

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
Кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов

И.М. РОХАС РОДРИГЕС

**ОБРАЗОВАНИЕ, СТАБИЛИЗАЦИЯ
И РАЗДЕЛЕНИЕ
ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ**

Учебно-методическое пособие

Казань – 2024

УДК 665.62

ББК Л540.1

*Принято на заседании учебно-методической комиссии ИГиНГТ
Протокол № 10 от 22 мая 2024 года*

Рецензенты:

кандидат технических наук,
доцент кафедры разработки и эксплуатации месторождений
трудноизвлекаемых углеводородов КФУ **Л.Х. Бреслер**
кандидат химических наук,
доцент кафедры технологии нефти, газа
и углеродных материалов КФУ **Д.А. Ибрагимова**

Рохас Родригес И.М.

Образование, стабилизация и разделение водонефтяных эмульсий: учебно-методическое пособие / И.М. Рохас Родригес – Казань: Казанский федеральный университет, 2024. – 73 с.

В пособии дается характеристика нефтяным эмульсиям, описываются базовые понятия и процессы, связанные со стабилизацией и разрушением нефтяных эмульсий, определено понятие устойчивости эмульсии, и описаны факторы, влияющие на устойчивость эмульсии.

Учебно-методическое пособие предназначено для изучения теоретического материала в рамках самостоятельной работы по курсам «Основы промышленной подготовки нефти и газа» для бакалавров по направлению 21.03.01 Нефтегазовое дело (профиль Разработка месторождений углеводородов) и дисциплины «Промышленная подготовка нефти» для магистров по направлению 21.04.01 Нефтегазовое дело (профиль Технологии нефти, газа и углеродных материалов), а также для подготовки и написания выпускной квалификационной работы бакалавров и магистров

Содержание пособия соответствует учебному плану и рабочим программам дисциплин

©Казанский федеральный университет, 2024

© Рохас Родригес И.М. 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	2
1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ЭМУЛЬСИЙ	5
2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭМУЛЬСИЙ.....	9
2.1 Внешний вид и цвет.....	9
2.2 Общее содержание механических примесей и воды	9
2.3 Размер капель и распределение капель по размерам	10
2.4 Вязкость эмульсии	11
3 ОБРАЗОВАНИЕ ЭМУЛЬСИЙ.....	15
4 УСТОЙЧИВОСТЬ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ.....	18
4.1 Стабилизаторы нефтяных эмульсий	23
4.2 Поверхностные пленки и устойчивость коалесценции	28
4.3 Факторы, влияющие на стабильность нефтяных эмульсий	29
4.4 Измерение стабильности.....	35
5 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭМУЛЬСИЙ	37
5.1 Наночастицы (Al, Al ₂ O ₃ , Cu, CuO) и их влияние на разделение и обработку эмульсий.....	37
5.2 Обработка водонефтяных эмульсий микроволновым излучением	38
5.3 Разделение водонефтяных эмульсий тяжелой нефти с использованием инновационных жидкостей в микроэмульсиях	42
5.4 Ядерный магнитный резонанс	43
5.5 Спектроскопия ближнего инфракрасного диапазона	45
5.6 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	47
6 РАЗРУШЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ.....	49
6.1 Дестабилизация эмульсии	49
6.2 Механизмы деэмульсации	51
6.3 Методы деэмульгирования или разрушения эмульсий	54
6.4 Сущность воздействия электрического поля на глобулы воды.....	59
6.5 Предотвращение образования эмульсий	61
6.6 Выбор и оптимизация использования деэмульгатора	61
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	66
ЛИТЕРАТУРА	67

ВВЕДЕНИЕ

Эмульсии широко распространены в различных областях промышленности: пищевой [1], фармацевтической [2], легкой [3], включая производство косметических средств [4], нефтяной промышленности [5] и т. д. В частности, водонефтяные эмульсии могут образовываться в разных технологических процессах – от добычи нефти до переработки на НПЗ.

На поздних стадиях разработки вязкость нефти существенно возрастает, поэтому для обеспечения устойчивой нефтедобычи и повышения нефтеотдачи применяются технологии, заключающиеся в нагнетании в пласт растворов различных химических веществ: щелочей, полимеров, мицеллярных растворов, композиций ASP (щелочь-поверхностно-активное вещество-полимер) и других. В этих технологиях заводнения используется большое количество химических добавок, что делает водонефтяные эмульсии более стабильными и затрудняет разделение нефти и воды. Эти водонефтяные эмульсии могут вызвать серьезные проблемы с коррозией или засорением трубопроводов и оборудования на последующих предприятиях, что приводит к множеству проблем с безопасностью [6].

Отработанные водонефтяные эмульсии также являются одним из компонентов кухонных отходов [7]. Эти эмульсии отходов содержат большое количество ионов тяжелых металлов и патогенных бактерий [8], которые при неправильном обращении могут привести к различным опасностям [9]. Однако после соответствующей утилизации они будут иметь большую ценность для переработки из-за высокого содержания масла [10]. Кроме того, большое количество сточных вод образуется в углехимической промышленности [11]. В сточных водах обычно присутствуют фенол, аммиак, азотсодержащие гетероциклические субстраты (ННС), цианиды, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и длинноцепочечные углеводороды [12-13].

Из-за большой удаленности нефтяных месторождений от НПЗ и конечных потребителей большая доля добываемой в мире нефти транспортируется морским транспортом (танкерами), что угрожает нефтяным загрязнением 71% Мирового океана [14]. По статистике, ежегодно по всему миру в воду сбрасывается не менее 5–10 миллионов тонн нефти. Ежегодно в воду сбрасывается до 2 млрд тонн сточных вод, образующихся в процессах нефтепереработки в странах Евросоюза и Ближнего Востока, в Китае – превышает 50 млн тонн [15,16]. Ежегодные разливы нефти на море составляют

примерно 0,5% от общей мировой добычи нефти. До 2 млн тонн нефти попадает в воду из-за морского транспорта, в том числе, в результате аварий [17]. Таким образом, разделение водонефтяных эмульсий является актуальной задачей для нефтяной отрасли и защиты окружающей среды.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – органические вещества дифильного характера (двойного растворения), содержащие гидрофильные и гидрофобные группы. Благодаря своей структуре ПАВ способны адсорбироваться на границе раздела фаз вода/нефть, снижая избыток межфазной поверхностной энергии [18]. Во многих случаях сочетание теории и эксперимента позволяет гораздо лучше изучить факторы, влияющие на стабильность эмульсий. Аббаси А и др. [19] рассчитали дифференциальную энергию взаимодействия между каплями растворов кислот в эмульсии сырой нефти с применением теоретической энергии взаимодействия. Они обнаружили, что наиболее важной энергией взаимодействия кислот, образующихся в нефтяной эмульсии, является кислотно-основная связь, а также влияние сил Ван дер Ваальса, и экспериментально доказали, что 28%-ные растворы HCl образуют чрезвычайно стабильную эмульсию с сырой нефтью. Цзя и др. [20] применили к системе вода/ПАВ/нефть с использованием моделирования методом молекулярной динамики (МД-моделирования) для определения поведения анионного поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия (ДСН) как в легкой, так и в тяжелой нефти. За счет низкой свободной энергии Гиббса молекулы ДСН имеют тенденцию проникать в тяжелую нефть, но в легкой нефти молекулы движутся интенсивнее, чем в тяжелой. Более того, за счет водородных связей в системе тяжелой нефти могут образовываться тройные структуры ДСН-вода-асфальтены.

Было опубликовано несколько обзорных статей, посвященных разрушению нефтяных эмульсий, обозначившие проблемы и достижения в области водонефтяных эмульсий [21–24]. В работах рассмотрели различные методы очистки, позволяющих минимизировать или избежать неблагоприятного воздействия нефтесодержащих сточных вод [21], изучили процессы стабилизации эмульсий, особенно в присутствии природных ПАВ (смола, асфальтенов, нафтеновых кислот и др.) [22] и факторы, влияющие на стабилизацию эмульсий [23]. В работе [24] проанализировано, как развивалось использование ультразвука (УЗ) отдельно или в сочетании с другими технологиями повышения нефтеотдачи пластов (МУН) и обезвоживания нефтяных эмульсий.

В данной работе будут обсуждаться источники возникновения

водонефтяных эмульсий из разных регионов и их вредность для окружающей среды и экономики. Будет рассмотрена классификация, механизмы стабилизации водонефтяных эмульсий, процессы эмульгирования и деэмульгирования. Будут обобщены методы и приемы разделения водонефтяных эмульсий, рассмотрены их преимущества и недостатки, а также области применения.

1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ЭМУЛЬСИЙ

Эмульсия – это гетерогенная жидкая система, состоящая из двух несмешивающихся жидкостей (которые не могут быть смешаны), причем одна из жидкостей тесно диспергирована в виде мелких капель во второй жидкости. Это отличается от простого диспергирования одной жидкости в другой тем, что в эмульсии вероятность слияния мелких капель, контактирующих друг с другом, значительно снижается из-за присутствия эмульгатора, который ингибирует коалесценцию (объединение частиц). Стабильность эмульсии контролируется типом или количеством поверхностно-активных веществ и/или мелкодисперсных твердых веществ, которые обычно стабилизируют эмульсию. Эти агенты образуют межфазные пленки вокруг капель дисперсной фазы и создают барьер, предотвращающий коалесценцию маленьких капель, как видно из рис. 1 [25, 26].



Рис. 1. Микрофотография эмульсии воды в нефти [27]

В нефтяных эмульсиях принято различать две фазы — внутреннюю и внешнюю. Жидкость, в которой размещаются мельчайшие капли другой жидкости, называют дисперсионной средой (внешней, сплошной фазой), а жидкость, размещенную в виде мелких капелек в дисперсионной среде, — дисперсной (внутренней, разобщенной) фазой. Сферическая форма капель (глобул) воды является результатом межфазного натяжения, заставляющая межфазную поверхность принимать такую форму, которая имеет наименьшую площадь.

По характеру дисперсной фазы и дисперсионной среды различают:

- эмульсии прямого типа — неполярной жидкости в полярной (нефть

размещается в виде мелких капелек в воде, рис. 2А, 3Б). Такие эмульсии называются «нефть в воде» или «масло в воде» (Н/В или англ. W/O). Образуются они в процессах разрушения обратных эмульсий, т. е. при деэмульсации нефти. Такие эмульсии могут также образовываться в процессах добычи при условии, что воды имеют низкую минерализацию, а нефти содержат повышенное количество нафтеновых кислот;

- эмульсии обратного типа — полярной жидкости в неполярной (вода размещается в виде мелких глобул в нефти, рис. 2Б, 3А). Такие эмульсии называются «вода в нефти» или «вода в масле» (В/Н или англ. O/W). В таких эмульсиях содержание дисперсной фазы (воды) в дисперсионной среде (нефти) может колебаться в широких диапазонах от долей процентов до 90-95%. В большинстве водонефтяных эмульсий вода тонко диспергирована в нефти;

- «множественные» эмульсии. Эмульсии иногда связаны друг с другом более сложным образом: изначально они могут быть либо прямого, либо обратного типа, но дополнительное перемешивание может привести к образованию многоступенчатой или «множественной» эмульсии, как показано на рис. 2В-Г, 3Г. В таких эмульсиях дисперсная фаза сама является эмульсией глобулы другой фазы. Такие эмульсии характеризуются повышенным содержанием различных механических примесей, очень трудно разрушаются и накапливаются на границе раздела фаз в отстойниках [27].

В данной работе основное внимание уделяется эмульсиям вода в масле, поскольку они наиболее распространены при подготовке нефти.

В обычных эмульсиях дисперсную водную фазу обычно называют подтоварной водой или с англ. BS&W – механические примеси и вода, а непрерывную фазу — сырой нефтью. Подтоварная вода представляет собой в основном минерализованную (соленую) воду, однако в ней также присутствуют твердые вещества, такие как песок, шлам, карбонаты, продукты коррозии, а также осажденные или растворенные твердые вещества (рис. 3В).

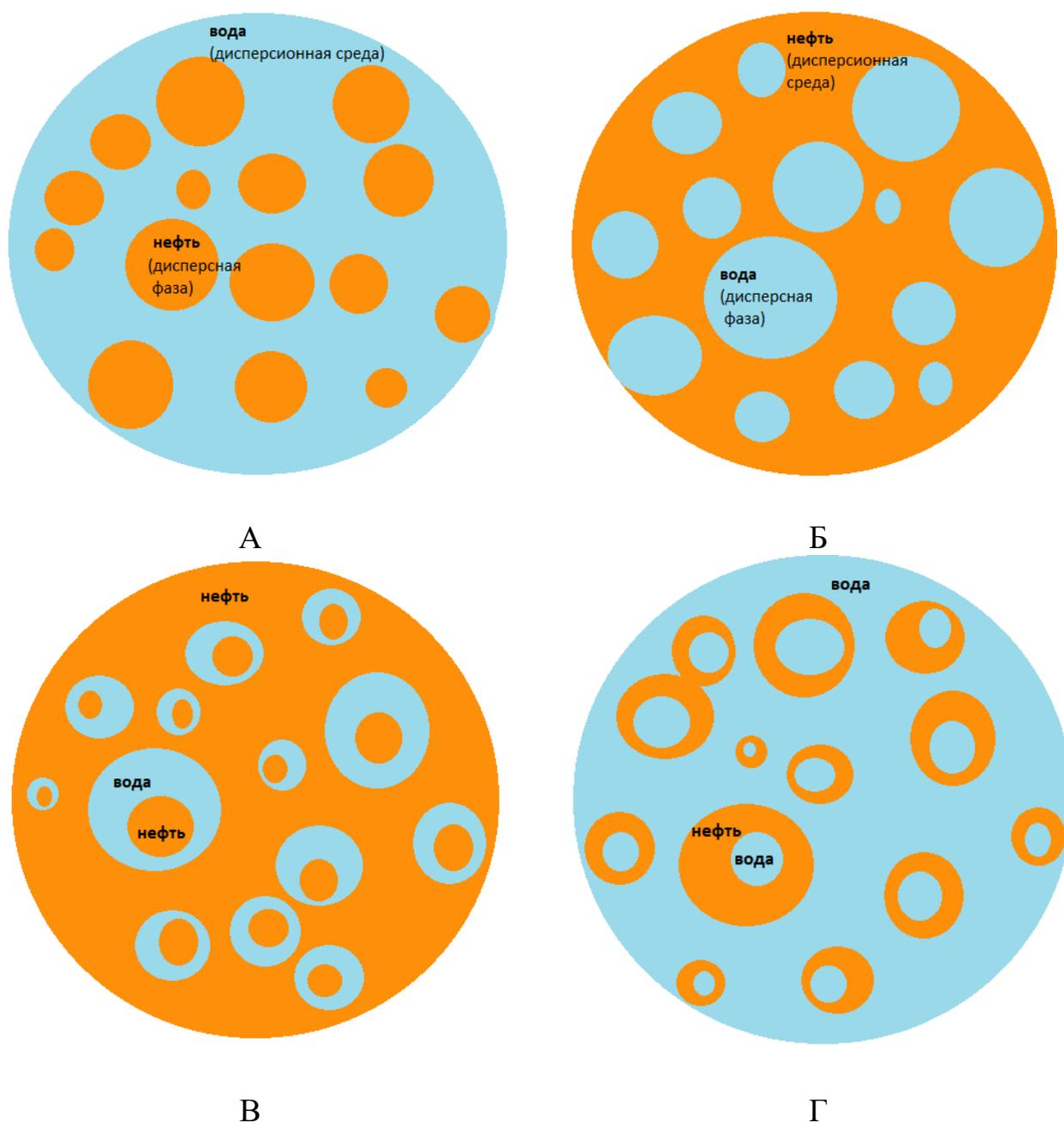


Рис. 2. Представление эмульсий

А – типа нефть в воде; Б – типа вода в нефти;
 В – типа нефть в воде в нефти; Г – типа вода в нефти в воде [28]

Чередующееся расположение внешней фазы/внутренней фазы/внешней фазы обнаружено в восьми ступенях. Множественные эмульсии обычно усложняют проблему разделения водонефтяных эмульсий. Самый жесткий метод — перемешивание, при котором наиболее вероятно образование множественной эмульсии [27].

Количество эмульгированной воды различается от долей до 98%. При этом, содержание воды в эмульсии зависит от типа нефти. Эмульсии с легкими нефтями плотностью выше 20°API (или ниже 932 кг/м³) содержат обычно в

пределах 5-20% воды, а эмульсии тяжелых нефтей с плотностями 20°API и ниже – содержание воды чаще всего 10-35% [29].

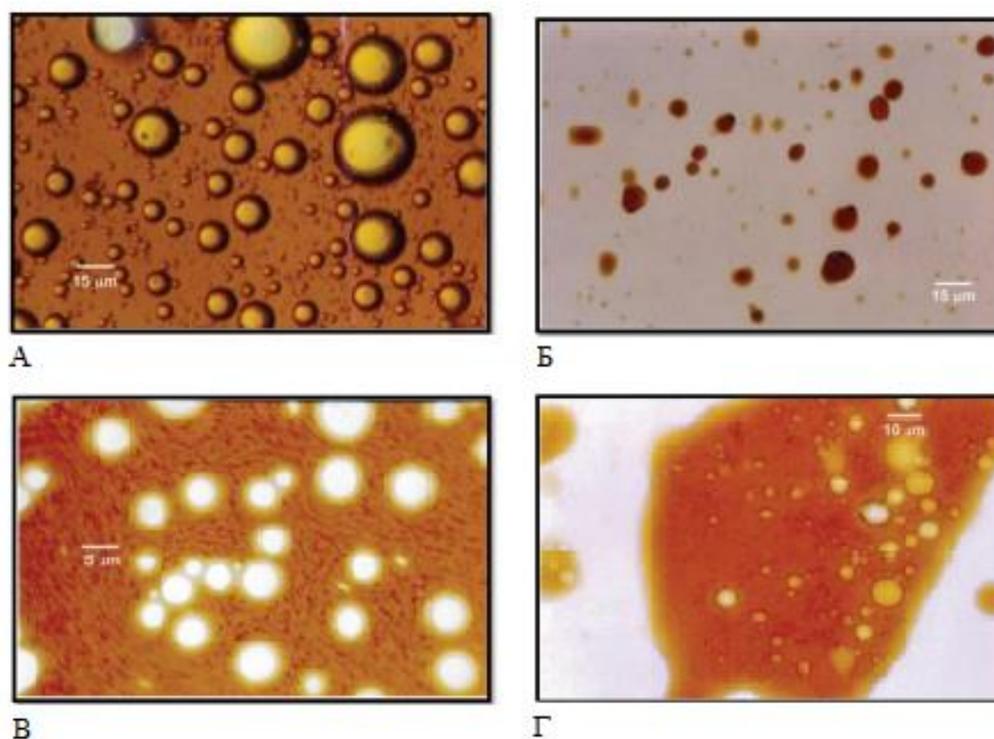


Рис. 3. Микрофотографии эмульсий различного типа с разным размером глобул

А – эмульсия воды в нефти; Б – эмульсия нефти в воде;
В – эмульсия, воды в нефти с высоким содержанием механических примесей;
Г – эмульсия воды в нефти в воде [27]

2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭМУЛЬСИЙ

Эмульсии в полевых условиях характеризуются несколькими свойствами, включая внешний вид и цвет, общее содержание механических примесей и воды (BS&W), размер капель и вязкость.

