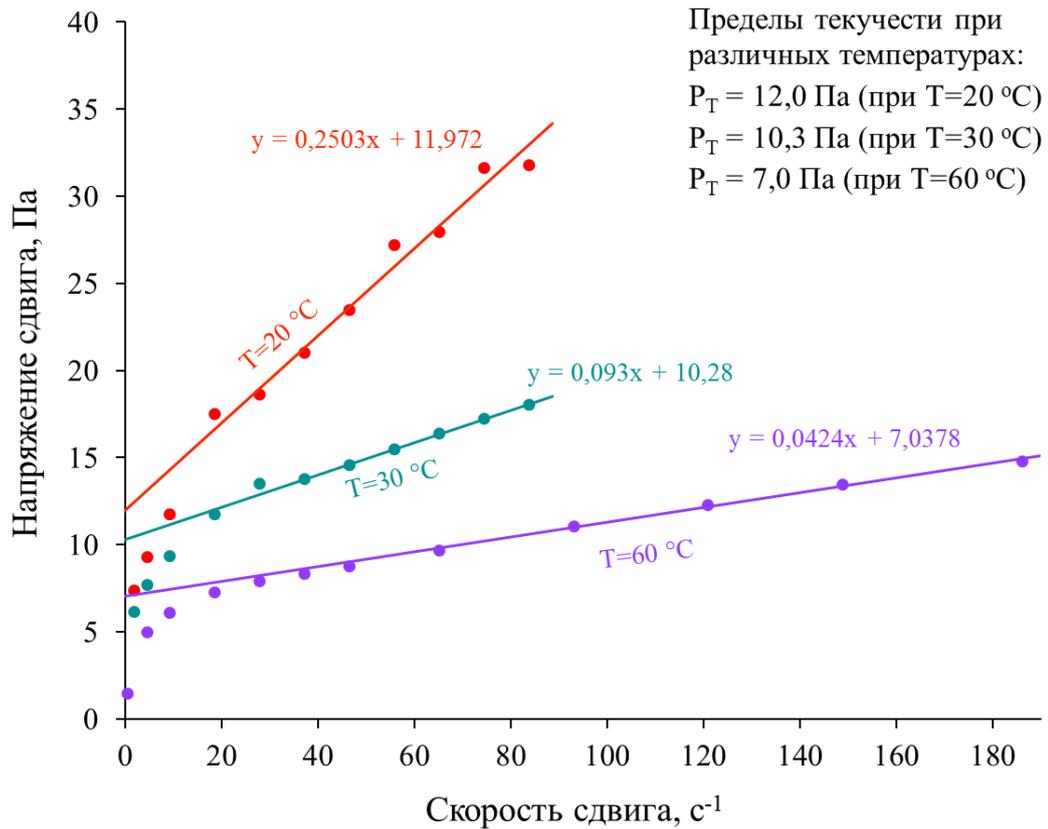


Рисунок 3.18. Кривые течения водонефтяной эмульсии №2-3 (доля водной дисперсной фазы 58,0 мас.%; доля гелеобразной дисперсионной среды 16,0 мас.%) при температурах 20, 30 и 60 °C

Аппроксимация полученных данных показала, что реологические свойства неньютоновской эмульсии №2-3 при температурах 20, 30 и 60 °C описываются уравнением Бингама (Рисунок 3.18). Для данной эмульсии с увеличением температуры предел текучести P_T снижается (Таблица 3.2).

Основные реологические свойства промышленных водонефтяных эмульсий, полученные в результате проведенных исследований, приведены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2

Основные реологические свойства исследованных промышленных водонефтяных эмульсий

Обозначение образца	Доля водной дисперсной фазы, мас. %	Доля гелеобразной дисперсионной среды, мас. %	Реологический тип	Коэффициент n в уравнении Оствальда-Вейля	Предел текучести, Па	Энергия активации вязкого течения, кДж/моль
Эмульсия №1-1	54,0	0	Неньютоновская псевдопластичная жидкость	0,89±0,04 (при t=10-30 °С)	-	48,5±2,4
Эмульсия №1-2	37,5	0		0,92±0,04 (при t=10-30 °С)		46,3±2,3
Эмульсия №1-3	15,0	0	Ньютоновская жидкость	1 (при t=10-30 °С)		49,1±2,5
Эмульсия №1-4	9,7	0		1 (при t=10-30 °С)		42,6±2,1
Эмульсия №2-1	53,0	25,0	Бингамовская жидкость	-	16,3±0,8 (при t=20 °С)	-
Эмульсия №2-2	62,0	8,0			3,9±0,2 (при t=10 °С)	
					2,9±0,1 (при t=20 °С)	
Эмульсия №2-3	58,0	16,0	2,8±0,1 (при t=30 °С)			
			2,7±0,1 (при t=60 °С)			
					12,0±0,6 (при t=20 °С)	
					10,3±0,5 (при t=30 °С)	
					7,0±0,4 (при t=60 °С)	

Некоторые значения динамической вязкости образцов промышленных водонефтяных эмульсий обратного типа и гельсодержащих приведены в Таблице 3.3.

Таблица 3.3

Динамическая вязкость промышленных водонефтяных эмульсий

Наименование образца	Динамическая вязкость при 20°С, мПа·с
Эмульсия №1-1	824±41(при скорости сдвига 4,9 с ⁻¹)
Эмульсия №1-2	337±17 (при скорости сдвига 12,2 с ⁻¹)
Эмульсия №1-3	690±35 (при скорости сдвига 4,9 с ⁻¹)
Эмульсия №1-4	177±9 (при скорости сдвига 18,4 с ⁻¹)
Эмульсия №2-1	367±18 (при скорости сдвига 24 с ⁻¹)
Эмульсия №2-2	258±13 (при скорости сдвига 18,4 с ⁻¹)
Эмульсия №2-3	465±23 (при скорости сдвига 55,8 с ⁻¹)

Значения динамической вязкости образцов эмульсий, приведенные в Таблице 3.3, в дальнейшем использовались для сравнения со значениями динамической вязкости эмульсий, после их обработки магнитным полем и ультразвуковыми колебаниями.

Таким образом, доля водной дисперсной фазы и концентрация «геля» оказывают влияние на реологические свойства водонефтяных эмульсий. Эмульсии с долей водной дисперсной фазы 9,7 и 15,0 мас.% ведут себя как ньютоновские жидкости, эмульсии с долей водной дисперсной фазы 37,5 и 54,0 мас.% – неньютоновские псевдопластичные жидкости. Эмульсии, содержание в своем составе «гель» с концентрацией от 8,0 до 25,0 мас.% ведут себя как бингамовские жидкости. При этом сдвиговые нагрузки, действующие на нефтяные эмульсии, приводят к изменению их структурно-механических свойств. Поэтому можно предположить, что другие физические воздействия, такие как магнитное поле и ультразвуковые колебания будут способствовать разрушению

структуры с возможностью последующего расслаивания эмульсий на составляющие фазы.

3.3. Разрушение устойчивых водонефтяных эмульсий за счет магнитного воздействия

3.3.1. Влияние магнитного воздействия на изменение среднего диаметра капель водной дисперсной фазы в водонефтяных эмульсиях

Для изучения влияния магнитной обработки в проточном режиме на изменение среднего диаметра капель водной дисперсной фазы образцов водонефтяных эмульсий был проведен цикл исследований.

На Рисунке 3.19 представлены зависимости среднего диаметра капель водной дисперсной фазы водонефтяных эмульсий обратного типа и гельсодержащих эмульсий от времени магнитного воздействия.

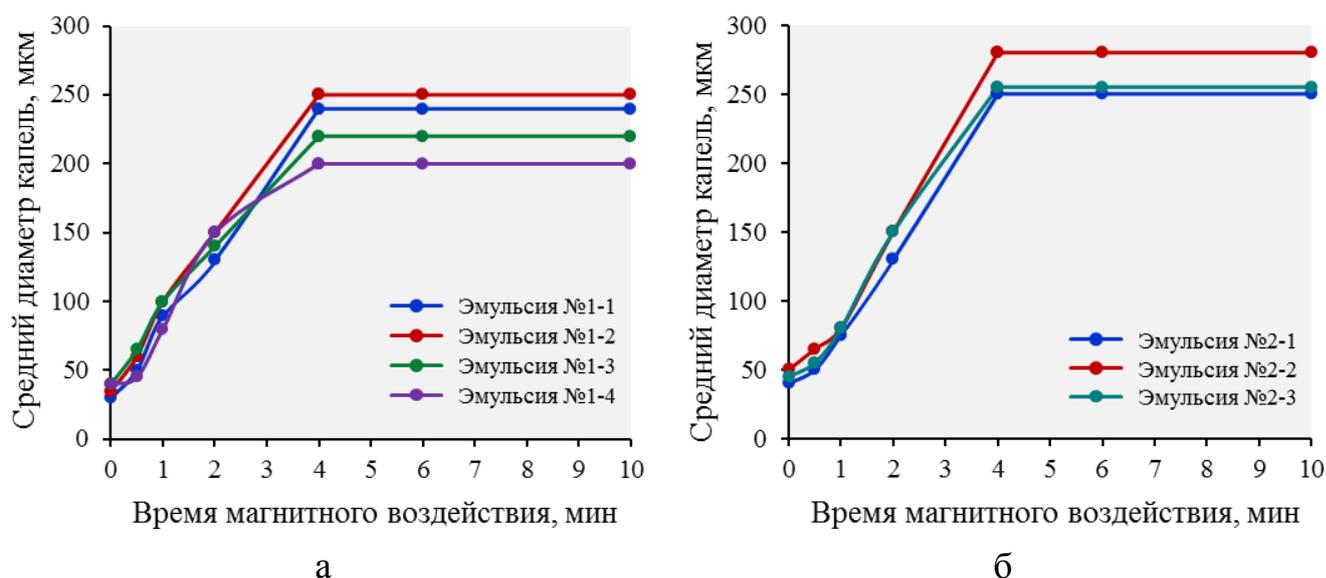


Рисунок 3.19. Влияние времени магнитного воздействия на изменение среднего диаметра капель водной дисперсной фазы водонефтяных эмульсий обратного типа (а) и гельсодержащих эмульсий (б)

Время магнитного воздействия на исследуемые эмульсии рассчитывалось исходя из скорости их прокачивания 3 мл/мин через лабораторную установку с постоянными магнитами с индукцией 0,57 Тл: 0,5 мин и 1 мин – одно- и двукратное прокачивание через установку с 3-мя последовательно соединёнными

магнитами; 2, 4, 6 и 10 мин, – одно-, двух-, трех- и пятикратное прокачивание через установку с 10 последовательно соединёнными магнитами.

Как видно из Рисунка 3.19 с увеличением времени воздействия с 0,5 до 4,0 мин наблюдается увеличение среднего диаметра капель с 30-50 мкм до 200-280 мкм, что свидетельствует о снижении агрегативной устойчивости исследуемых образцов эмульсий. Однако дальнейшее увеличение времени воздействия до 10 мин не привело к дополнительному увеличению среднего диаметра капель.

Таким образом, магнитная обработка в проточном режиме способствует увеличению среднего диаметра капель и снижению агрегативной устойчивости промышленных водонефтяных эмульсий обратного типа и гельсодержащих.

3.3.2. Влияние параметров магнитной обработки на эффективность процесса деэмульгирования водонефтяных эмульсий обратного типа

Влияние параметров магнитной обработки (постоянное магнитное поле (ПМП), электромагнитное поле (ЭМП) с источником постоянного и переменного тока) на эффективность расслаивания образцов №1-1, №1-2, №1-3 и №1-4 оценивали путем сравнения результатов расслаивания эмульсий с холостым опытом. Холостой опыт проводился в соответствии с процедурой проведения эксперимента, описанной в п. 2.3.2., 2.3.3, с использованием проточной системы с тефлоновой трубкой без блока магнитной обработки.

Индукция магнитного поля и время воздействия являются основными параметрами магнитного воздействия, которые могут влиять на расслаивание эмульсий. Помимо основных параметров влияние на расслаивание эмульсий может оказывать температура обработки при магнитном воздействии.

Следует отметить, что при проведении экспериментальных исследований в результате центрифугирования образцов эмульсий обратного типа, прошедших магнитную обработку с параметрами, приводившими к эффективному расслаиванию, происходило отслаивание водной фазы и нефти с остаточным содержанием воды $\leq 0,6$ мас.%, а также наблюдалось образование осадка из

твердых частиц. Однако, при проведении магнитной обработки с параметрами, не приводившими к эффективному расслаиванию, и холостого опыта происходило отслаивание части водной фазы с образованием осадка из твердых частиц, а сверху оставалась нерасслоившаяся эмульсия (Рисунок 3.20).

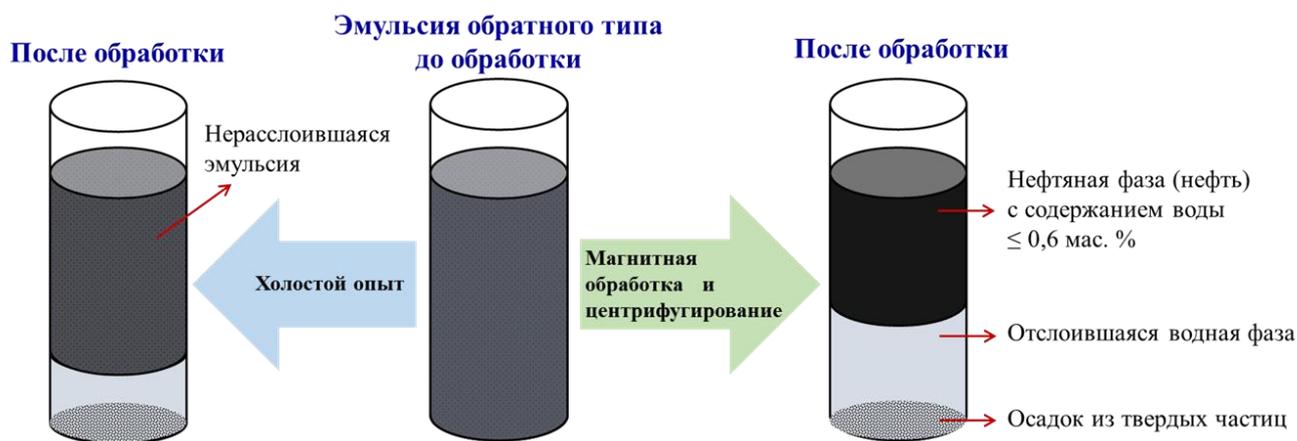


Рисунок 3.20. Расслаивание на фазы эмульсии обратного типа после проведения холостого опыта и после магнитной обработки и центрифугирования

Влияние индукции. Экспериментальные исследования показали, что с увеличением индукция ПМП в исследованном диапазоне эффективность расслаивания исследуемых образцов эмульсий снижается, в то время как индукция ЭМП не оказывает существенного влияния на эффективность расслаивания – при различных величинах индукции ЭМП водная фаза отслаивается практически полностью (Рисунок 3.21, Таблица 3.4). Из образцов эмульсий при индукции ПМП 0,3 и 0,6 Тл также отделяется практически одинаковое количество водной фазы, но при увеличении индукции наблюдается ухудшение процесса отделения водной фазы. Сульфид железа, содержащийся в составе исследуемых образцов, стабилизирует их, налипая на поверхность бронирующих оболочек капель водной дисперсной фазы, и совместно с САВ образует устойчивые агрегаты. При воздействии на движущиеся образцы ПМП из-за различной магнитной восприимчивости компонентов возникает эффект разрушения агрегатов на поверхности бронирующих оболочек. Тем самым вследствие перемещения частиц сульфида железа, являющихся

Эффективность расслаивания эмульсий обратного типа в зависимости от индукции магнитного поля

Индукция, Тл	Эффективность расслаивания, %		
	ПМП	ЭМП с источником постоянного тока	ЭМП с источником переменного тока
Эмульсия №1-1			
0,3	99,1±0,3	98,9±0,3	99,3±0,4
0,6	99,4±0,3	99,3±0,3	98,9±0,3
1,0	83,3±0,6	99,1±0,1	99,3±0,4
холостой опыт	55,6±1,7		
Эмульсия №1-2			
0,3	98,9±0,3	98,9±0,4	98,7±0,4
0,6	98,4±0,3	98,9±0,4	98,4±0,3
1,0	77,6±0,6	98,7±0,4	98,7±0,4
холостой опыт	44,0±1,7		
Эмульсия №1-3			
0,3	98,0±0,6	96,7±	97,3±0,6
0,6	96,7±0,6	98,0±	97,3±0,6
1,0	79,0±0,6	96,7±	96,7±0,6
холостой опыт	40,0±1,7		
Эмульсия №1-4			
0,3	97,9±0,4	97,9±0,6	97,9±0,4
0,6	97,9±0,4	99,0±0,3	99,0±0,3
1,0	79,4±0,6	99,0±0,3	97,9±0,4
холостой опыт	36,1±1,7		

Как видно из Рисунка 3.21 и Таблицы 3.4, применение магнитного воздействия с индукцией до 0,6 Тл в динамическом режиме позволяет практически полностью отделить водную фазу (до 99,4%) из исследуемых водонефтяных эмульсий, отличающихся по составу. В то время как результаты холостого опыта показали возможность отделения водной фазы из эмульсии №1-1 только на 56%, из эмульсии №1-2 на 44%, из эмульсии №1-3 на 40% и из эмульсии №1-4 на 37%. При этом установлено, что эффект воздействия ЭМП с источником постоянного и переменного тока аналогичен эффекту воздействия ПМП. Существенной разницы между эффективностью постоянного и

переменного ЭМП обнаружено не было. Поэтому целесообразно в дальнейших экспериментах по изучению времени воздействия и температуры использовать постоянное и переменное ЭМП с индукцией 0,3 Тл (напряжение 5 В) и ПМП с индукцией 0,6 Тл.

На Рисунке 3.22 приведены фотографии образцов промышленных водонефтяных эмульсий до и после воздействия магнитного поля и центрифугирования.

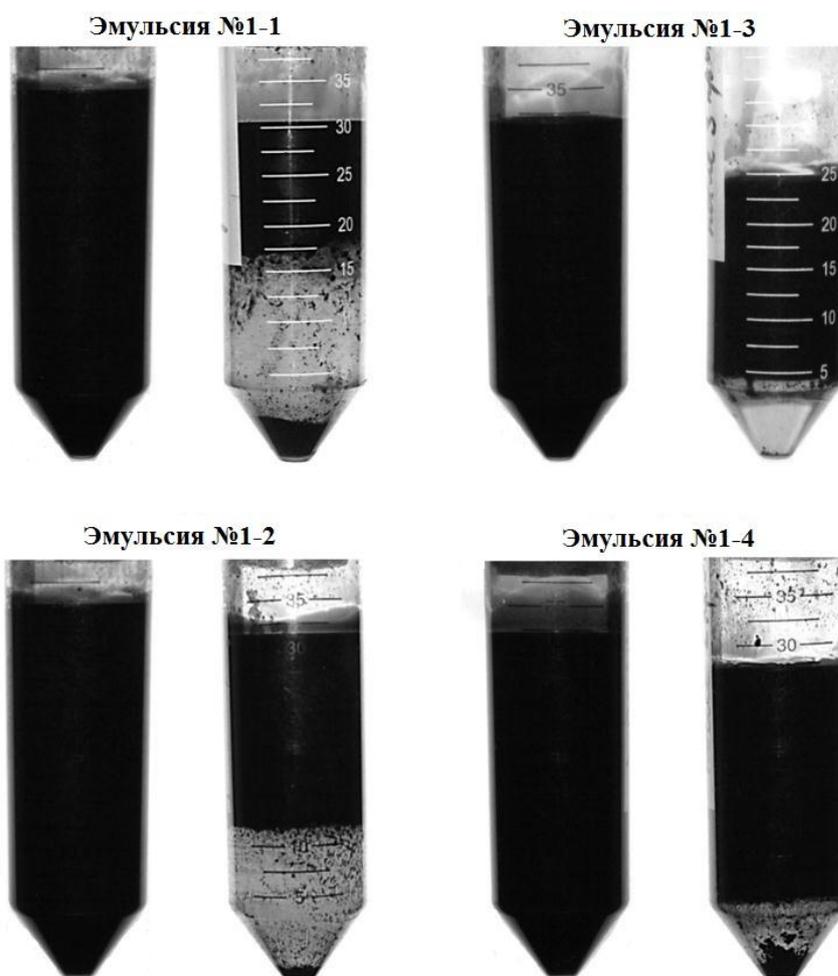


Рисунок 3.22. Фотографии образцов промышленных водонефтяных эмульсий до (слева) и после (справа) воздействия магнитного поля и центрифугирования (индукция магнитного поля 0,6 Тл, время воздействия 10 мин, температура 20 °С)

Как видно из Рисунка 3.22, обработка магнитным полем водонефтяных эмульсий, помимо отделения водной фазы до 99,4%, приводит к осаждению твердых частиц.

Влияние времени воздействия. Время воздействия на исследуемые эмульсии рассчитывалось исходя из скорости их прокачивания через проточную лабораторную установку: при скорости прокачивания 1 мл/мин время воздействия составило 5 мин, 10-ти минутное воздействие достигалось двукратным прокачиванием через систему, а 15-ти минутное – соответственно трехкратным прокачиванием.

В Таблице 3.5 и на Рисунке 3.23 приведены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния времени воздействия ПМП и ЭМП с источником постоянного и переменного тока на эффективность расслаивания образцов эмульсий. Следует отметить, что в результате проведения холостого опыта время прокачивания не влияет на отделение водной фазы от нефтяной фазы.

