

**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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и в лаборатории концентрирования Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева **Королёва Марина Юрьевна**

чл.-корр. РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева **Юртов Евгений Васильевич**

Научный консультант:

доктор химических наук, главный научный сотрудник ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
Марютина Татьяна Анатольевна

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор
Деркач Светлана Ростиславовна

ФГАОУ ВО «Мурманский государственный технический университет», профессор кафедры химии

Доктор химических наук, профессор
Штыков Сергей Николаевич

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», профессор кафедры аналитической химии и химической экологии

Кандидат физико-математических наук
Савченко Александр Григорьевич

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», старший научный сотрудник, заведующий кафедрой физического материаловедения

Защита состоится «17» мая 2022 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета РХТУ.1.4.02 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд.443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте

https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета РХТУ.1.4.02
к.х.н., доцент



Мурашова Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Основные задачи

- 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 промысловых 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 промысловых 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 промысловых гельсодержащих водонефтяных эмульсий за счет волнового воздействия.

3. Предложено использование суспензии наночастиц AlN в ацетоне или суспензии наночастиц Al_2O_3 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 промысловых 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 промысловых 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 промысловых 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».

На защиту выносятся следующие положения:

- Результаты реологических исследований промысловых водонефтяных эмульсий.
- Закономерности влияния параметров волнового воздействия на эффективность расслаивания промысловых водонефтяных эмульсий.
- Закономерности влияния различных наноразмерных добавок совместно с ультразвуковой обработкой на эффективность расслаивания гельсодержащих эмульсий.
- Способ разрушения промысловых водонефтяных эмульсий с применением магнитного воздействия.
- Способ разрушения гельсодержащих водонефтяных эмульсий с применением ультразвуковой обработки совместно с наноразмерными добавками.

Методология и методы исследования. Для определения среднего диаметра капель водной фазы промысловых 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.

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.

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.).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 3 статьях, 8 тезисах докладов, получены 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 на основе литературных данных проведен анализ проблем формирования устойчивых водонефтяных эмульсий, рассмотрены реологические свойства и способы разрушения водонефтяных эмульсий с использованием магнитного и ультразвукового воздействия совместно с добавлением деэмульгаторов. Показано, что опубликованные результаты противоречивы и указанные в них условия не могут априори использоваться без предварительного тестирования изучаемого объекта. Помимо этого, в опубликованной литературе отсутствуют сведения по изучению влияния наноразмерных добавок

совместно с волновым воздействием. На основании этого, предложено использовать комплексный подход к разрушению различного вида устойчивых водонефтяных эмульсий за счет применения волновых воздействий (магнитное поле и ультразвук) и наноразмерных добавок, а также комбинаций последовательной волновой обработки эмульсий разными полями для полного выделения водной и нефтяной фаз.

В главе 2 представлены состав и характеристики исследуемых образцов промысловых водонефтяных эмульсий (Таблица 1), существенно отличающихся по содержанию водной фазы, сульфида железа, механических примесей, «геля», смолисто-асфальтеновых веществ, парафинов, и используемых материалов (органические жидкости и коммерческие наночастицы). Приведены методы исследования образцов водонефтяных эмульсий (в автореферате они указаны в разделе «Методология и методы исследования»), описание используемых лабораторных установок волнового воздействия (магнитного, электромагнитного и ультразвукового) и процедуры проведения экспериментов с использованием этих установок.

Таблица 1 – Состав и характеристики промысловых водонефтяных эмульсий¹

Наименование показателя	Образцы эмульсий обратного типа				Образцы гельсодержащих эмульсий		
	№1-1	№1-2	№1-3	№1-4	№2-1	№2-2	№2-3
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
Смоли	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	0,06	0,12	0,02	0,95	0,32	0,49
	(3230 мг/л)	(578 мг/л)	(1233 мг/л)	(215 мг/л)	(9865 мг/л)	(3167 мг/л)	(5053 мг/л)
«Гель», мас. %	-	-	-	-	25,0	8,0	16,0
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.

В главе 3 представлены результаты экспериментальных исследований и их обсуждение, а именно определение дисперсности и структуры промысловых водонефтяных эмульсий (обратного типа и гельсодержащих), исследование реологических характеристик и изучение влияния параметров волнового воздействия (магнитного и ультразвукового) и применения наноразмерных добавок на эффективность расслаивания образцов.

Определение дисперсности и структуры водонефтяных эмульсий. По результатам определения типа и дисперсности все исследуемые образцы являются

¹ Данные предоставлены производителем.

эмульсиями обратного типа со средним размером капель дисперсной фазы от 30 до 50 мкм (Рисунок 1).