2.1 Внешний вид и цвет

Цвет эмульсии и внешний вид – самые простые ее характеристики. Цвет эмульсии может различаться в зависимости от соотношения водной и нефтяной фаз, а также от их физико-химических свойств и состава. Обычно эмульсии могут быть: темно-красновато-коричневого, серого или черно-коричневого цвета, но также может быть и желтоватой, оранжевой и др., что зависит от типа нефти. Когда в эмульсии есть капли нефти небольшого диаметра (с большой площадью поверхности), она имеет светлый цвет, но когда в ней есть капли большого диаметра, она обычно кажется темной и менее яркой [30].

2.2 Общее содержание механических примесей и воды

BS&W (англ. bottom sediments and water) — это общее содержание механических примесей и воды в нефтяной эмульсии, также известная как BSW. Существует несколько методов определения количества твердых веществ в эмульсиях; стандарты были предложены несколькими организациями, в том числе Институтом нефти, Американским институтом нефти и Американским обществом по испытанию материалов (ASTM). Самый распространенный метод определения нефти, воды и твердых веществ состоит в добавлении к эмульсии некоторого количества деэмульгатора, ее центрифугировании и отстаивания в покое. Количество отделенных твердых частиц и воды измеряется непосредственно из специально разработанных центрифужных пробирок. Если требуется только содержание воды, можно также использовать титрование по Карлу-Фишеру (метод определения влажности, специфичный для воды и подходящий для образцов с высоким содержанием влаги [объемный анализ]), который очень точен при очень низком содержании воды ($< 2\%$), хотя его можно использовать и при более высоком содержании воды ($> 10\%$). Существуют также методы, основанные на физических свойствах и явлениях: на электрических свойствах (проводимость и диэлектрическая проницаемость), ослаблении гамма-излучения и микроволновых измерителях [30].

2.3 Размер капель и распределение капель по размерам

Полученные эмульсии, как правило, имеют капли диаметром свыше 0,1 микрометра и даже могут быть больше 100 микрометров. Диапазон размеров капель можно представить функцией распределения. На рис. 4 показано распределение капель по размерам типичной эмульсии сырой нефти.

Распределение капель по размерам зависит от различных факторов, включая межфазное поверхностное натяжение (σ), напряжение сдвига, природу и количество эмульгаторов, наличие твердых веществ (механических примесей) и физико-химические свойства нефти и воды.

Как правило, чем меньше средний размер капель, диспергированных в воде, тем больше плотность эмульсии и, следовательно, тем больше времени необходимо для осаждения в сепараторе, что, в свою очередь, требует гораздо более крупного сепарационного оборудования.

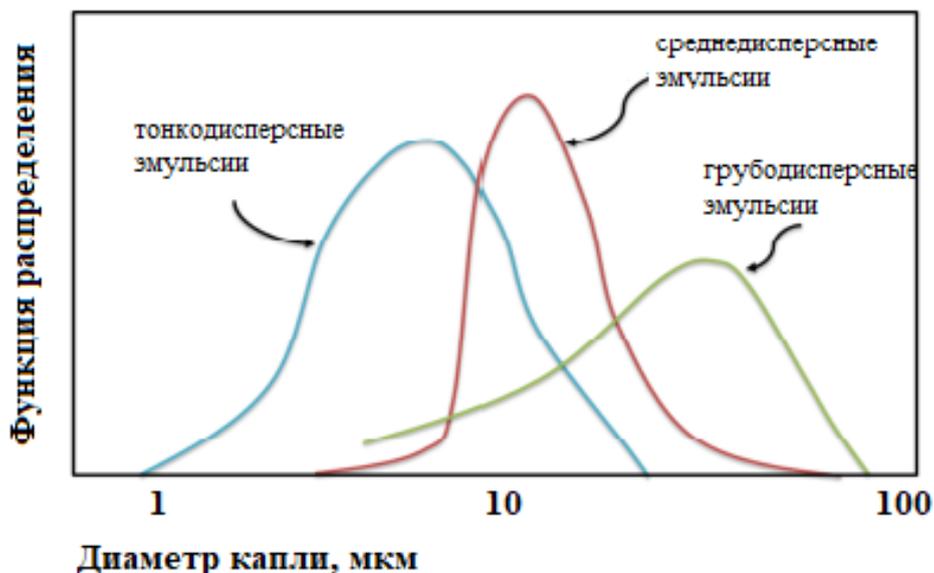


Рис. 4. Распределение размеров капель в водонефтяной эмульсии [30]

В тонкодисперсных эмульсиях размер частиц маленький и они плотно распределены в дисперсионной среде, в грубодисперсных эмульсиях размер частиц крупнее, они не плотно распределены в среде, таким образом, такой тип эмульсии легче разрушается.

Распределение капель по размерам в эмульсии определяют следующими методами:

- микроскопия и анализ изображений. Например, микрофотографии на рис. 2. можно оцифровать и измерить количество частиц разных размеров с помощью программного обеспечения для анализа изображений;

- используя электрические свойства, такие как константы проводимости и диэлектрические проницаемости;
- благодаря использованию таких методов, как рассеяние света, нейтронов и рассеяние рентгеновских лучей. Эти методы охватывают размеры капель от 0,4 нанометра до более 100 микрометров;
- посредством физического разделения, включая хроматографические методы, методы седиментации и фракционирование в полевом потоке.

2.4 Вязкость эмульсии

Вязкость эмульсии может значительно превышать вязкость нефти и воды по отдельности, поскольку вязкость эмульсии – величина неаддитивная. Эмульсия проявляет свойства неньютоновской жидкости: вязкость, или сопротивление течению, изменяется в зависимости от напряжения сдвига, то есть направления, в котором приложено усилие.

Вязкость эмульсий зависит от содержания воды и наибольшая вязкость эмульсий для сырой нефти любых сортов приблизительно равна вязкости сырой нефти, умноженной на коэффициент 1,3; 1,8; 2,7; 4,1 для эмульсий, содержащих соответственно 10, 20, 30, 40% воды.

Это означает, что структура эмульсии деформируется в зависимости от приложенной силы, и поэтому не имеет определенного и постоянного значения вязкости, как ньютоновская жидкость. Такое поведение связано с агломерацией мелких капель (частиц дисперсной фазы) и образованием структурной вязкости. При увеличении скорости сдвига происходит разрушение структур, что приводит к снижению вязкости [31].

При определенной объемной доле водной фазы эмульсии демонстрируют псевдопластическое поведение до определенного значения при увеличении скорости сдвига. На рис. 5 показаны вязкости эмульсий при температуре 51°C и различной обводненности. Значения постоянной вязкости для всех скоростей сдвига с нулевым наклоном указывают на то, что эмульсии демонстрируют ньютоновское поведение вплоть до содержания воды 40%. При обводненности более 40% наблюдается отклонение кривой в сторону значения, отличного от нуля, что указывает на неньютоновское поведение. Такое поведение соответствует псевдопластической жидкости (вязкость такой жидкости уменьшается с увеличением скорости сдвига, поскольку приложенное напряжение разрушает коагуляционные структуры дисперсной фазы).

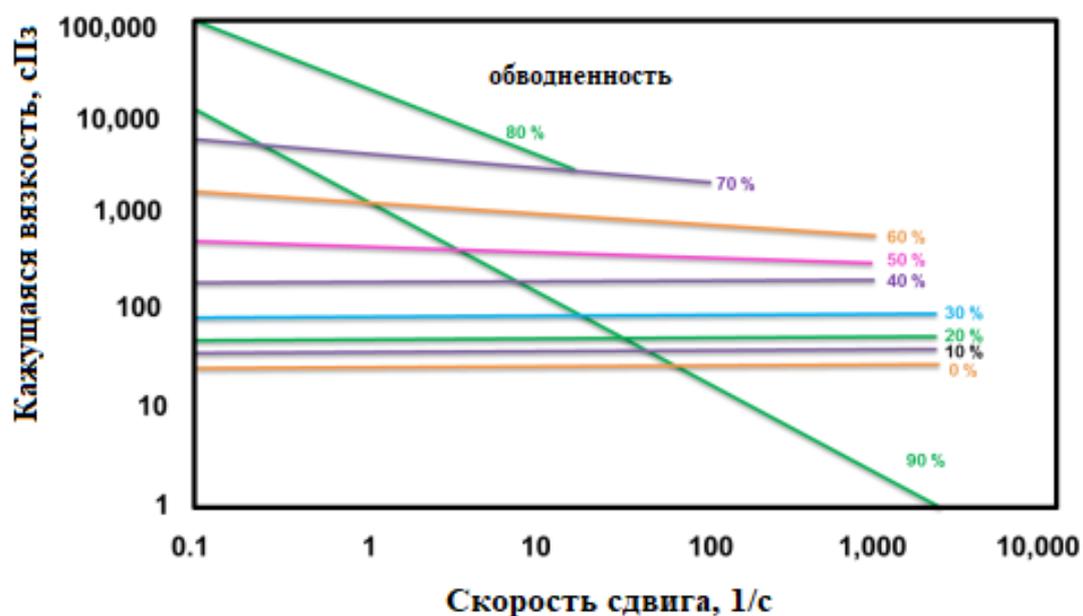


Рис. 5. Зависимости вязкости тонкодисперсной эмульсии от содержания воды при 51°C, полученные на реометре Haake RS-150 [30]

Вязкость эмульсии сильно возрастает по мере увеличения обводненности нефти вязкостью порядка 20 сПз и воды < 1 сПз. При достижении обводненности 80% наблюдается явление, называемое инверсией фаз: до этого значения обводненности эмульсия представляет собой эмульсию обратного типа («вода в масле»), при обводненности 80% эмульсия превращается в эмульсию прямого типа («нефть в воде»), а вода, которая была дисперсной фазой, теперь становится сплошной фазой. В этом частном случае наблюдается образование множественных эмульсий (вода в нефти в воде), вплоть до очень высоких концентраций воды, превышающих 95%.

Температура также оказывает существенное влияние на вязкость эмульсии. На рис. 6 показан пример этого явления, когда вязкость эмульсии уменьшается с повышением температуры. Вязкость эмульсий зависит от нескольких факторов: вязкости нефти и воды, объемной доли дисперсной воды, температуры, распределения капель по размерам, скорости сдвига и количества присутствующих твердых частиц.

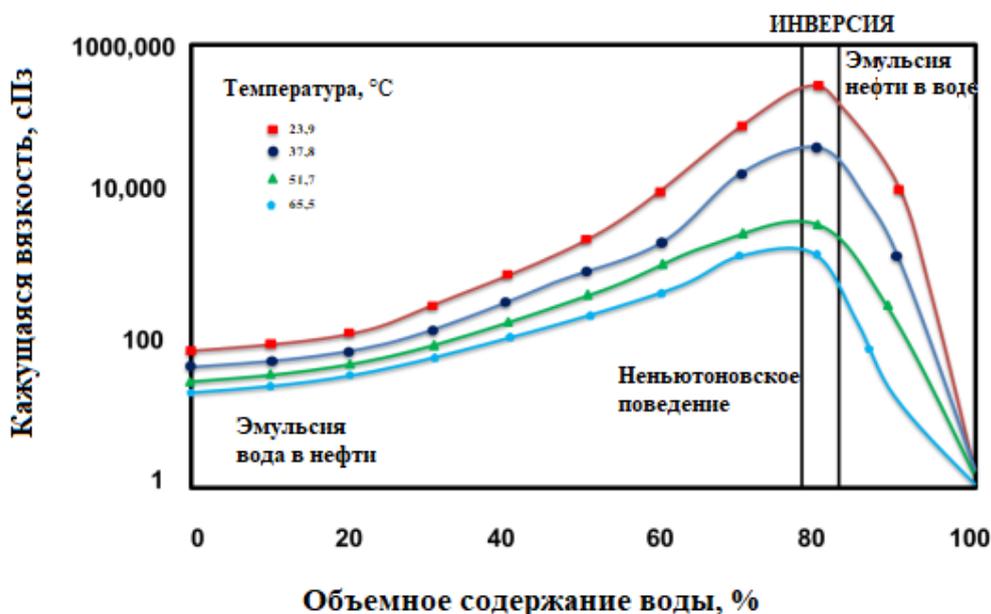


Рис. 6. Зависимости вязкости тонкодисперсной эмульсии от содержания воды при различных температурах и скорости сдвига, равной $0,1 \text{ c}^{-1}$ [32]

На рис. 4 и 5 показано, что вязкость эмульсии может быть существенно больше вязкости нефти или воды при определенной температуре, отношение вязкости эмульсии к вязкости сырой нефти при той же температуре можно аппроксимировать при помощи различных уравнений, например, предложенного Шраммом:

$$\frac{\mu_{\text{э}}}{\mu_{\text{н}}} = e^{5W} (1 - 3W + aW^2) \quad (1)$$

где a – коэффициент для типа эмульсии;
 $\mu_{\text{э}}$ – вязкость эмульсии, сПз;
 $\mu_{\text{н}}$ – вязкость нефти при той же температуре, сПз;
 W – обводненность или объемная доля воды.

Значения параметра a , в зависимости от типа эмульсии, следующие:

- 1,3 для ультрадисперсной «плотной» эмульсии;
- 5,5 для тонкодисперсной эмульсии;
- 4,5 для среднедисперсных эмульсий;
- 3,8 для грубодисперсной эмульсии;
- 3,0 для грубодисперсной «рыхлой» эмульсии.

На рис. 7 показаны вязкости, рассчитанные по уравнению 1.

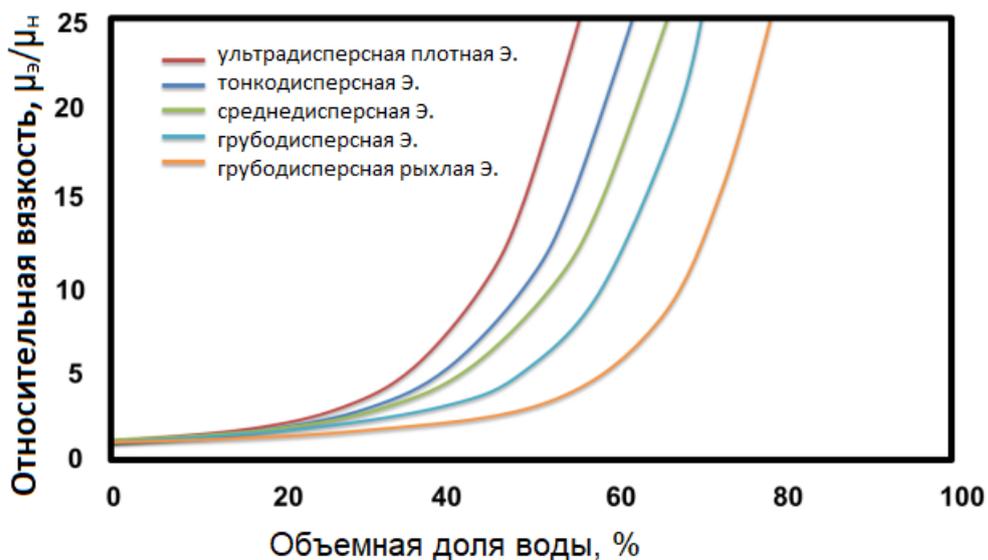


Рис. 7. Относительные вязкости эмульсий арабских нефтей разной дисперсности и плотности, определенные при помощи реометра Хааке RS-150 [30]

Вязкость эмульсии зависит от нескольких факторов, а уравнение 1 дает лишь ее оценку. Для более точных значений следует использовать экспериментальные данные.

3 ОБРАЗОВАНИЕ ЭМУЛЬСИЙ

При образовании эмульсии увеличивается поверхность дисперсной фазы, поэтому для осуществления процесса эмульгирования должна быть затрачена определенная работа, которая концентрируется на поверхности раздела фаз в виде свободной поверхностной энергии. Энергия, затраченная на образование единицы межфазной поверхности, называется **поверхностным (межфазным) натяжением**. Глобулы дисперсной фазы имеют сферическую форму, так как такая форма имеет наибольшую поверхность и наименьшую свободную энергию для данного объема [26].

Для образования эмульсии необходимы три условия:

- 1) жидкости должны быть несмешивающимися,
- 2) перемешивание, достаточное для диспергирования одной жидкости в виде мелких капель внутри другой,
- 3) должен присутствовать эмульгатор (рис. 8).

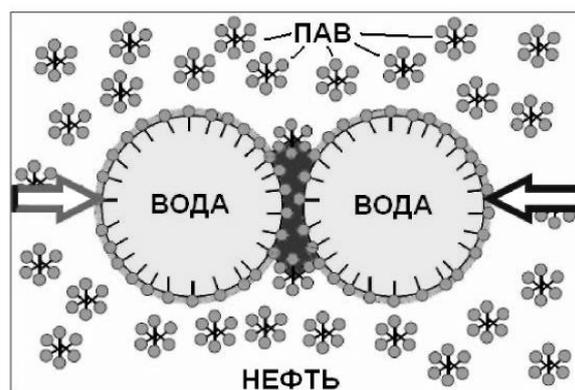


Рис. 8. Схематическое изображение стабилизирующего слоя ПАВ-эмульгаторов

Сырая нефть и вода не смешиваются: если их осторожно налить в одну и ту же емкость, они быстро разделятся, если сильно встряхнуть нефть и воду, мелкие капли воды продиспергируются (распределятся) в сплошной нефтяной фазе, а мелкие капли нефти продиспергируются в непрерывной водной фазе. Если смесь не трогать, она быстро разделится на слои нефти и воды.

При рассмотрении нефтяных эмульсий обычно рассматривают эмульсии типа вода в масле, поскольку большинство эмульсий относятся к этому типу и встречаются при добыче тяжелой сырой нефти. Перемешивание, необходимое для образования эмульсии, может быть результатом одного или нескольких из следующих действий:

- 1) скважинные насосы,
- 2) движение продукции скважин по трубам, коллектору, выкидным линиям,
- 3) поверхностные перекачивающие насосы,
- 4) падение давления через дроссели, клапаны или другое наземное оборудование.

Чем сильнее перемешивание, тем мельче капли воды диспергируются в нефти. Исследования водонефтяных эмульсий показали, что капли воды могут иметь различные размеры – от менее 1 до 1000 микрон. Эмульсии с более мелкими каплями воды обычно более стабильны и труднее разделяются, по сравнению с эмульсиями с более крупными каплями.