Таблица 3.5

Эффективность расслаивания эмульсий обратного типа в зависимости от времени обработки магнитным полем

Время обработки, мин	Эффективность расслаивания, %			
	Холостой опыт	ПМП	ЭМП с источником постоянного тока	ЭМП с источником переменного тока
Эмульсия №1-1				
5	55,6	97,8±0,6	98,0±0,4	97,8±0,6
10		99,3±0,3	99,1±0,3	99,3±0,3
15		99,4±0,3	99,3±0,3	99,3±0,3
Эмульсия №1-2				
5	44,0	96,5±0,6	96,8±0,6	96,5±0,6
10		98,7±0,4	98,9±0,4	99,2±0,3
15		98,9±0,4	98,4±0,4	98,7±0,4
Эмульсия №1-3				
5	40,0	92,0±0,9	93,3±0,9	92,0±0,9
10		98,0±0,6	97,3±0,6	97,3±0,6
15		97,3±0,6	96,7±0,6	97,3±0,6
Эмульсия №1-4				
5	36,1	89,7±0,9	89,7±0,9	88,7±0,9
10		97,9±0,6	97,9±0,6	96,9±0,6
15		96,9±0,6	97,9±0,6	97,9±0,6

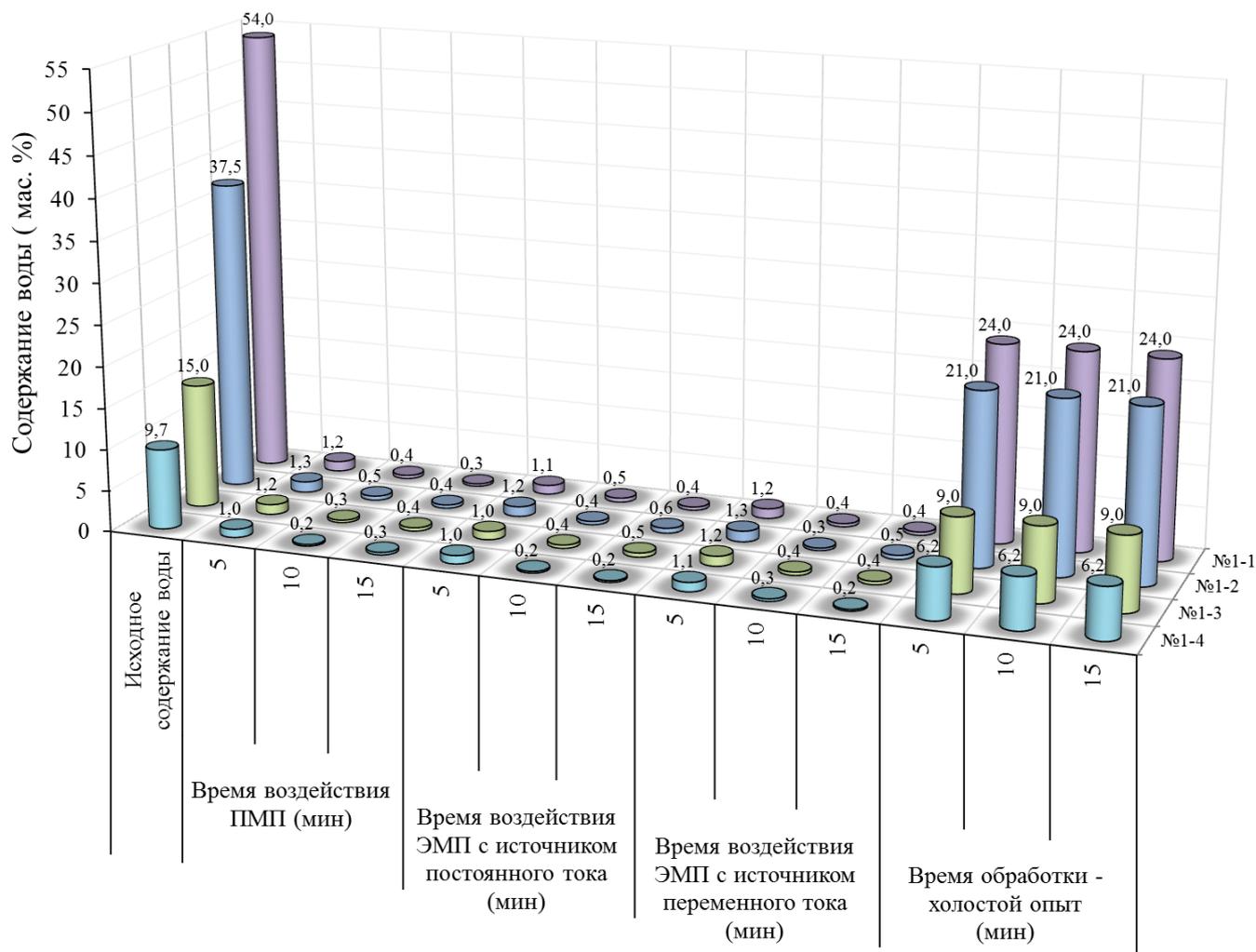


Рисунок 3.23. Влияние времени магнитного воздействия на изменение содержания воды в водонефтяной эмульсии (индукция ПМП 0,6 Тл, индукция ЭМП 0,3 Тл, температура 20 °С)

Как видно из Рисунка 3.23 и Таблицы 3.5, при воздействии магнитного поля в течение 5 мин из эмульсии №1-1 выделяется до 98% водной фазы, из эмульсии №1-2 – до 97%, из эмульсии №1-3 – до 93% водной фазы и до 90% водной фазы из эмульсии №1-4. При 10-минутном воздействии из эмульсии №1-1 выделяется более 99% водной фазы, из эмульсии №1-2 – до 99% водной фазы, из эмульсий №1-3 и №1-4 – до 98% водной фазы, при этом остаточное содержание воды в нефтяной фазе после разрушения эмульсий №1-1, №1-2, №1-3 и №1-4 составило $\leq 0,6$ мас.%. Дальнейшее увеличение времени воздействия не приводит к дополнительному отделению водной фазы. Таким образом, при обработке данных

образцов ПМП или ЭМП с источником постоянного и переменного тока в динамическом режиме в течение 10 мин достигается практически полное их расслаивание. Влияние на процесс отделения водной фазы из исследуемых образцов при воздействии ЭМП с источником постоянного и переменного тока, аналогично влиянию при воздействии на образцы ПМП.

Влияние температуры. Для исследования влияния температуры обработки на эффективность расслаивания водонефтяных эмульсий, образцы нагревали до требуемой температуры в термостате, а затем обрабатывали на лабораторных установках с постоянными магнитами и электромагнитами в течение 10 мин.

В Таблице 3.6 и на Рисунке 3.24 приведены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния температуры обработки на эффективность расслаивания образцов эмульсий.

Таблица 3.6

Эффективность расслаивания эмульсий обратного типа в зависимости от температуры при воздействии магнитным полем

Температура, °С	Эффективность расслаивания, %			
	Холостой опыт	ПМП	ЭМП с источником постоянного тока	ЭМП с источником переменного тока
Эмульсия №1-1				
20	55,6±1,7	99,3±0,3	99,4±0,3	99,3±0,3
60	63,0±1,5	99,1±0,3	99,3±0,3	99,3±0,3
80	66,7±1,5	83,3±0,9	86,1±0,9	88,9±0,9
Эмульсия №1-2				
20	44,0±1,5	98,7±0,3	98,9±0,6	98,9±0,6
60	62,7±1,5	98,4±0,4	98,4±0,6	98,9±0,6
80	66,7±1,5	81,3±0,9	86,7±0,9	86,7±0,9
Эмульсия №1-3				
20	40,0±1,5	98,0±0,6	97,3±0,6	98,0±0,6
60	50,0±1,5	97,3±0,6	98,0±0,6	97,3±0,9
80	60,0±1,5	90,0±0,9	89,3±0,9	90,0±0,9
Эмульсия №1-4				
20	36,1±1,7	96,9±0,6	97,9±0,6	97,9±0,6
60	51,5±1,5	97,9±0,6	97,9±0,6	96,9±0,6
80	58,8±1,5	69,1±0,9	79,4±0,9	77,3±0,9

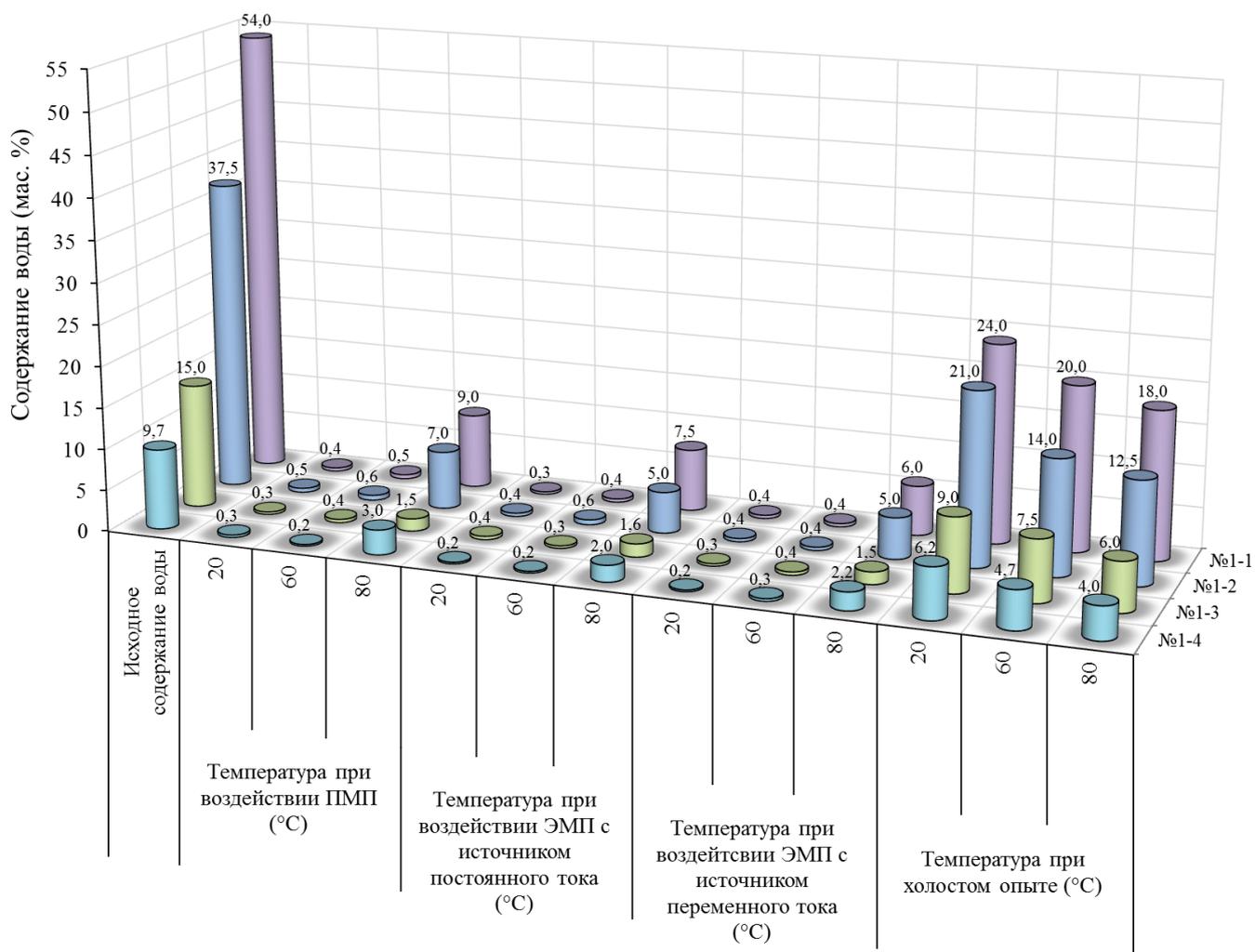


Рисунок 3.24. Влияние температуры при магнитной обработке на изменение содержания воды в водонефтяной эмульсии (индукция ПМП 0,6 Тл, индукция ЭМП 0,3 Тл, время воздействия 10 мин)

Так как лабораторные установки с постоянными магнитами и электромагнитами не были снабжены рубашкой для термостатирования, при прокачивании образцов температура снижалась. При воздействии ЭМП в течение 10 мин было зафиксировано повышение температуры обработанных образцов эмульсии на 5-6 °С. Это связано с тем, что электромагниты (соленоиды) нагреваются во время длительной работы, и этот нагрев передается образцу. При воздействии ПМП повышение температуры обработанных образцов эмульсии не наблюдалось.

Как видно из Рисунка 3.24 и Таблицы 3.6, во всех четырех образцах эмульсий после проведения холостого опыта эффективность расслаивания растет

с увеличением температуры. Однако после воздействия ПМП или ЭМП содержание воды в отслоившейся нефтяной фазе было практически одинаковым при температурах образца 20 и 60 °С. Однако при 80 °С расслаивание эмульсий было менее эффективным и зафиксировано более высокое содержание воды в нерасслоившейся части эмульсии.

Известно, что нефтяные системы со значительным содержанием асфальтенов и смолистых веществ, которые содержат свободные радикалы, обладающие парамагнитными свойствами, более подвержены изменению физико-химических свойств под действием магнитных полей [79]. Предполагается, что при 80 °С САВ эмульсии становятся нестабильными. Это приводит к уменьшению влияния магнитного поля на САВ. Эта тенденция наблюдалась и при других значениях индукции и времени воздействия.

Очевидно, что, хотя повышение температуры само по себе привело к увеличению эффективности расслаивания эмульсий, но оно было менее эффективным, тогда как магнитное воздействие позволило достичь практически полного отделения водной фазы.

3.3.3. Влияние параметров магнитной обработки на эффективность процесса деэмульгирования гельсодержащих водонефтяных эмульсий

Влияние параметров магнитной обработки (постоянное магнитное поле (ПМП), электромагнитное поле (ЭМП) с источником постоянного и переменного тока) на эффективность расслаивания образцов №2-1, № 2-2 и №2-3 оценивали путем сравнения результатов расслаивания эмульсий с холостым опытом. Холостой опыт проводился в соответствии с процедурой проведения эксперимента, описанной в п. 2.3.2., 2.3.3, с использованием проточной системы с тefлоновой трубкой без блока магнитной обработки.

Следует отметить, что при проведении экспериментальных исследований в результате центрифугирования образцов гельсодержащих эмульсий, прошедших магнитную обработку, происходило отслаивание водной фазы и нефти с остаточным содержанием воды $\leq 0,8$ мас.%, а также наблюдалось образование

осадка из твердых частиц. Однако необходимо учитывать, что не вся эмульсия расслаивалась, и между водной фазой и нефтью оставалась нерасслоившаяся часть эмульсии с гелеобразной дисперсионной средой. В результате проведения холостого опыта разделения образцов гелеобразных эмульсий на фазы не наблюдалось (Рисунок 3.25).



Рисунок 3.25. Расслаивание на фазы гелеобразной эмульсии после волновой обработки и центрифугирования

Исходя из этого для каждого из образцов гелеобразных эмульсий составлено распределение фаз.

Влияние индукции. Экспериментальные исследования показали, что индукция ПМП влияет на эффективность расслаивания исследуемых образцов эмульсий, в то время как индукция ЭМП не оказывает существенного влияния на эффективность расслаивания – при различных величинах индукции ЭМП отделяется одинаковое количество водной фазы (Таблица 3.7).

Таблица 3.7

Влияние индукции магнитного поля на эффективность расслаивания гелеобразных эмульсий при температуре 20 °С и времени воздействия 2 мин

Индукция, Тл	Эффективность расслаивания, %		
	Эмульсия №2-1	Эмульсия №2-2	Эмульсия №2-3
0,3-0,6 (ПМП)	45,3±1,5	70,2±0,6	56,0±1,7
1,0 (ПМП)	28,3±0,9	45,2±1,5	37,1±0,9
0,3-1,0 (ЭМП)	45,3±1,5	70,2±0,6	56,0±1,7

На Рисунке 3.26 представлено распределение фаз образцов гельсодержащих эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3 после магнитной обработки и центрифугирования.

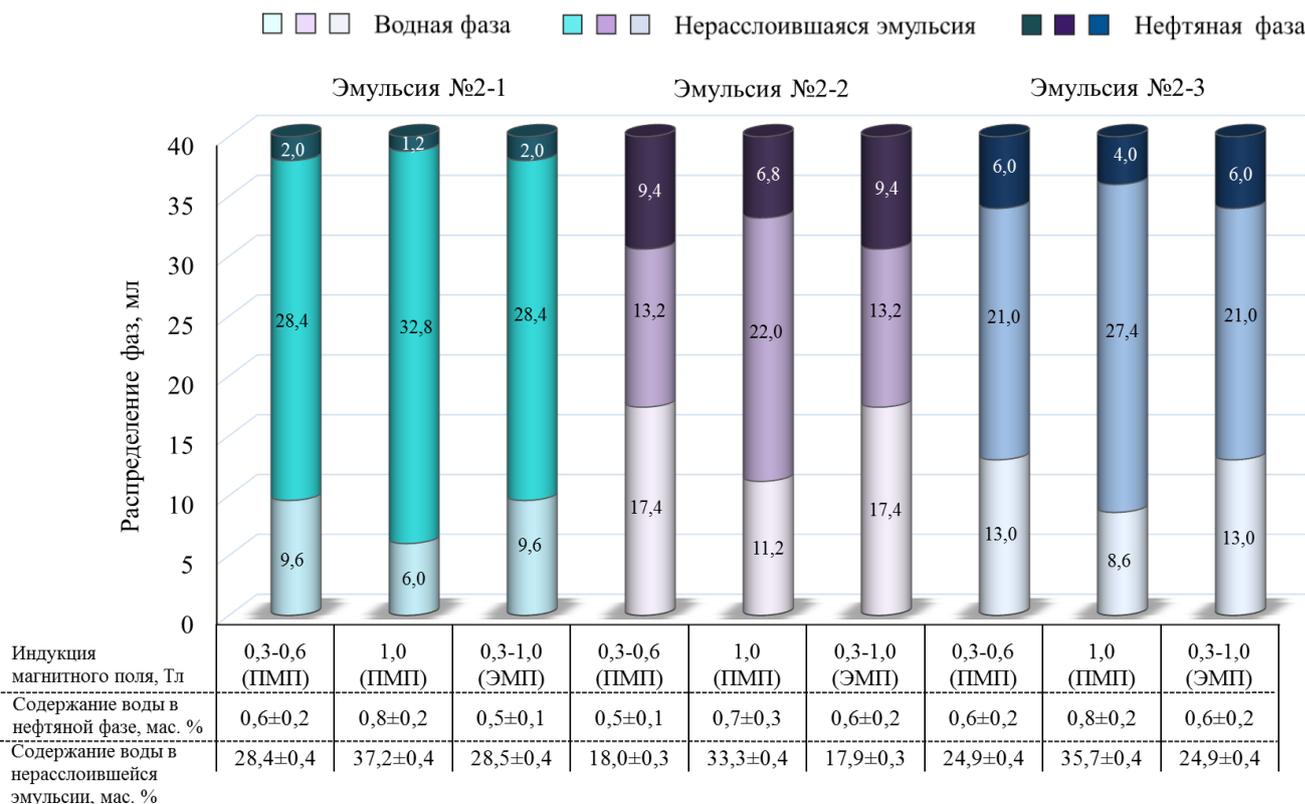


Рисунок 3.26. Распределение фаз гельсодержащих эмульсий после магнитной обработки (время воздействия 2 мин, температура 20 °С) и центрифугирования

Из литературных данных известно, что увеличение содержания в нефтяном сырье САВ (данные группы соединений содержат большое количество металлопорфириновых соединений и гетеросоединений) и присутствие сульфида железа (ферромагнетик) усиливают воздействие ПМП. В состав исследуемых образцов водонефтяных эмульсий входит большое количество сульфида железа (3167-9865 мг/л), за счет чего происходит усиление действия ПМП, приводящее к разрушению бронирующих оболочек на границе раздела фаз, вследствие перемещения его в сторону источника магнитного поля. При воздействии ПМП с индукцией 0,3-0,6 Тл на образец эмульсии №2-1, характеризующийся самым высоким содержанием «геля» (25,0 мас.%) по сравнению с другими образцами, наблюдалось снижение вязкости, способствовавшее более быстрому расслаиванию эмульсии. Однако из-за присутствия в составе данной эмульсии

значительного количества «геля» большая часть воды (28,4 мас.%) и нефти осталась в нерасслоившейся эмульсии. Количество выделившейся водной фазы составило 9,6 мл, количество отделившейся нефтяной фазы – 2,0 мл. В образцах №2-2 и №2-3, за счет более низкого содержания «геля» – 8,0 мас.% и 16,0 мас.% соответственно, количество отделившейся водной фазы составило 17,4 мл (эффективность расслаивания 70,2%) и 13,0 мл (эффективность расслаивания 56,0%), количество отделившейся нефтяной фазы составило 9,4 мл и 6,0 мл соответственно. В исследуемых эмульсиях при увеличении индукции ПМП до 1,0 Тл эффективность расслаивания уменьшается.

Известно, что воздействие ЭМП на водонефтяные эмульсии вызывает поляризацию капель водной дисперсной фазы и их взаимное притяжение, что приводит к значительному ускорению коалесценции капель водной дисперсной фазы. Результаты, приведенные в Таблице 3.7 и на Рисунке 3.26, показывают, что при обработке ЭМП с индукцией 0,3-1,0 Тл образцов эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3 количество отделившейся водной фазы составило 9,6 мл (эффективность расслаивания 45,3%), 17,4 мл (эффективность расслаивания 70,2%) и 13,0 мл (эффективность расслаивания 56,0%) соответственно, что полностью совпадает с результатами, полученными при воздействии на них ПМП с индукцией 0,3-0,6 Тл. Количество отделившейся нефтяной фазы после электромагнитного воздействия соответствует количеству, полученному после обработки ПМП. Принципиальных отличий в эффективности воздействия ЭМП с источником постоянного и переменного тока на разрушение исследуемых образцов эмульсий не выявлено.