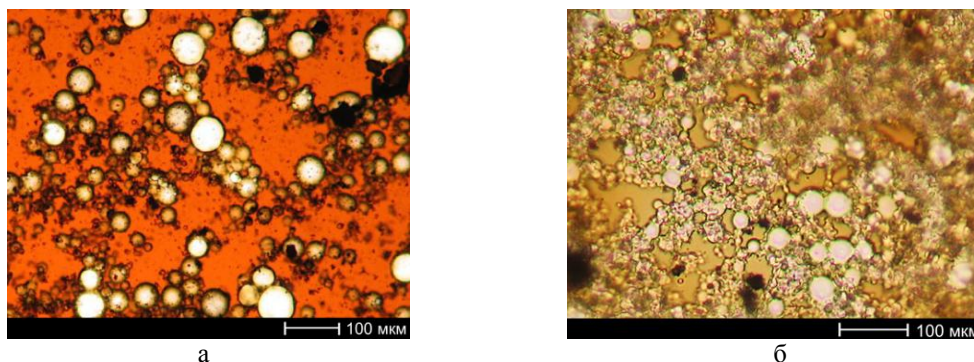


Рисунок 1 – Оптические микрофотографии эмульсии обратного типа с долей водной дисперсной фазы 37,5 мас.% и гелеобразующей эмульсии (б) с долей водной дисперсной фазы 53,0 мас.% и долей гелеобразующей дисперсионной среды 25,0 мас.%

По результатам изучения структуры образцов водонефтяных эмульсий, исходя из полученных вязкоупругих характеристик, эмульсии №2-1, №2-2 и №2-3 проявляют гелеобразное поведение (модуль накопления G' больше модуля потерь G''). Поэтому в дальнейшем в работе образцы эмульсий №2-1, №2-2 и №2-3 называются гелеобразующими.

При этом следует еще раз отметить, что эмульсии второй серии являются обратными. Такое название было 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.

Реологические свойства водонефтяных эмульсий. По результатам реологических исследований, проведенных при различных температурах, определены зависимости влияния скорости сдвига на вязкость (кривые вязкости) и напряжение сдвига (кривые течения), а также зависимости изменения вязкости от времени и температуры.

Основные реологические свойства промышленных водонефтяных эмульсий, полученные в результате проведенных исследований, приведены в Таблице 2.

Таблица 2 – Основные реологические свойства промышленных водонефтяных эмульсий

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

Показано, что доля водной дисперсной фазы и доля гелеобразной дисперсионной среды оказывают влияние на реологические свойства промышленных водонефтяных эмульсий. 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.

Расслаивание эмульсий обратного типа и гельсодержащих после волновой обработки и центрифугирования. При проведении экспериментальных исследований по изучению влияния параметров волновой обработки на процесс деэмульгирования с использованием лабораторных установок следует отметить следующее:

- При прокачивании образцов эмульсий обратного типа с помощью перистальтического насоса через лабораторную установку, в которой они подвергались воздействию постоянного магнитного поля или электромагнитного поля, и последующем центрифугировании происходило расслаивание эмульсий на водную фазу и нефть с остаточным содержанием воды $\leq 0,6$ мас.%, а также наблюдалось образование осадка из твердых частиц. Однако, при проведении холостого опыта (прокачивание эмульсии через установку без магнитного блока с последующим центрифугированием) происходило отслаивание части водной фазы и образование осадка из твердых частиц; при этом часть эмульсии оставалась нерасслоившейся.

- При прокачивании образцов гельсодержащих эмульсий с помощью перистальтического насоса через лабораторную установку, в которой они подвергались магнитному и ультразвуковому воздействию, и последующем центрифугировании происходило отслаивание части водной фазы и нефти с остаточным содержанием воды $\leq 0,8$ мас.%, а также наблюдалось образование осадка из твердых частиц. При этом часть эмульсии с гелеобразной дисперсионной средой оставалась нерасслоившейся. В результате проведения холостого опыта гельсодержащих образцов эмульсий без волновой обработки разделения на фазы не наблюдалось.

Разрушение промышленных водонефтяных эмульсий за счет магнитного воздействия. Магнитная обработка образцов проводилась с использованием постоянного магнитного поля (ПМП) и электромагнитного поля (ЭМП) с источником постоянного и переменного тока. Изучено влияние параметров магнитной обработки (индукции, времени воздействия) и температуры обработки в динамическом режиме на эффективность расслаивания промышленных водонефтяных эмульсий обратного типа и гельсодержащих. Для каждого из образцов эмульсий составлено распределение фаз.

Влияние параметров магнитной обработки на эффективность расслаивания эмульсий обратного типа. При магнитной обработке образцов эмульсий обратного типа с индукцией ПМП 0,3-0,6 Тл и ЭМП 0,3-1,0 Тл (Рисунок 2) эффективность расслаивания составила от 97,3% до 99,4%, в то время как при проведении холостого опыта эффективность расслаивания составила от 36% до 56% в зависимости от исходного содержания воды в образцах эмульсий.

Увеличение индукции ПМП до 1,0 Тл привело к снижению эффективности расслаивания на 20-30%. В то время как увеличение индукции ЭМП до 1,0 Тл не привело к изменению эффективности расслаивания, и она не превышала 99,1%. Обработка ЭМП показала аналогичное влияние на процесс деэмульгирования, как и обработка ПМП.

Как видно из Рисунка 3, в случае гельсодержащих эмульсий, индукция магнитного поля имела аналогичное влияние на эффективность расслаивания, как и для образцов эмульсий обратного типа: с индукцией ПМП 0,3-0,6 Тл и индукцией ЭМП 0,3-1,0 Тл эффективность расслаивания эмульсии №2-1 составила 45,3%, тогда как с индукцией ПМП 1,0 Тл эффективность расслаивания снизилась в 1,5 раза. Изучение влияния времени воздействия магнитного поля показало, что обработка в течение 2-4 мин позволяет достичь максимально возможной эффективности расслаивания. Температура обработки 60 и 80 °С привела к уменьшению эффективности расслаивания, которая составила 40,2% и 37,7% соответственно, так как вязкость образца увеличилась. Как известно, с повышением

температуры уменьшается гидратация молекул блоксополимеров, приводящая к уменьшению их гидрофильно-липофильного баланса и соответственно к повышению эффективности 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. В отличие от образца эмульсии №2-1 увеличение температуры образцов эмульсий №2-2 и №2-3 с меньшим содержанием «геля» до 60 °С привело к небольшому увеличению эффективности расслаивания, при этом вязкость данных образцов, как показали реологические исследования, уменьшалась.