В таблице 1 приведены примеры образуемых в нефтяной отрасли эмульсий.

Таблица 1

Примеры водонефтяных эмульсий, образуемых в различных процессах нефтегазовой отрасли

Процесс	Обычный тип*
Нежелательные эмульсии: - устьевые эмульсии - процесс флотации нефтеносного песка, пена - процесс флотации нефтеносного песка, разбавленная пена - муссовые эмульсии от разливов нефти - трюмные эмульсии для танкеров	В/Н В/Н или Н/В Н/В/Н В/Н Н/В
Желательные эмульсии: - мазутные эмульсии (судовые) - эмульсия для трубопроводов тяжелой нефти М/В - технологическая суспензия для флотации нефтеносного песка - эмульсионный буровой раствор, нефтеэмульсионный раствор - эмульсионный буровой раствор, буровой раствор на нефтяной основе - битумная эмульсия М/В - эмульсии повышения нефтеотдачи пласта	В/Н Н/В Н/В Н/В В/Н Н/В Н/В

* Н/В – тип эмульсии нефть в воде, В/Н – вода в нефти; Н/В/Н – нефть в воде в нефти [29]

Как указано в таблице 1, эмульсии могут быть как желательными, так и нежелательными, при этом это зависит от рассматриваемого процесса нефтегазовой отрасли. Например, формируемая в процессе добычи нефти эмульсия нежелательна, ее следует разрушить и преобразовать в другую эмульсию (менее стабильную), которую будет легче транспортировать по трубопроводу и, в свою очередь, ее также необходимо будет разрушать, во избежание проблем в процессах переработки на НПЗ [29].

В зависимости от процесса и участка, где образуется эмульсия, она может быть прямого, обратного типа или множественной.

Сырая нефть может сильно различаться по своей склонности к эмульгированию. Некоторые из них могут образовывать очень стабильные эмульсии, которые трудно разделить, тогда как другие могут не эмульгироваться или образовывать слабую эмульсию, которая может быстро разделяться. Наличие, количество и природа эмульгатора определяют, образуется ли эмульсия и ее какова будет ее стабильность. Если сырая нефть не содержит природных эмульгаторов, нефтяная и водная фазы могут образовывать дисперсию, которая быстро разделяется из-за быстрого слияния диспергированных капель. С другой стороны, если в сырой нефти присутствует эмульгатор, может образоваться довольно стабильная эмульсия.

Если эмульсия не подвергается обработке, определенное количество воды будет отделяться от нефти путем естественной коалесценции и седиментации из-за разницы плотностей нефти и воды, и только для достижения полного разделения необходимо использовать какой-либо тип обработки. Однако даже после отстаивания в нефтяной фазе может присутствовать небольшой процент воды, которая останется в нефти в виде мельчайших капель и будет иметь чрезвычайно медленную скорость осаждения. Эти капли воды будут очень рассеяны, поэтому вероятность того, что они столкнутся, объединятся в большие капли и осядут, очень мала [27].

Тип образующейся эмульсии существенно зависит от типа эмульгаторов.

Эмпирическое правило показывает, что преимущественно маслорастворимые поверхностно-активные вещества образуют эмульсии типа вода в нефти, а водорастворимые поверхностно-активные вещества образуют эмульсии типа нефть в воде. На нефтяных месторождениях водонефтяные эмульсии называются нормальными, а водонефтяные эмульсии — обратными [28].

4 УСТОЙЧИВОСТЬ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

С термодинамической точки зрения эмульсия является нестабильной системой. Это связано с тем, что существует естественная тенденция системы жидкость/жидкость расслаиваться и уменьшать площадь межфазной границы и, следовательно, свою поверхностную энергию. Однако большинство эмульсий демонстрируют кинетическую стабильность (то есть они стабильны в течение определенного периода времени).

Итак, *устойчивость эмульсий* – это способность в течение определенного времени не разрушаться и не разделяться на две несмешивающиеся фазы.

Водонефтяные эмульсии считаются особыми коллоидными дисперсиями жидкость в жидкости (рис. 9), и их кинетическая стабильность является следствием малого размера капель. Наличие межфазной пленки вокруг мелких капель (глобул) воды обусловлено стабилизирующими (или эмульгирующими) агентами [32].

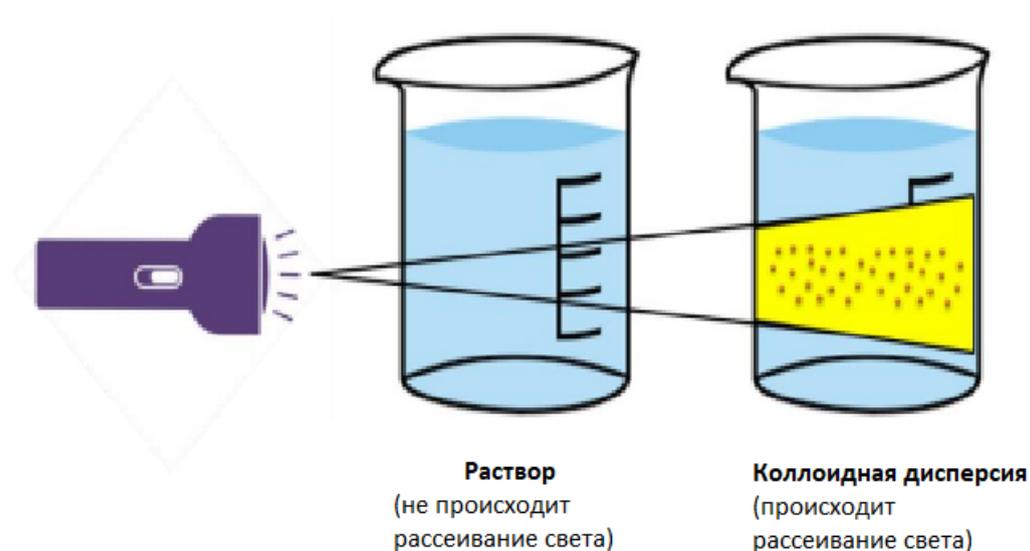


Рис. 9. Различие в рассеивании света в растворе и коллоидной дисперсной системе

Итак, стабильность нефтяной эмульсии характеризуют следующие процессы:

Кинетическая устойчивость – способность противостоять оседанию воды под действием силы тяжести. Чем больше вязкость нефти, тем выше кинетическая устойчивость. Кинетическая устойчивость – это обратная величина скорости оседания по Стоксу:

$$\omega_0 = \frac{d^2(\rho_v - \rho_n) \cdot g}{18 \cdot \mu}, \quad (2)$$

где w_0 – линейная скорость осаждения дисперсной фазы (капель воды), м/с;
 d – диаметр осаждающейся капли воды, м;
 μ – динамическая вязкость дисперсионной (нефтяной) среды, Па·с;
 g – ускорение свободного падения, м/с².

Агрегативная устойчивость – способность частиц дисперсной фазы при их столкновении сохранять первоначальный размер.

Различают 2 процесса:

Коагуляция (коалесценция) – слияние капель с образованием более крупных капель с уменьшенной общей площадью поверхности.

Флокуляция или агрегация – это группировка мелких капель воды в эмульсии без изменения площади поверхности (рис. 10) [33].

При подготовке нефтей необходимо уменьшить агрегативную и кинетическую устойчивость и привести к коагуляции, способствующей объединению мелких глобул с их последующим оседанием (седиментацией) под действием разницы плотностей нефти и воды.

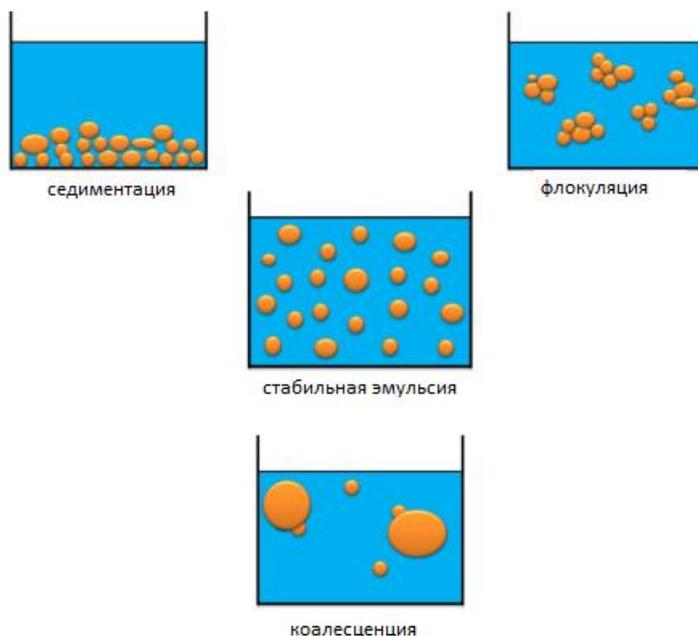


Рис. 10. Процессы, протекающие в эмульсиях [33]

Свободная энергия капель дисперсной фазы способствует их слиянию (коалесценции), но помехой этому в устойчивых эмульсиях являются

стабилизаторы эмульсии.

Стабилизаторы подавляют протекание вышеупомянутых процессов в эмульсиях, которые в противном случае могли бы привести к ее разрушению: в эмульсиях чистых, несмешивающихся жидкостей, не содержащих эмульгаторов, капли быстро коалесцируют, происходит их седиментация – и эмульсия разрушается.

Помимо состава стабилизаторов *на стойкость эмульсии влияет:*

Содержание воды. Максимальная стойкость эмульсии при содержании в ней воды до 40%. При этом существенно увеличивается вязкость.

Степень дисперсности воды – это более значимо, чем количество воды (дисперсность – величина, обратная размеру частиц). С увеличением дисперсности, увеличивается и устойчивость.

Образуемые при добыче нефти водо-нефтяные эмульсии также можно классифицировать по времени разделения (сепарации), как указано в таблице 2 [34].

Таблица 2

Классификация эмульсий по времени разделения

Эмульсии	Размер глобул, мкм	Время	Метод разделения
Стабильные (стойкие)	0,1 до 20	Часы или дни	Процессы подготовки
Средней стойкости	20-50	Минуты и часы	Сила тяжести после отстоя
Легкорасслаивающиеся	50-100	Несколько минут и менее	Сила тяжести

В легкорасслаивающихся эмульсиях обычно большинство глобул крупные — размером от 50 до 100 мкм, в то время как стойкие эмульсии содержат в основном мелкие глобулы размерами от 0,1 до 20 мкм. Эмульсии средней стойкости занимают промежуточное положение.

В основу объяснения стабилизации эмульсии положено несколько теорий:

1) Теория двойного электрического слоя. Двойной электрический слой представляет собой слой ионов, образующийся на поверхности частицы в результате адсорбции ионов из раствора или диссоциации поверхностных

соединений (рис. 11). Поверхность частицы приобретает слой ионов определенного знака, равномерно распределенный по поверхности и создающий на ней поверхностный заряд. Эти ионы называют потенциалопределяющими (ПОИ). К поверхности частицы из жидкой среды притягиваются ионы противоположного знака, их называют противоионами (ПИ).

Таким образом, двойной электрический слой состоит из потенциалопределяющих ионов и слоя противоионов, расположенных в дисперсионной среде. Слой противоионов состоит из двух слоев:

- Адсорбционный слой (плотный слой), примыкающий непосредственно к межфазной поверхности. Данный слой формируется в результате электростатического взаимодействия с потенциалопределяющими ионами и специфической адсорбции.

- Диффузный слой, в котором находятся противоионы. Эти противоионы притягиваются к частице за счет электростатических сил. Толщина диффузного слоя зависит от свойств системы и может достигать больших значений.

Образование двойного электрического слоя препятствует коалесценции капель воды за счет отталкивания одноименных зарядов [35].

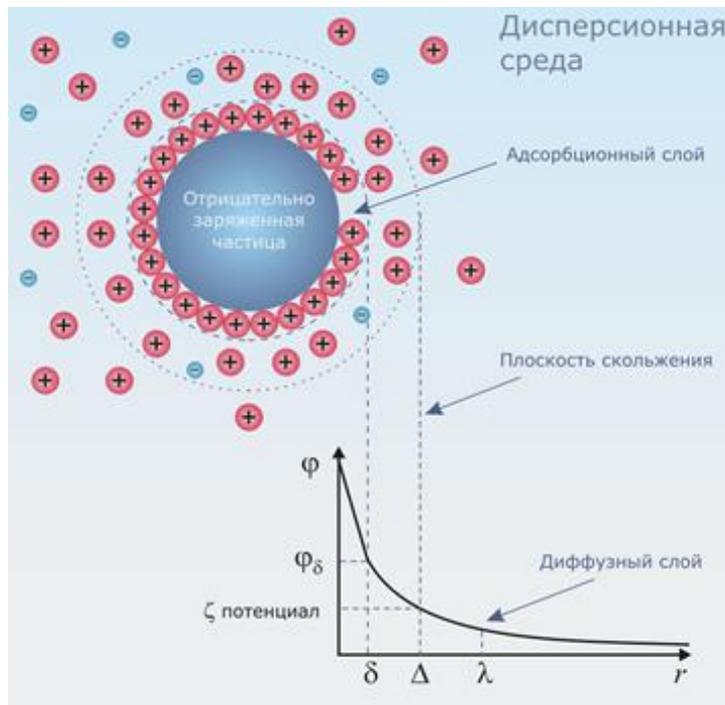


Рис. 11. Строение двойного электрического слоя [35]

2) Сольватная теория

Высокую агрегативную устойчивость водонефтяных эмульсий с

образованием на поверхности глобул прочного сольватного слоя, состоящего из молекул дисперсионной среды, объясняет сольватная теория. Так сольватная оболочка препятствует слипанию глобул дисперсной фазы при соударении в результате своих упругих свойств, а также вследствие того, что на границе сольватного слоя и дисперсионной среды отсутствует поверхностное натяжение. Строение и состав сольватного слоя зависят от состава нефти и массового содержания в ней дисперсных частиц, от состава пластовой воды, а также растворенных и диспергированных в ней частиц [36].

3) Теория расклинивающего давления

Б.В.Дерягиным (1936 г.) для объяснения устойчивости тонких прослоек дисперсионной среды между сближающимися каплями дисперсной фазы разработана теория «расклинивающего давления» - энергетического барьера, препятствующего утоньшению пленок жидкости.

Появление «расклинивающего давления» с утоньшением пленки – результат образования адсорбционных слоев стабилизатора. Оно связано с повышением толщины сольватной оболочки. При этом природа переходного слоя и сил, которые обуславливают расклинивающее давление, может быть различной, так как стабилизирующий слой может быть ионным или представлен ориентированными адсорбционными слоями ПАВ.

Эта теория объединяет общие представления теории стабилизации дисперсных систем двойными электрическими слоями и сольватной теории [37].

4) Теория структурного механического барьера

По Ребиндеру, структурно-механический барьер (рис. 12) возникает при адсорбции молекул ПАВ, которые способны к образованию гелеобразного структурированного слоя на межфазной границе, хотя, возможно, и не обладают высокой поверхностной активностью по отношению к данной границе раздела фаз.

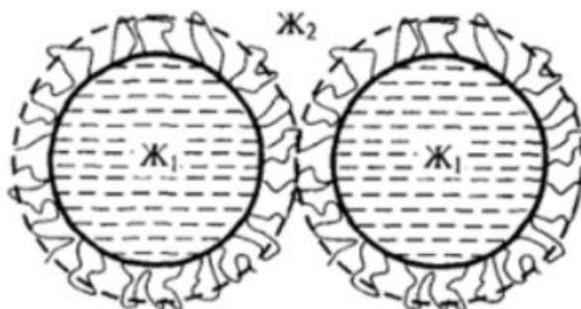


Рис. 12. Схема стабилизации капель эмульсии структурно-механическим барьером [37]

Такой слой обладает гелеобразной трехмерной структурой и может возникать в растворах некоторых веществ при достаточной их концентрации. К таким ПАВ относятся: для эмульсии типа масло в воде - белки, щелочные мыла, крахмал; для эмульсии типа вода в масле – асфальтены, смолы, порфирины и т.д., которые имеют области меньшей и большей гидрофильности в пределах одной молекулы [37].

4.1 Стабилизаторы нефтяных эмульсий

Итак, как говорилось ранее, для образования эмульсии недостаточно только перемешивания двух несмешивающихся жидкостей. Если взять чистую воду и чистую нефть, то, сколько бы мы их ни перемешивали, эмульсия не образуется. Чтобы она образовалась, необходимо наличие в нефти особых веществ – природных эмульгаторов. Такие природные эмульгаторы в том или ином количестве всегда содержатся в пластовой нефти. В процессе перемешивания нефти с пластовой водой и образования мелких капелек воды частицы эмульгирующего вещества на поверхности этих капелек (или, как обычно принято говорить, на поверхности раздела фаз) образуют пленку (оболочку), препятствующую слиянию капелек. Адсорбционная пленка на глобулах состоит от двух до десяти слоев, толщиной 200-500 Å и такая пленка препятствует коагуляции, но не флокуляции.

Содержание природных эмульгаторов в нефти колеблется от нескольких процентов до десятков процентов.

В формировании адсорбционных слоев принимают участие:

Компоненты нефти с высокой поверхностной активностью

Вещества с низкой поверхностной активностью

Твердые сильнодиспергированные органические и минеральные вещества, не имеющие поверхностную активность, но увеличивающие вязкость пленки.

Эмульгаторы можно разделить на три группы: низкомолекулярные эмульгаторы, макромолекулярные эмульгаторы и твердые частицы (рис. 11–12, табл. 3) [38].

Низкомолекулярные эмульгаторы могут быть анионными, катионными, амфотерными, неионогенными. Они склонны к образованию мономолекулярных пленок, как показано на рис. 11а. Это простейшая модель, но на практике морфология межфазной пленки сложнее, и пленка обычно многослойна, часто представлена асфальтевыми молекулами (рис. 11б). Супрамолекулярная пленка представляет собой ассоциацию

макромолекулярных структур, а морфология представляет собой сшитые мультислой или другие надмолекулярные структуры.

На рис. 12 изображена схема строения оболочки глобулы эмульсии типа Н/В.