Влияние времени воздействия. Время воздействия на исследуемые эмульсии рассчитывалось исходя из скорости их прокачивания через проточную лабораторную установку: при скорости прокачивания 3 мл/мин время воздействия составило 2 мин, 4-х минутное воздействие достигалось двукратным прокачиванием через систему, а 6-ти минутное – соответственно трехкратным прокачиванием. Скорость прокачивания 3 мл/мин была выбрана как оптимальная, поскольку при скорости 1 мл/мин наблюдалось забивание тефлоновых трубок из-за высокой вязкости образцов.

В Таблице 3.8 приведены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния времени воздействия магнитного поля на эффективность расслаивания образцов эмульсий. На Рисунке 3.27 представлено распределение фаз образцов эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3 после магнитной обработки и центрифугирования.

Таблица 3.8

Влияние времени воздействия магнитного поля на эффективность расслаивания эмульсий (индукция ПМП 0,6 Тл, индукция ЭМП 0,3 Тл, температура 20 °С)

Время воздействия, мин	Эффективность расслаивания, %		
	Эмульсия №2-1	Эмульсия №2-2	Эмульсия №2-3
2	46,2±1,5	71,0±0,9	56,9±1,2
4	45,3±1,5	70,2±0,9	56,0±1,2
6	39,6±0,9	62,9±1,5	48,3±0,9

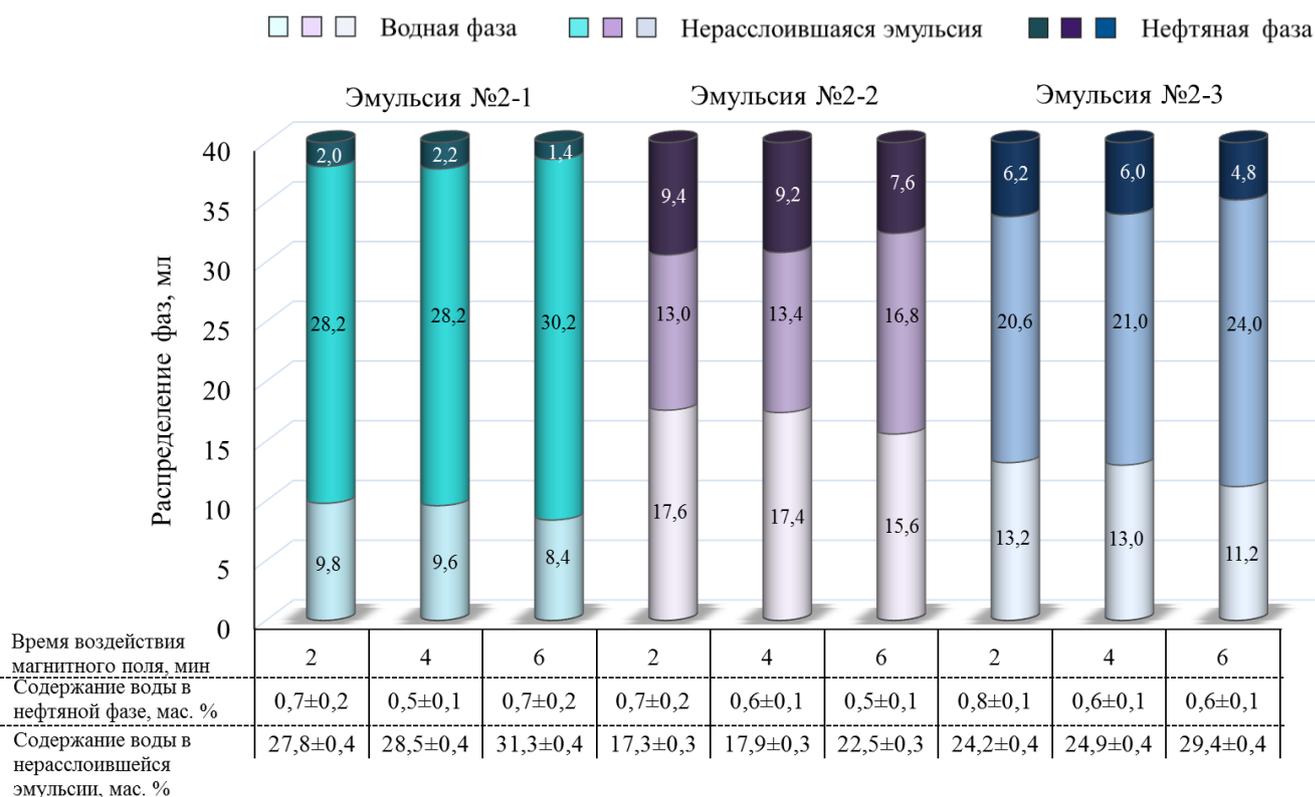


Рисунок 3.27. Распределение фаз гельсодержащих эмульсий после магнитной обработки (индукция ПМП 0,6 Тл, индукция ЭМП 0,3 Тл, температура 20 °С) и центрифугирования

Как видно из Таблицы 3.8 и Рисунка 3.27, результаты исследований влияния времени воздействия магнитного поля на эффективность расслаивания образцов эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3 показывают, что магнитная обработка эмульсии в течение 2-4 мин позволяет отделить водную фазу в количестве 9,6-9,8 мл (эффективность расслаивания 45-46%), 17,4-17,6 мл (эффективность расслаивания 70-71%) и 13,0-13,2 мл (эффективность расслаивания 56-57%) соответственно. При более длительном времени магнитного воздействия в течение 6 мин наблюдается снижение количества отслоившейся водной фазы во всех образцах на 1-2 мл, что, возможно, обусловлено структурными преобразованиями в гелеобразной дисперсионной среде под действием магнитного поля. Для полного выделения водной фазы и нефти из образцов эмульсий необходимо разрушить «гель», входящий в состав исследуемых образцов. При использовании магнитной обработки (ПМП, либо ЭМП) разрушить «гель» и выделить всю водную и нефтяную фазы не удалось.

Влияние температуры. Для исследования влияния температуры обработки на эффективность расслаивания водонефтяных эмульсий, образцы нагревались до требуемой температуры в термостате, а затем обрабатывали на лабораторных установках с постоянными магнитами и электромагнитами в течение 2 мин. Так как лабораторные установки с постоянными магнитами и электромагнитами не были снабжены рубашкой для термостатирования, при прокачивании образцов температура снижалась.

На Рисунке 3.28 представлено распределение фаз образцов эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3 после магнитной обработки и центрифугирования. В Таблице 3.9 приведены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния температуры обработки при магнитном воздействии на эффективность расслаивания образцов эмульсий.

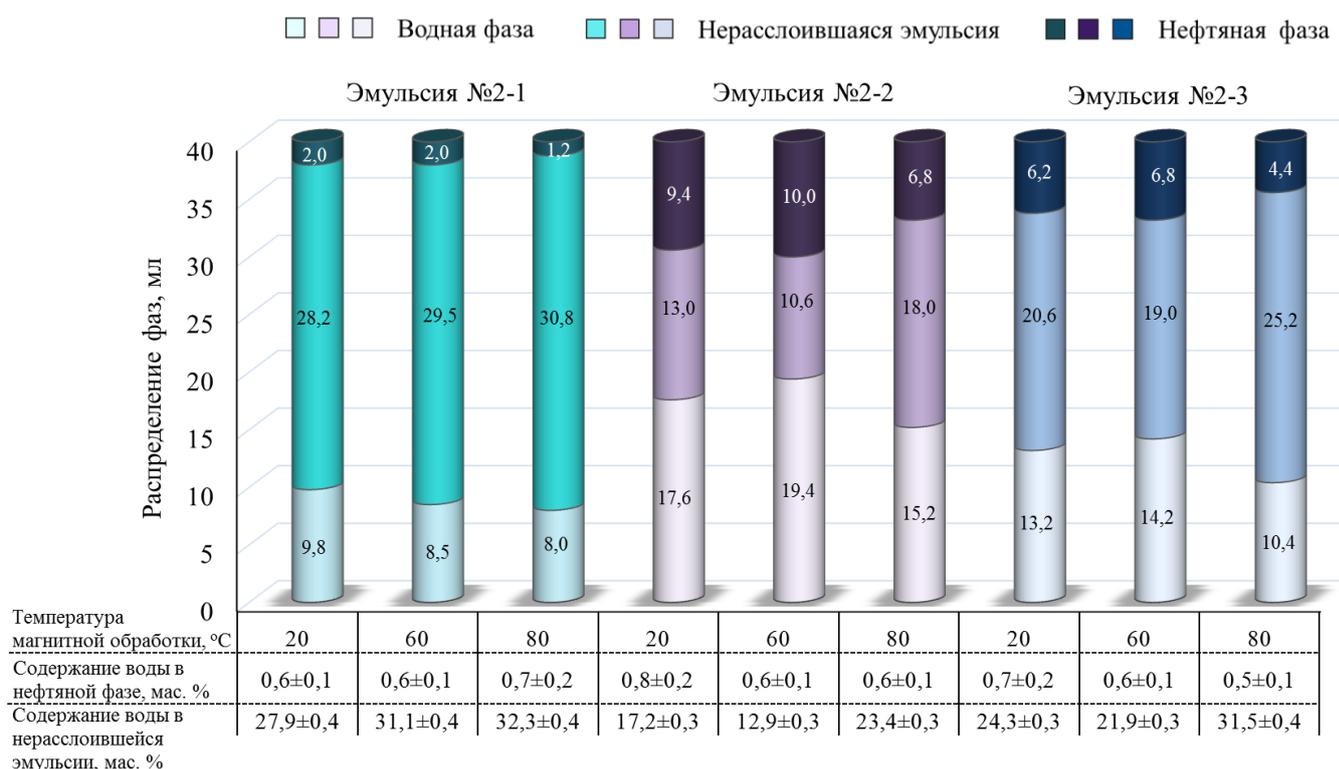


Рисунок 3.28. Распределение фаз геледержущих эмульсий после магнитной обработки (индукция ПМП 0,6 Тл, индукция ЭМП 0,3 Тл, время воздействия 2 мин) и центрифугирования

Таблица 3.9

Влияние температуры при магнитной обработке на эффективность расслаивания образцов эмульсий (индукция ПМП 0,6 Тл, индукция ЭМП 0,3 Тл, время воздействия 2 мин)

Температура обработки, °С	Эффективность расслаивания, %		
	Эмульсия №2-1	Эмульсия №2-2	Эмульсия №2-3
20	46,2±1,2	71,0±0,9	56,9±1,5
60	40,2±1,2	78,2±0,9	61,2±0,9
80	37,7±0,9	61,3±1,2	44,8±1,2

Как видно из Таблицы 3.9 и Рисунка 3.28 увеличение температуры обработки эмульсии №2-1 с самым высоким содержанием «геля» 25,0 мас.% до 60 и 80 °С привело к уменьшению эффективности расслаивания, которая составила

40,2% и 37,7% соответственно. Как известно, с повышением температуры уменьшается гидратация молекул блоксополимеров, приводящая к уменьшению их ГЛБ и соответственно к более эффективной стабилизации обратных эмульсий. Кроме того, с увеличением температуры образуется более прочная сетка «геля» в дисперсионной среде эмульсий, которая препятствует сближению и коалесценции капель водной дисперсной фазы. Соответственно вязкость эмульсии возрастает, что подтверждается реологическими исследованиями (Рисунок 3.13). В отличие от образца эмульсии №2-1 увеличение температуры обрабатываемых образцов эмульсий №2-2 и №2-3 с содержанием меньшего количества «геля» до 60 °С приводит к небольшому увеличению эффективности расслаивания, при этом вязкость данных образцов уменьшалась (Рисунок 3.16 и 3.18). Однако полностью выделить всю воду из образцов эмульсий не удается. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к увеличению количества отделившейся водной фазы. При увеличении температуры образцов до 80 °С и обработки их ПМП или ЭМП происходит повышение вязкости образцов и уменьшение количества отделившейся водной фазы.

3.4. Разрушение устойчивых водонефтяных эмульсий за счет ультразвукового воздействия

Влияние параметров ультразвуковой обработки в статическом и динамическом (проточном) режимах на образцы промышленных водонефтяных эмульсий обратного типа и гельсодержащих оценивали путем сравнения результатов расслаивания эмульсий после ультразвукового воздействия и без него.

Мощность, частота излучения ультразвукового воздействия и время обработки являются основными параметрами, которые могут влиять на разрушение эмульсий. В случае изучения влияния ультразвуковой обработки в динамическом (проточном) режиме изучалось не время воздействия, а скорость прокачивания, поскольку время ультразвукового воздействия зависит от скорости

прокачивания. Использование частоты излучения $22 \pm 10\%$ кГц обусловлено тем, что данная частота широко распространена для ультразвукового оборудования, применяемого в различных технологических процессах.

Ультразвуковая обработка обычно применяется для диспергирования, т.е. для получения эмульсий. Однако исследуемые образцы промышленных водонефтяных эмульсий являются сложными гетерогенными системами, содержащими твердую фазу, а также «гель». Поэтому ультразвуковая обработка таких систем может носить неоднозначный характер.

Следует отметить, что после каждого эксперимента по изучению влияния параметров ультразвуковой обработки на водонефтяные эмульсии фиксировалась температура обработанных образцов, поскольку при ультразвуковом воздействии происходит их разогрев. В результате этого установлено:

- ультразвуковая обработка с мощностью 0,6 кВт и 1,0 кВт в течение 0,5-3 мин приводит к разогреву образцов эмульсий до температуры 25-30 °С, в течение 5 мин – до температуры 30-35 °С;
- ультразвуковая обработка с мощностью 1,5 кВт в течение 0,5-1 мин приводит к разогреву образцов эмульсий до температуры 30-40 °С, в течение 3-5 мин – до температуры 50-60 °С.

3.4.1. Влияние параметров ультразвуковой обработки на эффективность процесса деэмульгирования водонефтяных эмульсий обратного типа

Влияние параметров ультразвуковой обработки в статическом режиме на эффективность расслаивания и изменение содержания воды в образцах эмульсий представлено на Рисунке 3.29 и в Таблице 3.10.

По результатам проведенных экспериментальных исследований по изучению влияния времени воздействия ультразвуковой обработки при различной мощности на эффективность процесса деэмульгирования образцов промышленных водонефтяных эмульсий значительного выделения водной фазы не зафиксировано.

Влияние параметров ультразвуковой обработки с частотой $22 \pm 10\%$ кГц на эффективность расслаивания и изменение содержания воды в образцах эмульсий №1-1 и №1-2

Наименование образца	Исходное содержание воды в эмульсии, мас. %	Параметры ультразвуковой обработки		Остаточное содержание воды в эмульсии, мас. %	Эффективность расслаивания, %
		Мощность, кВт	Время воздействия, мин		
Эмульсия №1-1	54,0	0,6	0,5	53,5±0,3	0,9±0,2
			1	52,1±0,3	3,5±0,4
			3	53,0±0,3	1,9±0,4
			5	53,2±0,4	1,5±0,6
		1,5	0,5	53,6±0,4	0,7±0,2
			1	53,7±0,3	0,6±0,1
			3	53,5±0,5	0,9±0,2
			5	53,5±0,5	0,9±0,2
		1	0,5	53,4±0,3	1,1±0,3
			1	51,5±0,3	4,6±0,4
			3	51,3±0,5	5,0±0,6
			5	52,8±0,5	2,2±0,4
Эмульсия №1-2	37,5	0,6	0,5	37,1±0,4	1,1±0,3
			1	37,2±0,3	0,8±0,3
			3	37,0±0,3	1,3±0,3
			5	37,2±0,5	0,8±0,3
		1,5	0,5	37,4±0,4	0,3±0,1
			1	37,4±0,3	0,3±0,1
			3	37,3±0,4	0,5±0,1
			5	37,4±0,4	0,3±0,1
		1	0,5	36,0±0,5	4,0±0,3
			1	35,1±0,3	6,4±0,3
			3	35,2±0,3	6,1±0,3
			5	37,0±0,4	1,3±0,3

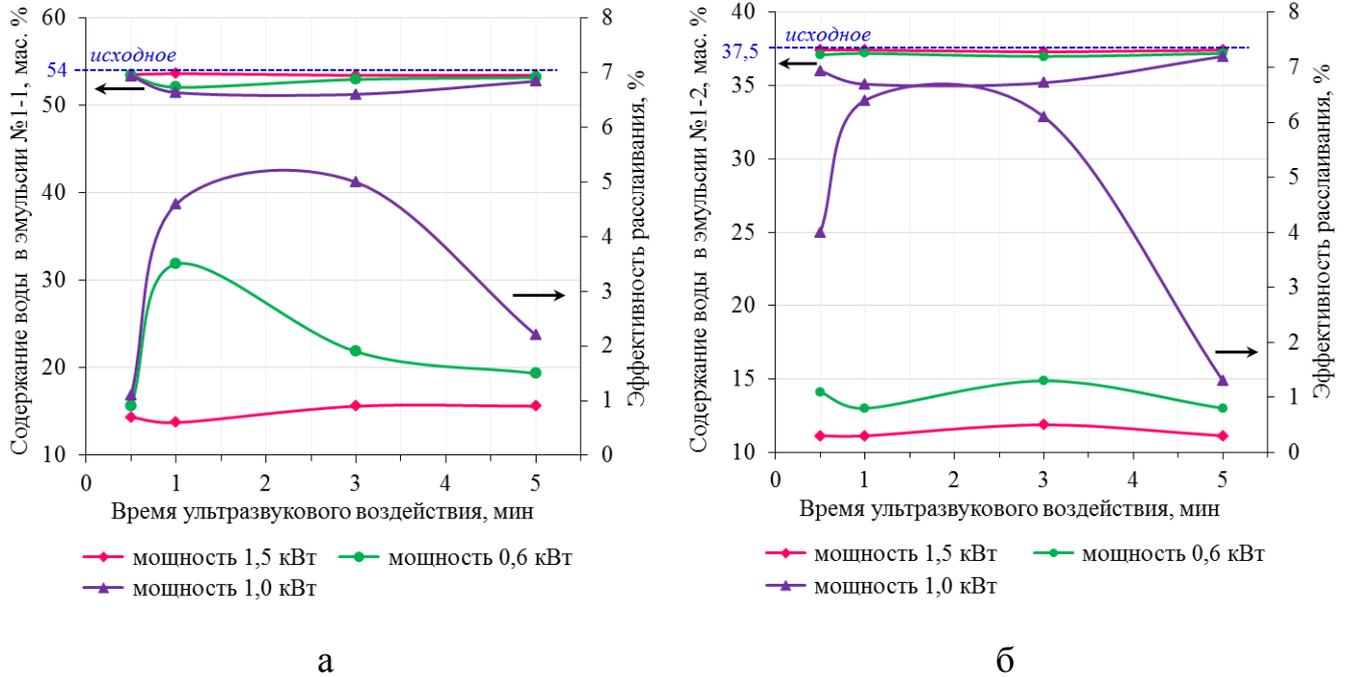


Рисунок 3.29. Влияние параметров ультразвуковой обработки с частотой $22 \pm 10\%$ кГц на эффективность расслаивания и изменение содержания воды в образцах эмульсий №1-1 (а) и №1-2 (б)

При ультразвуковой обработке до 3 мин с мощностью 1 кВт и последующим центрифугированием максимальная эффективность расслаивания эмульсии №1-1 составила 5%, эмульсии №1-2 – 6%, в то время как без ультразвуковой обработки только за счет центрифугирования эффективность расслаивания эмульсии №1-1 составила 53%, эмульсии №1-2 – 43%. Это свидетельствует об увеличении дисперсности эмульсий в результате ультразвукового воздействия. Однако отмечено, что ультразвуковая обработка эмульсии №1-1 в течение небольшого промежутка времени (1 мин) приводит к осаждению на поверхности излучателя и стенках стакана твердых частиц сульфида железа и механических примесей (Рисунок 3.30). По результатам анализа содержание механических примесей в образце эмульсии №1-1 после ультразвуковой обработки составило 0,84 мас.% (исходное содержание – 1,35 мас.%), содержание сульфида железа – 2135 мг/л (исходное содержание – 3230 мг/л).



Рисунок 3.30. Образец эмульсий №1-1 после ультразвуковой обработки в течение 1 мин

При использовании всех трех УЗ-установок при увеличении времени обработки до 5 мин наблюдалось изменение внешнего вида и цвета образцов. Обработанные образцы визуально представляли собой эмульсии, близкие к типу «шоколадный мусс». Динамическая вязкость эмульсии №1-1 увеличилась до 1640 мПа·с, что в 2 раза превышает исходное значение, а динамическая вязкость эмульсии №1-2 по сравнению с исходным значением увеличилась в 3 раза и составила 920 мПа·с (Таблица 3.11). Полученные результаты следует, что ультразвуковое воздействие в течение 5 мин является критическим, при котором ультразвуковые колебания приобретают явно выраженное эмульгирующее действие.

Таблица 3.11

Динамическая вязкость водонефтяных эмульсий обратного типа до и после ультразвуковой обработки в течение 5 мин

Наименование образца	Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с	
	До УЗ-обработки	После УЗ-обработки
Эмульсия №1-1	824±41	1640±82
Эмульсия №1-2	337±17	920±46
Эмульсия №1-3	690±35	1410±70
Эмульсия №1-4	177±9	386±19

На Рисунке 3.31 представлены результаты по изучению влияния скорости прокачивания при ультразвуковой обработке в динамическом режиме с использованием установки реакторного типа на эффективность расслаивания образцов эмульсий №1-1 и №1-2.