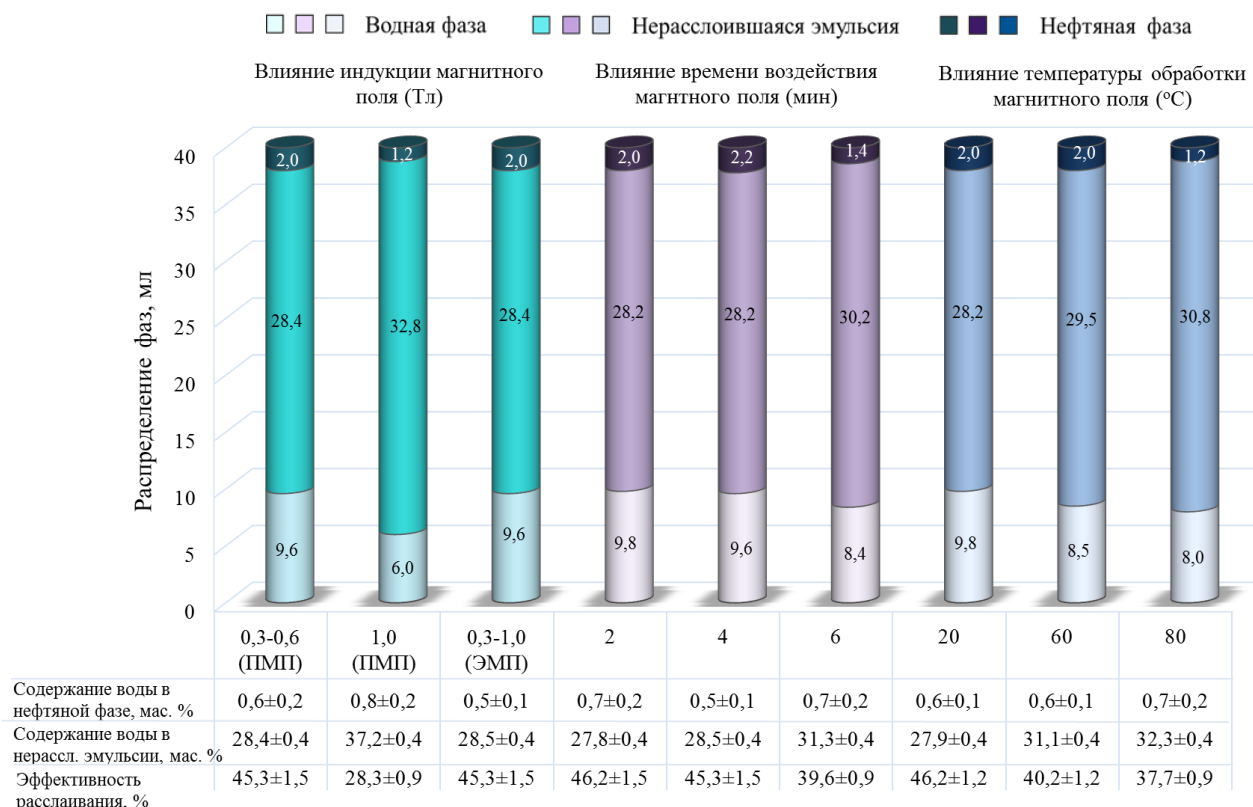


Рисунок 3 – Распределение фаз в образце эмульсии №2-1 в зависимости от параметров магнитной обработки

Исследование влияния магнитного поля в динамическом режиме на изменение среднего диаметра капель дисперсной фазы эмульсий. В результате проведенных исследований показано, что увеличение времени магнитного воздействия от 0,5 до 4,0 мин привело к снижению агрегативной устойчивости эмульсий – средний диаметр капель водной фазы увеличился с 35-50 мкм до 200-280 мкм. Дальнейшее увеличение времени не привело к росту среднего диаметра капель. При воздействии на движущиеся образцы магнитного поля из-за различной магнитной восприимчивости компонентов возникает эффект разрушения агрегатов на поверхности бронирующих оболочек. Таким образом, вследствие перемещения частиц сульфида железа, являющихся ферромагнетиками и входящими в состав эмульсий, в сторону источника магнитного поля происходит разрыхление бронирующих оболочек и коалесценция капель водной дисперсной фазы. Наиболее вероятно, сульфид железа и смолисто-асфальтеновые вещества, входящие в состав эмульсий, усиливают воздействие магнитного поля на образцы.

В случае гельсодержащих эмульсий, которые так же, как и эмульсии обратного

типа, содержат в составе сульфид железа и смолисто-асфальтеновые вещества, отрицательное влияние на процесс деэмульгирования оказывает содержание «геля» – чем его больше, тем хуже эффективность расслаивания. Поэтому из-за присутствия «геля» в образцах эмульсий полностью их разрушить и отделить водную и нефтяную фазы с использованием магнитной обработки не удалось.