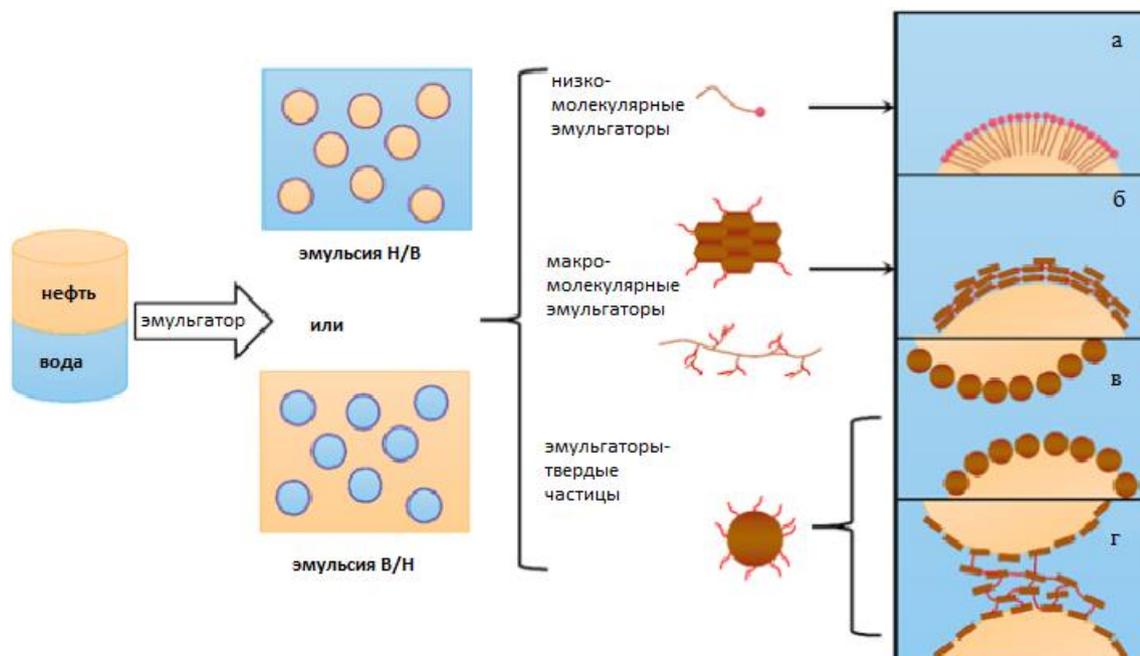


Рис. 11. Морфология межфазных пленок, стабилизированных разными эмульгаторами

а – низкомолекулярными эмульгаторами, б – макромолекулярными эмульгаторами, в – твердыми частицами, г – трехмерными сетчатыми структурами [38]

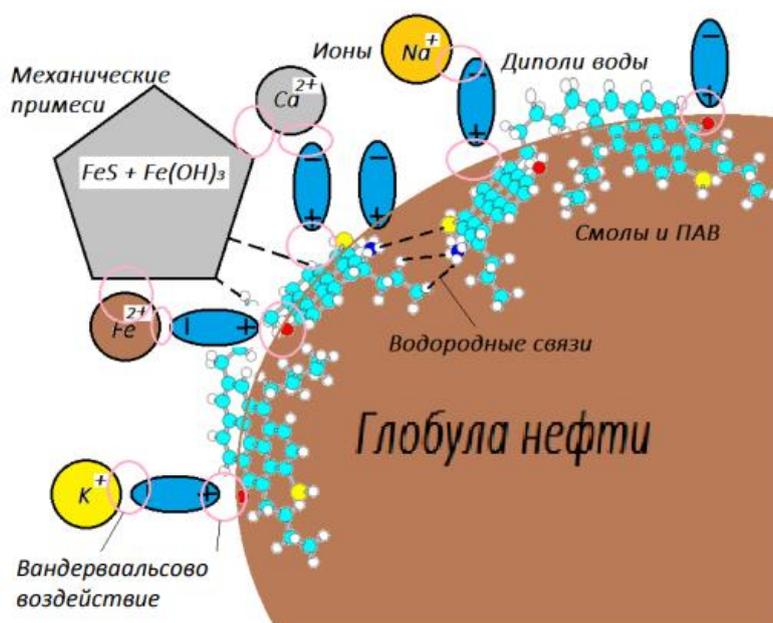


Рис. 12. Строение оболочки глобулы эмульсии типа «нефть в воде» [39]

Типичные примеры эмульгаторов разных типов [38]

Категория	Материал	Пример	Системы
Низкомолекулярный эмульгатор	Простой ПАВ	Анионные ПАВ: сульфаты, сульфонаты, фосфаты, производные карбоксилатов и др. Катионные ПАВ: аммонийные соединения Цвиттерионные (амфотерные) ПАВ: анионный аммоний, сульфобетаин Неионогенные ПАВ: в основном кислородсодержащие ПАВ	Широко существует в различных эмульгирующих системах, включая нефть, продукты органического синтеза, материалы, биологическую медицину и др.
Макромолекулярные эмульгаторы	Тяжелые компоненты нефти	Поверхностно-активные асфальтены	Тяжелая нефть, нефтешлам
	Биологические макромолекулы	Липиды, белки, полисахариды	Биологическая медицина, пищевая промышленность
	ПАВ-полимеры	Случайные полимеры, блок-полимеры, разветвленные полимеры	Органический синтез, материалы, биологическая медицина
Твердые частицы в качестве эмульгаторов	Неорганические твердые частицы	Диоксид кремния, диоксид титана, оксид железа (III), монтмориллонит, лапонит, слоистый биметаллический гидроксид и др.	Фармацевтическая промышленность, нефтегазовая, аэрокосмическая промышленность и др.
	Органические твердые частицы	Поли(N-изопропилакриламид), частицы микрогеля, микросферы полиэтилена, мицеллы блок-сополимеров и др.	
	Твердые частицы с модифицированной поверхностью	Частицы амин-модифицированного литиевого сапонита и др.	
	Частицы Януса	Полимерные частицы Януса и др.	

Эмульсия Пикеринга – эмульсия, стабилизированная твердыми частицами, адсорбированными на границе раздела нефть-вода. Различная смачиваемость обусловлена различными ориентационными свойствами кристаллических плоскостей. Порошковые эмульгаторы включают неорганические твердые частицы, органические твердые частицы, твердые частицы с модифицированной поверхностью и частицы Януса [38]. На рисунках 11в,г показаны два основных фактора, обуславливающих высокую стабильность эмульсии Пикеринга: пленка твердых частиц на границе раздела нефть-вода [40] и образование трехмерной сетчатой структуры [41].

Поверхностно-активные вещества. Поверхностно-активные вещества — это соединения, которые могут быть растворимы как в воде, так и в нефти. Они имеют гидрофобную часть, имеющую сродство к нефти, и гидрофильную часть, имеющую сродство к воде. Благодаря такому сродству поверхностно-активные вещества имеют тенденцию концентрироваться на границе раздела нефть/вода, где они образуют межфазные пленки (рис. 13), что приводит к снижению межфазного поверхностного натяжения и способствует диспергированию и эмульгированию капель. Первоначально эмульгаторы сырой нефти включали фракции с более высокими температурами кипения, такие как асфальтены и смолы, органические кислоты и основания.

Стойкость эмульсии зависит от состава и их агрегатного состояния.

Смолы – слабые органические кислоты, образуют непрочную пленку.

Асфальтены – главные составляющие стабилизаторов. Дают жесткий структурный каркас пленки, прочность их максимальна, когда асфальтены находятся в коллоидно-дисперсном состоянии.

Композиции со смолами образуют жидкообразную пленку. Смолы, как прослойки между асфальтенами, ослабляют их взаимодействие, и пленка более эластична.

Порфирины – комплексные соединения циклов с металлами. Обладают пленкообразующей способностью и создают жесткие пленки.

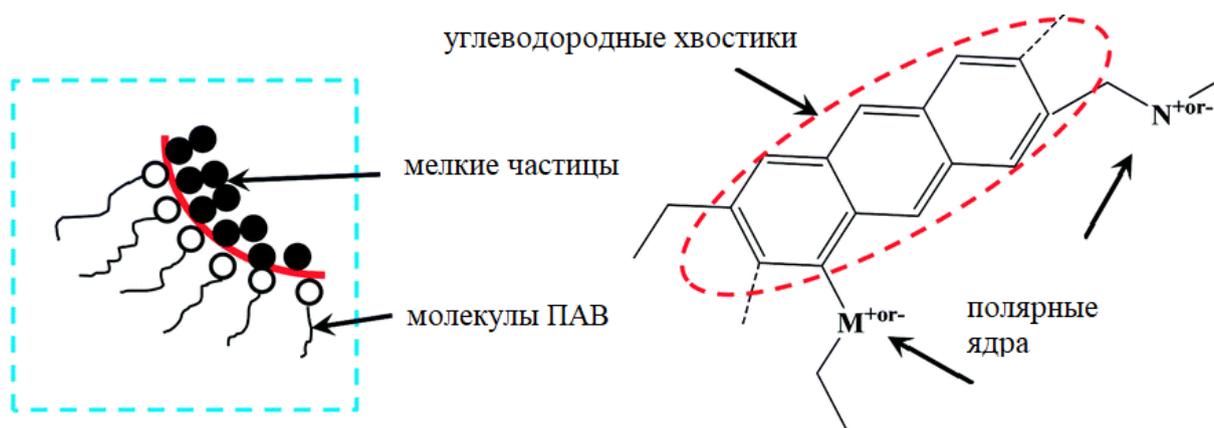


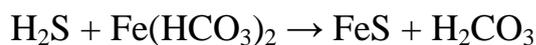
Рис. 13. Образование жестких пленок на границе раздела нефть–вода (слева) и поверхностная активность молекул асфальтенов [42], где молекула ПАВ изображена в виде «головастика», в котором гидрофильная полярная часть изображена в виде шарика, а гидрофобная углеводородная часть – в виде хвостика

Мелкодисперсные твердые вещества. Мелкие твердые вещества могут действовать как механические стабилизаторы. Эти частицы, которые должны быть намного меньше капель эмульсии (обычно субмикронные), накапливаются на границе раздела нефть/вода и смачиваются как нефтью, так и водой. Эффективность этих твердых веществ в стабилизации эмульсий зависит от таких факторов, как размер частиц, взаимодействие между частицами и их смачиваемость.

Мелкодисперсные твердые вещества, встречающиеся при добыче сырой нефти, могут представлять собой частицы глины, песка, парафинов и асфальтенов, буровых растворов и т. д. [43].

Твердые парафины обладают высокой адсорбционной способностью, и оседают на гидрофобных фрагментах смол и асфальтенов.

К механическим примесям относится также и сульфид железа. Одним из источников сульфида железа является смешение нефтей различных горизонтов. В карбоновых нефтях есть сероводород, а в водах девонских нефтей есть $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$:



Сульфид железа оседает в адсорбционной оболочке.

В зависимости от содержания в нефти асфальтенов, смол, парафинов, стабилизаторы условно делятся на типы:

- 1) Асфальтеновый тип – $(\text{C}+\text{A})/\text{П} > 1$
- 2) Парафиновый тип – $(\text{C}+\text{A})/\text{П} < 1$

3) Смешанный тип – (С+А)/П=1

Если оболочка асфальтенового типа, то эмульсии легко разрушаются эффективным деэмульгатором при 50-70°C. Если оболочка парафинового типа, то необходим нагрев и большой расход реагента.

В присутствии механических примесей в составе оболочки существенно увеличивается стойкость, увеличивается расход реагента [26].

Итак, в течение времени происходит адсорбция эмульгаторов на границе раздела фаз. Между отдельными молекулами возникают дополнительные связи, в результате чего адсорбционный слой растет, устойчивость увеличивается – так протекает процесс старения. Процесс старения эмульсии может протекать быстро или медленно: от нескольких часов до 3-4 дней. Обычно первоначально этот процесс идет очень интенсивно, но по мере насыщения поверхностного слоя глобул эмульгаторами замедляется или даже прекращается. По истечении определенного времени пленки вокруг глобул воды становятся очень прочными и трудно поддаются разрушению.

4.2 Поверхностные пленки и устойчивость коалесценции

Эмульсии при добыче нефти стабилизируются пленками, которые образуются вокруг мелких капель воды на границе раздела вода/нефть. Считается, что такие пленки возникают в результате абсорбции полярных молекул с высокой молекулярной массой, которые обладают межфазной активностью (например, проявляют поведение поверхностно-активного вещества).

Поверхностные пленки улучшают стабильность эмульсии за счет: а) снижения поверхностного натяжения, б) увеличения межфазной вязкости. Высоковязкие межфазные пленки замедляют процесс коалесценции капель воды, создавая механический барьер для данного процесса. Это может привести к снижению скорости распада эмульсии. Характеристики межфазных пленок зависят от типа сырой нефти (например, асфальтеновая или парафиновая), состава и рН воды, температуры и контакта или времени старения. Эти пленки делятся на две категории в зависимости от их мобильности [44].

Жесткие и прочные пленки. Они похожи на нерастворимый внешний слой на каплях воды и характеризуются очень высокой межфазной вязкостью. Есть данные, что эти пленки образованы полярными фракциями нефти и другими эмульгаторами, которые можно стабилизировать очень мелкими твердыми веществами. Жесткие и твердые пленки играют важную роль, поскольку препятствуют процессу слияния капель. Они обеспечивают структурный барьер

для слияния капель и повышают стабильность эмульсии. Такие пленки также обладают вязкоупругими свойствами.

Подвижные и жидкие пленки. Эти пленки, как следует из названия, подвижны и характеризуются низкой межфазной вязкостью; образуются, например, при добавлении в эмульсию деэмульгатора, они по своей природе менее стабильны и коалесценция капель воды значительно улучшается. Стабильность эмульсий коррелирует с подвижностью межфазных пленок. Поверхностно-активные вещества, снижающие жесткость пленки, могут значительно ускорить процесс деэмульсации [33].

Помимо состава стабилизаторов *на стойкость эмульсии влияет:* содержание воды, степень дисперсности воды, температура, содержание парафина, условия образования эмульсии, количество и состав эмульгированной воды и др. [33].

4.3 Факторы, влияющие на стабильность нефтяных эмульсий

Межфазные пленки в основном отвечают за стабильность эмульсии. Теперь мы рассмотрим факторы, влияющие на межфазные пленки и, следовательно, на стабильность эмульсии.

Высокомолекулярные компоненты нефти. Природные эмульгаторы (или стабилизаторы) находятся в самой высококипящей фракции нефти, в которой сконцентрированы полярные компоненты. К ним относятся асфальтены, смолы, маслорастворимые органические кислоты (например, нафтеновая и карбоновая кислоты) и основания, поэтому эти соединения являются основными составляющими межфазных пленок, окружающих капли воды, обуславливающих устойчивость эмульсии. Асфальтены находятся на границе раздела вода/нефть из-за своих поверхностно-активных свойств. Накопление асфальтенов на границе раздела приводит к образованию жесткой пленки [45-46].

Когда указанная пленка образуется, она действует как барьер для слияния капель воды. Чтобы две капли слились, пленку необходимо пептизировать и разорвать. Присутствие асфальтенов естественным образом может замедлить разрушение этой пленки. Увеличение содержания асфальтенов в нефти осложняет процесс деэмульгирования, требуя увеличения дозировки реагента [47].

Состояние асфальтенов в составе нефти также влияет на стабилизирующие свойства эмульсии. Хотя асфальтены стабилизируют эмульсии, когда они присутствуют в коллоидном состоянии (они не

флокулированы), есть свидетельства того, что их стабилизирующие свойства значительно улучшаются, чем когда они осаждаются из сырой нефти и присутствуют в твердой фазе [45].

Смолы – это соединения с высокой молекулярной массой, не растворимые в этилацетате, но растворимые в н-гептане. Роль смол в стабилизации эмульсий была предметом дискуссий в литературе. Это слабые органические кислоты, образующие непрочную пленку. Некоторые исследователи полагают, что смолы имеют тенденцию связываться с асфальтенами и вместе образуют мицеллы. Мицеллы асфальтены-смолы играют ключевую роль в стабильности эмульсии.

По-видимому, соотношение асфальтенов/смол в сырой нефти определяет тип образующейся пленки (твердая или подвижная), следовательно, оно напрямую связано со стабильностью эмульсии.

Твердые парафины – это высокомолекулярные парафиновые вещества, присутствующие в нефти, которые кристаллизуются при охлаждении нефти ниже точки помутнения. Они растворимы в ацетоне и дихлорметане при 30°C. В литературе неясно самостоятельное влияние твердых парафинов на стабильность эмульсии.

Сами парафины растворимы в нефти и в отсутствие асфальтенов не образуют в нефтях устойчивых эмульсий. Однако добавление номинального количества (количества, недостаточного самого по себе для образования эмульсий) асфальтенов в сырую нефть с парафинами может привести к образованию устойчивых эмульсий. Следовательно, воски могут синергически взаимодействовать с асфальтенами, стабилизируя эмульсии. Очевидно, это связано с тем, что они обладают высокой адсорбционной способностью, и оседают на гидрофобных фрагментах смол и асфальтенов [45].

Физическое состояние твердых парафинов в нефти также играет важную роль в стабильности эмульсии. Они лучше всего способны стабилизировать эмульсию, когда присутствуют в эмульсиях в виде мелких твердых частиц.

Нефть с низкой температурой помутнения обычно имеет большую склонность к образованию твердых, стабильных эмульсий, чем сырая нефть с высокой температурой помутнения. Аналогичным образом, низкие температуры обычно способствуют образованию эмульсии сырой нефти.

Твердые частицы. Мелкие твердые частицы, присутствующие в нефти, способны стабилизировать эмульсии в зависимости от определенных факторов, таких как размер частиц, взаимодействие между частицами и смачиваемость твердых веществ [48].

Частицы стабилизируют эмульсию путем диффузии к границе раздела вода-нефть, где образуют жесткие структуры (пленки), способные стерически ингибировать слияние капель эмульсии. Далее частицы на границе раздела фаз могут быть заряжены, что дополнительно усиливает барьер, препятствующий коалесценции капель [30].

Частицы должны быть намного меньше размера капель эмульсии, чтобы действовать как стабилизаторы эмульсии. Размер этих частиц обычно варьируется от 1 до нескольких микрометров, и они находятся во взвешенном состоянии в жидкости [29].

Смачиваемость твердых частиц играет важную роль в процессе стабилизации эмульсии. Если твердое вещество полностью остается в масляной (нефтяной) или водной фазе, оно не будет стабилизатором, поскольку оно должно присутствовать на границе раздела фаз и быть смачиваемым обеими фазами, чтобы оно действовало как стабилизатор. Когда твердые вещества преимущественно смачиваемы нефтью (т.е. лиофильны /гидрофобны), в результате образуется эмульсия типа В/Н. Гидрофобные частицы будут в большей степени находиться в нефтяной фазе, препятствуя коалесценции глобул воды за счет стерического препятствия. Аналогичным образом, твердые частицы, смачиваемые водой (гидрофильные), стабилизируют эмульсию с водной дисперсионной средой или типа Н/В [30]. В качестве гидрофобных твердых частиц могут выступать асфальтены и твердые парафины. Гидрофильные частицы – это неорганические нерастворимые в воде соли (например, карбонат кальция, сульфат кальция и др.), глины и песок. Гидрофильные частицы могут быть гидрофобизированы за счет покрытия тяжелыми органическими полярными веществами. Если же частицы смачиваются как водой, так и нефтью (средняя смачиваемость), происходит их агломерация на границе раздела фаз и они замедляют коалесценцию глобул. Для того, чтобы коалесценция произошла, необходимо переместить частицы в одну из фаз, но для этого необходимо затратить дополнительную энергию, что и является барьером для протекания коалесценции [30].