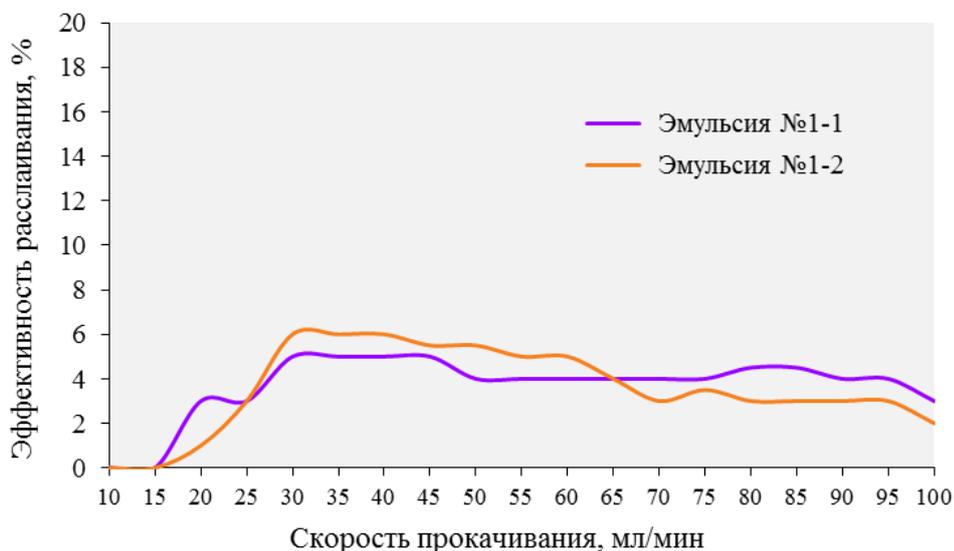


Рисунок 3.31. Влияние скорости прокачивания при ультразвуковой обработке в динамическом режиме (частота $22 \pm 10\%$ кГц, мощность 1 кВт) на эффективность расслаивания образцов эмульсий №1-1 и №1-2

Как видно из Рисунка 3.31 при скоростях прокачивания до 30 мл/мин эффективность расслаивания эмульсий обратного типа возрастает незначительно, дальнейшее увеличение скорости с 30 до 100 мл/мин не оказывало влияния на эффективность расслаивания, которая составила 3-6%.

Для образцов эмульсий №1-3 и №1-4 с исходным содержанием воды 15,0 мас.% и 9,7 мас.% соответственно ультразвуковая обработка в статическом и динамическом (проточном) режимах при всех исследуемых параметрах оказалась не эффективна, отделения водной фазы не наблюдалось. Зафиксировано увеличение динамической вязкости в среднем в 2 раза (Таблица 3.11), что свидетельствует об эмульгировании образцов и увеличении их дисперсности.

3.4.2. Влияние параметров ультразвуковой обработки на эффективность процесса деэмульгирования гельсодержащих водонефтяных эмульсий

Следует отметить, что в результате центрифугирования образцов эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3, прошедших ультразвуковую обработку, происходило отслаивание водной фазы и нефти с остаточным содержанием воды $\leq 0,8$ мас.%, а также наблюдалось образование осадка из твердых частиц. Однако необходимо учитывать, что не вся эмульсия расслаивалась и между водной фазой и нефтью оставалась нерасслоившаяся часть эмульсии с гелеобразной дисперсионной средой (Рисунок 3.25). В результате центрифугирования всех образцов без ультразвуковой обработки разделения на фазы не наблюдалось.

В Таблице 3.12 представлены результаты по изучению влияния параметров ультразвуковой обработки в статическом режиме на эффективность расслаивания образцов эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3.

Таблица 3.12

Влияние параметров ультразвуковой обработки в статическом режиме с частотой $22 \pm 10\%$ кГц на эффективность расслаивания образцов гельсодержащих эмульсий

Время воздействия, мин	Эффективность расслаивания, %		
	УЗ-установка №1 погружного типа с мощностью 0,6 кВт	УЗ-установка №2 погружного типа с мощностью 1,5 кВт	УЗ-установка №3 реакторного типа с мощностью 1,0 кВт
Эмульсия №2-1			
0,5	10,3±0,5	8,5±0,6	37,7±0,9
1	18,9±0,9	5,7±0,4	63,2±1,9
3	17,0±0,9	3,8±0,4	64,2±1,9
5	4,7±0,4	3,8±0,4	39,6±0,9
Эмульсия №2-2			
0,5	16,1±0,8	4,8±0,3	47,6±1,7
1	22,6±0,9	3,2±0,3	72,6±1,9
3	26,6±0,9	0,0	73,4±1,9
5	8,1±0,3	0,0	55,6±1,7
Эмульсия №2-3			
0,5	10,3±0,5	8,7±0,4	47,4±1,7
1	20,7±0,9	5,2±0,3	63,8±1,7
3	17,2±0,9	0,0	62,9±1,7
5	5,2±0,3	0,0	48,3±1,7

На Рисунках 3.32, 3.33 и 3.34 представлено распределение фаз образцов эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3 после ультразвуковой обработки в статическом режиме и центрифугирования.

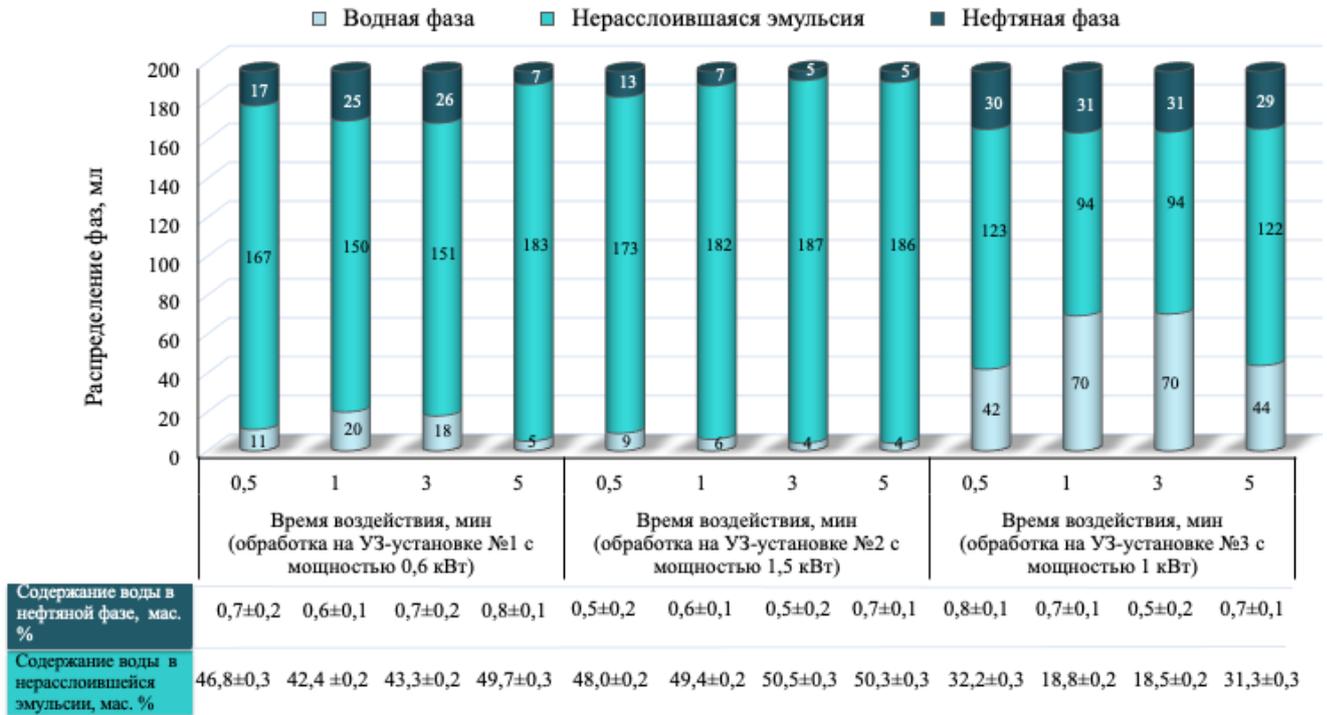


Рисунок 3.32. Распределение фаз образца эмульсии №2-1 после ультразвуковой обработки в статическом режиме и центрифугирования

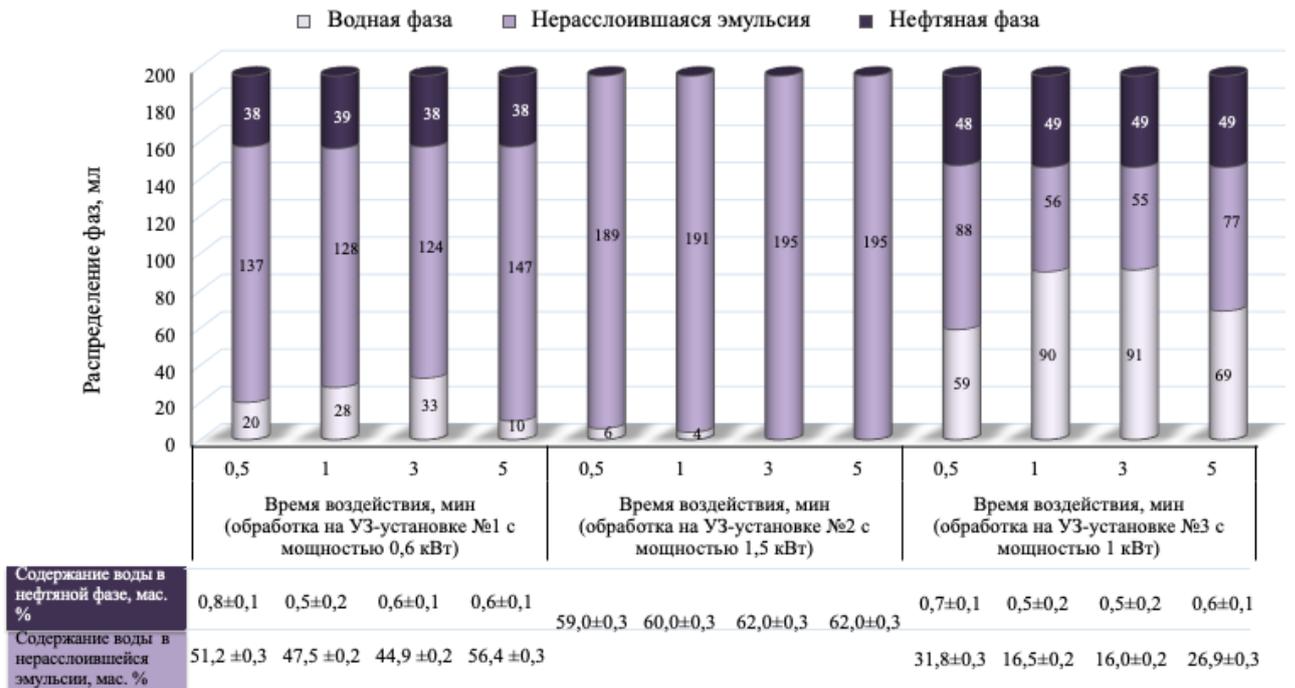


Рисунок 3.33. Распределение фаз образца эмульсии №2-2 после ультразвуковой обработки в статическом режиме и центрифугирования

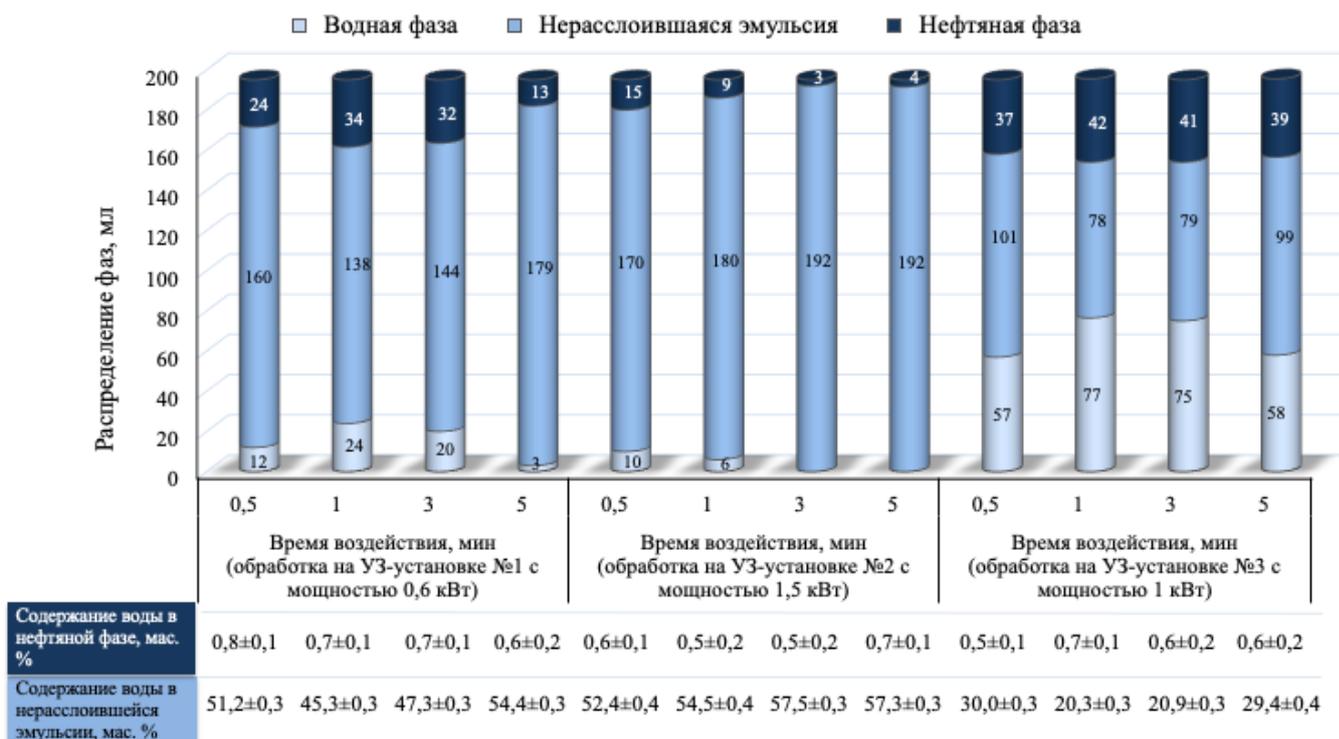


Рисунок 3.34. Распределение фаз образца эмульсии №2-3 после ультразвуковой обработки в статическом режиме и центрифугирования

Как видно из Рисунков 3.32, 3.33 и 3.34 после ультразвуковой обработки эмульсий №2-1, №2-2 в статическом режиме (за исключением обработки ультразвуком при мощности 1,5 кВт) и №2-3, независимо от времени воздействия и мощности, содержание воды в отслаившейся нефтяной фазе $\leq 0,8$ мас.%, а не отделившаяся часть водной фазы осталась в нерасслоившейся эмульсии. В случае образца эмульсии №2-2 с самым низким содержанием «геля» (8,0 мас.%) после ультразвуковой обработки при мощности 1,5 кВт и центрифугирования не наблюдалось отделения нефтяной фазы, поэтому на Рисунке 3.33 баланс фаз представлен в виде нерасслоившейся эмульсии и водной фазы (время обработки 0,5-1,0 мин), либо только нерасслоившейся эмульсии (время обработки 3-5 мин).

Наилучшие результаты по разрушению образцов эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3 (Таблица 3.12, Рисунок 3.35) получены при ультразвуковом воздействии в течение 1-3 мин с использованием УЗ-установки №3 с мощностью 1 кВт, при

этом эффективность расслаивания эмульсий №2-1 и № 2-3 составила 63-64%, эмульсии №2-2 – 73%.



Эмульсия №2-1

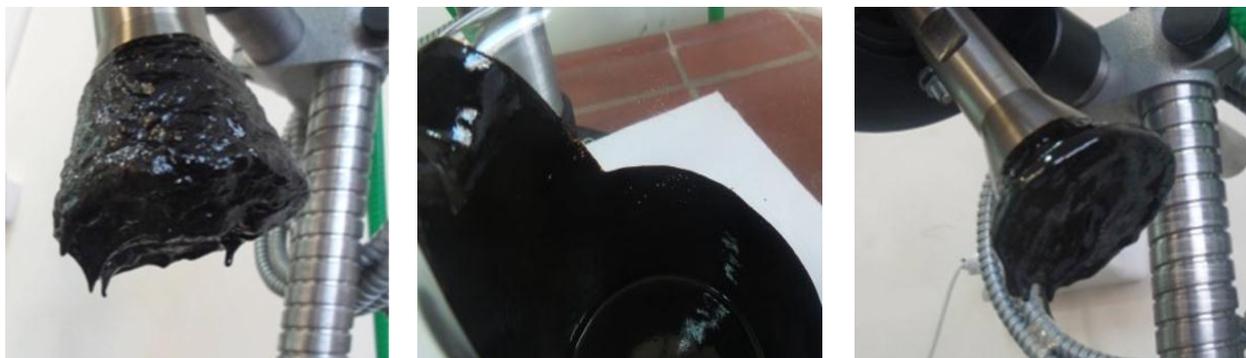
Эмульсия №2-2

Эмульсия №2-3

Рисунок 3.35. Образцы гельсодержащих эмульсий после ультразвуковой обработки и центрифугирования

В результате экспериментальных исследований наблюдалось, что увеличение мощности до 1,5 кВт приводит к ухудшению эффективности расслаивания, при обработке в течение 0,5 мин эффективность расслаивания эмульсии №2-1 составила 8,5%, эмульсии №2-2 – 4,8%, эмульсии №2-3 – 8,6%. Увеличение времени обработки до 1 мин при данной мощности привело к отделению чуть более 5% водной фазы из эмульсий №2-1 и №2-3, из эмульсии №2-2 – 3,2%. Дальнейшее увеличение времени до 3-5 мин не приводило к расслаиванию образцов эмульсий (Рисунок 3.36). При этом консистенция эмульсий становилась более плотной, и динамическая вязкость эмульсий увеличилась более чем в 3 раза, что связано с увеличением дисперсности эмульсии при более длительном воздействии ультразвука (Таблица 3.13). Следует отметить, что для исследованных эмульсий мощность ультразвука 1,5 кВт является критической и такая обработка способствует процессу эмульгирования. При мощности ультразвука критического значения, ультразвуковые колебания будут обладать эмульгирующим действием, приводящим к уменьшению размера капель дисперсной фазы. Кроме того, увеличение мощности ультразвука до 1,5 кВт приводит к более быстрому и сильному разогреву образцов эмульсий.

Поскольку в эмульсиях №2-1, №2-2 и №2-3 содержится «гель», образованный молекулами блоксополимеров окисей этилена и пропилена, то при нагревании свыше 60 °С происходит дегидратация этих молекул, приводящая к образованию более прочной сетки «геля», и процесс коалесценции замедляется.



Эмульсия №2-1

Эмульсия №2-2

Эмульсия №2-3

Рисунок 3.36. Образцы геледержущих эмульсий после ультразвуковой обработки в течение 3-5 мин на УЗ-установке №2 с мощностью 1,5 кВт

Таблица 3.13

Динамическая вязкость геледержущих водонефтяных эмульсий до и после ультразвуковой обработки (мощность 1,5 кВт, время воздействия 3-5 мин)

Наименование образца	Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с	
	До УЗ-обработки	После УЗ-обработки
Эмульсия №2-1	367±18	1173±59
Эмульсия №2-2	258±13	852±43
Эмульсия №2-3	465±23	1540±77

При ультразвуковой обработке геледержущих эмульсий с мощностью 0,6 кВт в течение 1 мин эффективность расщипания образца №2-1 составила 18,9%, эмульсии №2-2 – 22,6%, эмульсии №2-3 – 20,7%. Увеличение времени воздействия до 5 мин не привело к увеличению эффективности расщипания.

На Рисунке 3.37 представлены результаты по изучению влияния скорости прокачивания при ультразвуковой обработке в динамическом режиме на

установке реакторного типа на эффективность расслаивания образцов эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3.

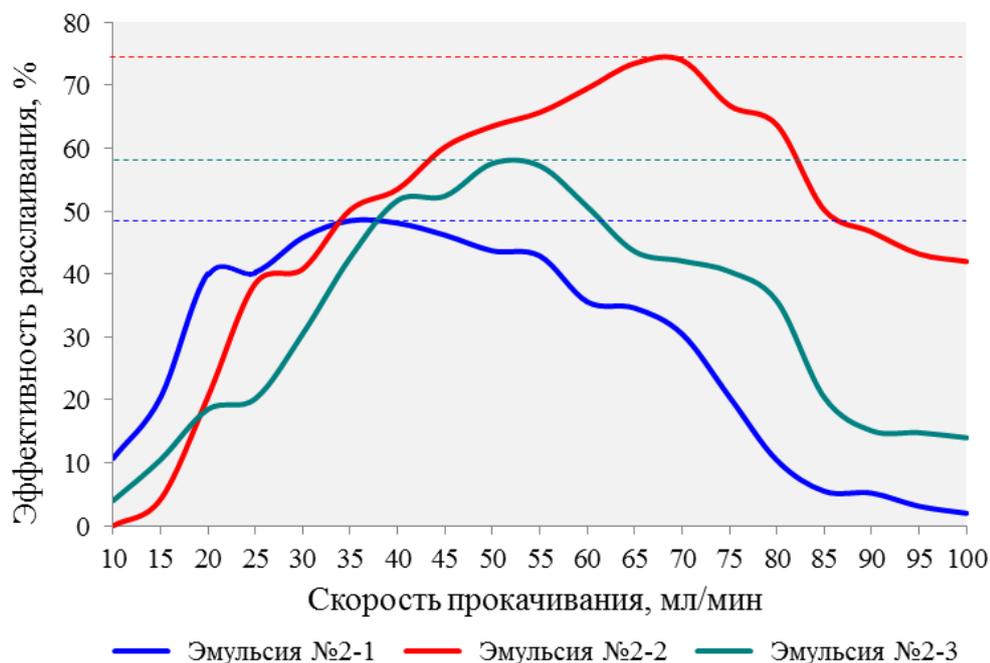


Рисунок 3.37. Влияние скорости прокачивания при ультразвуковой обработке в динамическом режиме (частота $22 \pm 10\%$ кГц, мощность 1 кВт) на эффективность расслаивания образцов геледержащих эмульсий

Как видно из Рисунка 3.37 эффективность расслаивания существенно зависит от скорости прокачивания эмульсии. Чем меньше содержание «геля», тем выше скорость прокачивания.