Разрушение промышленных водонефтяных эмульсий за счет ультразвукового воздействия. Изучено влияние параметров УЗ-обработки (мощность, время воздействия) с использованием УЗ-установок погружного и реакторного типов с частотой $22 \pm 10\%$ кГц на эффективность расслаивания промышленных эмульсий в статическом и динамическом режимах. 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.

Влияние параметров ультразвуковой обработки на эффективность расслаивания эмульсий в статическом режиме. При изучении УЗ-воздействия на образцы эмульсий в статическом режиме эффективность их расслаивания зависела от времени обработки и мощности.

По результатам проведенных экспериментальных исследований по изучению влияния времени и мощности УЗ-воздействия на процесс деэмульгирования значительного выделения водной фазы из образцов эмульсий обратного типа №1-1 и №1-2 не зафиксировано. При УЗ-обработке до 3 мин с мощностью 1 кВт и последующим центрифугированием эффективность расслаивания эмульсии №1-1 составила 5%, эмульсии №1-2 – 6%. Для образцов эмульсий обратного типа №1-3 и №1-4 с исходным содержанием воды 15,0 мас.% и 9,7 мас.% соответственно УЗ-обработка в статическом режиме оказалась не эффективна и отделения водной фазы не наблюдалось.



Рисунок 4. Распределение фаз в эмульсии №2-1 после УЗ-обработки и центрифугирования

При изучении УЗ-воздействия на процесс деэмульгирования гельсодержащих эмульсий использование УЗ-установки реакторного типа показало большую эффективность расслаивания по сравнению с установками погружного типа (Рисунок 4).

Так УЗ-обработка гельсодержащих эмульсий на установке реакторного типа с мощностью 1 кВт в течение 1-3 мин привела к отделению до 64,2% водной фазы. При использовании всех трех УЗ-установок при увеличении времени обработки до 5 мин наблюдалось изменение внешнего вида и цвета эмульсий обратного типа. Обработанные образцы обратных эмульсий визуально представляли собой эмульсии, близкие к типу «шоколадный мусс». Для гельсодержащих эмульсий критической оказалась УЗ-обработка в течение 3-5 мин при мощности 1,5 кВт. При данной длительности обработки УЗ-колебания приобретают явно выраженное эмульгирующее действие, приводящее к увеличению вязкости и дисперсности образцов эмульсий.

Влияние параметров ультразвуковой обработки на эффективность расслаивания эмульсий в динамическом режиме. В динамическом режиме на эффективность расслаивания существенно влияет скорость прокачивания эмульсий и содержание в них «геля».

Как видно из Рисунка 5 для гельсодержащих эмульсий существует интервал скоростей, в котором происходит расслаивание эмульсий: при 35-40 мл/мин максимальная эффективность расслаивания эмульсии №2-1 составила ~50%, при прокачивании эмульсии №2-2 со скоростью 65-70 мл/мин расслаивание составляло ~74%, эмульсии №2-3 при скорости 50-55 мл/мин расслаивание было равным ~58%. Если скорости прокачивания более низкие, то увеличивается время УЗ-обработки и соответственно повышается температура гельсодержащих эмульсий, что приводит к образованию более прочной сетки «геля», и эффективность расслаивания снижается, также может происходить процесс эмульгирования. Если скорости более высокие, то прокачивание приводит к эмульгированию и снижению эффективности расслаивания эмульсий.

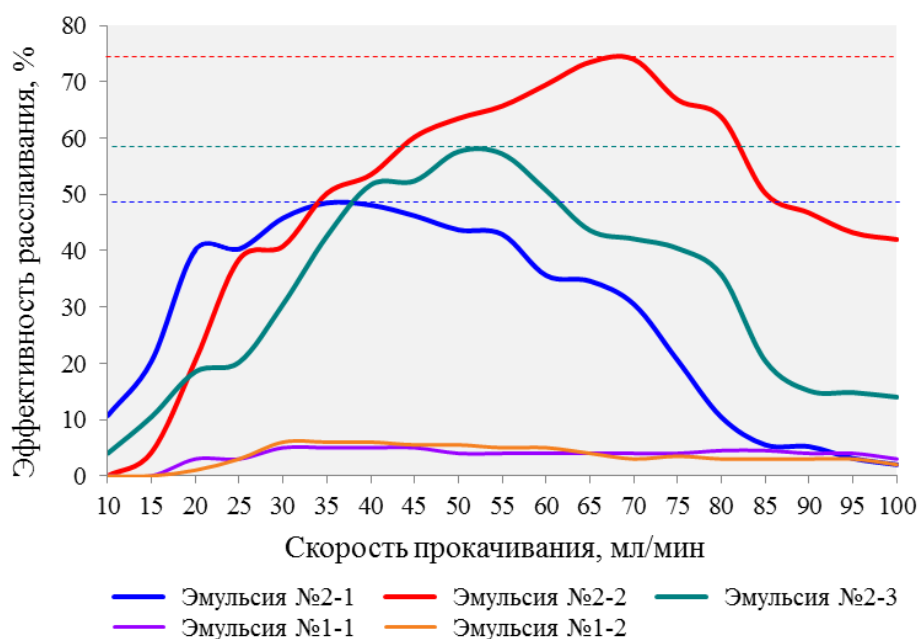


Рисунок 5 – Влияние скорости прокачивания при УЗ-обработке в динамическом режиме (частота $22 \pm 10\%$ кГц, мощность 1 кВт) на эффективность расслаивания эмульсий

При скоростях до 30 мл/мин эффективность расслаивания эмульсий обратного типа возрастала незначительно, дальнейшее увеличение скорости до 100 мл/мин не оказывало

влияния на эффективность расслаивания, и она составила 3-6%. Отделения водной фазы из образцов эмульсий №1-3 и №1-4 с исходным содержанием воды 15,0 мас.% и 9,7 мас.% при изучении параметров УЗ-воздействия динамическом режиме не наблюдалось (зафиксировано увеличение вязкости эмульсий обратного типа в среднем в 2 раза).