Температура. Температура может существенно влиять на стабильность эмульсии, так же, как и физические свойства нефти, воды, межфазных пленок и растворимость поверхностно-активных веществ в нефтяной и водной фазах.

Наиболее важным эффектом является вязкость эмульсии, которая уменьшается с повышением температуры, особенно когда в нефти присутствуют твердые парафины, стабилизирующие эмульсию путем создания жесткого каркаса коагуляционных структур. При повышении температуры

выше температуры плавления кристаллов парафинов, парафины растворяются в нефти, разрушаются коагуляционные структуры. Как результат, снижается вязкость и плотность нефти.

Температура увеличивает тепловую энергию глобул воды и, следовательно, увеличивает частоту их столкновений, а также снижает межфазную вязкость и приводит к более высокой скорости разрушения пленки, а также к улучшению процесса коалесценции. Согласно формуле Стокса (2, $\omega_0 = \frac{d^2(\rho_v - \rho_n) \cdot g}{18 \cdot \mu}$), все это ускоряет расслоение эмульсии [30].

Джонс и соавторы [45] продемонстрировали, что повышение температуры позволяет постепенно дестабилизировать межфазные пленки нефть-вода, однако и при более высоких температурах все еще существует кинетический барьер для слияния капель. Температура влияет на скорость образования межфазных пленок, изменяя скорость адсорбции и характеристики межфазной границы. Это также влияет на сжимаемость пленки, поскольку меняет растворимость поверхностно-активных веществ сырой нефти в объемной фазе.

Медленная дегазация и старение приводят к существенному изменению поведения межфазной границы при высоких температурах. Пленки, образующиеся в результате, остаются несжимаемыми и негибкими (твердые пленки) при высоких температурах, а на стабильность эмульсии нагревание не будет влиять [30].

Размер капли. Согласно формуле Стокса (2), размер капли также влияет на скорость их оседания в нефти, и, соответственно, расслоения эмульсии.

Известно, что диапазон размеров капель составляет от менее 1 микрометра до более 50 микрометров. Как упоминалось выше, размеры капель в эмульсии обычно распределены по значениям, а не имеют фиксированный размер. Типичное распределение капель для водонефтяных эмульсий показано на рис. 4. Распределение капель по размерам обычно представляется гистограммой или какой-либо функцией распределения.

Эмульсии с более мелкими каплями более стабильны. Для разрушения эмульсии капли должны коалесцировать, и чем они меньше в размерах, тем больше времени потребуются для отделения воды. Размеры капель по размерам влияют на вязкость эмульсии: она выше, когда капли меньше.

pH водной фазы оказывает сильное влияние на стабильность эмульсии, влияет на жесткость межфазных пленок, а также влияет на тип образующейся

эмульсии.

При низком рН (кислотном) обычно образуются эмульсии типа В/Н, а при высоком рН (основном) образуется эмульсия типа Н/В. На рис. 14 показано влияние рН на стабильность эмульсии. Оптимальный рН для деэмульгации составляет примерно 10 без деэмульгатора.

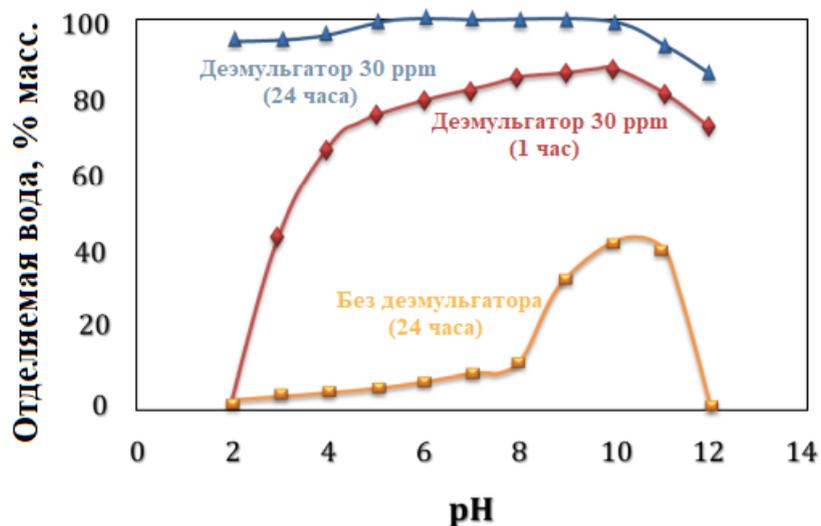


Рис. 14. Влияние рН и концентрации деэмульгатора на стабильность эмульсии

На рис. 15 показано влияние содержания бикарбонатного рассола (минерализованной воды) и дистиллированной воды на стабильность эмульсии.

Оптимальный рН (для отделения воды) изменяется примерно от 10 для дистиллированной воды до 6–7 для рассола, это связано с эффектом ионизации. В большинстве систем сырая нефть-рассол существует оптимальный диапазон рН, при котором межфазные пленки минимально стабилизируют эмульсии или эмульсия максимально легко разрушается.

Оптимальный рН для максимальной стабильности эмульсии зависит как от сырой нефти, так и от состава рассола, хотя влияние рассола, по-видимому, имеет больший вес.

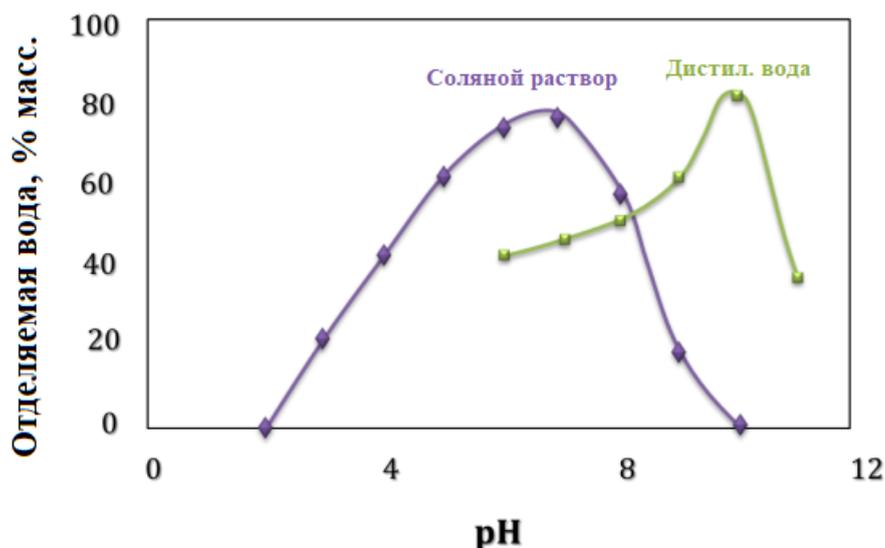


Рис. 15. Влияние соляного раствора и pH на стабильность эмульсии

Способ формирования эмульсии. Интенсивность перемешивания нефти с водой при добыче также влияет на стойкость эмульсии. **При фонтанном способе добычи нефти** в результате постепенного выделения газа в подъемных трубах и соответственного увеличения скорости потока могут образоваться весьма стойкие эмульсии. Дополнительное перемешивание нефти происходит при резких поворотах потока в фонтанной арматуре и при прохождении через штуцеры. Степень диспергирования капель воды при прохождении через штуцер тем больше, чем больше перепад давления в штуцере. **При газлифтном способе** добычи нефти условия для образования эмульсий примерно те же, что и при фонтанной добыче. Образование эмульсий при газлифтном способе происходит в основном в месте ввода рабочего агента в насосно-компрессорные трубы. Эмульсии, образующиеся при газлифтном способе добычи нефти, также отличаются стойкостью. **При глубинно-насосной эксплуатации** скважин эмульгирование нефти происходит в узлах клапана, в паре плунжер – цилиндр и в подъемных трубах при возвратно-поступательном движении насосных штанг. При использовании погружных электроцентробежных насосов перемешивание продукции скважины происходит в рабочих колесах насоса, а также при турбулентном движении смеси в подъемных трубах [49].

Стойкость эмульсии при добыче нефти **глубинными штанговыми насосами** значительно ниже, чем при эксплуатации погружными электроцентробежными насосами, но она может повышаться в обоих случаях при малом к. п. д. оборудования. Особенно сильное влияние на стойкость эмульсии при насосной эксплуатации оказывают неисправности оборудования

– пропуски в насосах через неплотности, изношенные участки. В случае пропуска жидкости в клапанных узлах за счет давления столба жидкости над клапаном истечение жидкости происходят с большой скоростью, что вызывает турбулизацию и эмульгирование нефти. Особенно сильное эмульгирование происходит при наличии зазора плунжера. Немалую роль в повышении стойкости эмульсий играет также и наземное оборудование – это система нефтесборных труб, распределительные коллекторы групповых замерных установок, штуцеры, задвижки, клапаны, уголки, тройники и сепараторы [49].

4.4 Измерение стабильности

С практической точки зрения измерение стабильности эмульсии является одним из наиболее важных тестов, которые можно провести с эмульсией, определяя легкость отделения нефти и воды от эмульсии. Существует множество методов определения этого, но наиболее распространенным является бутылочный тест ("Bottle Test"). В этом методе эмульсию разбавляют растворителем, смешивают с деэмульгатором, встряхивают для диспергирования и, наконец, наблюдают разделение фаз в зависимости от времени.

Метод позволяет быстро и достоверно оценить эффективность разрушения эмульсий деэмульгаторами по следующим показателям:

- динамика выделения воды из эмульсии в свободную фазу (динамика разрушения эмульсии);
- качество выделяющейся воды;
- качество раздела фаз нефть-вода (присутствие или отсутствие на границе раздела фаз промежуточного слоя – остаточной не разрушенной эмульсии);
- остаточное содержание воды в отстоявшейся нефти;
- агрегативное состояние остаточной воды в нефти [50].

Испытания обычно проводятся при повышенных температурах и могут включать процесс центрифугирования для улучшения разделения, хотя в различных лабораториях используются разные методы и процедуры бутылочного теста, стандартным методом определения воды и осадка в эмульсии является ASTM 4007 [51], предложенный Американским обществом по тестированию материалов (ASTM). Простой пример процедуры методом бутылочного теста показан на рис. 16.

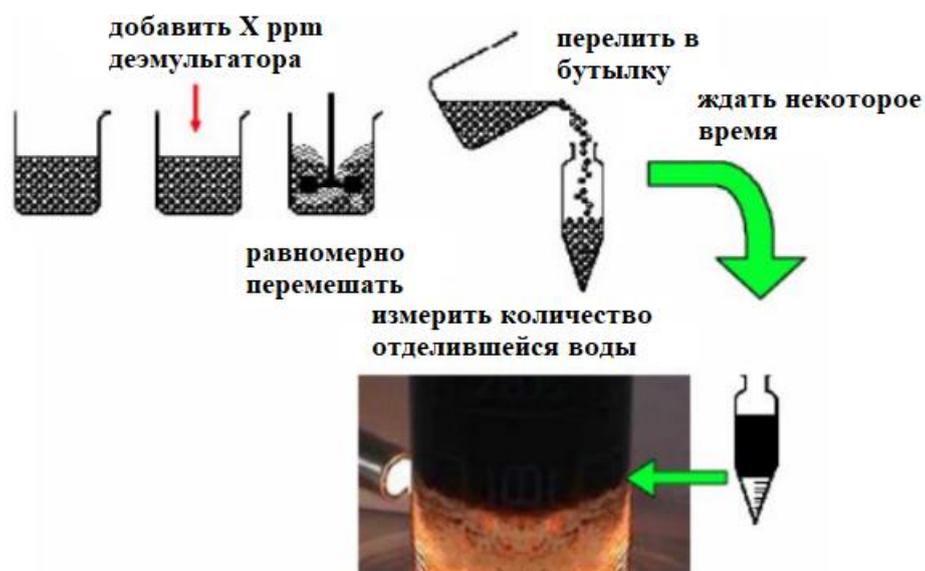


Рис. 16. Процедура исследования стабильности

Стабильность эмульсии обычно связана с легкостью отделения воды с течением времени и дозировкой деэмульгатора. Например, при заданной концентрации деэмульгатора эмульсии можно классифицировать по количеству воды, отделившейся за данный период времени. Бутылочный тест регулярно используется в качестве теста для подбора потенциальных деэмульгаторов к конкретным объектам, но его недостатком является отличие дозировки, полученной в лабораторных условиях, от дозировки, определенной в результате опытно-промышленных испытаний (ОПИ). Таким образом, эффективную дозировку можно получить только в результате ОПИ [50].

Недавно был предложен метод количественного измерения стабильности эмульсии. Предлагаемый метод заключался в использовании индекса разделения эмульсии для измерения ее ширины дисперсии распределения по размерам капель [52]. Общее количество воды, отделенной в тестовой бутылки с различными дозами деэмульгаторов, усредняется для определения индекса разделения эмульсии. Этот индекс измеряет разделение от нуля (отсутствие разделения) до 100% (полное разделение). Индекс разделения обеспечивает меру ширины кривой распределения для размеров капель эмульсии.

5 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭМУЛЬСИЙ

В данном разделе представлен общий обзор доступных методов исследования и разрушения эмульсий, отличных от традиционных, которые используются во всем мире и оказали большое влияние на нефтяную промышленность. Хотя они все еще изучаются, эти методы предлагаются в качестве альтернативы обработке эмульсий.

5.1 Наночастицы (Al, Al₂O₃, Cu, CuO) и их влияние на разделение и обработку эмульсий

Достижения в области нанотехнологий вывели науку и технику на новый уровень, особенно в области гидродинамики, однако эта область еще не полностью разработана и не до конца понята. Исследования и эксперименты большинства частиц на наноуровне все еще продолжаются для полного закрепления представлений об их свойствах и характеристиках.

Самые последние исследования наночастиц продемонстрировали [53] превосходную функциональность свойств большинства этих частиц, таких как их теплопроводность, электропроводность и оптические характеристики.

Использование наночастиц для улучшения процесса разделения эмульсий по схеме разности плотностей продолжает изучаться. Основным преимуществом этого применения наночастиц в процессах разделения, помимо улучшения плотности, заключается в том, что они не вызывают абразивного истирания, агломерации и осаждения в трубах или в отстойниках во время процесса разделения.

В работе [53] изучали применение наночастиц после первичного отделения нефти от связанной с ней воды, чтобы можно было эффективно очищать воду от нефтяных слоев и мелких капель, вытекающих при разделении. Важно учитывать, что нефть после обработки наночастицами может содержать их в качестве загрязняющих примесей.

На рис. 17 представлена схема точек введения наночастиц.

В работе [53] исследовали уникальный потенциал наночастиц алюминия, меди и их оксидов при обработке водонефтяной эмульсии.

Корреляции для расчета плотности продемонстрировали улучшение плотности базовых жидкостей, когда в них диспергированы наночастицы. На основании изменения плотности было исследовано влияние наночастиц на обработку эмульсии.

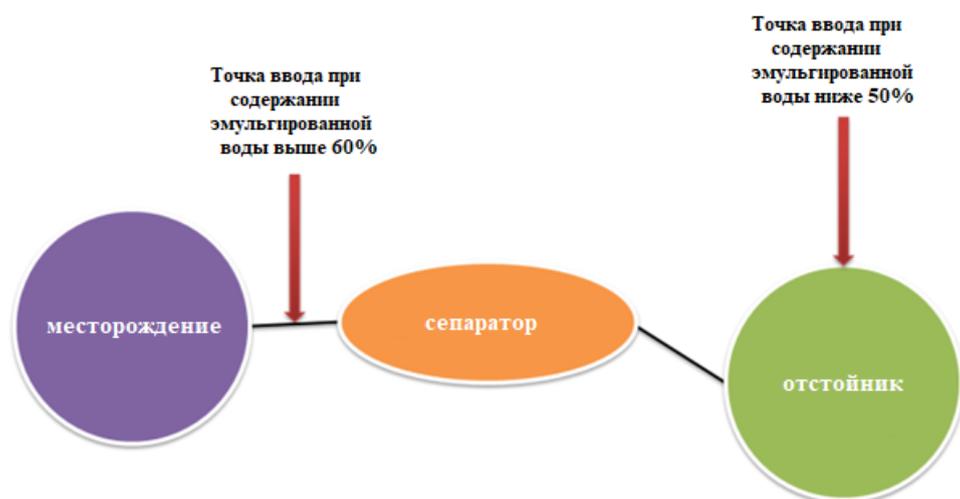


Рис. 17. Схема точек ввода наночастиц [52]

Было представлено исследование, посвященное разделению эмульсии масла в воде, которая обычно возникает на поверхности, в сепарационных установках, после того, как нефть поднимается на поверхность и отделяется от попутной воды.

Основная цель данного исследования заключалась в увеличении плотности воды путем внедрения наночастиц в водонефтяную эмульсию, что, в свою очередь, за счет воздействия сил гравитации, увеличило бы скорость отделения нефти.

После разделения наночастицы регенерируют (извлекают из воды) с помощью магнитных полей, поскольку эти частицы являются парамагнетическими.

5.2 Обработка водонефтяных эмульсий микроволновым излучением [57]

Микроволны — это тип лучистой энергии, который является частью электромагнитного спектра между радиоволнами и инфракрасным излучением. Это область спектра с длинами волн от 1 м до 1 мм, с частотами между 300 и 30 000 МГц, которая была открыта Джеймсом Кларком Максвеллом в 1864 году.

Микроволны распространяются в диэлектрической среде, поглощаются полярными веществами, передаются, в частности, через пластик, бумагу, стекло и керамику, а также отражаются от металлов. Согласно теории Максвелла, электромагнитные волны состоят из двух полей: электрического и магнитного, которые образуют угол 90° друг с другом и каждое из которых является функцией времени [54].

Некоторыми преимуществами использования микроволновой технологии

являются: нагрев без ограничения поверхностного теплопереноса (объемное поглощение, избежание перегрева поверхностного слоя обрабатываемых веществ), быстрый и селективный нагрев влажных участков и исключение окисления поверхности обрабатываемого материала, энергосбережение и экономия материалов, высокая эффективность преобразования энергии и электромагнитных волн, а также тот факт, что микроволны нагревают только продукт, а не воздух внутри, поэтому меньше энергии выбрасывается в окружающую среду [55].

На рис. 18 проиллюстрировано увеличение энергии и частоты волны при уменьшении длины волны, и наоборот – снижение энергии и частоты при увеличении длины волны.



Рис. 18. Представление электромагнитной волны

Существует два механизма, с помощью которых микроволны производят тепло: ионная поляризация и дипольное вращение.