При более низких скоростях прокачивания увеличивается время ультразвуковой обработки и соответственно повышается температура геледержащих эмульсий, что приводит к образованию более прочной сетки «геля», и эффективность расслаивания снижается, также может происходить процесс эмульгирования. При более высоких скоростях происходит интенсивное прокачивание, приводящее к эмульгированию и снижению эффективности расслаивания эмульсий. Таким образом, максимальная эффективность расслаивания эмульсии №2-1 составила около 50% при скорости прокачивания 35-40 мл/мин, эмульсии №2-2 – около 74% при скорости прокачивания 65-70

мл/мин и эмульсии №2-3 – около 58% при скорости прокачивания 50-55 мл/мин. Выбранные скорости прокачивания гельсодержащих эмульсий оказывают минимальное негативное действие температуры и механического воздействия на эффективность расслаивания при ультразвуковой обработке.

3.5. Разрушение гельсодержащих водонефтяных эмульсий за счет комбинированного воздействия

Поскольку в результате применения отдельных видов волновых воздействий полностью добиться расслаивания эмульсий удалось, было изучено влияния комбинированного волнового воздействия (ультразвуковая и магнитная обработка) на эффективность расслаивания гельсодержащих водонефтяных эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3. В ходе лабораторных исследований использовались параметры волнового воздействия, при которых эффективность расслаивания была наиболее высокой:

- Ультразвуковая обработка – частота $22 \pm 10\%$ кГц, мощность 1 кВт, время воздействия 3 мин;
- Обработка постоянным магнитным полем – индукция 0,6 Тл, время воздействия 2 мин;
- Обработка электромагнитным полем – индукция 0,3 Тл, напряжение 5 В, время воздействия 2 мин.

На Рисунке 3.38 и в Таблице 3.14 представлены результаты по изучению влияния комбинированной обработки (ультразвуковая обработка с последующей обработкой ПМП, ультразвуковая обработка с последующей обработкой ЭМП) на эффективность расслаивания, распределение фаз и изменение содержания воды в образцах эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3.

Как видно из Рисунка 3.38 и Таблицы 3.14 в результате комбинированного волнового воздействия наблюдается уменьшение объема нерасслоившейся эмульсии, увеличение объема нефтяной фазы и увеличивается объем отделившейся водной фазы. Однако из образцов эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3

при комбинированном волновом воздействии не удастся полностью отделить всю водную фазу. Так для эмульсии №2-1 эффективность расслаивания составила в среднем 76,0%, для эмульсии №2-2 – 82,6% и для эмульсии №2-3 – 81,5%.

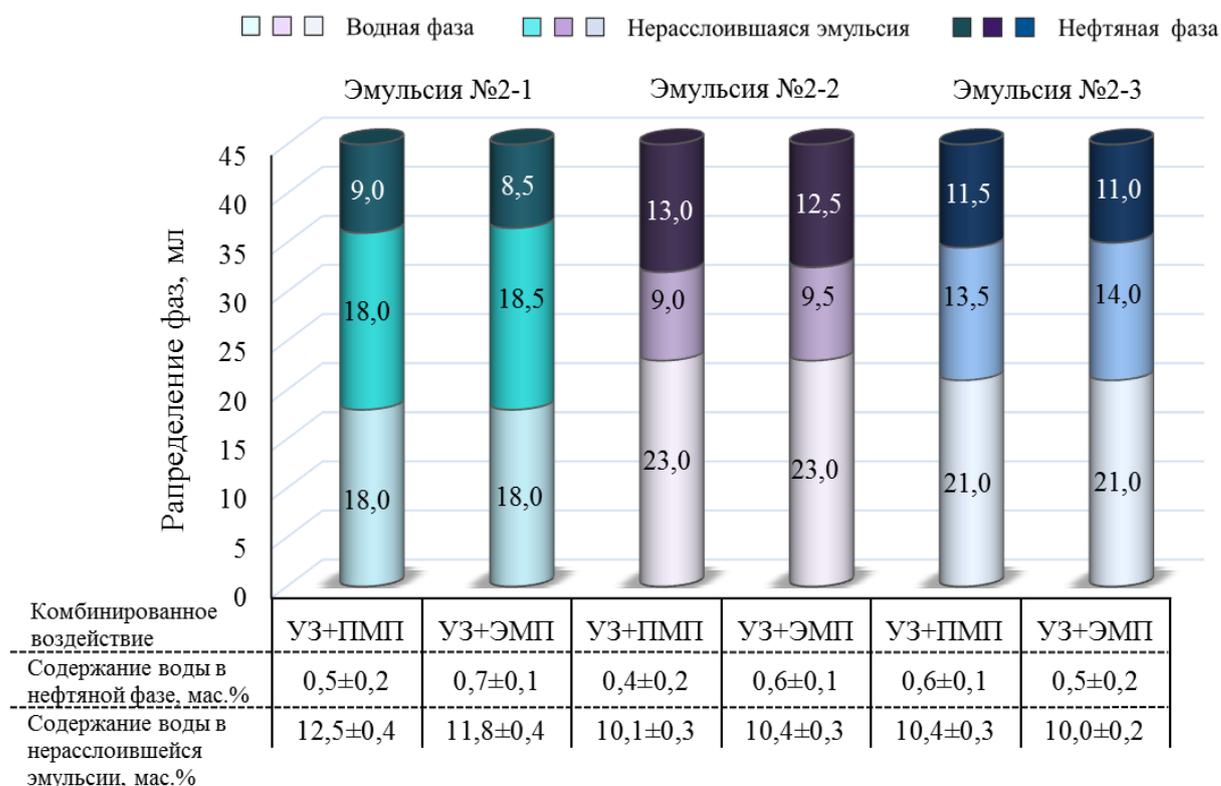


Рисунок 3.38. Распределение фаз образцов гельсодержащих эмульсии после комбинированной обработки и центрифугирования

Таблица 3.14

Влияние комбинированной волновой обработки на эффективность расслаивания образцов гельсодержащих эмульсий

Наименование образца	Содержание воды в образце, мас. %	Содержание «геля» в образце, мас. %	Комбинированное воздействие	Эффективность расслаивания, %
Эмульсия №2-1	53,0	25,0	УЗ+ПМП	75,5±0,6
			УЗ+ЭМП	76,4±0,6
Эмульсия №2-2	62,0	8,0	УЗ+ПМП	83,1±0,8
			УЗ+ЭМП	82,2±0,8
Эмульсия №2-3	58,0	16,0	УЗ+ПМП	81,0±0,6
			УЗ+ЭМП	81,9±0,6

При использовании в качестве комбинации с ультразвуковой обработкой ПМП или ЭМП принципиальных отличий в эффективности расслаивания образцов эмульсий не наблюдалось. Однако при использовании комбинированного воздействия (УЗ+ЭМП) было зафиксировано снижение содержания нефтепродуктов в отделившейся водной фазе, и визуально она становилась прозрачной. Однако, экономически выгоднее использовать постоянное магнитное воздействие, поскольку оно не требует затрат на электроэнергию, в отличие от электромагнитного.

3.6. Разрушение геледержущих водонефтяных эмульсий за счет ультразвуковой обработки совместно с добавками наночастиц

Эффективность расслаивания исследуемых образцов геледержущих водонефтяных эмульсий при ультразвуковой обработке была чуть выше, чем при магнитной обработке. Поэтому для максимального разрушения образцов эмульсий и отделения водной и нефтяной фаз было изучено применение добавок органических жидкостей без наночастиц и с наночастицами совместно с ультразвуковым воздействием, так как отдельные виды волновых воздействий и их комбинации приводят к неполному выделению из эмульсий водной и нефтяной фаз – часть воды и нефти остается в нерасслоившейся эмульсии.

3.6.1. Влияние органических жидкостей на эффективность процесса деэмульгирования при ультразвуковой обработке

Для исследования влияния добавок при ультразвуковой обработке с целью повышения эффективности расслаивания геледержущих эмульсий были использованы различные органические жидкости (ацетон, ацетонитрил, толуол, изопропанол, гексан). Выбор органических жидкостей был направлен на растворение высокомолекулярных соединений, а также на осаждение (гексан, изопропанол) или растворение (толуол) асфальтенов. Поскольку смолы, асфальтены и парафины являются природными эмульгаторами водонефтяных эмульсий и входят в состав бронирующих оболочек капель водной дисперсной

фазы, то при их разбавлении в нефти происходит снижение вязкости и дестабилизация эмульсий.

На Рисунке 3.39 представлено влияние ультразвуковой обработки в присутствии органических жидкостей в количестве 10% от объема образца на эффективность расслаивания.

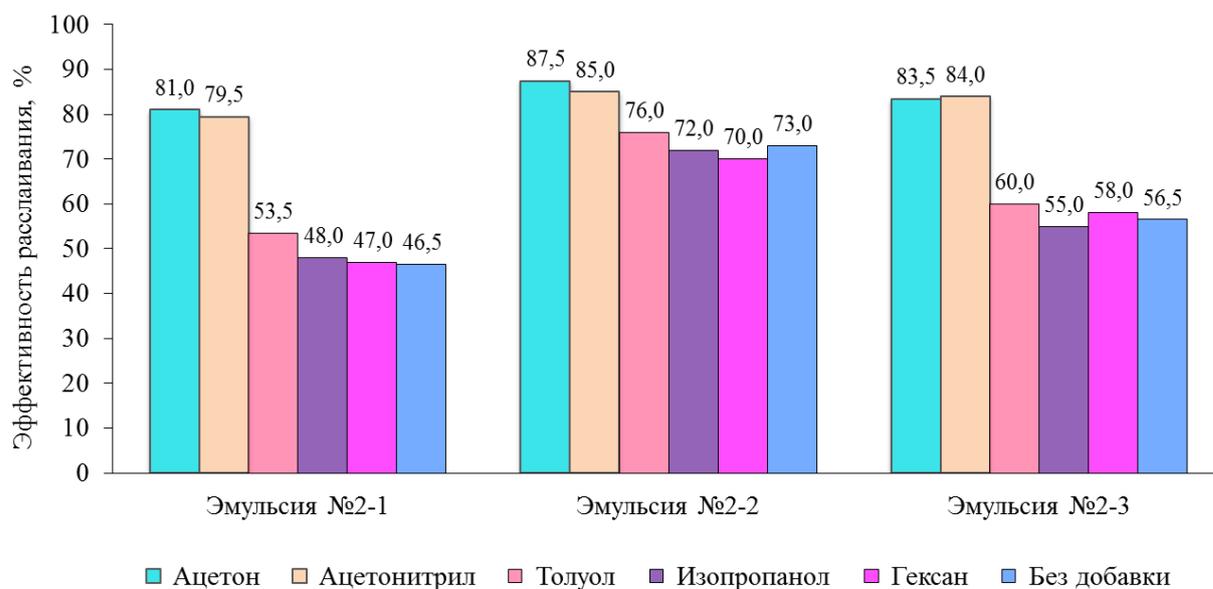


Рисунок 3.39. Влияние ультразвуковой обработки (мощность 1 кВт, частота $22 \pm 10\%$ кГц, время воздействия 3 мин) в присутствии различных органических жидкостей на эффективность расслаивания гелеобразующих эмульсий

Как видно из Рисунка 3.39, присутствие органической жидкости при ультразвуковой обработке по-разному влияет на эффективность расслаивания образцов эмульсий. При использовании в качестве органических жидкостей изопропанола и гексана, применяющихся для осаждения асфальтенов, увеличения эффективности расслаивания эмульсий не наблюдалось. При использовании толуола, который является хорошим растворителем асфальтенов, происходило снижение вязкости в среднем на 20% (Таблица 3.15) и наблюдалось небольшое увеличение эффективности расслаивания, однако разрушения нерасслоившихся эмульсий с гелеобразной дисперсионной средой не зафиксировано.

Динамическая вязкость гельсодержащих водонефтяных эмульсий до и после ультразвуковой обработки в присутствии различных органических жидкостей

Наименование образца	Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с					
	До УЗ-обработки	После УЗ-обработки в присутствии				
		Ацетона	Ацетонитрила	Толуола	Изопропанола	Гексана
Эмульсия №2-1	367±18	220±11	224±11	294±15	330±15	326±15
Эмульсия №2-2	258±13	155±8	158±8	204±10	232±11	230±11
Эмульсия №2-3	465±23	280±14	286±14	372±19	422±21	415±21

При использовании ацетона и ацетонитрила эффективность расслаивания водонефтяных эмульсий увеличилась до 80-88%, что связано с разрушением гелеобразной фазы за счет растворения молекул блоксополимеров окисей этилена и пропилена и растворения смол и парафинов (вязкость образцов снизилась в среднем на 40% – Таблица 3.15).

3.6.2. Влияние наноразмерных добавок на эффективность процесса деэмульгирования при ультразвуковой обработке

Для исследования влияния наноразмерных добавок при ультразвуковой обработке с целью полного расслаивания гельсодержащих эмульсий были использованы различные наночастицы металлов в виде суспензии в ацетоне и ацетонитриле, поскольку данные органические жидкости показали более высокую эффективность расслаивания исследуемых образцов. Размеры использованных наночастиц приведены в Таблице 2.2.

Исследования показали, что использование суспензий наночастиц CeO_2 , ZnO в ацетоне и ацетонитриле, AlN в ацетонитриле и Al_2O_3 в ацетоне при ультразвуковой обработке не привели к увеличению эффективности расслаивания эмульсий, она осталась такой же, как и при использовании отдельно ацетона или ацетонитрила. Однако при использовании суспензии наночастиц AlN в ацетоне

(концентрация наночастиц AlN 0,2 мас.%) и суспензии наночастиц Al₂O₃ в ацетонитриле (концентрация наночастиц Al₂O₃ 0,3 мас.%) наблюдалось полное разрушение гелеобразной фазы во всех трех образцах эмульсий и отделение всей водной фазы. При этом минимальное количество в случае использования суспензии наночастиц Al₂O₃ в ацетонитриле составило 10% от объема образцов всех трех исследованных гелеобразующих эмульсий, а в случае использования суспензии наночастиц AlN в ацетоне ее количество зависит от содержания «геля» и составляет 6-8% (Рисунок 3.40).

При исследовании ультразвуковой обработки совместно с добавкой в динамическом режиме в соответствии с процедурой проведения эксперимента, описанной в п. 2.3.1., использование суспензии наночастиц Al₂O₃ в ацетонитриле не привело к полному разрушению эмульсий как при обработке в статическом режиме – эффективность расслаивания составила 90%.

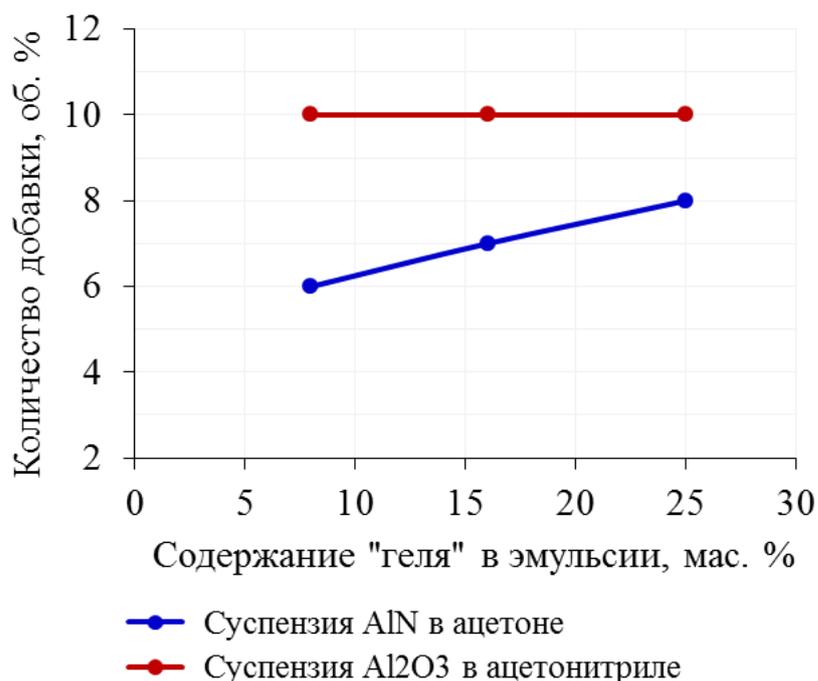


Рисунок 3.40. Влияние содержания «геля» в эмульсии на минимальное количество добавки, необходимое для эффективного расслаивания при ультразвуковой обработке в статическом режиме

Использование суспензии наночастиц AlN в ацетоне при ультразвуковой обработке в динамическом режиме показало такие же результаты, как и при обработке в статическом режиме. Для эффективной обработки с целью полного разрушения образцов перед смешиванием потоков в ультразвуковом реакторе изменяли скорости прокачивания эмульсии и суспензии (Рисунок 3.41).

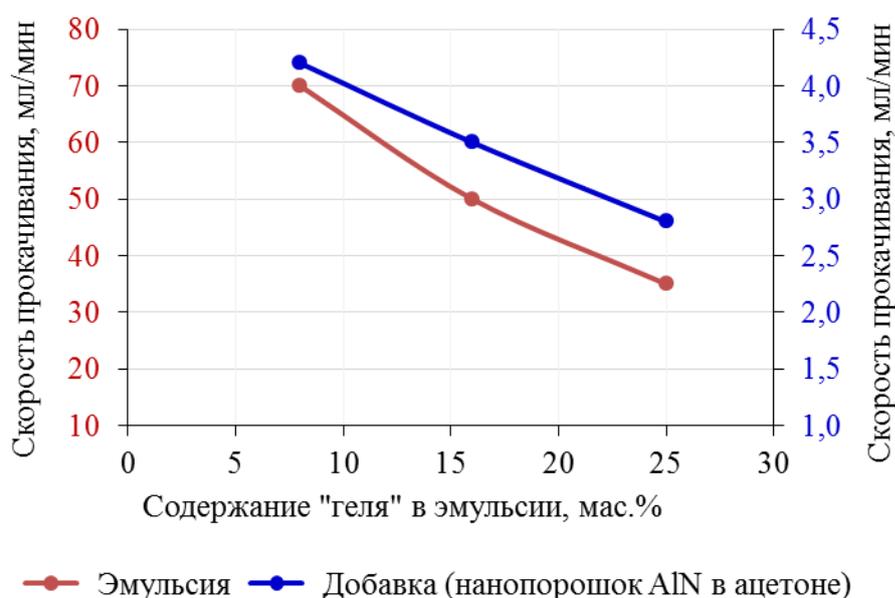


Рисунок 3.41. Зависимость максимально допустимой скорости прокачивания от содержания «геля» в эмульсии при ультразвуковой обработке в динамическом режиме

Как видно из Рисунка 3.41, чем больше содержания «геля» в эмульсии, тем меньше скорость прокачивания и эмульсии и суспензии. При этом скорость прокачивания эмульсии была выбрана в результате экспериментальных исследований, описанных в п. 3.4.2., а скорость прокачивания суспензии была выбрана таким образом, чтобы ее объем, поступающий в ультразвуковой реактор, составлял не более 8% от объема поступающей эмульсии.

Ультразвуковая обработка совместно с добавлением наноразмерной добавки оказывает комплексное воздействие на структурно-механический барьер и гелеподобные структуры, содержащиеся в образцах эмульсий. Ацетон совместно с ультразвуковыми колебаниями способствует растворению высокомолекулярных соединений, тем самым приводя к разрушению

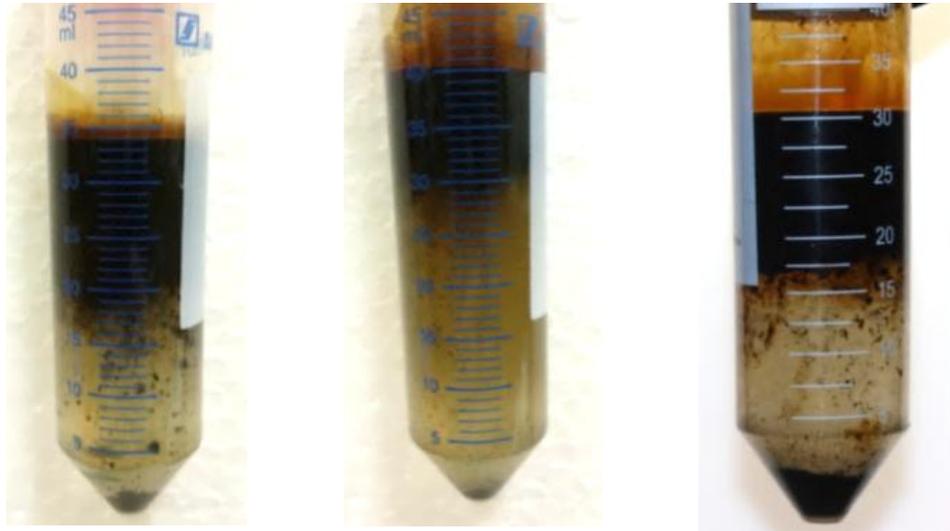
гелеобразной фазы (эмульсия становится менее вязкой, более текучей). Как известно [178], наночастицы AlN, обладающие гидрофильно-гидрофобной поверхностью, за счет своей «мозаичной» смачиваемости распределяются на межфазных границах нефть-вода. Таким образом, наночастицы AlN встраиваются в межфазный слой, что приводит к уменьшению его механической прочности, происходит коалесценция капель и отделение водной и нефтяной фаз до 99,8%. В отличие от наночастиц AlN, наночастицы Al₂O₃ обладает более гидрофильной поверхностью и при адсорбции на границе раздела фаз вытесняет природные эмульгаторы, способствуя ускорению коалесценции капель водной дисперсной фазы и расслаиванию эмульсии на водную фазу и нефть. После разделения на фазы наночастицы Al₂O₃ и AlN выпадают в виде осадка вместе с твердыми минеральными частицами, содержащимися в эмульсии.