Таким образом, УЗ-обработка с изученными параметрами эмульсий обратного типа, как в статическом, так и в динамическом режимах, оказалась неэффективной. УЗ-обработка геледержущих эмульсий на установке реакторного типа с мощностью 1 кВт в статическом (в течение 1-3 мин) и динамическом (в интервале скоростей от 30 до 70 мл/мин) режимах приводит к эффективности расслаивания от 50 до 74% в зависимости от состава и свойств образцов, однако полностью их разрушить не удалось.

Разрушение геледержущих водонефтяных эмульсий за счет комбинированного волнового воздействия. Изучено влияние комбинированного волнового воздействия (УЗ+ПМП, УЗ+ЭМП) на эффективность расслаивания геледержущих водонефтяных эмульсий (Рисунок 6). В результате проведенных экспериментов установлено, что комбинация УЗ колебаний с ПМП или ЭМП приводит к увеличению эффективности расслаивания по сравнению с использованием одного вида воздействия.

В результате комбинированного воздействия наблюдалось уменьшение объема нерасслоившейся эмульсии, увеличение объемов отделившихся нефтяной и водной фаз. При этом эффективность расслаивания эмульсии №2-1 составила 76%, эмульсии №2-2 – 83% и эмульсии №2-3 – 82%. При использовании комбинации ПМП или ЭМП с УЗ-обработкой принципиальных отличий в эффективности расслаивания эмульсий не наблюдалось. Однако из образцов геледержущих эмульсий при комбинированном волновом воздействии не удается полностью отделить всю водную фазу.

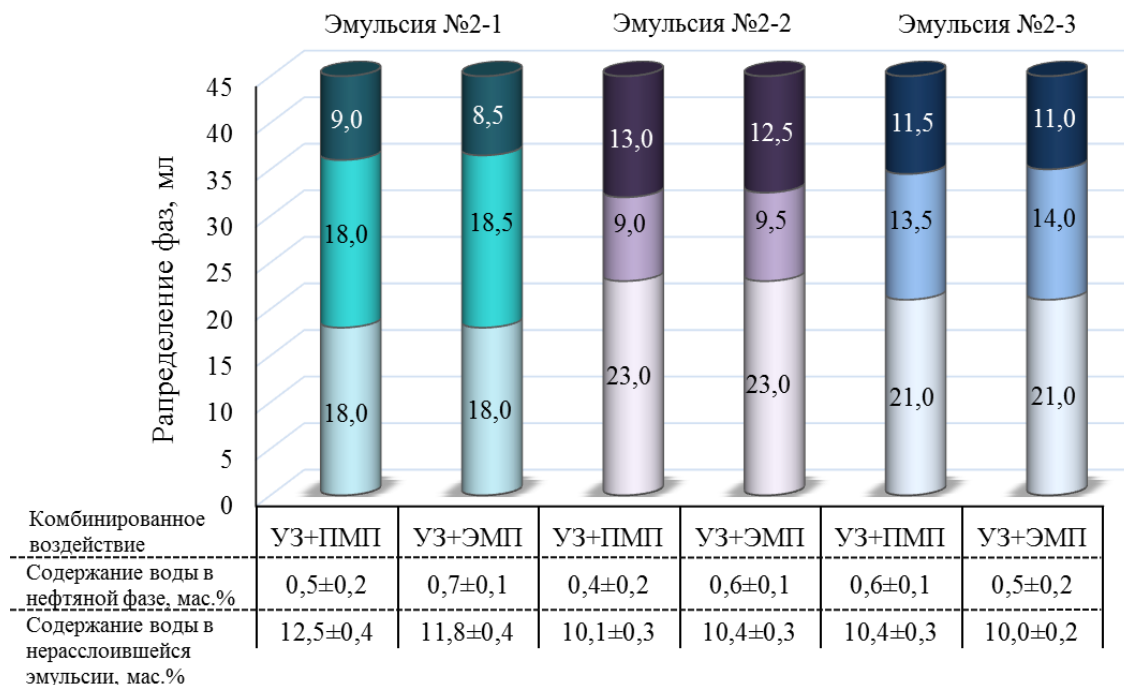


Рисунок 6 – Распределение фаз образцов геледержущих эмульсий после комбинированной обработки и центрифугирования

Разрушение геледержущих водонефтяных эмульсий за счет ультразвукового воздействия в присутствии органических жидкостей. Проведены исследования по изучению влияния различных органических жидкостей (ацетон, ацетонитрил, толуол,

изопропанол, гексан) совместно с УЗ-обработкой на эффективность расслаивания геледержущих эмульсий. Действие выбранных органических жидкостей основано на растворении асфальтенов при использовании толуола и высокомолекулярных соединений при использовании остальных органических жидкостей.

Поскольку смолы и асфальтены являются природными эмульгаторами эмульсий и входят в состав бронирующих оболочек капель водной фазы, то при их растворении в нефти происходит снижение вязкости и дестабилизация эмульсий.