Первый возникает, когда ионы в растворе находятся в движении под действием электрического поля, в результате чего кинетическая энергия увеличивается за счет поля, действующего на ионы, которые сталкиваются друг с другом, преобразуя кинетическое поле в микроволновую частоту, таким образом, создавая довольно большую тепловую волну.

Механизм дипольного вращения зависит от существования полярных молекул: в нормальных условиях они ориентированы в пространстве случайным образом, а при наличии электрического поля эти молекулы переориентируются и выравниваются по полю. Когда прикладывается переменное поле, его полярность меняется в зависимости от микроволновой частоты, и молекулы выравниваются по полю той же частоты [56].

Тепло генерируется в результате вращения молекул. Когда поле снимается, молекулы возвращаются к своей случайной ориентации.

В проведенном авторами [57] эксперименте масляную фазу формировали с помощью парафиновых смазок, в качестве стабилизаторов использовали гидроксиды натрия, изменяющие рН образца эмульсии, а разрушение эмульсии

за счет коалесценции качественно оценивали с помощью микроволнового излучения.

Были качественно изучены различные переменные, такие как наличие NaOH, соотношение воды и масла, метод смешивания и влияние вязкости базовой смазки.

В случае эмульсий типа «вода в масле» применение микроволн способно дестабилизировать их двумя способами: первый – за счет повышения температуры, что снижает вязкость сплошной фазы и разрушает внешнюю пленку капель эмульсий, что, в свою очередь, обеспечивает слияние капель. Второй – это перестройка распределения электрического заряда молекул воды, при их вращении, и ионов – вокруг движущихся капель. Сочетание этих двух действий приводит к разрушению эмульсии без добавления какого-либо химического агента.

С целью снижения экологического риска, который представляют эти остаточные эмульсии, было проведено фундаментальное исследование с целью проверки описанного выше явления. Этот эксперимент заключался в простом разрушении эмульсии с точки зрения ее содержания, чтобы получить предварительные данные, которые могли бы помочь создать методологию для управления реальными отходами. Образцы представляли собой эмульсии типа «вода в масле» (разного состава), в основе которых в качестве масляной фазы лежала коммерческая смазка.

На рис. 19 и 20 показано, как изменяется размер капель дисперсной фазы в зависимости от используемого метода перемешивания. Размер заметно больше при ручном перемешивании по сравнению с механическим перемешиванием. Это ожидаемый результат, поскольку механическое перемешивание способствует диспергированию фазы, тем самым уменьшая диаметр капель.

Результатом экспериментальной работы являются температурные профили, подтвердившие линейность и однородность, что позволило установить, что вязкие эмульсии типа вода в нефти нагреваются излучением гораздо быстрее, чем обычным нагревом. Другим результатом стали коэффициенты выделения водной фазы, которые описывают производительность и эффективность метода.

Сформированные эмульсии подвергали процессу микроволнового облучения при различных временах воздействия. Как оказалось, факторы: ароматические компоненты, содержание гидроксида натрия, способ смешивания эмульсии и общее время термического воздействия – влияют на результаты.

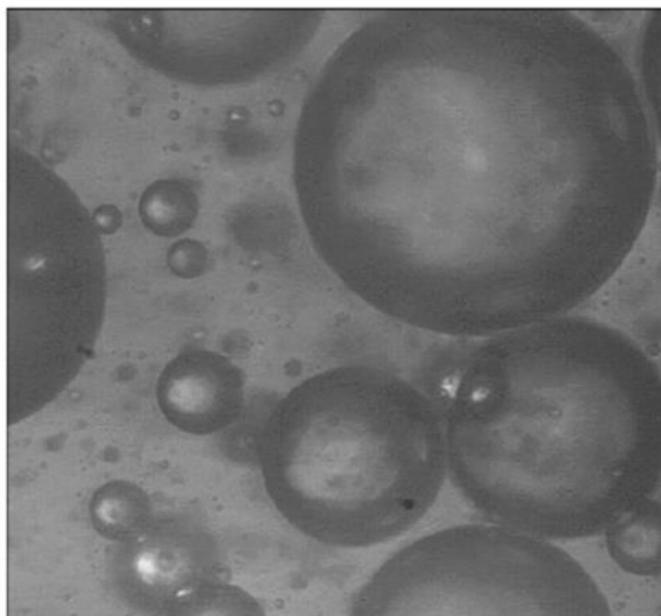


Рис. 19. Микроскопический вид эмульсии без добавления NaOH, ручное перемешивание (320X) [57]

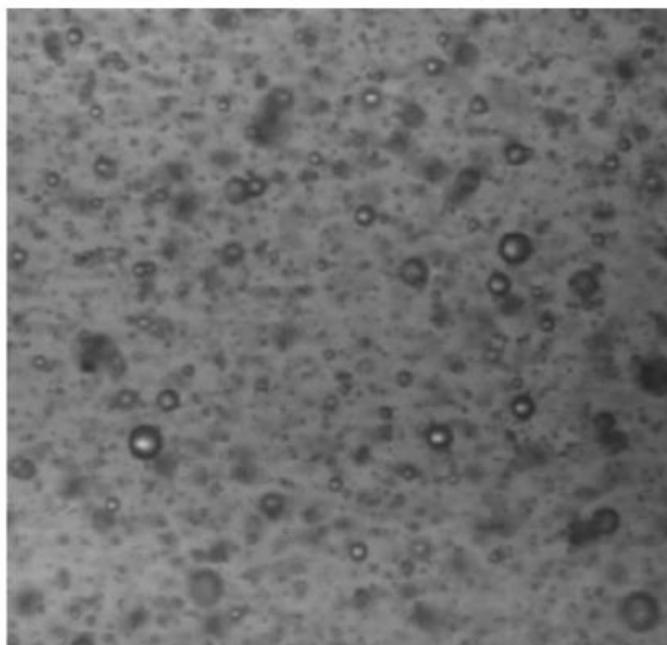


Рис. 20. Микроскопический вид эмульсии с добавлением NaOH, механическое перемешивание (320X) [57]

При использовании воздействия микроволнового излучения результаты показали выделение водной фазы, которое варьировалось от 60 до 80%, что позволило сделать вывод о необходимости продолжения исследования этого метода. Процент выделяющейся воды был предложен как качественный способ оценить эффективность процесса разделения и общее время, необходимое для

максимального отделения воды.

Экспериментальная работа Веги и Дельгадо [57] привела к следующим выводам:

- Микроволновое нагревание оказалось эффективным методом разрушения эмульсий типа вода в нефти. Создается однородный линейный профиль температуры в горизонтальном направлении, что обеспечивает более быстрое разделение нефти и воды.

- Присутствие NaOH в эмульсии действовало как стабилизирующий фактор, сохраняя капли фазы в диспергированном состоянии, что приводило к меньшему отделению воды.

- Повышение вязкости снижает процент извлечения воды, поскольку высокая вязкость увеличивает время седиментации и замедляет процесс разделения.

- В случае высокой вязкости механическое перемешивание уменьшает размер капли и ее нормальное распределение, следовательно, способствуя разделению и обеспечивая линейность профиля температуры.

5.3 Разделение водонефтяных эмульсий тяжелой нефти с использованием инновационных жидкостей в микроэмульсиях [58]

Образование водонефтяных эмульсий (типа «вода в нефти») с тяжелой нефтью является одной из наиболее серьезных проблем, возникающих на этапе добычи еще в нефтяных скважинах. Как отмечали ранее, вязкость эмульсий намного выше, чем у исходной нефти. И образование эмульсий – частая проблема, возникающая именно с тяжелыми и сверхтяжелыми нефтями, в которых сконцентрировано большое количество высокомолекулярных компонентов, в основном являющихся полярными молекулами и превосходными стабилизаторами эмульсий этого типа.

Водонефтяные эмульсии образуются в пласте и прилегающих к скважине районах, а также на поверхности, в устье скважины, наземных трубах, сепарационных установках и даже на нефтеперерабатывающем заводе перед переработкой.

Основными факторами, определяющими образование пластовых эмульсий, являются соотношение нефть/пластовая вода, свойства и состав нефти и пластовой воды, а также некоторые коллекторские свойства, такие как температура.

Для предотвращения образования эмульсий на месторождении традиционно используются деэмульгаторы, и они, как правило, эффективны, но

в ситуациях, когда химический состав деэмульгатора не может изменить кривизну границы раздела нефть/вода, проблема эмульгирования сохраняется с такими неизбежными последствиями, как потеря добычи, перепады давления в поточных линиях и конечно же, увеличение эксплуатационных расходов.

Одним из решений для обработки этих проблемных эмульсий является использование технологии с применением микроэмульсий (это термодинамически стабильная эмульсия, состоящая из смеси масла, воды и поверхностно-активного вещества), которые обычно имеют низкий уровень межфазного натяжения нефть/вода. Микроэмульсии могут изменить кривизну поверхности раздела эмульсии, вызывая слияние и увеличение размера капель до тех пор, пока эмульсия не разделится на воду и нефть.

Для оценки этой технологии жидкости характеризуются нефть и межфазное натяжение, проводится микроскопическое исследование, проводятся тесты на совместимость жидкости. Эмульсия обрабатывается в фильтрационной ячейке НРНТ (высокое давление и высокая температура).

Среди результатов, полученных в результате этих оценок, можно выделить следующие:

- Микроэмульсии уменьшают межфазное натяжение, следовательно, капиллярные силы уменьшаются, и нефтяная эмульсия распадается, что обеспечивает лучшую подвижность нефти.
- Однофазная микроэмульсия получается путем смешивания ароматического растворителя/соразтворителя с нефтяной фазой и обработки эмульсии, демонстрируя сверхнизкие межфазные натяжения и высокую растворимость.
- Глубокое понимание микроэмульсий и технологии поверхностно-активных веществ можно использовать для систематической разработки индивидуального решения, основанного на особенностях ствола скважины и характеристиках нефти.
- Для подтверждения наличия водонефтяной эмульсии используются измерение вязкости и методы микроскопии.

5.4 Ядерный магнитный резонанс [59]

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) — полезный метод для определения структуры молекул, взаимодействия молекулярных комплексов, кинетики химических реакций, динамики биомакромолекул и состава смесей биологических растворов. Размер интересующих молекул может варьироваться от небольшой органической молекулы или метаболита до пептида среднего

размера, природного продукта или даже белков с молекулярной массой в несколько кДа (кило Дальтон) [59].

Это спектроскопический метод неразрушающего анализа. Ядерный магнитный резонанс — это спектральный метод, основанный на магнитных свойствах ядер и, в наиболее распространенном применении, на свойствах ядра водорода.

Электроны производят слабые, но наблюдаемые модификации, причем эти электронные эффекты приводят к химическим сдвигам и константам связи, что позволяет детально изучать электронную структуру молекул. Имеется приемник, который передает данные для обработки и показывает спектр, который изучается, чтобы окончательно идентифицировать молекулу. Это является причиной успеха ЯМР в органической химии [61].

В нефтяной промышленности, среди других приложений, метод ядерного магнитного резонанса используется в качестве мониторинга для измерения распределения капель по размерам в водонефтяных эмульсиях во время увеличения количества воды до точки инверсии фаз. Это необходимо, чтобы помочь установить различные потенциальные механизмы, такие как расхождение среднего размера капель и/или образование множественных эмульсий, участвующих в процессе инверсии.

Инверсия фаз — это явление, которое может произойти, когда в системе происходят изменения ее свойств, обычно концентрации фазы или температуры, вызывающие резкое изменение морфологии эмульсии (дисперсная фаза становится непрерывной и наоборот).

Применение измерения распределения капель по размерам с помощью магнитно-резонансных спектрометров приводит к согласованности среднего распределения капель и их эволюции по мере приближения к точке инверсии фазы. Когда в нефтяные эмульсии добавляются капли воды ниже точки инверсии, наблюдается экспоненциальный рост среднего размера капель, что согласуется с механизмом слияния капель, превышающим их распад. Обратное происходит при добавлении в эмульсию ПАВ, изменений в распределении капель при приближении к точке инверсии фаз не происходит.

Важно подчеркнуть, что в нефтяной промышленности инверсия фаз желательна при наличии эмульсии типа вода в нефти, чтобы она могла перейти в эмульсию типа нефть в воде. Это связано с тем, что второй вариант более экономически выгоден и его легче обрабатывать из-за низкой вязкости его непрерывной фазы. Ярким примером является транспортировка тяжелой нефти по трубопроводам, при которой эти эмульсии производятся для снижения

вязкости нефти.

По сравнению с другими методами определения размера капель эмульсии (микроскоп, методы светорассеяния, ультразвуковая спектрометрия, электропроводность) неинвазивные методы МРТ легко применяются в непрозрачных и концентрированных эмульсиях [61].

Информация о структурном диапазоне водной фазы может помочь понять эффективный размер некоторых дисперсных фаз и твердых веществ в эмульгированных системах и, следовательно, некоторые факторы, влияющие на их стабильность [26, 62].

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса может исследовать объемные свойства любого типа воды (с помощью протонной ЯМР-спектроскопии) или органических фаз (с помощью ЯМР-спектроскопии углерода-12). Для определения содержания нефти и воды в некоторых эмульсионных системах были разработаны встроенные датчики, хотя методы ЯМР требуют наличия генераторов радиочастот и магнитного поля для генерации сигналов, а это означает, что они недостаточно надежны для многих приложений в режиме реального времени [63].

Другое применение ЯМР заключается в определении характеристик и выборе деэмульгаторов для водонефтяных эмульсий, поскольку его выбор может сэкономить время и деньги.

Этот метод считается перспективным, поскольку позволяет изучать нефтяную и водную фазы отдельно, не прибегая к физическому разделению.

5.5 Спектроскопия ближнего инфракрасного диапазона [62]

Анализ в ближнем инфракрасном диапазоне — это неразрушающий метод, который является универсальным в том смысле, что позволяет анализировать множество компонентов одновременно. Спектр анализа зависит от гармонических колебаний молекул, это условие означает, что температура, содержание влаги, изменения связей и различные концентрации различных компонентов в образце могут быть определены одновременно [61].

Кроме того, дисперсия таких частиц, как песок и глина, в образце также позволяет определять распределение частиц по размерам с помощью анализа в ближнем инфракрасном диапазоне, что позволяет анализировать и характеризовать размер небольших капель в эмульсии типа нефть в воде [64].

Для одновременного определения содержания нефти, воды и твердых веществ необходимо применять статистические методы, такие как анализ частичных наименьших квадратов и многомерный анализ. Этот подход требует

большого объема подготовки и анализа калибровочных стандартов.

На рис. 21 спектр образца песка с нефтью показывает основные пики С-Н при 3,5 мкм. Начиная с двух пиков этой области, можно определить ароматико-алифатические отношения углеводородов, присутствующих в образце.

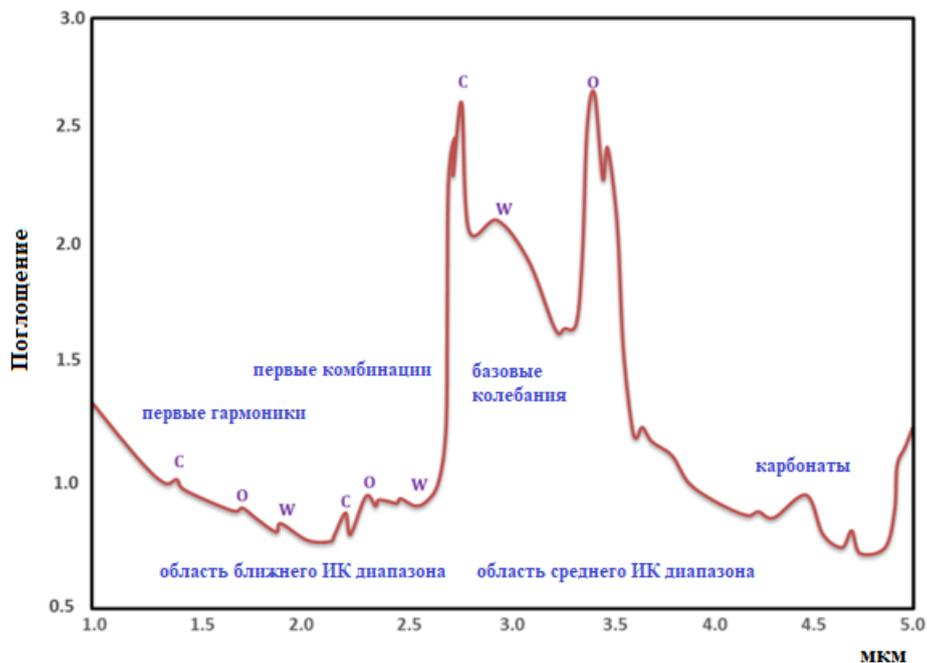


Рис. 21. ИК-спектр образца песка с нефтью, на котором присутствуют пики полос поглощения, соответствующие глинистым минералам (С = clay, с англ. – глины), нефти (О=oil, с англ. – нефть) и водной фазе (W=water, с англ. – вода) [61]

Базовые вибрационные колебания, соответствующие воде, наблюдаются на спектре около 3 мкм (этот пик может быть значительно выше в обычном образце эмульсии), а вибрации, вызванные глинами, – около 2,8 мкм.

Вышеупомянутые спектры получены через оптическое волокно; следовательно, этот метод имеет потенциал для количественной оценки вышеупомянутых компонентов в режиме реального времени. Этот метод требует калибровки по стандартам, что может быть затруднительно, учитывая сложные составы эмульсий в полевых условиях.

Форма пиков, соответствующих минералам, указывает на присутствие каолинита и небольшого количества глин, таких как бентонит.

5.6 Дифференциальная сканирующая калориметрия [62]

Это метод, позволяющий определить относительное количество свободной воды и эмульгированной воды. Поведение эмульгированной воды при переохлаждении сильно отличается от поведения свободной воды, поэтому их можно охарактеризовать в образце. Этот параметр важен для характеристики добываемых флюидов и эмульсий, на границе раздела которых вода может существовать в виде двух фаз: непрерывной и эмульгированной.

На рис. 22 показан график зависимости количества поглощенного образцами тепла от времени для эмульгированной воды и свободной воды. Эмульгированная вода, или вода дисперсной фазы, содержится в небольших объемах, что снижает вероятность зарождения точки начала процесса переохлаждения дисперсной фазы.

Свободная вода замерзает при температуре примерно 273К, а эмульгированная вода переохлаждается и замерзает при более низких температурах, в зависимости от распределения по размерам. Капли меньшего размера замерзают позже из-за их меньшего объема, поэтому в местах зародышеобразования с меньшей вероятностью образуются кристаллы льда и замерзает вода.