При этом преимущества и отличия добавки на основе наночастиц AlN заключаются в следующем:

- добавление меньшего количества суспензии (не более 8 об.%);
- использование в качестве растворителя ацетона, который является более доступным и дешевым реагентом;
- более эффективное обезвоживание нефтяной фазы – остаточное содержание воды в нефтяной фазе менее 0,5 мас.%.

Таким образом, объединение ультразвуковой обработки эмульсий вместе с вводом добавки наночастиц способствует эффективному расслаиванию эмульсий. С одной стороны, ультразвуковые колебания приводят к деформации капель водной дисперсной фазы, в результате которой бронирующий межфазный слой разрывается или истончается, приводя к уменьшению его механической прочности. С другой стороны, добавка наночастиц, встраивающихся в межфазный слой, также приводит к уменьшению его механической прочности, приводя к ускорению коалесценции капель водной дисперсной фазы. Помимо этого, ультразвуковая обработка препятствует агрегированию добавленных наночастиц и способствует их эффективному распределению по всему объему, приводя к увеличению эффективности расслаивания эмульсий.

На Рисунке 3.42 представлены фотографии после расслаивания образцов геледержащих водонефтяных эмульсий при использовании ультразвуковой обработки совместно с добавкой суспензии наночастиц AlN в ацетоне.



Эмульсия №2-1

Эмульсия №2-2

Эмульсия №2-3

Рисунок 3.42. Образцы геледержащих эмульсий после расслаивания
(эффективность расслаивания до 99,8%)

Следует отметить, что после ультразвуковой обработки совместно с наноразмерной добавкой и центрифугирования зафиксировано наличие промежуточного слоя между водной и нефтяной фазами и его объем зависел от исходного содержания «геля» и сульфида железа в образцах эмульсий – чем меньше содержание «геля» и сульфида железа, тем меньше объем этого слоя (Рисунок 3.43).

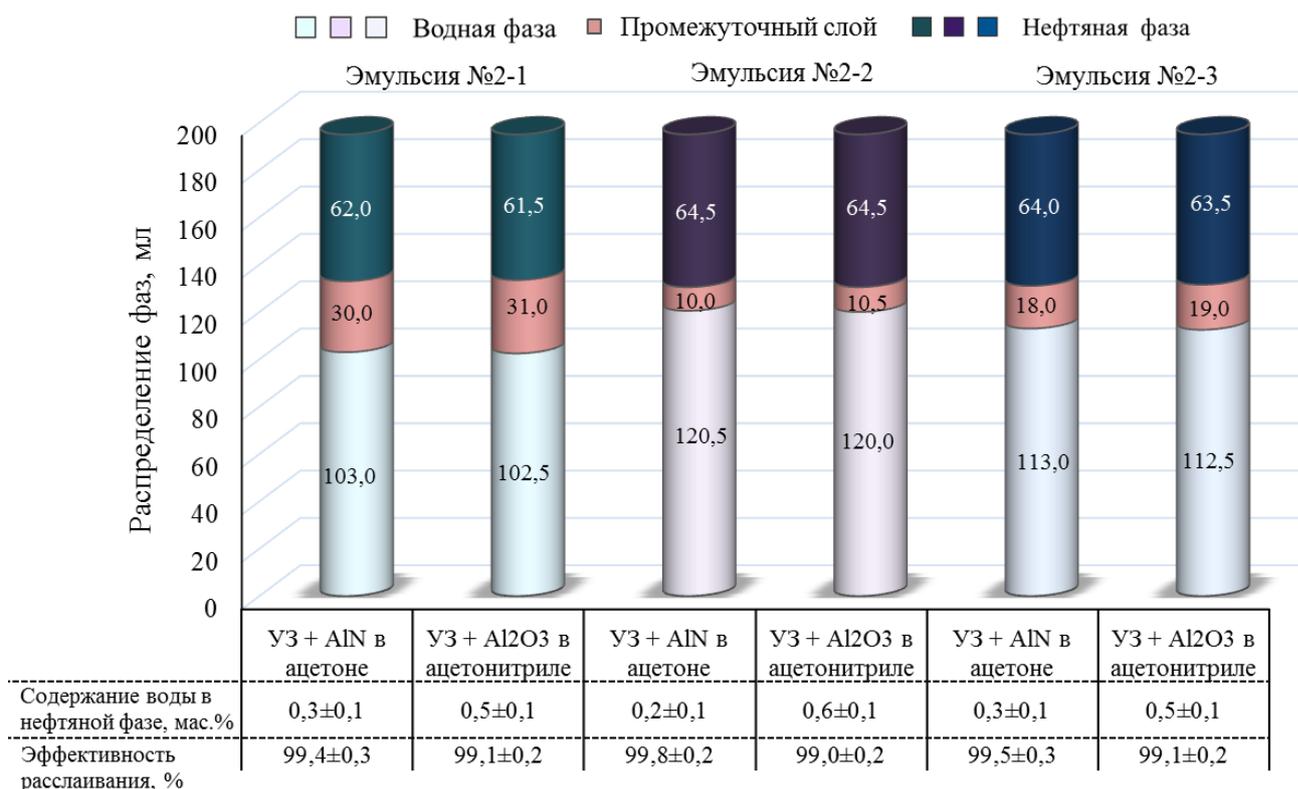


Рисунок 3.43. Распределение фаз образцов гельсодержащих эмульсий после расслаивания (эффективность расслаивания до 99,8%)

На Рисунке 3.44 представлены фотографии промежуточного слоя, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) модели JSM 6700F (JEOL, Япония). Видно, что слой состоит из различных по форме и размеру частиц, и содержит наноразмерные частицы.

Элементный анализ промежуточного слоя, выполненный с использованием ЭДС детектора, показал наличие железа, алюминия, кремния, кальция, натрия, магния, серы, хлора, углерода, кислорода. На Рисунке 3.45 приведены результаты энергодисперсионного анализа в виде спектров характеристического рентгеновского излучения элементов, присутствующих в промежуточном слое.

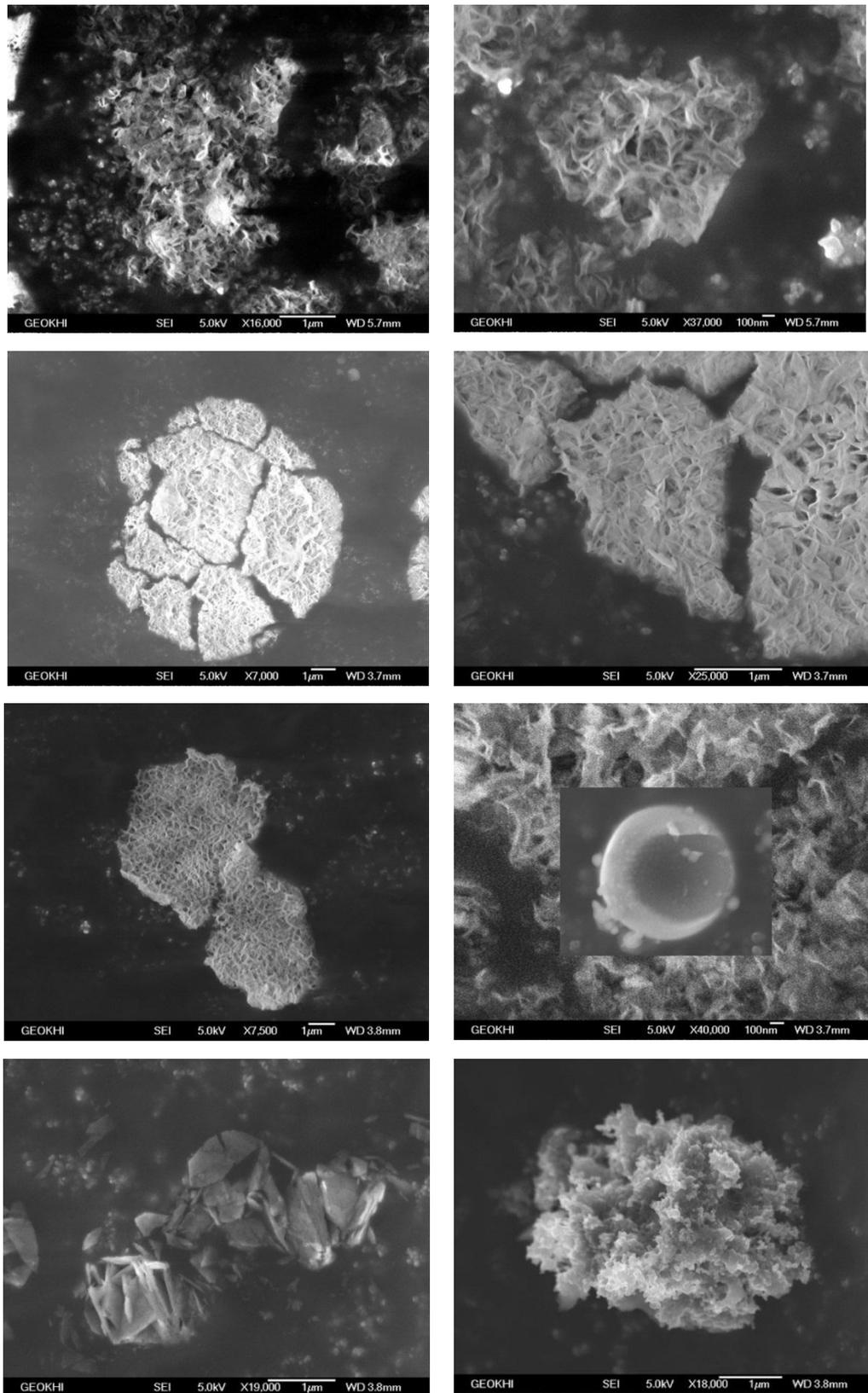


Рисунок 3.44. СЭМ-фотографии промежуточного слоя

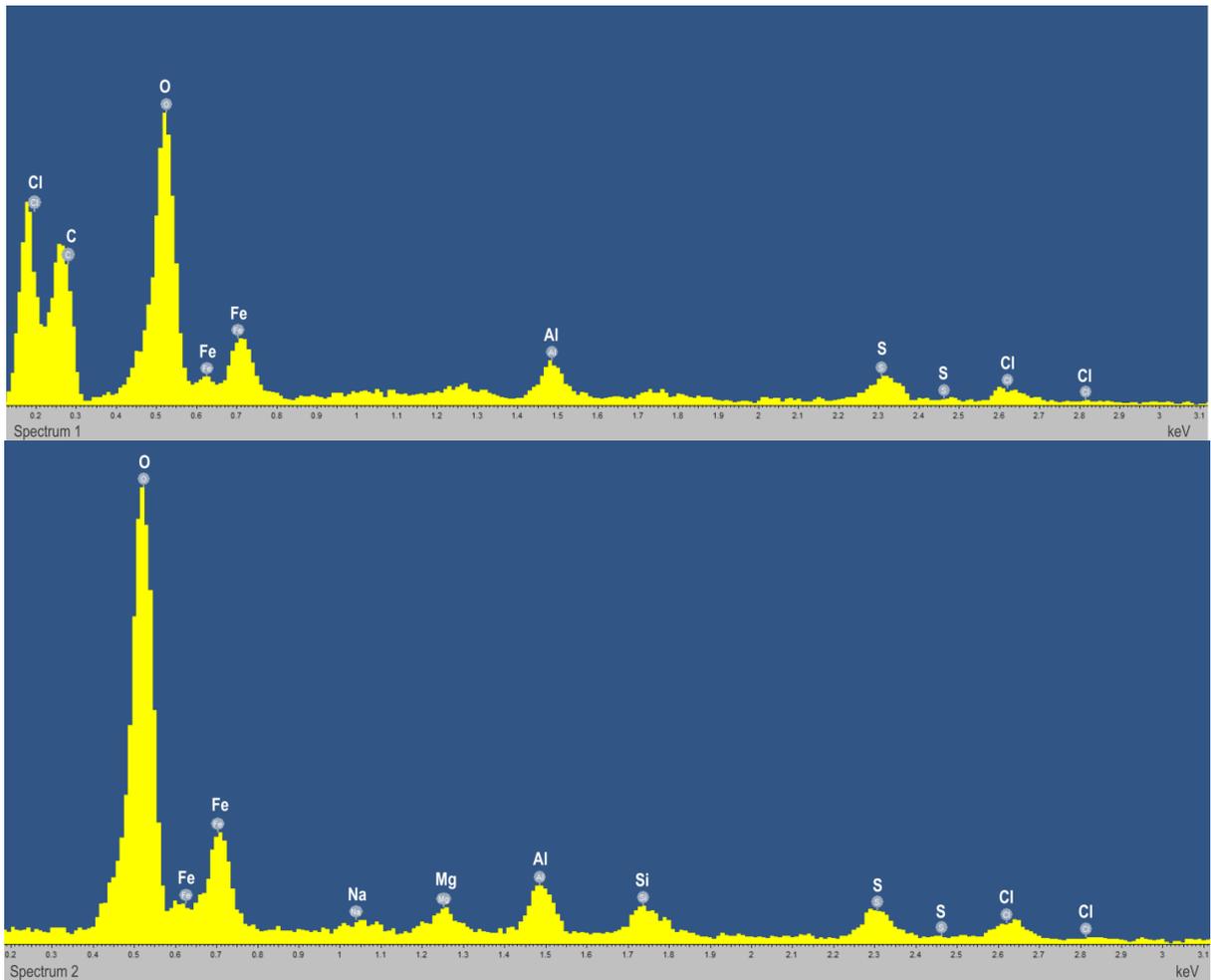


Рисунок 3.45. Спектры характеристического рентгеновского излучения элементов

Полученные результаты свидетельствуют о наличии следующих соединений: сульфида железа, который содержится в образцах эмульсий; оксид кремния и алюмосиликаты, представляющие собой частицы песка, глины; хлорид натрия, соли магния и кальция.

ГЛАВА 4. КОНСТРУКТИВНОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ДЕЭМУЛЬГИРОВАНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОМ МАСШТАБЕ

С целью реализации предложенных способов деэмульгирования в промышленном масштабе разработана конструкция установки волнового воздействия.

На Рисунке 4.1 представлена конструкция установки волнового воздействия для обработки промысловых водонефтяных эмульсий.

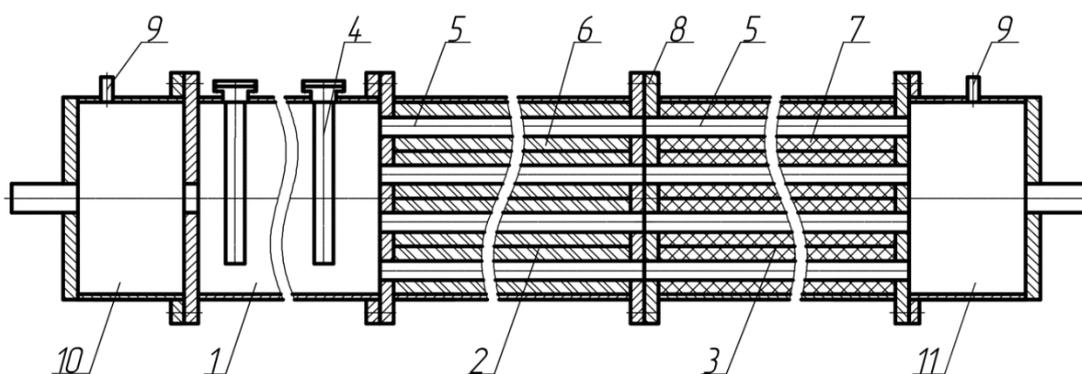


Рисунок 4.1. Конструкция установки волнового воздействия для обработки промысловых водонефтяных эмульсий:

1 – ультразвуковой блок; 2 - электромагнитный блок; 3 – магнитный блок; 4 – волновод-излучатель; 5 – трубка-активатор; 6 – протяженный электромагнит (соленоид); 7 – протяженный кольцевой постоянный магнит; 8 – фланцевое соединение; 9 – штуцер для ввода реагента; 10 – входная смесительная камера; 11 – выходная смесительная камера

Установка волнового воздействия включает три взаимозаменяемых блока (ультразвуковой блок 1, электромагнитный блок 2 и магнитный блок 3), расположенных между смесительными камерами 10 и 11. Ультразвуковой блок представляет собой цилиндрический корпус с размещенными внутри волноводами-излучателями 4 (не менее двух), передающими ультразвуковые колебания от магнитострикционных преобразователей в обрабатываемую эмульсию. Отличительной особенностью ультразвукового блока от

существующих конструкций является размещение волноводов-излучателей перпендикулярно потоку движения жидкости. Электромагнитный блок представляет собой цилиндрический корпус с размещенным внутри каналом из трубок-активаторов 5. Трубка-активатор 5 представляет собой металлическую трубку, помещенную в протяженный электромагнит (соленоид) 6, питаемый переменным током напряжением 380 В, частотой 50 Гц. Магнитный блок представляет собой цилиндрический корпус с размещенным внутри каналом из трубок-активаторов 5. Трубка-активатор 5 представляет собой металлическую трубку, помещенную в протяженный кольцевой постоянный магнит 7. Отличительной особенностью магнитного блока от существующих конструкций является сборка кольцевого постоянного магнита из восьми составных частей, размещенных вокруг металлической трубы. Каждая составная часть представляет собой усеченную пирамиду с вершиной 45° . Количество трубок-активаторов в магнитном и электромагнитном блоках будет варьироваться в зависимости от скорости потока и внутреннего диаметра трубы. Длина блоков будет зависеть от физико-химических свойств и углеводородного состава исходного нефтяного сырья. Между собой блоки крепятся через фланцевые соединения 8.

Обработка водонефтяных эмульсий осуществляется при их прокачивании через установку с блоками волнового воздействия. В зависимости от физико-химических свойств и характеристик эмульсий выбирается комбинация блоков для эффективной обработки. Использование фланцевых соединений позволяет производить сборку блоков установки волнового воздействия или их перестановку в необходимой последовательности. Возможны три варианта сборки: один блок, два блока или три блока. Магнитный блок перед отсоединением не требует каких-либо дополнительных действий, в то время как для ультразвукового и электромагнитного блока необходимо вначале прекратить подачу электроэнергии и отсоединить блоки от источников питания.

В установке предусмотрена возможность ввода добавки (суспензия нанопорошка в растворителе), для этого в смесительных камерах 10 и 11

предусмотрен штуцер 9. Ввод добавки в сочетании с волновой обработкой позволит разрушать высокоустойчивые гельсодержащие водонефтяные эмульсии.

Установка имеет универсальную конструкцию и может быть размещена либо на нефтепромысле врезкой в трубопровод, либо автономно.

На Рисунке 4.2 приведена фотография прототипа пилотной установки волнового воздействия, оснащенного ультразвуковым и магнитным блоками и пригодного для обработки эмульсий (основные параметры: мощность 1-4 кВт, частота ультразвука 16-25 кГц, магнитная индукция 1 Тл). Пилотная установка позволяет обрабатывать эмульсионный поток со скоростью до 600 м³/сут, при этом эффективность процесса деэмульгирования зависит от состава и свойств эмульсий.



Рисунок 4.2. Пилотная установка волнового воздействия

В *Приложении 1* приведено информационное письмо от ООО «Центр изучения и исследования нефти» о создании пилотной установки волнового воздействия и успешном прохождении ее тестирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Определены реологические свойства промышленных водонефтяных эмульсий. Эмульсии обратного типа с долей водной дисперсной фазы $\leq 15,0$ мас.% являются ньютоновскими жидкостями. Эмульсии обратного типа с долей водной дисперсной фазы $\geq 37,5$ мас.% неньютоновскими псевдопластичными жидкостями и могут быть описаны уравнением Оствальда-Вейля. У гельсодержащих эмульсий модуль накопления больше модуля потерь, они могут быть описаны уравнением Бингама, так как обладают пределом текучести.

2. Предложен способ разрушения промышленных водонефтяных эмульсий, не содержащих в своем составе «гель», с использованием магнитной обработки: индукция 0,3-0,6 Тл, время воздействия 10 мин, температура 20-60 °С, приводящий к отделению водной фазы до 99,4% (остаточное содержание воды в отслоившейся нефти $\leq 0,6$ мас.%).

3. Впервые разработан способ разрушения гельсодержащих водонефтяных эмульсий с эффективностью расслаивания до 99,8%, заключающийся в добавлении к эмульсии суспензии наночастиц AlN в ацетоне (≤ 8 об.%) или суспензии наночастиц Al₂O₃ в ацетонитриле (≤ 10 об.%) с последующей обработкой смеси ультразвуком с частотой излучения $22 \pm 10\%$ кГц и мощностью 1 кВт. В случае использования суспензии наночастиц AlN в ацетоне способ может быть реализован как в статическом, так и в динамическом режимах.