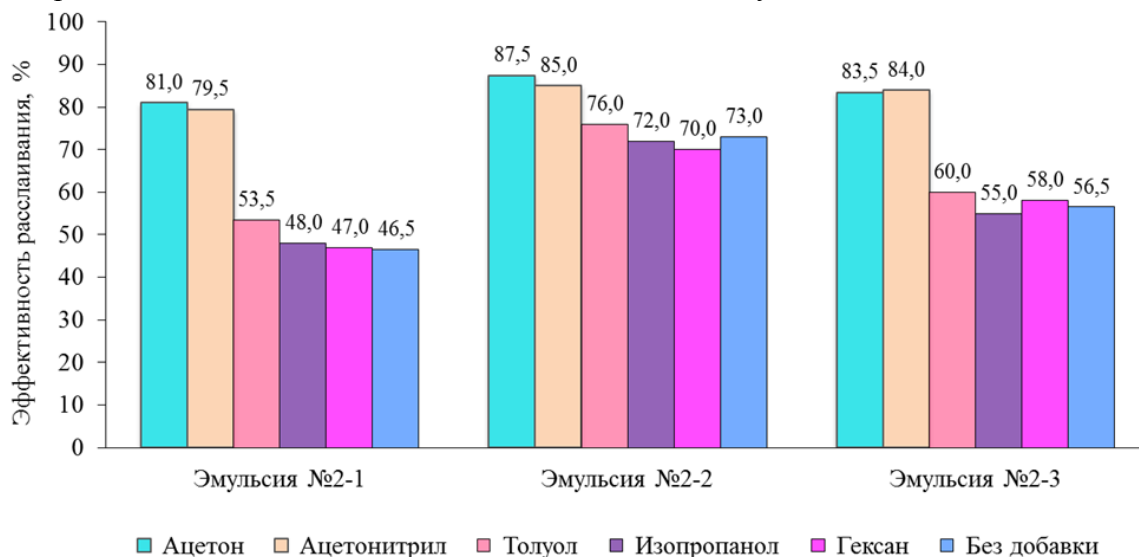


Рисунок 7 – Влияние УЗ-обработки в присутствии различных органических растворителей на эффективность расслаивания образцов геледержущих водонефтяных эмульсий

На Рисунке 7 показано влияние УЗ-обработки в присутствии органических жидкостей в количестве 10% от объема образца на эффективность расслаивания эмульсий. При использовании гексана и изопропанола увеличения эффективности расслаивания эмульсий не наблюдалось. При использовании толуола происходило снижение вязкости в среднем на 20% и наблюдалось небольшое увеличение эффективности расслаивания, однако разрушения эмульсии с гелеобразной дисперсионной средой не зафиксировано.

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

Разрушение геледержущих водонефтяных эмульсий за счет ультразвукового воздействия совместно с добавками наночастиц. Проведены исследования по изучению влияния коммерческих наночастиц (AlN , Al_2O_3 , ZnO , CeO_2) в ацетоне и ацетонитриле совместно с УЗ-обработкой на эффективность расслаивания геледержущих эмульсий.

Установлено, что использование суспензий наночастиц ZnO , CeO_2 в ацетоне и ацетонитриле, AlN в ацетонитриле и Al_2O_3 в ацетоне при УЗ-обработке приводит к такой же эффективности расслаивания, как и при использовании органических жидкостей совместно с УЗ-обработкой.

Использование суспензии AlN в ацетоне (≤ 8 об.%) и суспензии Al_2O_3 в ацетонитриле (≤ 10 об.%) приводит к разрушению эмульсий и отделению водной фазы до 99,8%, при этом зафиксировано эффективное обезвоживание нефтяной фазы (при использовании AlN остаточное содержание воды в нефтяной фазе $\leq 0,3$ мас.%, при использовании Al_2O_3 – $\leq 0,6$ мас.%). Исследовано влияние содержания «геля» в эмульсии

на минимальное количество добавки, необходимое для эффективного расслаивания при УЗ-обработке в статическом режиме. При этом минимальное количество в случае использования суспензии наночастиц Al_2O_3 в ацетонитриле составило 10% от объема образцов всех трех исследованных геледержащих эмульсий, а в случае использования суспензии наночастиц AlN в ацетоне ее количество зависит от содержания «геля» и составляет 6-8%. Суспензия на основе Al_2O_3 эффективна только при использовании УЗ-обработки в статическом режиме, при использовании динамического режима эффективность снижается. В то время как суспензию на основе AlN можно использовать как в статическом, так и в динамическом режимах и количество добавки зависит от содержания «геля» в эмульсии – чем меньше содержание «геля», тем меньше количество суспензии наночастиц. Определена зависимость максимально допустимой скорости прокачивания от содержания «геля» в эмульсии при УЗ-обработке в динамическом режиме. При этом скорость прокачивания эмульсий была определена исходя из интервала скоростей, в котором происходит расслаивание, а скорость прокачивания суспензии была выбрана таким образом, чтобы ее объем, поступающий в ультразвуковой реактор, составлял $\leq 8\%$ от объема поступающей эмульсии. Установлено, что максимально допустимая скорость прокачивания эмульсии №2-1 с содержанием «геля» 25,0 мас.% составила 35 мл/мин, при этом скорость прокачивания суспензии наночастиц не должна превышать 2,8 мл/мин; эмульсии №2-2 с содержанием «геля» 8,0 мас.% – 70 мл/мин и суспензии 4,2 мл/мин; эмульсии №2-3 с содержанием «геля» 16,0 мас.% – 50 мл/мин и суспензии 3,5 мл/мин.