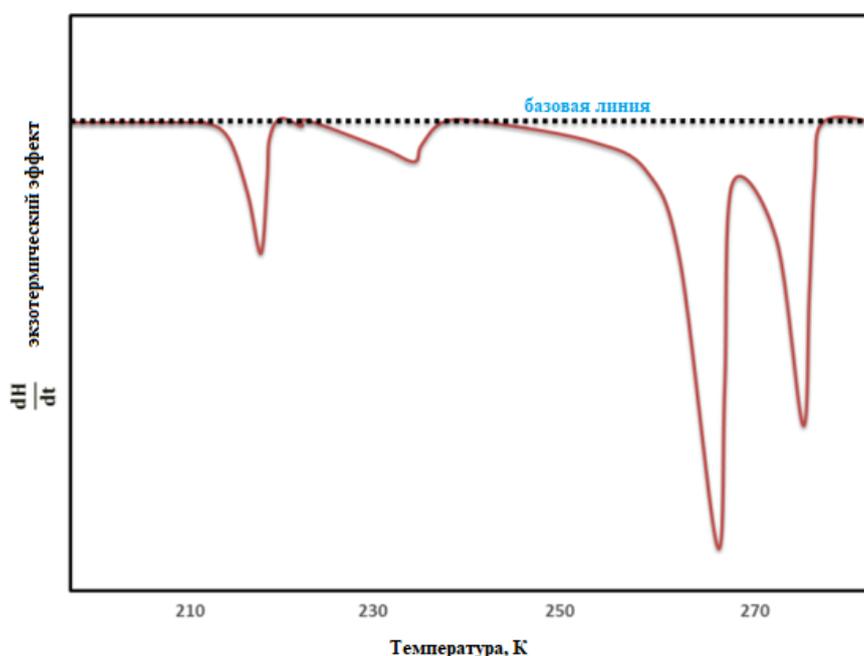


Рис. 22. Поведение эмульсии при замерзании, характеризуемое методом дифференциальной сканирующей калориметрии [62]

Скрытая теплота кристаллизации или затвердевания принимается при более низкой температуре, чем у свободной воды, которая замерзает при более

высокой температуре. Степень переохлаждения больше для эмульсий с меньшим по размерам распределением капель, а в особых случаях методика может указывать и на распределение капель по размерам.

На это скрытое тепло и температуру замерзания также могут влиять растворенные вещества, которые снижают температуру переохлаждения, и мелкие твердые вещества, образующие центры зародышеобразования.

Несмотря на эти возможные помехи, этот метод является одним из немногих, который позволяет определить соотношение свободной воды и эмульгированной воды [61-62].

6 РАЗРУШЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ

В отличие от некоторых эмульсий, создаваемых специально (и упомянутых в табл. 2), образование эмульсий вызывает проблемы в целостной производственной системе, поэтому необходимо разрушать эмульсии разными методами. В этом разделе будут обсуждаться общие аспекты разрушения эмульсий при помощи деэмульгаторов, а также механизмы, участвующие в деэмульсации, и традиционные методы, доступные в промышленности для разрушения эмульсий. Также будут обсуждаться вопросы предотвращения образования эмульсий, а также выбора и оптимизации деэмульгаторов.

6.1 Дестабилизация эмульсии [65]

Деэмульсация – это распад эмульсии сырой нефти на нефтяную и водную фазы. С технологической точки зрения производителя нефти интересуют три аспекта процесса деэмульсации:

- Скорость, с которой осуществляется это разделение.
- Количество воды, которое выходит из эмульсии после отделения.
- Качество отделяемой воды, то есть содержание остаточной нефти в воде.

То есть, подбирая деэмульгатор, стремятся добиться высокой скорости отделения, низкого содержания остаточной воды в нефти и низкого содержания нефти в воде.

Добытая нефть, как правило, должна соответствовать определенным спецификациям компании и спецификациям трубопроводов, например, согласно ГОСТ Р 51858—2020 [66], нефть, подготовленная к транспортировке и/или использованию, должна содержать не более 0,5-1,0% масс. воды и не более 100, 300, 900 мг/дм³ (в зависимости от группы качества), не более 0,05% механических примесей. Этот стандарт может быть общим отраслевым или зависеть от спецификаций компании или требований к трубопроводу.

Соль нерастворима в нефти, при этом при обработке сырой нефти остается остаточная вода, для уменьшения коррозии и их отложения требуется низкое содержание основных осадков, воды и соли.

Основной задачей нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) является удаление неорганических солей из сырой нефти до того, как они вызовут коррозию или другие последствия, которые могут повредить оборудование на этих предприятиях. Соли удаляются путем промывки или обессоливания сырой нефти пресной водой с применением электрического поля на установках ЭЛОУ

(электрообессаливающие установки).

Как упоминалось ранее, эмульсии, добываемые на нефтяном месторождении, обладают определенной кинетической стабильностью, это связано с образованием межфазных пленок, препятствующих слиянию капель воды и отделению воды от нефти.

Для разделения эмульсии на нефтяную и водную фазы необходимо разрушить межфазную пленку и вызвать тенденцию к слипанию капель, поэтому процесс дестабилизация или разрушения эмульсии напрямую связан с устранением межфазной пленки.

В таблице 4 показаны факторы, которые ускоряют разрушение эмульсии.

Таблица 4

Факторы, ускоряющие разрушение эмульсии [26, 65]

Фактор	Поведение
Температура	Применение тепла способствует сепарации и ускоряет процесс разделения эмульсии за счет снижения вязкости нефти, увеличивает подвижность и скорость осаждения мелких капель воды, увеличивает вероятность столкновений капель и способствует их слиянию, увеличивает разницу в плотности жидкостей и т. д. Необходимо провести экономический анализ, чтобы учесть затраты на нагрев, сокращение времени очистки и количество сточных вод
Напряжение сдвига	Уменьшение напряжения сдвига снижает стабильность эмульсии. Это связано с тем, что высокое напряжение сдвига вредно, и его следует избегать, поскольку оно может вызвать бурное смешивание воды и нефти, что, в свою очередь, приведет к диспергированию капель (уменьшению их размеров)
Время пребывания в аппарате	Увеличение времени пребывания в отстойнике и/ или сепараторе также приводит к увеличению эффективности сепарации и уменьшению количества остаточной воды в нефти. Однако необходимо учитывать, что это также приводит к высоким затратам на сепарационное оборудование
Удаление твердых частиц	Механические примеси имеют сильную тенденцию стабилизировать эмульсии, особенно если они присутствуют в виде мелких твердых частиц или смачиваются нефтью и водой. Удаление их или их источника иногда является всем, что требуется для устранения или уменьшения проблемы с эмульгированием. Смачиваемые нефтью твердые вещества стабилизируют эмульсии типа вода в нефти, а твердые вещества, смачиваемые водой, также могут стать смачиваемыми нефтью при наличии поверхности из сильнополярных материалов и могут также эффективно участвовать в стабилизации эмульсий типа вода в нефти

Контроль эмульгаторов	Эмульгаторы необходимы для стабилизации эмульсий, их контроль позволяет добиться эффективности дестабилизации эмульсии и ее разделения. Для борьбы с ними можно принять такие меры, как: тщательный выбор химических веществ (деэмульгаторов), которые закачиваются во время добычи нефти; избегание несовместимых смесей сырой нефти (несовместимые нефти или воды – смешение их приводит к осаждению органических и неорганических твердых веществ), использование диспергаторов для контроля осаждения асфальтенов и использование точечных восстановителей для контроля парафинов, нейтрализация эффекта стабильности пленки – бронирующего слоя мелких капель воды, с помощью деэмульгаторов
Реконструкция	Дополнительное отделение воды может быть достигнуто за счет модернизации существующего оборудования. Проблемы с эмульсией неизменно усугубляются после установки сепарационного оборудования, необходимого из-за старения месторождения, увеличения перебоев в водоснабжении, неадекватной конструкции оборудования и т. д.

Все указанные факторы могут иметь место одновременно, при этом имея синергетический эффект.

6.2 Механизмы деэмульсации [67]

Как уже упоминалось ранее, разделение эмульсии на фазы или компоненты состоит из трех стадий:

1. Флокуляция (агрегация).
2. Коагуляция (коалесценция).

На любом из этих этапов можно определить скорость разрушения эмульсии.

3. Седиментация

Флокуляция. На этом этапе мелкие капли группируются, образуя агрегаты или «хлопья», капли располагаются близко друг к другу, соприкасаясь в определенных точках, но не теряя своей идентичности (они не могут соединиться вместе). Слияние произойдет на этом этапе только в том случае, если стабилизирующая оболочка вокруг мелких капель очень слабая, а скорость флокуляции зависит от факторов, указанных в таблице 5 [67].

Факторы, влияющие на скорость флокуляции [26, 67]

Фактор	Поведение
Содержание воды	Более высокая скорость флокуляции при большей обводненности
Высокая температура	С увеличением тепловой энергии капель увеличивается вероятность их столкновения, приводящего к флокуляции
Вязкость	При низкой вязкости нефти время осаждения сокращается и увеличивается скорость флокуляции
Плотность	Когда разница плотностей воды и нефти велика, скорость седиментации увеличивается (см. формулу Стокса)
Электрическое поле	Увеличенное движение капель к электродам, за счет чего происходит их соударение и дальнейшая коагуляция

Коалесценция. Мелкие капли воды сливаются или соединяются вместе, образуя более крупную каплю, это необратимый процесс, приводящий к уменьшению количества мелких капель воды и, наконец, к полной деэмульсации. Слияние осуществляется при наличии факторов, показанных на рис. 23 [57].

Среди факторов, способствующих слиянию капель, можно выделить следующие: наличие деэмульгаторов, повышенные температуры, высокая скорость флокуляции, отсутствие устойчивых частиц, высокое поверхностное натяжение, высокая обводненность, низкая межфазная скорость.



Рис. 23. Факторы, приводящие к коалесценции капель [57]

Седиментация. Это процесс, при котором мелкие капли воды оседают в эмульсии из-за их высокой плотности. Этот процесс обусловлен разницей плотностей нефти и воды, что может привести к разрушению эмульсии.

Неудаленные капли эмульсии накапливаются на границе раздела нефти и воды в наземном оборудовании, образуя так называемый промежуточный слой (промслой) эмульсии, который может вызвать ряд проблем, таких как следующие [57]:

- занимает место в сепараторе, так что необходимо эффективно сокращать время удерживания или разделения;
- увеличивает содержание свободной воды и механических примесей;
- увеличивает содержание остаточной нефти при очистке воды;
- увеличивается вероятность возникновения электрических дуг или раздражающего частотного оборудования;
- создает барьер для капель воды и твердых частиц, которые мигрируют в нижнюю часть слоя воды.

Промежуточные слои устойчивые, трудноразделяемые. Их образование вызвано неэффективными деземulgаторами (неспособными разделять эмульсию), недостаточностью дозировки деземulgатора (недостаточными количествами для эффективного разрушения эмульсии), другими химическими веществами, которые сводят на нет действие деземulgатора, низкими

температурами и наличием скопившихся твердых веществ.

6.3 Методы деэмульгирования или разрушения эмульсий [32]

Процессы обезвоживания нефти (обработка эмульсий) стремятся тем или иным способом нейтрализовать действие природных эмульгаторов, разрушая межфазную пленку или преодолевая силы отталкивания, препятствующие соединению дисперсных частиц (капель воды), и этот процесс осуществляется одним или комбинацией следующих методов:

- добавление деэмульгаторов;
- повышение температуры эмульсии;
- применение электростатических полей, способствующих коалесценции капель;
- снижение скорости потока, способствующее гравитационному разделению нефти, воды и газа. Обычно это достигается в больших сепараторах и опреснительных установках.

Методы деэмульсации очень специфичны, это связано с разнообразием состава и физико-химических свойств добываемых нефтей, пластовых вод, сепарационного оборудования, деэмульгаторов, а также условий, в которых они применяются. Состав и свойства нефтей и попутно-добываемых вод изменяются с течением времени, что делает разделение получаемых эмульсий еще более сложным.

Существует условная классификация способов деэмульгирования нефтей. Наиболее распространенные методы представлены в таблице 6.

В основу подобной классификации способов деэмульсации нефтей положена та или иная особенность соответствующего метода на определенной стадии деэмульгирования, поэтому при таком подходе все способы на практике получаются комбинированными, их невозможно сравнить и сопоставить друг с другом.

На первой стадии главным и наиболее универсальным является действие реагентов-деэмульгаторов. В некоторых случаях возможно сильное ослабление и частичное разрушение бронирующих оболочек под действием нагрева или интенсивного перемешивания (передиспергирования). Также частично оболочки могут быть разрушены с помощью электростатического или электромагнитного поля промышленной частоты (ПЧ).

Укрупнению капель после химического разрушения стабилизирующего слоя способствует нагрев, перемешивание, воздействия электростатических и электромагнитных полей, применение коалесцирующих насадок,

гидродинамических и акустических эффектов, флокулянтов, промывки в слое воды.

Для разделения фаз эффективно применение электростатического поля, центрифугирование, отстаивание, пенная деэмульсация, флотация.

Таблица 6

Методы разделения водонефтяных эмульсий

Методы	Характеристики
Термические	<p>Применение тепла для снижения вязкости нефти и увеличения скорости осаждения капель воды (см. формулу Стокса).</p> <p>Сюда относятся: подогрев с отстаиванием, промывка горячей водой и др.</p>
Механические и физические	<p>Использование механического оборудования, такого как сепараторы свободной воды, двухфазные и трехфазные сепараторы, опреснительные установки, резервуары для хранения и т. д. Разделение нефти и воды обычно основано на гравитационном разделении, поскольку вода имеет более высокую плотность, чем нефть, и капли воды имеют тенденцию оседать.</p> <p>Сюда также можно отнести методы фильтрации, центрифугирования, обработки акустическими и ультразвуковыми колебаниями</p>
Электрические	<p>Капли воды представляют собой диполи, приложение электрического поля (в установках электродегидраторов) способствует с одной стороны, деформации и ослаблению бронирующего слоя, с другой стороны – ускоряет их движение, заставляя их соударяться друг с другом и коалесцировать. Электродегидратор состоит из трансформатора с электродами, генерирующими переменный ток высокого напряжения. Эти электроды расположены так, что распределяют электрическое поле перпендикулярно направлению потока.</p>
Химические	<p>Распространенным методом является применение деэмульгаторов, специально предназначенных для нейтрализации стабилизирующего действия входящих в состав нефти эмульгаторов. Деэмульгаторы представляют собой соединения поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые при добавлении в эмульсию мигрируют к границе раздела нефть-вода, ослабляют жесткую пленку, способствуя коалесценцию мелких капель воды.</p>

Одним из методов, который имеет наибольшую популярность и который следует проанализировать немного подробнее, является химический. Правильный выбор химических реагентов – важнейший этап процесса разрушения эмульсии. Этот этап традиционно рассматривался скорее как искусство, чем наука, однако, благодаря лучшему пониманию процедуры разрушения эмульсий в сочетании с доступностью новых реагентов, новых технологий, исследований и разработок, этот выбор стал чем-то не таким сложным [68].

Деэмульгаторы — это химическая композиция, получаемая путем компаундирования. В ней 30-50% составляет растворитель, который обычно являются транспортной средой для активных ингредиентов деэмульгатора. В качестве растворителя используют низкомолекулярные спирты, ароматические углеводороды, их смеси, но чаще отходы нефтехимии. В активную часть его состав входят также поверхностно-активные вещества, представляющие собой химические продукты, свойства которых характеризуются значениями гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). В состав композиции обычно входит от 2 до 5 различных ПАВ, которые подбираются из набора базовых.

Различные группы реагентов имеют как положительные свойства, так и недостатки. Существуют реагенты:

- Быстродействующие (дропперы) и медленнодействующие
- Дающие чистую воду (клинеры) или загрязненную нефтью
- Эффективно или неэффективно отделяют механические примеси

Разрабатывают их композиции, т.е. смеси обладающие синергетическим эффектом. Подбор таких композиции – пока только эмпирическим методом (опытным).

В состав композиции вводят смачиватели, диспергаторы, коагулянты. В состав композиции также вводят полиэлектролиты (полимеры с молекулярной массой от 5000 и выше), которые увеличивают растворимость в воде солей кальция, магния, объединяют механические примеси в крупные агрегаты, которые потом оседают.

Нет универсального реагента, так как различны свойства добываемых нефтей, пластовой воды, механических примесей, температуры и разнообразной технологии добычи нефти. Даже для одного месторождения состав эмульсии меняется по мере его разработки [29].

Вещества с эмульгирующей способностью имеют дипольную структуру (рис. 24), в которой выделяется гидрофильная часть (подобная воде) и липофильной (подобная нефти или жирам). Гидрофильная часть содержит

- стабильные дисперсии типа «молоко» – ГЛБ=8-10;
- дисперсия от светлой до прозрачной – ГЛБ=10-13;
- прозрачный раствор – ГЛБ=>13

Существуют инструментальные методы оценки ГЛБ:

- 1) по коэффициенту растекания;
- 2) по коэффициенту распределения в жидкой фазе;
- 3) по теплоте гидратации.

Имеются также расчетные методы [26].

Сущность химического деэмульгирования состоит во взаимодействии ПАВ деэмульгатора со стабилизирующим слоем водонефтяной эмульсии. Именно индивидуальность состава и строения межфазного стабилизирующего слоя объясняет избирательность действия деэмульгатора.

Существует несколько теорий, объясняющих механизм действия деэмульгаторов. Так, некоторые исследователи считают, что при разрушении нефтяных эмульсий с применением ПАВ изменяется поверхность раздела между непрерывной и дисперсной фазами, снижается межфазное натяжение, происходит вытеснение природных стабилизаторов с границы раздела фаз, их пептизация и т. п.

Другие полагают, что под влиянием введенных в систему ПАВ снимаются электрические поля, которые до этого препятствовали слиянию капель эмульсии. По теории Де Грота (1938 г.), введение в нефть деэмульгаторов способствует образованию комплексных соединений гидрофобных стабилизаторов нефтяных эмульсий с гидрофильными молекулами ПАВ-деэмульгатора, в результате чего природные стабилизаторы нефти теряют способность эмульгировать воду.

Механизм действия деэмульгаторов, согласно общепринятой теории Ребиндера, состоит в следующем. Молекулы ПАВ, входящие в состав деэмульгатора, обладают большей поверхностной активностью, чем природные эмульгаторы водонефтяных эмульсий, поэтому они смещают их с границы раздела фаз. Это смещение вызывает изменение таких свойств, как межфазная вязкость или эластичность защитной пленки, тем самым способствуя дестабилизации эмульсии.

При взаимодействии ПАВ-деэмульгатора со стабилизирующим слоем протекают процессы адсорбции, диспергирования, пептизации, солубилизации, смачивания, что необратимо разрушает прочные гелеобразные адсорбционно-сольватные стабилизирующие слои, способствует переводу их частиц с границы раздела в объем водной или нефтяной фазы. Образующиеся на их

месте адсорбционные слои из молекул ПАВ-деэмульгатора практически не обладают заметными структурно-механическими свойствами, что способствует быстрой коалесценции капель воды при их контакте друг с другом.