4. Выявлен состав промежуточного слоя, образующегося между нефтяной и водной фазами после расслаивания гельсодержащих водонефтяных эмульсий. В состав входят следующие соединения: сульфида железа, который содержится в образцах эмульсий; оксид кремния и алюмосиликаты, представляющие собой частицы песка, глины; хлорид натрия, соли магния и кальция.

5. Разработана конструкция установки волнового воздействия для обработки водонефтяных эмульсий различного состава и свойств с целью их эффективного расслаивания. Созданная пилотная установка волнового

воздействия успешно прошла тестирование в ООО «Центр изучения и исследования нефти».

Полученные результаты экспериментальных исследований служат важным ориентиром для практического применения и более детального исследования механизма волнового воздействия и наноразмерных добавок на процесс расслаивания водонефтяных эмульсий.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс

ДЭС – двойной электрический слой

НДС – нефтяная дисперсная система

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПМП – постоянное магнитное поле

САВ – смолисто-асфальтеновые вещества

ССЕ – сложная структурная единица

УЗ – ультразвук

ЭМП – электромагнитное поле

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bessler D.U. Chemical resolution of petroleum emulsions / D.U. Bessler, G.V. Chilingarian // *Development in Petroleum Science*. – 1987. – P. 125-147.
2. Атлас М.И. Водоснабжение и отвод сточных вод нефтяных промыслов / М.И. Атлас, Н.М. Литвишков, В.Т. Малышек – ГосТопТехИздат, 1953. – 304 с.
3. Abdulredha M.M. Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques / M.M. Abdulredha, H. Siti Aslina, C.A. Luqman // *Arab. J. Chem.* – 2020. – Vol. 33 – № 1. – P. 3403-3428.
4. Хисамутдинов Н.И. Влияние техногенных факторов на физико-гидродинамические характеристики и технологические процессы добычи нефти / Н.И. Хисамутдинов, И.М. Хасанов, Г.З. Ибрагимов, А.Г. Телин, М.Ю. Доломатов, А.Г. Скороход, Ю.А. Левин, Т.Ф. Зайнетдинов, Е.Ф. Смолянец, И.С. Кольчугин // *Нефтепромысловое дело* – 1997. – № 12. – С. 2.
5. Ибрагимов Г.З. Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти: Справочник / Г.З. Ибрагимов, К.С. Фазлугдинов, Н.И. Хисамутдинов – М.: Недра, 1991. – 384 с.
6. Сафиев Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1). Учебное пособие / Р.З. Сафиева – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 112 с.
7. Антонова Е.О. Основы нефтегазового дела: Учеб. для вузов / Е.О. Антонова, Г.В. Крылов, А.Д. Прохоров, О.А. Степанов – М: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2003. – 307 с.
8. Schubert H. Principles of formation and stability of emulsions / H. Schubert, H. Armbruster // *Chem. Ing. Tech.* – 1989. – Vol. 61, № 9. – P. 701-711.
9. Umar A.A. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids / A.A. Umar, I.B.M. Saaid, A.A. Sulaimon, R.B.M. Pilus // *J. Pet. Sci. Eng.* – 2018. – Vol. 165. – P. 673–690.

10. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий / Г.Н. Позднышев – М.: Недра, 1982. – 221 с.
11. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти / В.П. Тронов – Казань, «Фэн», 2000. – 416 с.
12. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учебник / Д.А. Фридрихсберг – 4-е изд., испр. и доп. – СПб.: Издательство «Лань», 2010. – 416 с.
13. Kokal S.L. Crude oil emulsions: a state-of-the-art review / S.L. Kokal // SPE Prod. Facil. –2005. – Vol. 20 – № 01. – P. 5–13.
14. Щукин Е.Д. Коллоидная химия: учебник для бакалавров / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина – 7-е изд., испр. и доп. – Москва: Издательство Юрайт, 2014. – 444 с.
15. Ибрагимов Н.Г. Осложнения в нефтедобыче / Н.Г. Ибрагимов, Е.И. Ишемгужин – Уфа: ООО «Издательство научно-технической литературы «Монография», 2003. – 302 с.
16. Зарипов А.Г. Разработка технологии и техники подготовки нефтей с повышенным содержанием механических примесей / А.Г. Зарипов, Б.Д. Семенов // Нефтепромышленное дело. – 1982. – № 1. – С. 27–29.
17. Лутошкин Г.С. Сбор и подготовка нефти, газа и воды: Учебник для вузов / Г.С. Лутошкин – 3-е изд., стереотипное. Перепечатка со второго издания 1979 г. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2005. – 319 с.
18. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий – М.: Химия, 1964. – 574 с.
19. Захарченко В.Н. Коллоидная химия / В.Н. Захарченко – М.: Высш. шк., 1989. – 240 с.
20. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Б.Д. Сумм – 2-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 240 с.
21. Becker J.R. Crude oil waxes, emulsions, and asphaltenes / J.R. Becker – PennWell Corp., 1997. – 276 p.
22. Singh P. Flow Properties of Alaskan Heavy-Oil Emulsions / P. Singh, W.H.

- Thomason, S. Gharfeh, L.D. Nathanson, D.J. Blumer // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2004. – P. 7.
23. Вольцов А.А. Новые технологии подготовки нефти / А.А. Вольцов, В.А. Крючков // Материалы IV междунар. науч. Конф: В 2-х т. – Томск: STT, 2000. – С. 535–538.
 24. Fingas M. Studies of water-in-oil emulsions: Stability studies / M. Fingas, B. Fieldhouse, J.V. Mullin // Spill Sci. Technol. Bull. – 1996. – Vol. 3, № 4. – P. 189-190.
 25. Fingas M. Studies of the formation process of water-in-oil emulsions / M. Fingas, B. Fieldhouse // Mar. Pollut. Bull. – 2003. – Vol. 47, № 9–12. – P. 369–396.
 26. Fingas M. Handbook of Oil Spill Science and Technology / M. Fingas – John Wiley & Sons, 2014. – 728 p.
 27. Fingas M. New Models for Water-in-Oil Emulsion Formation / M. Fingas // Int. Oil Spill Conf. Proc. – 2014. – Vol. 2014, № 1. – 285469.
 28. Fingas M. Water-in-Oil Emulsions: Formation and Prediction / M. Fingas // J. Pet. Sci. Res. – 2014. – Vol. 3, № 1. – P. 38.
 29. Fink J. Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids / J. Fink – Elsevier, 2015. – 854 p.
 30. Surfluh J. Prevention of Oil-Field Emulsions: Drilling and Production Practice / J. Surfluh – New York: American Petroleum Institute, 1938. – 237 p.
 31. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды / П.А. Ребиндер – М.: Наука, 1978. – 177 с.
 32. Левченко Д.Н. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения / Д.Н. Левченко, Н.В. Бергштейн, А.Д. Худякова, Н.М. Николаева – М.: Химия, 1967. – 200 с.
 33. Сахабутдинов Р.З. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений / Р.З. Сахабутдинов, Ф.Р. Губайдулин, И.Х. Исмагилов, Т.Ф. Космачева – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. – 324 с.
 34. Гречухина А.А. Установки подготовки нефти / А.А. Гречухина, А.А.

- Елпидинский – Казань: Издательство Казан, гос. технол. ун-та, 2011. – 84 с.
35. Цыганов Д.Г. Композиционные составы для процессов подготовки устойчивых промышленных эмульсий: дис ... канд. техн. наук. – Казань, 2017. – 182 с.
 36. Серб-Сербина Н.Н. Физико-химические основы деэмульгирования нефтей / Н.Н. Серб-Сербина, А.М. Смирнов – М. Л.: Гостоптехиздат, 1946. – 51 с.
 37. Yang X. Demulsification of Asphaltenes and Resins Stabilized Emulsions via the Freeze/Thaw Method / X. Yang, W. Tan, Y. Bu // Energy & Fuels. – 2009. – Vol. 23, № 1. – P. 481-486.
 38. Наметкин Н.С. Нафтенновые кислоты и продукты их химической переработки / Н.С. Наметкин, Г.М. Егорова, В.Х. Хамаев – М., 1982. – 184 с.
 39. Kokal S. Crude oil emulsions: everything you wanted to know but were afraid to ask / S. Kokal – 2008. – 38 p.
 40. Emulsions / ed. by F.H. Müller, A. Weiss – Heidelberg: Steinkopff, 1978. – 121 p.
 41. Encyclopedic handbook of emulsion technology / ed. by J. Sjoblom – CRC Press., 2001. – 760 p.
 42. Smith H.V. Crude oil emulsions. Petroleum engineering handbook / H.V. Smith, K.E. Arnold – 3rd ed. – Richardson: Social of Petroleum Engineers, 1992. – P. 19.11-19.34.
 43. Измайлова В.Н. Структурообразование в белковых системах / В.Н. Измайлова, П.А. Ребиндер – М.: Наука, 1974. – 208 с.
 44. Баранов А.Н. Влияние биокоррозии на объекты нефтегазодобычи и способы их антикоррозионной защиты / А.Н. Баранов, П.А. Лобова, Е.М. Комова // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2015. – № 1 (12). – С. 60-65.
 45. Резяпова И.Б. Сульфатвосстанавливающие бактерии при разработке нефтяных месторождений / И.Б. Резяпова – Уфа: Гилем, 1997. – 52 с.
 46. Сорокин Г.М. Коррозионно-механическое изнашивание сталей и сплавов / Г.М. Сорокин, А.П. Ефремов, Л.С. Саакян – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2002. – 424 с.

47. Плугатырь В.И. Коррозия металлических конструкций и защитные покрытия в сероводородсодержащих средах / В.И. Плугатырь – М.: Химия, 2004. – 128 с.
48. Мамлеев Р.А. Исследование условий формирования стойких эмульсий с повышенным содержанием мехпримесей РНТС / Р.А. Мамлеев // Нефтепромысловое дело. – 1980. – № 10. – С. 38-41.
49. Петров А.А. О допустимых пределах смешения сероводородсодержащих водонефтяных эмульсий / А.А. Петров, С.И. Борисов // Нефтяное хозяйство. – 1979. – № 11. – С. 37-40.
50. Сахабутдинов Р.З. Причины повышения устойчивости водонефтяных эмульсий / Р.З. Сахабутдинов, Т.Ф. Космачева, Ф.Р. Губайдулин, О.С. Татьяна // Нефтяное хозяйство. – 2007. – № 1. – С. 74-77.
51. Губайдулин Ф.Р. Методы стабилизации работы установок подготовки нефти / Ф.Р. Губайдулин, Т.Ф. Космачева, Р.З. Тронов, Р.З. Сахабутдинов // Нефтяное хозяйство. – 2003. – № 3. – С. 66-68.
52. Космачева Т.Ф. Исследование возможности деэмульгаторов образовывать аномально устойчивые структуры / Т.Ф. Космачева, Ф.Р. Губайдулин, И.Х. Исмагилов, Р.З. Сахабутдинов // Нефтяное хозяйство. – 2004. – № 1. – С. 90-92.
53. Chistyakov В.Е. Theory and practical application aspects of surfactants / В.Е. Chistyakov // Stud. Interface Sci. – 2001. – № 13. – P. 511-618.
54. Кирсанов Е.А. Неньютоновское поведение структурированных систем / Е.А. Кирсанов, В.Н. Матвеев – Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2019. – 384 с.
55. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Н.Б. Урьев – М.: Химия, 1988. – 256 с.
56. Мустафаева Г.Р. Реологические модели, присущие течению неньютоновских нефтей / Г.Р. Мустафаева // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья – 2018. – Т. 4. – С. 40–42.
57. Simon S. Rheological properties of particle-stabilized emulsions / S. Simon, S. Theiler, A. Knudsen, G. Øye, J. Sjöblom // J. Dispers. Sci. Technol. – 2010. – Vol.

- 31, № 5. – P. 632–640.
58. Келбалиев Г.И. Механика и реология нефтяных дисперсных систем: Монография / Г.И. Келбалиев, С.Р. Расулов, Д.Б. Тагиев, Г.Р. Мустафаева – М.: Изд.-во «Маска» 2017. – 462 с.
59. Princen H.M. Highly concentrated emulsions. II. Real systems. The effect of film thickness and contact angle on the volume fraction in creamed emulsions / H.M. Princen, M.P. Aronson, J.C. Moser // *J. Colloid Interface Sci.* – 1980. – Vol. 75, № 1. – P. 246–270.
60. Mason T.G. Yielding and Flow of Monodisperse Emulsions / T.G. Mason, J. Bibette, D.A. Weitz // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – Vol. 448, № 179. – P. 439–448.
61. Pal R. A novel viscosity correlation for non-newtonian concentrated emulsions / R. Pal, E. Rhodes // *J. Colloid Interface Sci.* – 1985. – Vol. 107, № 2. – P. 301–307.
62. Pal R. Viscosity/Concentration Relationships for Emulsions / R. Pal, E. Rhodes // *J. Rheol.* – 1989. – Vol. 33, № 7. – P. 1021–1045.
63. Johnsen E.E. Viscosity of “live” water-in-crude-oil emulsions: Experimental work and validation of correlations / E.E. Johnsen, H.P. Rønningen // *J. Pet. Sci. Eng.* – 2003. – Vol. 38, № 1–2. – P. 23–36.
64. Задымова Н.М. Тяжелая Нефть Как Эмульсия: Состав, структура и реологические свойства / Н.М. Задымова, З.Н. Скворцова, В.Ю. Траскин, Г.П. Ямпольская, М.В. Миронова, Э.И. Френкин, В.Г. Куличихин, А.Я. Малкин // *Коллоидный Журнал.* – 2016. – Т. 78, № 6. – С. 675–687.
65. Серкебаева Б.С. Особенности реологии водонефтяных эмульсий месторождения Узень / Б.С. Серкебаева // *Нефтепромышленное дело.* – 2015. – Т. 1. – С. 57–60.
66. Ghannam M.T. Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability / M.T. Ghannam, S.W. Hasan, B. Abu-Jdayil, N. Esmail // *J. Pet. Sci. Eng.* – 2012. – Vol. 81. – P. 122–128.
67. Pal R. Shear viscosity behavior of emulsions of two immiscible liquids / R. Pal //

- J. Colloid Interface Sci. – 2000. – Vol. 225, № 2. – P. 359–366.
68. Pal R. Effect of Droplet Size on the Rheology of Emulsions / R. Pal // *AIChE J.* – 1996. – Vol. 42, № 11. – P. 3181–3190.
69. Малкин А.Я. Структура и реологические свойства высококонцентрированных эмульсий. Современный взгляд / А.Я. Малкин, В.Г. Куличихин // *Успехи химии.* – 2015. – Т. 84, № 8. – С. 803–825.
70. Abivin P. Dispersed systems in heavy crude oils / P. Abivin, C. Henaut, J.F. Argillier, F. Chinesta, M. Moan // *Oil Gas Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 64, № 5. – P. 557–570.
71. Thompson M.J. The effect of droplet extension on the rheology of emulsions of water in alkyd resin / M.J. Thompson, J.R.A. Pearson, M.R. Mackley // *J. Rheol.* – 2001. – Vol. 45, № 6. – P. 1341–1358.
72. Евдокимов И.Н. Экспериментальные доказательства отсутствия инверсии в промышленных водонефтяных эмульсиях / И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев // *Бурение и нефть.* – 2010. – С. 26–27.
73. Abdul Manan M. Rheological Properties of Crude Oil Emulsion / M. Abdul Manan, H.B. Mat, L.J. Ling // *Proceedings of Regional Symposium on Chemical Engineering, Hyatt Regency, Johor Bahru, Johor, Malaysia, October 13- 15, 1997.*
74. Keleşoğlu S. Flow properties of water-in-North Sea heavy crude oil emulsions / S. Keleşoğlu, B.H. Pettersen, J. Sjöblom // *J. Pet. Sci. Eng.* – 2012. – Vol. 100. – P. 14–23.
75. Сюняев З.И. Влияние микроструктуры нефтяных дисперсных систем (НДС) на их физико-химические и технологические свойства / З.И. Сюняев, Р.З. Сафиева, С. Пурэвсурэн // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.* – 2002. – № 6.
76. Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы: «мягкость», наноструктура, иерархия, фазовое поведение / З.И. Сюняев, Р.З. Сафиева // *Георесурсы.* – 2012. – № 3. – С. 39-40.
77. Унгер Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева – Новосибирск: Наука, 1995. – 185

с.

78. Андреева Л.Н. Физика образования коллоидов нефтяных дисперсных систем. Элементы спиновой химии / Л.Н. Андреева, С.Я. Александрова, Л.В. Цыро, Ф.Г. Унгер // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2009. – № 4. – С. 101-107.
79. Пивоварова Н.А. Магнитные технологии добычи и переработки углеводородного сырья: Обз. информ. / Н.А. Пивоварова – М.: ООО «Газпром экспо», 2009. – 120 с.
80. Унгер Ф.Г. Использование магнетронных устройств для омагничивания жидких сред. / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева, Э.Р. Гейнц // Сб. науч. трудов. Электронные и электромеханические системы и устройства. Томск: Науч. произв. центр «Полюс», 1997. – С. 179-183.
81. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем / Б.П. Туманян – М.: ООО «ТУМА ГРУПП». Издательство «Техника», 2000. – 336 с.
82. Сюняев З.И. Химия нефти / З.И. Сюняев– Л.: Химия, 1984. – 360 с.
83. Пивоварова Н.А. Новые технологии в химической, нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности, основанные на безреагентных методах / Н.А. Пивоварова // Прикладная физика. – 1999. – № 1. – С. 127-133.
84. Ганиев Р.Ф. Волновая технология приготовления альтернативных видов топлив и эффективность их сжигания / Р.Ф. Ганиев, В.И. Кормилицын, Л.Е. Украинский – М.: Dinamics, 2008. – 116 с.
85. Пивоварова Н.А. Влияние магнитного поля на результаты перегонки нефтяных остатков / Н.А. Пивоварова, Н.А. Клепова, Б.И. Белинский, Б.П. Туманян // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 12. – С. 23-26.
86. Галимов Р.А. Многостадийная активация нефтей в электромагнитном поле / Р.А. Галимов, Р.Н. Марданшин, Х.Э. Харлампида // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – № 4. – С. 121-126.
87. Галимов Р.А. Сохранность влияния электромагнитной активации нефти во

- времени / Р.А. Галимов, Х.Э. Харлампи, В.А. Ходкевич // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 4. – С. 251-256.
88. Лоскутова Ю.В. Реологические свойства высоковязких и парафинистых нефтей в магнитном поле / Ю.В. Лоскутова, Н.В. Юдина // Тез. Докл. 4-ой Междун. конф. по химии нефти и газа, Т.1. – Томск, 2000. – С. 474-478.
89. Пивоварова Н.А. Интенсификация процессов переработки углеводородного сырья воздействием постоянного магнитного поля: дис ... док. техн. наук. – М., 2005. – 366 с.
90. Ковалева Л.А. Развитие электромагнитной технологии для утилизации нефтяных шламов / Л.А. Ковалева, Р.З. Миннигалимов, Р.Р. Зиннатуллин // Нефтяное хозяйство. – 2009. – № 9. – С. 48-51.
91. Галимов Р.А. Дифференциация нефти в магнитном поле / Р.А. Галимов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 3. – С. 457-471.
92. Галимов Р.А. Влияние электромагнитного поля на отбор узких фракций светлых нефтепродуктов / Р.А. Галимов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 5. – С. 171-177.
93. Галимов Р.А. Электромагнитные поля в промышленной подготовке нефтей / Р.А. Галимов, Р.Н. Марданшин, Х.Э. Харлампи // Большая нефть XXI века. Матер. Всерос. конф. 11-14 сентября 2006 г. – Альметьевск. 2006. – С. 21-23.
94. Велес Парра Р. Пути повышения эффективности аппаратов для магнитной обработки жидкостей / Р. Велес Парра, Н.А. Пивоварова // Вестник АГТУ. – 1998. – С. 111-114.
95. Луцко В.Е. Влияние магнитного поля на антиоксидантные и парамагнитные свойства нефтяных дисперсных систем / В.Е. Луцко, С.И. Писарева, Л.Н. Андреева // Сб. трудов НПФ Геофит Томск – Изд-во ТГУ, 2002. – Т. 2. – С. 288-293.
96. Пивоварова Н.А. О свойствах и строении нефтяных дисперсных систем / Н.А. Пивоварова, Л.Б. Кириллова, М.А. Такаева, М.А. Мусаева, З.А.

- Мухамбетова, В.Д. Щугорев // Вестник АГТУ. – 2008 – Т. 6, № 47. – С. 138–144.
97. Igarashi M. Reversion of magnetic field effects under large magnetic fields observed in the photochemical hydrogen abstraction reactions of fluorinated acetophenone and benzophenone in micellar solutions / M. Igarashi, Q-X. Meng, Y. Sakaguchi, H. Hayashi // Mol. Phys. – 1995. – Vol. 84, № 5. – P. 943–955.
98. Misra A. Effect of dioxane on the benzil:SDS radical pair system. A study in the presence of high magnetic fields / A. Misra, R. Dutta, M. Chowdhury // Chem. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 243, № 3-4. – P. 308-313.
99. Пивоварова Н.А. Влияние постоянного магнитного поля на парамагнитную активность нефтяных систем / Н.А. Пивоварова, Ф.Г. Унгер, Б.П. Туманян // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 6. – С. 30-32.
100. Аксютин Л.Е. Применение магнитных полей в нефтяной и нефтегазовой промышленности // Л.Е. Аксютин, Н.А. Пивоварова / Вестник АГТУ. – 2004. – Т. 4, № 23. – С. 77–81.
101. Круглицкий Н.И. Физико-химическая механика дисперсных структур в магнитных полях / Н.И. Круглицкий – Киев: Наукова думка, 1976. – 156 с.
102. Такаева М.А. Повышение эффективности отбора бензиновых фракций грозненской нефти / М.А. Такаева, М.А. Мусаева, Х.Х. Ахмадова, Л.Б. Кириллова, А.М. Сыркин // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 4. – С. 100-105.
103. Такаева М.А. Интенсификация процесса подготовки и переработки грозненских нефтей / М.А. Такаева, М.А. Мусаева, Л.Б. Кириллова // Материалы международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук» – Уфа: УГНТУ, 2010. – С. 47-50.
104. Мокроусов Г.М. Физико-химические процессы в магнитном поле / Г.М. Мокроусов, Н.П. Горленко – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1988. – 128 с.
105. Лесин В.И. Механизм воздействия магнитных полей / В.И. Лесин // Нефтяное хозяйство. – 1994. – № 6. – С. 24-27.