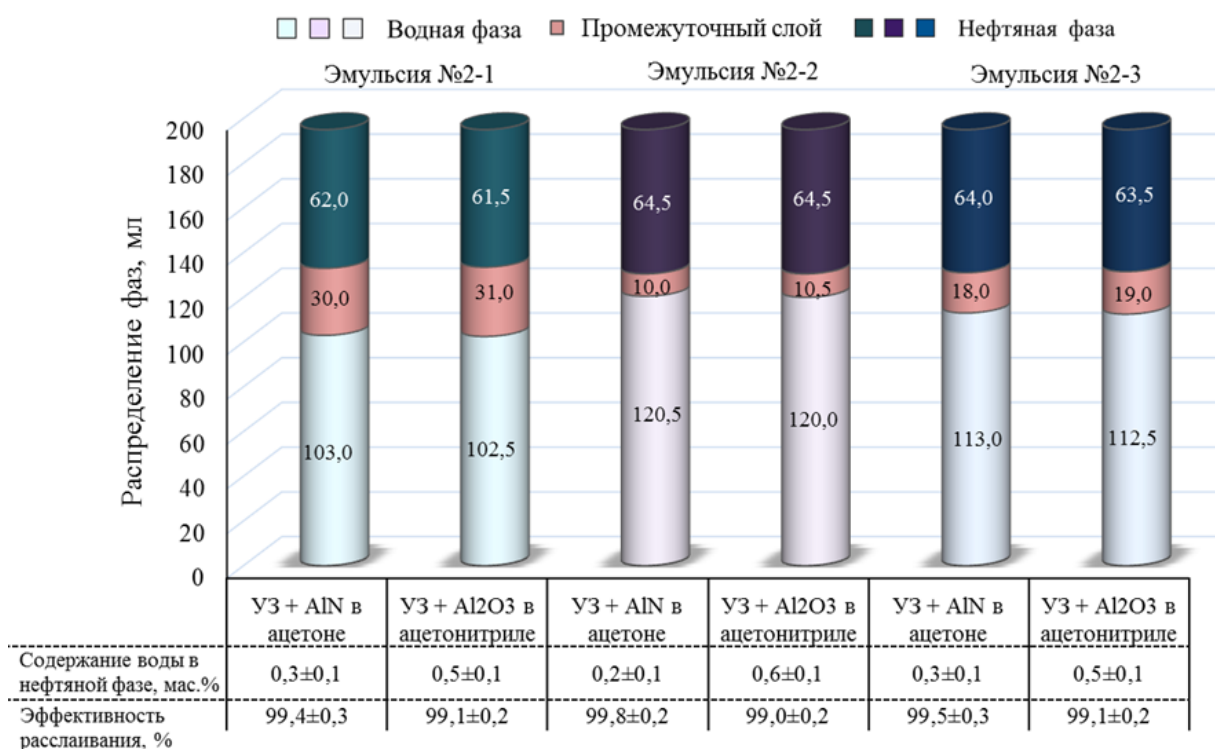


Рисунок 8 – Распределение фаз образцов геледержащих эмульсий после их разрушения

УЗ-обработка совместно с наноразмерной добавкой оказывает комплексное воздействие на структурно-механический барьер и гелеподобные структуры, содержащиеся в образцах эмульсий. УЗ-колебания приводят к деформации капель дисперсной фазы, бронирующий межфазный слой разрывается или истончается, т.е. уменьшается его механическая прочность. Органические жидкости способствуют

растворению высокомолекулярных соединений, тем самым приводя к разрушению гелеобразной фазы. По-видимому, наночастицы AlN встраиваются в межфазный слой, что приводит к уменьшению его механической прочности, происходит коалесценция капель. В отличие от наночастиц AlN , наночастицы Al_2O_3 обладают более гидрофильной поверхностью, поэтому можно предположить, что при адсорбции на границе раздела фаз они вытесняют природные эмульгаторы, способствуя ускорению коалесценции капель дисперсной фазы. После разделения образцов на фазы наночастицы Al_2O_3 и AlN выпадают в виде осадка вместе с твердыми минеральными частицами, содержащимися в эмульсии.

Таким образом, объединение УЗ-обработки эмульсий вместе с вводом добавки наночастиц способствует эффективному расслаиванию геледержащих эмульсий (Рисунок 8).

Исследование промежуточного слоя. В результате проведенных исследований установлено, что после УЗ-обработки совместно с наноразмерной добавкой и центрифугирования образовывался промежуточный слой 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 слоя. Этот слой состоит из различных по форме и размеру частиц, и содержит наноразмерные частицы. На основании элементного анализа промежуточного слоя можно заключить 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.

В главе 4 представлено описание и конструкция установки волнового воздействия для обработки водонефтяных эмульсий различного состава и свойств с целью эффективного разрушения (Рисунок 12).

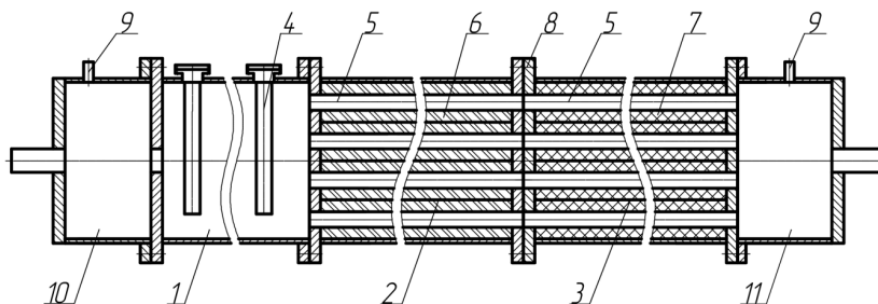


Рисунок 12. Конструкция установки волнового воздействия для обработки промышленных водонефтяных эмульсий: 1 – ультразвуковой блок; 2 – электромагнитный блок; 3 – магнитный блок; 4 – волновод-излучатель; 5 – трубка-активатор; 6 – протяженный электромагнит (соленоид); 7 – протяженный кольцевой постоянный магнит; 8 – фланцевое соединение; 9 – штуцер для ввода реагента; 10 – входная смесительная камера; 11 – выходная смесительная камера

Установка имеет универсальную конструкцию и состоит из трех взаимозаменяемых блоков (ультразвуковой, электромагнитный и магнитный), расположенных между смесительными камерами. 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 и в каждом из них устанавливаются рабочие параметры для эффективной обработки. Для эффективного разрушения геледержащих водонефтяных эмульсий в установке предусмотрена возможность ввода добавки.

Установка может быть размещена либо на нефтепромысле врезкой в трубопровод, либо автономно. В ООО «Центр изучения и исследования нефти» была создана пилотная установка волнового воздействия для обработки промысловых водонефтяных эмульсий, прошедшая успешное тестирование.

Заключение

В результате проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Определены реологические свойства промысловых 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 промысловых 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 Al_2O_3 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

1. Romanova Y.N. Application of ultrasonic treatment for demulsification of stable water-in-oil emulsions / Y.N. Romanova, T.A. Maryutina, N.S. Musina, B.Y. Spivakov // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2022. – Vol. 209. – 109977.

2. Romanova Y.N. Demulsification of water-in-oil emulsions by exposure to magnetic field / Y.N. Romanova, T.A. Maryutina, N.S. Musina, E.V. Yurtov, B.Y. Spivakov // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – Vol. 179. – P. 600-605.

3. Romanova Y.N. Effect of different types of wave exposure on demulsification of stable gel-containing water-in-oil emulsions / Y.N. Romanova, N.S. Musina, T.A. Maryutina // *Inorganic Materials*. – 2019. – Vol. 54. – № 14 – P. 1377-1384.

... в патентах на изобретения:

4. Способ разрушения высокоустойчивых водонефтяных эмульсий / Романова Ю.Н., Мусина Н.С., Марютина Т.А., Трофимов Д.А. // пат. RU 2712589 С1 Рос. Федерация; заявл. 05.07.2019; опубл. 29.01.2020.

5. Устройство волнового воздействия для подготовки нефтяного сырья / Мусина Н.С., Романова Ю.Н., Марютина Т.А., Трофимов Д.А. // пат. RU 2721955 С1 Рос. Федерация; заявл. 26.12.2019; опубл. 25.05.2020.

... в сборниках научных трудов и в тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях:

6. Романова Ю.Н. Способ разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий / Ю.Н. Романова, Н.С. Мусина, Т.А. Марютина // Тез. докл. XXX Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 100-летию Урал. федерал. ун-та «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 2020 – С. 67.

7. Романова Ю.Н. Разрушение устойчивых водонефтяных эмульсий для последующего анализа водной и нефтяной фаз / Ю.Н. Романова, Т.А. Марютина, Н.С. Мусина // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, 2019 – Т.4. – С. 309.

8. Романова Ю.Н. Исследование влияния импульсного магнитного поля на разрушение водонефтяных эмульсий / Ю.Н. Романова, Н.С. Мусина, Т.А. Марютина, Е.В. Юртов // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр.* – 2019. – Т. 33, № 10. – С. 44-46.

9. Романова Ю.Н. Новый способ пробоподготовки устойчивых водонефтяных эмульсий на основе магнитного воздействия / Ю.Н. Романова, Н.С. Мусина, Т.А. Марютина // *Материалы V всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием.* – Краснодар, 2018 – С. 211.

10. Мусина Н.С. Новые способы пробоподготовки на основе волновых воздействий для определения элементного и углеводородного состава высоковязкого нефтяного сырья / Н.С. Мусина, Ю.Н. Романова, Т.А. Марютина // *Материалы V всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием.* – Краснодар, 2018 – С. 209.

11. Романова Ю.Н. Исследование эффективности применения наноразмерных добавок совместно с ультразвуковым воздействием для разрушения гель-содержащей водонефтяной эмульсии / Ю.Н. Романова, Е.В. Юртов, Т.А. Марютина, Н.С. Мусина // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр.* – 2018. – Т. 32, № 10. – С. 44-46.

12. Романова Ю.Н. Разделение гель-содержащей водонефтяной эмульсии с одновременной экстракцией микроэлементов из нефтяной фазы / Ю.Н. Романова, Т.А. Марютина // Тез. докл. Международной конференции, посвящённой 90-летию со дня рождения академика Б. А. Пурина «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ». – 2018. – С. 92-93.

13. Романова Ю.Н. Способ пробоподготовки водонефтяных эмульсий для их хроматографического анализа / Ю.Н. Романова, Н.С. Мусина, Т.А. Марютина // Тез. докл. Третьего съезда аналитиков России. – Москва, 2017 – С. 454.