106. Власова Г.В. Исследование по совершенствованию технологии процессов промышленной подготовки парафинистой нефти / Г.В. Власова // Химия нефти и газа: Матер. Междун. конф. 21-26 сент. 2009 г. – Томск, 2009. – С. 426-428.
107. Лоскутова Ю.В. Влияние магнитного поля на антиоксидантные и вязкостные характеристики ряда нефтей / Ю.В. Лоскутова, Н.В. Юдина, С.И. Писарева // Нефтехимия. – 2008. – Т. 28, № 1. – С. 50-54.
108. Карпов Б.В. Использование физических полей для предупреждения отложений парафина при добыче нефти / Б.В. Карпов // Нефтяное хозяйство. – 1997. – № 7. – Р. 46-47.
109. Rocha N. A preliminary study on the magnetic treatment of fluids / N. Rocha, G. Gonzalez, L.C. Marques, D.S. Vaitsman // Pet. Sci. Technol. – 2000. – Vol. 18. – P. 33-50.
110. Zhang W.W. The Effect of Magnetic Field on the Deposition of Paraffin Wax on the Oil Pipe / W.W. Zhang, T.T. Wang, X. Li, S.C. Zhang // Adv. Mater. Res. – 2013. – Vol. 788. – P. 719-722.
111. Tao R. Reducing viscosity of paraffin base crude oil with electric field for oil production and transportation / R. Tao, H. Tang // Fuel. – 2014. – Vol. 118. – P. 69-72.
112. Tao R. Reducing the Viscosity of Crude Oil by Pulsed Electric or Magnetic Field / R. Tao, X. Xu // Energy & Fuels. – 2006. – Vol. 20, № 5. – P. 2046-2051.
113. Homayuni F. The Viscosity Reduction of Heavy and Extra Heavy Crude Oils by a Pulsed Magnetic Field / F. Homayuni, A.A. Hamidi, A. Vatani, A.A. Shaygani, R. Faraji // Pet. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 29:23. – P. 2407-2415.
114. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах / Б.Г. Новицкий – М.: Химия, 1983. – 192 с.
115. Кардашев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии / Г.А. Кардашев – М.: Химия, 1990. – 208 с.
116. Промтов М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов / М.А. Промтов //

- Вестник ТГТУ. – 2008. – Т. 14, № 4. – С. 861-869.
117. Клокова Т.П. Влияние ультразвука на коллоидно-дисперсные свойства нефтяных систем / Т.П. Клокова, Ю.А. Володин, О.Ф. Глаголева // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 1. – С. 32-34.
 118. Муллакаев М.С. Исследование воздействия ультразвука и химических реагентов на реологические свойства нефти Лузановского месторождения / М.С. Муллакаев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 11. – С. 23-28.
 119. Ершов М.А. Математическая обработка результатов экспериментов по ультразвуковому воздействию на вязкость нефти / М.А. Ершов, М.С. Муллакаев, Д.А. Баранов // Вестник СГТУ. – 2012. – № 1. – С. 250-253.
 120. Плисс А.А. Влияние ультразвука на физико-химические свойства нефти / А.А. Плисс, В.П. Золотов, А.В. Якимов // Интервал. – 2007. – № 3. – С. 36-39.
 121. Shedid S.A. An ultrasonic irradiation technique for treatment of asphaltene deposition / S.A. Shedid // J. Pet. Sci. Eng. – 2004. – Vol. 42, № 1. – P. 57-70.
 122. Najafi I. Asphaltene flocculation inhibition with ultrasonic wave radiation: a detailed experimental study of the governing mechanisms / I. Najafi, M. Amani // Adv. Pet. Explor. Dev. – 2011. – Vol. 2, № 2. – P. 32-36.
 123. Промтов М.А. Кавитация [Электронный ресурс] // URL: <http://assets.utinlab.ru/uploads/ru/articles/Kavitac.pdf>.
 124. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях / под ред. У. Мезона – М.: Мир, 1967. – Т. 1 – С. 7-38.
 125. Великодный В.Ю. Исследование влияния электрического разряда, ударно-волновых и акустических процессов в пузырьковой жидкости на реологические свойства нефти и нефтепродуктов / В.Ю. Великодный, А.И. Крикунова // Прикладная физика. – 2012. – № 5. – С. 57-61.
 126. Kim B.Y. Demulsification of water-in-crude oil emulsions by a continuous electrostatic dehydrator / B.Y. Kim, J.H. Moon, T.H. Sung, S.M. Yang, J.D. Kim // Sep. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 37, № 6. – P. 1307-1320.
 127. Chan C.C. Demulsification of W/O emulsions by microwave radiation / C.C.

- Chan, Y.C. Chen // *Sep. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 37, № 15. – P. 3407–3420.
128. Martínez-palou R. Applications of Microwave for Breaking Petroleum Emulsions / R. Martínez-palou // *Curr. Microw. Chem.* – 2017. – Vol. 4. – P. 276.
129. Zolfaghari R. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry / R. Zolfaghari, A. Fakhrul-Razi, L.C. Abdullah, S.E.H. Elnashaie, A. Pendashteh // *Separation and Purification Technology.* – 2016. – Vol. 170. – P. 377-407.
130. Atta A.M. Dewatering of petroleum crude oil emulsions using modified Schiff base polymeric surfactants / A.M. Atta, H.A. Allohedan, G.A. El-Mahdy // *J. Pet. Sci. Eng* – 2014. – Vol. 122. – P. 719-728.
131. Nikkhah M. Efficient demulsification of water-in-oil emulsion by a novel nanotitania modified chemical demulsifier / M. Nikkhah, T. Tohidian, M.R. Rahimpour, A. Jahanmiri // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2015. – Vol. 94. – P. 164-172.
132. Józefczak A. Ultrasonic studies of emulsion stability in the presence of magnetic nanoparticles / A. Józefczak, R. Wlazło // *Adv. Condens. Matter Phys.* – 2015. – Vol. 2015. – 9 p.
133. Pajouhanden A. Towards a mechanistic understanding of rheological behaviour of water-in-oil emulsion: Roles of nanoparticles, water volume fraction and aging time / A. Pajouhanden, A. Kavousi, M. Schaffie, M. Ranjbar // *South African J. Chem.* – 2016. – Vol. 69. – P. 113-123.
134. Farrokhi F. Application of a novel magnetic nanoparticle as demulsifier for dewatering in crude oil emulsion / F. Farrokhi, M.R. Jafari Nasr, M.R. Rahimpour, M. Arjmand, S.A. Vaziri // *Sep. Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 53, № 3. – P. 551-558.
135. Деэмульгатор для разрушения водонефтяных эмульсий / Т.А. Федущак, В.А. Кувшинов, А.С. Акимов. // пат. RU 2491323 С1 Рос. Федерация; заявл. 24.04.2012, опубл. 27.08.2013. – Бюл. № 24. – 8 с.
136. Wang F.H. The application and research of dispersing in situ nano-SiO₂ in polyether demulsifier TA1031 / F.H. Wang, H. Zhu // *J. Dispers. Sci. Technol.* –

2008. – Vol. 29, № 8. – P. 1081–1084.
137. Peng J. Novel magnetic demulsifier for water removal from diluted bitumen emulsion / J. Peng, Q. Liu, Z. Xu, J. Masliyah // *Energy & Fuels*. – 2012. – Vol. 26. – P. 2705–2710.
138. Li S. The synthesis of a novel magnetic demulsifier and its application for the demulsification of oil-charged industrial wastewaters / S. Li, N. Li, S. Yang, F. Liu, J. Zhou // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. – Vol. 2. – P. 94–99.
139. Sabati H. Ecofriendly demulsification of water in oil emulsions by an efficient biodemulsifier producing bacterium isolated from oil contaminated environment / H. Sabati, H. Motamedi // *Biotechnol. Lett.* – 2018. – Vol. 40, № 7. – P. 1037–1048.
140. Vallejo-Cardona A.A. Demulsification of crude oil-in-water emulsions by means of fungal spores / A.A. Vallejo-Cardona, R. Martinez-Palou, B. Chavez-Gomez, G. Garcia-Caloca, J. Guerra-Camacho, R. Ceron-Camacho, J. Reyes-Avila, J.R. Karamath, J. Aburto // *PLoS One* / ed. Vazquez-Duhalt R. – 2017. – Vol. 12, № 2. – P. 1-17.
141. Логинов В.И. Обезвоживание и обессоливание нефтей / В.И. Логинов – М.: Химия, 1979. – 216 с.
142. Мурсалов Е.Г. Совершенствование метода магнитной обработки водоуглеводородных дисперсных смесей в промышленных деэмульсаторах / Е.Г. Мурсалов // *Вестник АГТУ*. – 2007. – № 6 (41). – С. 49-53.
143. Rodionova G. AC field induced destabilization of water-in-oil emulsions based on North Sea acidic crude oil / G. Rodionova, S. Kelesoglu, J. Sjöblom // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 2014. – Vol. 448. – P. 60–66.
144. Lee C.-M. Power consumption measurements for ac and pulsed dc for electrostatic coalescence of water-in-oil emulsions / C.-M. Lee, G.W. Sams, J.P. Wagner // *J. Electrostat.* – 2001. – Vol. 53. – P. 1–24.
145. Lesaint C. AC electrical fields on water-in-model-oil emulsions / C. Lesaint, W.R. Glomm, L.E. Lundgaard, J. Sjöblom // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 2009. – Vol. 352. – P. 63–69.

146. Способ магнитной обработки нефти при ее подготовке и транспортировке / Есимкулова М., Ибраимов М., Маймакова А., Туркменова Д., Шейх-Али А.Д., Махмотов Е., Ауезов А.Б. // пат. WO 2016/053069; заявл. 30.09.2015; опубл. 07.04.2016. – 10 с.
147. Hashemizadeh A. The possibility of enhanced oil recovery by using magnetic water flooding / A. Hashemizadeh, M. Gholizadeh, A. Tabatabaeinejad, M. Nooranah // Pet. Sci. Technol. – 2014. – Vol. 32, № 9. – P. 1038-1042.
148. Способ разделения водонефтяной эмульсии и устройство для его осуществления / Сафин Д.К., Плеханов И.Д., Сайфиев И.Р. // пат. RU 2424844 С1 Рос. Федерация; заявл. 17.11.2009; опубл. 27.07.2011. – Бюл. № 21. – 8 с.
149. Способ обезвоживания водонефтяных эмульсий воздействием электромагнитного поля / Ковалева Л.А., Миннигалимов Р.З., Зиннатуллин Р.Р. // пат. RU 2400523 С1 Рос. Федерация; заявл. 09.04.2008; опубл. 27.09.2010. – Бюл. № 27. – 7 с.
150. Способ и устройство для разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий / Сойфер В.И., Солодилов А.И., Филиппов Л.В. // пат. WO 2006/046881; заявл. 26.10.2004; опубл. 04.05.2006. – 8 с.
151. Чернова К.В. Определение перспективных направлений совершенствования технологии магнитной обработки жидкостей в нефтедобыче / К.В. Чернова, Э.Ш. Имаева // Нефтегазовое дело. – 2005. – 7 с.
152. Установка подготовки продукции скважин / Хавкин А.Я., Сорокин А.В., Лесин В.И., Василенко И.Р. // пат. RU 2149260 С1 Рос. Федерация; заявл. 15.01.1999; опубл. 20.05.2000. – Бюл. № 14.
153. Способ обработки пластовых флюидов / Вольцов А.А., Максимочкин В.И., Фозекош Д.И., Бугай Д.Е., Аминов О.Н., Лаптев А.Б. // пат. RU 2272128 С1 Рос. Федерация; заявл. 21.07.2004; опубл. 20.03.2006. – Бюл. № 8. – 7 с.
154. Способ обезвоживания нефти / Семихина Л.П., Перекупка А.Г., Семихин В.И. // пат. RU 2067492 С1 Рос. Федерация; заявл. 23.12.1993; опубл. 10.10.1996.

155. Способ обезвоживания водонефтяной эмульсии / Велес П.Р., Пивоварова Н.А., Щугорев В.Д., Бердников В.М., Шеламкова О.С., Кульнева И.Н., Пивоваров А.Т. // пат. RU 2152817 С1 Рос. Федерация; заявл. 15.11.1999; опубл. 20.07.2000. – Бюл. № 20. – 5 с.
156. Способ магнитной обработки жидкости и устройство для его осуществления / Хазиев Н.Н., Имашев Н.Ш., Уразаков К.Р. // пат. RU 2311942 С1 Рос. Федерация; заявл. 19.06.2006; опубл. 10.12.2007. – Бюл. №34. – 5 с.
157. Smirnov Y.G. Mathematical model of the combined effects of electric and magnetic fields in oil emulsion / Y.G. Smirnov, I.S. Batkin // Resour. Eur. North. Explor. Technol. Econ. – 2016. – Vol. 02. – P. 63-70.
158. Способ разделения водонефтяных эмульсий / Гушин В.В., Яковенко Г.В., Кашараба О.В., Орлов Г.И., Кощеев В.И., Берлин М.А., Грабовский Ю.П. // пат. RU 2309001 С1 Рос. Федерация; заявл. 05.05.2005; опубл. 27.10.2007. – Бюл. №30. – 6 с.
159. Способ разделения водонефтяной эмульсии / Гушин В.В., Яковенко Г.В., Кашараба О.В., Кощеев В.И., Орлов Г.И., Берлин М.А., Грабовский Ю.П., Чернышев В.Н. // пат. RU 2286195 С1 Рос. Федерация; заявл. 05.05.2005; опубл. 27.10.2007. – Бюл. №30. – 6 с.
160. Способ обезвоживания нефти / Ширшова А.В., Семихин В.И. // пат. RU 2449004 С1 Рос. Федерация; заявл. 06.04.2010; опубл. 27.04.2011. – Бюл. №12. – 9 с.
161. Способ обезвоживания нефти / Газизов М.Г., Хазиев Н.Н., Голубев В.Ф. // пат. RU 2095119 С1 Рос. Федерация; заявл. 04.07.1996; опубл. 10.11.1997.
162. Sadeghi K.M. Sonochemical Treatment of Fossil Fuels / K.M. Sadeghi, J.-R. Lin, T.F. Yen // Energy Sources. – 1994. – Vol. 16, № 3. – P. 439–449.
163. Check G.R. Theoretical and experimental investigation of desalting and dehydration of crude oil by assistance of ultrasonic irradiation / G.R. Check, D. Mowla // Ultrason. Sonochem. – 2013. – Vol. 20, № 1. – P. 378–385.
164. Gopinath R. Effects of Ultrasound Treatment on the Upgradation of Heavy Gas Oil / R. Gopinath, A.K. Dalai, J. Adjaye // Energy & Fuels. – 2006. – Vol. 20, №

1. – P. 271-277.
165. Mousavi S.M. Effect of ultrasonic irradiation on rheological properties of asphaltenic crude oils / S.M. Mousavi, A. Ramazani, I. Najafi // *J. Pet. Sci.* – 2012. – Vol. 9, № 1. – P. 82-88.
166. Верховый А.А. Обзор работ по воздействию ультразвука на нефтяные системы / А.А. Верховый, А.К. Вахитова, А.А. Елпидинский // *Вестник технологического университета.* – 2015. – Т. 19, № 8. – С. 37-42.
167. Abramov V.O. Sonochemical approaches to enhanced oil recovery / V.O. Abramov, A.N. Abramova, V.M. Bayazitov, L.K. Altunina, A.S. Gerasin, D.M. Pashin, T.J. Mason // *Ultrason. Sonochem.* – 2015. – Vol. 25, № 1. – P. 76-81.
168. Bhangu S.K. Theory of Sonochemistry / S.K. Bhangu, M. Ashokkumar // *Top. Curr. Chem.* Springer International Publishing – 2016. – Vol. 374. – P. 1–28.
169. Хмелев В.Н. Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности / В.Н. Хмелев, А.Н. Сливин, Р.В. Барсуков, С.Н. Цыганок, А.В. Шалунов – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – 203 с.
170. Antes F.G. Effect of ultrasonic frequency on separation of water from heavy crude oil emulsion using ultrasonic baths / F.G. Antes, L.O. Diehl, J.S.F. Pereira, R.C.L. Guimaraes, R.A. Guamieri, B.M.S. Ferreira, E.M.M. Flores // *Ultrason. Sonochem.* – 2017. – Vol. 35. – P. 541-546.
171. Xu X. Research on ultrasound-assisted demulsification/dehydration for crude oil / X. Xu, D. Cao, J. Liu, J. Gao, X. Wang // *Ultrason. Sonochem.* – 2019. – Vol. 57. – P. 185-192.
172. Способ разрушения водонефтяной эмульсии с применением ультразвукового воздействия / Сахабутдинов Р.З., Губайдулин Ф.Р., Судыкин А.Н., Шагеев Р.Х. // пат. RU 2535793 С1 Рос.Федерация; заявл. 02.10.2013; опубл. 20.12.2014. – Бюл. № 35. – 8 с.
173. Сахабутдинов Р.З. Исследование процесса обезвоживания сверхвязкой нефти при ультразвуковом воздействии / Р.З. Сахабутдинов, А.Н. Судыкин, Ф.Р. Губайдулин // *Сборник научных трудов ТатНИПИнефть.* – 2013. – С. 362-370.

174. Ye G. Desalting and dewatering of crude oil in ultrasonic standing wave field / G. Ye, X. Lu, P. Han, X. Shen // J. Pet. Sci. Eng. – 2010. – Vol. 70, № 1-2. – P. 140-144.
175. Способ и устройство для деэмульсификации эмульсии вода-нефть посредством воздействия ультразвуком / Гоу Ш., Да Ц., Чжан Ю., Хань П., Чжан Ц. // пат. RU 2339679 С1 Рос. Федерация; заявл. 27.08.2004; опубл. 27.11.2008. – Бюл. №33. – 16 с.
176. Олейник Л.Н. Влияние ультразвука на процесс обезвоживания и обессоливания нефти / Л.Н. Олейник, А.В. Птушко // Динамика систем, механизмов и машин. – 2012. – № 3. – С. 212-214.
177. Способ обезвоживания водонефтяной эмульсии / Федотов А.А., Еремин А.Д., Шинкарев А.А. // пат. RU 2536583 С1 Рос. Федерация; заявл. 04.08.2011; опубл. 27.12.2014. – Бюл. № 36. – 8 с.
178. Федущак Т.А. Наноразмерные порошки металлов - реагенты дестабилизации эмульсий / Т.А. Федущак, А.С. Акимов, В.А. Кувшинов // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 5. – С. 841-845.



ООО «ЦИИН» 143026, г. Москва,
территория инновационного центра
Сколково, Большой бульвар, д. 42,
стр. 1, этаж 2, пом. 334, мес. 24
ИНН 7728797144

Исх. № 03/09-21
от 06.09.2021

ИНФОРМАЦИОННОЕ ПИСЬМО

В период с 2016 по 2020 годы в ООО «ЦИИН» при участии Романовой Ю.Н. были проведены исследования в области изучения волнового воздействия на нефтяное сырье, включая образцы промысловых водонефтяных эмульсий.

На базе полученных результатов исследований была сконструирована и изготовлена пилотная установка волнового воздействия для обработки нефтяного сырья.

Пилотная установка комбинированного волнового воздействия, изготовлена в мобильном исполнении и может быть подключена к участку трубопровода для изменения физико-химических свойств нефтяных дисперсных систем и может быть использована для разрушения водонефтяных эмульсий.

Пилотная установка состоит из последовательно соединенных между собой в одном корпусе ультразвукового блока и магнитного модуля. Магнитный модуль позволяет проводить обработку нефтяного сырья с использованием взаимозаменяемых блоков постоянных магнитов или электромагнитов. Ультразвуковая обработка нефтяного сырья в блоке производится под действием 4-х ультразвуковых преобразователей. В магнитном блоке для равномерной обработки поток разделяется на 10 потоков (трубок).

Пилотная установка прошла успешное тестирование (результаты тестирования не подлежат разглашению и являются коммерческой тайной).

По результатам проведенных работ получены патенты:

1. **Романова Ю.Н.**, Мусина Н.С., Марютина Т.А., Трофимов Д.А. Способ разрушения высокоустойчивых водонефтяных эмульсий: пат. 2712589 Рос. Федерация. № 2019121004/05(041067); заявл. 05.07.2019; опубл. 29.01.2020, Бюл. №4.

2. Мусина Н.С., **Романова Ю.Н.**, Марютина Т.А., Трофимов Д.А. Устройство волнового воздействия для подготовки нефтяного сырья: пат. 2721955 Рос. Федерация. № 2019143999/06(085161); заявл. 26.12.2019; опубл. 25.05.2020, Бюл. №15.

С уважением,
Генеральный директор

Мусина Н.С.