С другой стороны, факторами, влияющими на эффективность деэмульгатора, являются рН, тип нефти, состав пластовой воды и распределение капель по размерам [26].

Таким образом, для того, чтобы поверхностно-активное вещество приобрело деэмульгирующую активность, оно должно обладать комплексом свойств, наиболее принципиальными из которых:

- высокая поверхностная активность при адсорбции как из водной, так и из нефтяной фазы;
- смачивающая (и пептизирующая) способность коллоидно-дисперсных частиц асфальто-смолистых веществ и механических примесей;
- удовлетворительная конвективная и молекулярная диффузия;
- способность формировать в условиях конкурентного взаимодействия с присутствующими в нефти ПАВ адсорбционные слои с низкой структурно-механической прочностью.

6.4 Сущность воздействия электрического поля на глобулы воды [70]

В результате индукции электрического поля диспергированные капли минерализованной воды поляризуются и вытягиваются вдоль силовых линий с образованием в вершинах капель воды электрических зарядов, противоположным зарядом на электродах (рис. 25). Под действием основного и дополнительного электрических полей происходит сначала упорядоченное движение, а затем столкновение капель воды под действием сил притяжения между разноименными зарядами, определяемых формулой:

$$F = \frac{K \cdot E^2 \cdot r^6}{l^2}, \quad (3)$$

- где К – коэффициент пропорциональности,
Е – напряженность электрического поля, В/м,
г – радиус глобулы, м,
l – расстояние между центрами капель, м.

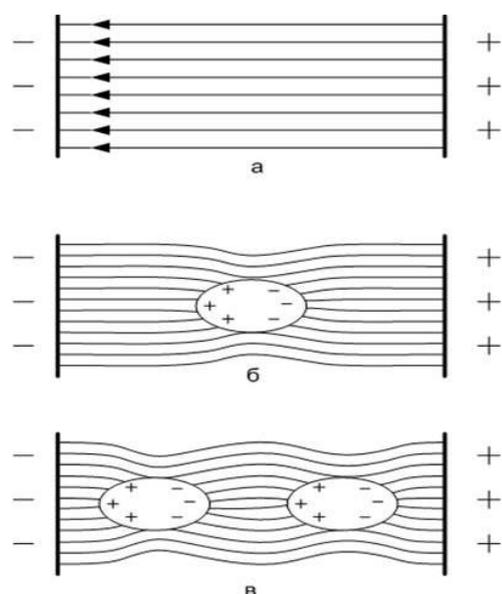


Рис. 25. Расположение глобул воды в нефти в электрическом поле

а – исходная система; б – изменения при помещении системы в электрическое поле;
в – взаимодействие глобул воды между собой в электрическом поле [70]

Если расстояние между каплями незначительно, а их размер сравнительно велик, то сила притяжения становится настолько большой, что адсорбированная на поверхности капля воды «бронирующая» оболочка, отделяющая их от нефти, сдавливается и разрушается, в результате чего происходит коалесценция капель воды.

Эффективность разрушения эмульсий в поле переменного тока значительно выше, чем в поле постоянного тока. В поле переменного тока происходит циклическое изменение направления движения тока и напряженность поля, в результате чего капли воды изменяют направление своего движения синхронно основному полю и поэтому все время находятся в состоянии колебания. Под действием сил электрического поля форма капель постоянно меняется и капли воды непрерывно деформируются, что способствует разрушению адсорбированных оболочек на них и слиянию этих капель. В настоящее время электроды работают на переменном токе промышленной частоты (50 Гц).

В горизонтальных электродегидраторах крупные глобулы воды выпадают из нефти еще до попадания в зону сильного электрического поля, расположенную в межэлектродном пространстве. Поэтому в нем можно обрабатывать нефть с большим содержанием воды, не опасаясь чрезмерного увеличения силы тока между электродами.

6.5 Предотвращение образования эмульсий [32]

Эмульсии часто являются проблемой для эксплуатационного бюджета месторождения, поскольку устранить эмульсии во время добычи нефти практически невозможно. Однако проблемы, вызванные эмульсиями, можно уменьшить и оптимизировать, следуя передовой эксплуатационной практике.

В эксплуатационной практике рекомендуется следовать следующим пунктам:

- Обращение с твердыми частицами. Мелкие твердые частицы стабилизируют эмульсии, поэтому необходимо приложить усилия для предотвращения загрязнения ими нефти во время добычи. Этими твердыми веществами могут быть асфальтены, окалины и твердые парафины.
- Снижение количества агрессивных продуктов. Их можно уменьшить с помощью эффективных ингибиторов коррозии.
- Закисление. Кислотная обработка призабойных зон пласта может привести к образованию очень устойчивых эмульсий. Следовательно, при использовании кислот желательно делать это очень осторожно и проверять их эффективность.
- Турбулизация. Дроссели и другие устройства, такие как насосы, должны контролироваться на предмет нарушения режима работы, наличие негерметичностей, через которые может попадать воздух, окисляющий компоненты нефти с образованием стабилизаторов эмульсий. Сильное перемешивание приводит к образованию очень стойких эмульсий или даже к переэмульгированию после отделения воды.
- Совместимость химических реагентов. Химические реагенты все чаще используются для повышения нефтеотдачи и переработки сырой нефти. Считается, что, возможно, эти продукты могут вызывать проблемы с эмульсиями, поэтому во время добычи нефти (от резервуара до установок сепарации) должны проводиться тщательные исследования на предмет их совместимости и склонности к образованию эмульсий.

6.6 Выбор и оптимизация использования деэмульгатора [29, 32, 70]

Для каждого конкретного объекта следует учитывать, используется ли наиболее подходящий деэмульгатор и используется ли он в оптимальных условиях. Выбор деэмульгатора по-прежнему считается искусством, которое совершенствуется с опытом, однако существуют определенные методы, позволяющие уменьшить некоторые неопределенности, связанные с оптимальным обнаружением и выбором деэмульгатора.

При выборе деэмульгатора необходимо также учитывать систему очистки эмульсии, поэтому можно задать следующие вопросы: каково время удерживания эмульсии в оборудовании? какой тип эмульсии обрабатывается? уровень воды? нагревается ли система? каковы допустимые диапазоны температур? есть ли изменения в составе?

По мере изменения условий месторождения меняются и требования к деэмульгаторам, например, кислотная обработка скважины может привести к образованию асфальтенового осадка, который, в свою очередь, образует тонкодисперсные, стабильные эмульсии. Аналогичным образом, ремонт скважин и применение химической обработки могут привести к этим проблемам на очистных сооружениях.

При подготовке нефти к переработке необходимо учитывать, что свежие эмульсии разрушаются значительно легче и при меньших затратах. Для снижения или прекращения процесса «старения» водонефтяной эмульсии необходимо как можно быстрее смешивать свежеполученные эмульсии с эффективным деэмульгатором, например, подачей деэмульгатора в скважину (внутрискважинная деэмульсация).

Деэмульгатор не только способствует разрушению и пептизации гелеобразного слоя, но и препятствуют дальнейшему его упрочению. Поэтому процесс «старения» высокодисперсной эмульсии, оставшейся в нефти после обезвоживания в присутствии деэмульгатора должен значительно замедлиться или полностью прекратиться. Это имеет большое значение для дальнейшего полного удаления солей из нефти.

Нефть с небольшим содержанием воды в виде высокодисперсной эмульсии, прошедшей стадию «старения», почти невозможно полностью обессолить существующими способами. Та же нефть, подвергнутая на нефтепромысле обезвоживанию с применением деэмульгатора до остаточного содержания хлористых солей 40-50 мг/л, легко и практически полностью обессоливается на электрообессоливающих установках (ЭЛОУ) НПЗ.

При любой технологии подготовки нефти вопросам подбора эффективных деэмульгаторов, определению их оптимальных расходов и точек ввода должно уделяться особое внимание. Это объясняется тем, что основной выигрыш в снижении затрат на подготовку нефти (снижение температуры деэмульсации, времени отстаивания, расхода деэмульгатора и т.д.) всецело зависит от изменений стойкости водонефтяных эмульсий в процессе ее движения по нефтесборной системе.

Необходимо также предусматривать последствия обработки скважины и

других мероприятий, а оператор должен принять решение об увеличении дозировки деэмульгаторов, если это необходимо, поскольку нельзя ожидать, что тот же деэмульгатор или та же дозировка будут способны разделить эмульсию, когда условия меняются.

При выборе деэмульгатора для той или иной системы его обычно начинают с бутылочной пробы: репрезентативные пробы переносят в несколько центрифужных пробирок, затем в эти пробирки добавляют в различных пропорциях деэмульгаторы разных производителей, собирают и анализируют данные по отделению воды, чтобы подобрать лучший для рассматриваемого объекта деэмульгатор.

Для выбора лучшего деэмульгатора может потребоваться несколько наборов испытаний при различных концентрациях, температурах, обводненности и т. д. Дозировки деэмульгаторов, полученные в лаборатории, обычно выше, чем необходимые в полевых условиях, поэтому рекомендуется проводить бутылочные испытания со свежими эмульсиями (то есть через несколько минут после отбора проб), поскольку время оказывает существенное влияние на дозировку деэмульгатора.

Во время бутылочного испытания необходимо учитывать и другие факторы: цвет и внешний вид эмульсии, прозрачность воды, наличие в воде осадков и твердых взвешенных частиц, висящих на границе раздела фаз. Эти факторы могут предоставить информацию, важную при выборе деэмульгатора.

После бутылочных испытаний выбираются два-три деэмульгатора для полевых испытаний. В ходе этих испытаний эти продукты необходимо протестировать при различных концентрациях, рабочих температурах, времени осаждения, проверить на прозрачность отделенной воды и, самое главное, на количество воды и соли, остающихся в добытой сырой нефти. Также желательно тестировать химические реагенты в течение определенного периода времени (минимум 1-2 дня) для оценки химических характеристик. Лучшим деэмульгатором является тот, который быстрее обеспечивает чистое разделение при меньших затратах на единицу массы нефти.

Деэмульгаторы, применяемые для разрушения нефтяных эмульсий типа В/Н, должны удовлетворять основным требованиям:

- 1) быть эффективными. Эффективность деэмульгаторов характеризуется их расходом, качеством подготовленной нефти (содержанием в ней остаточных хлористых солей, воды и механических примесей), а также минимальной температурой нагрева эмульсии и продолжительностью отстоя нефти;

- 2) иметь большую поверхностную активность, чтобы вытеснить с

границы раздела нефть – вода полярные компоненты слоя, адсорбированного из нефти;

3) хорошо растворяться в одной из фаз эмульсии (нефти или воде), т. е. быть нефте- или водорастворимыми;

4) быть способными изменять смачивание поверхности твердых компонентов слоя – эмульгаторов стабилизирующего слоя и обеспечивать их полный переход в водную или нефтяную фазу

5) максимально понижать на границе раздела нефти и воды прочность структурно-механических адсорбционных слоев и не допускать стабилизации эмульсий как прямого, так и обратного типа. Вытесняя с поверхностного слоя капли воды, природные эмульгирующие вещества, деэмульгатор образует гидрофильный адсорбционный слой, в результате чего капельки воды при столкновении коалесцируют в более крупные капли и оседают в дренаж;

6) максимальное снижение межфазного натяжения на границе раздела фаз нефть – вода должно обеспечиваться при малых расходах деэмульгатора, т. е. деэмульгатор должен быть более поверхностно активен, чем эмульгатор (что согласуется с воззрениями Ребиндера о механизме деэмульсации);

7) не коагулировать в пластовых водах, т. е. водорастворимый или нефтерастворимый деэмульгатор должен быть истинным раствором, являющимся вполне устойчивым (стабильным), а не таким, из которого сравнительно легко бы выделялся (коагулировал) деэмульгатор под влиянием незначительных внешних воздействий (температуры, давления, химического состава пластовых вод);

8) не вызывать коррозии труб и оборудования;

9) деэмульгаторы должны быть дешевыми, транспортабельными, не изменять своих свойств от изменения температуры, не ухудшать качества нефти и обладать определенной универсальностью, т. е. эффективно разрушать эмульсии различных по физическим свойствам нефтей и вод.

В технологическом плане критерии оценки и выбора деэмульгатора следующие:

- полнота отделения воды (хорошая «способность конечного разрушения»);

- скорость отделения воды (хорошее «реагирование»);

- качество отделенной воды (прозрачная водная фаза, не содержащая нефть);

- качество обработанной нефти (низкое содержание остаточной воды и солей);

- эксплуатационная надежность при пониженной дозировке в случае помех на производстве;
- эксплуатационная надежность при колебаниях температуры в случае подготовки сырой нефти;
- эксплуатационная надежность при изменяющихся производственных условиях (хорошая активность по отношению как к свежей, так и стареющей эмульсии, как при подготовке отдельных эмульсий, так и смесей);
- отсутствие передиспергирования при превышении дозировки [70].

Нефтерастворимые деэмульгаторы имеют по сравнению с водорастворимыми экономические преимущества, т.к. они в условиях подготовки с несколькими последовательными ступенями отделения воды находятся в нефтяной фазе эмульсии и не теряются вместе с водой. Критерием покупки деэмульгатора должно быть соотношение стоимости и эффективности, а не количественная цена.

Деэмульгаторы должны быть совместимы с другими реагентами, используемыми при добыче и транспортировке нефти, не должны оказывать отрицательного влияния на переработку нефти и должны быть безопасными в экологическом и санитарном отношении. В условиях производства отдается предпочтение наиболее универсальным деэмульгаторам, которые могут эффективно работать на всех или большинстве объектах данного района с различными технологическими схемами, параметрами деэмульсации и аппаратным оснащением.

Концентрации деэмульгатора обычно варьируются от 5 г/т до 60-80 г/т, в зависимости от состава и физико-химических свойств нефти, пластовой воды и условий процесса обезвоживания. Какой бы ни была дозировка деэмульгатора, возможно ее сократить и оптимизировать его использование путем оценки его различных компонентов в процессе подготовки нефти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разделение эмульсий при добыче сырой нефти важно для устранения эксплуатационных проблем и, следовательно, снижения затрат.

С увеличением доли тяжелых нефтей в структуре продукции скважин своевременное разделение и, особенно, предотвращение образования эмульсий является важной задачей, поскольку практически отсутствует такая важная движущая сила процесса расслоения эмульсии как разница плотностей.

Важно знать технологии, которые применяются во всем мире для обращения с тяжелой нефтью и ее эмульсиями из-за ограниченной доступности традиционных запасов и увеличения текущего спроса на энергию. Необходимо продолжать развивать инновации и исследования в области тяжелой нефти для ее рациональной добычи и подготовки, которые позволят снизить эксплуатационные расходы.

Область эмульсий в нефтяной промышленности достаточно обширна, поэтому ее изучение и понимание необходимы для совершенствования производственных процессов, как путем образования эмульсий, так и путем их разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Garti N.* Progress in Stabilization and Transport Phenomena of Double Emulsions in Food Applications, LWT / N. Garti // Food Science and Technology. – 1997. – Vol. 30. – Issue 3. – P. 222-235. <https://doi.org/10.1006/fstl.1996.0176>
2. *Okochi H.* Preparation and evaluation of w/o/w type emulsions containing vancomycin / H. Okochi, M. Nakano // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2000. – Vol. 45. – Issue 1. – P. 5-26. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(00\)00097-1](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(00)00097-1)
3. *Oh C.* Distribution of Macropores in Silica Particles Prepared by Using Multiple Emulsions / C. Oh, S.-C. Chung, S.-I. Shin et al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – Vol. 254. – Issue 1. – P. 79-86. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8559>
4. *Lee J.S.* The stabilization of L-ascorbic acid in aqueous solution and water-in-oil-in-water double emulsion by controlling pH and electrolyte concentration / J.S. Lee, J.W. Kim, S.H. Han et al. // Journal of Cosmetic Science. – 2004. – Vol. 26. – Issue 4. – P. 217-217. https://doi.org/10.1111/j.0142-5463.2004.00223_1.x
5. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения / Н.В. Бергштейн, Д.Н. Левченко, Н.М. Николаева и др. – М.: Химия, 1967. – 199 с.
6. *Wang Z.M.* Corrosion mitigation behavior of an alternately wetted steel electrode in oil/water media / Z.M. Wang, Q.Y. Lun, J. Wang et al. // Corrosion Science. – 2019. – Vol. 152. – P. 140-152. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.008>
7. *Deng J.* Status and development trend of innocuous treatment and resource utilization of kitchen waste / J. Deng // Journal of Environmental Engineering and Technology. – 2019. – Vol. 9. – P. 637–642.
8. *Tulayakul P.* Comparative study of heavy metal and pathogenic bacterial contamination in sludge and manure in biogas and non-biogas swine farms / P. Tulayakul, A. Boonsoongnern, S. Kasemsuwan et al. // Journal of Environmental Sciences. – 2011. – Vol. 23. – Issue 6. – P. 991-997. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60484-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60484-6)
9. *Van Gerpen J.* Biodiesel processing and production / J. Van Gerpen // Fuel Processing Technology. – 2005. – Vol. 86. – Issue 10. – P. 1097-1107. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.005>.

10. *Zheng W.* Discussion on suitable resource-based methods based on the nature of Chinese kitchen waste / W. Zheng, J.P. Jin, S.L. Liu et al. // *Environmental Sanitary Engineering*. – 2015. – Vol. 23. – P. 75–83.
11. *Xie J.* Technical application of safety and cleaner production technology by underground coal gasification in China / J. Xie, L. Xin, X. Hu et al. // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Vol. 250. – P. 119487. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119487>
12. *Shi J.* Enhanced anaerobic biodegradation efficiency and mechanism of quinoline, pyridine, and indole in coal gasification wastewater / J. Shi, C. Xu, Y. Han et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 361. – P. 1019–1029. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.162>
13. *Cui P.* Integrated treatment processes for coal-gasification wastewater with high concentration of phenol and ammonia / P. Cui, Z. Mai, S. Yang et al. // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – Vol. 142. – Part 4. – P. 2218–2226. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.056>
14. *Lee M.* Pollution risk assessment of oil spill accidents in Garorim Bay of Korea / M. Lee, J.Y. Jung // *Marine Pollution Bulletin*. – 2015. – Vol. 100. – Issue 1. – P. 297-303. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.08.037>
15. *Yu L.* A review of treating oily wastewater / L. Yu, M. Han, F. He // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 10. – Suppl. 2. – P. S1913-S1922. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.020>
16. *Sarkar D.* Simulation of continuous stirred rotating disk-membrane module: An approach based on surface renewal theory / D. Sarkar, D. Datta, D. Sen et al. // *Chemical Engineering Science*. – 2011. – Vol. 66. – Issue 12. – P. 2554-2567. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.02.056>.
17. *Lan D.* Marine oil spill risk mapping for accidental pollution and its application in a coastal city / D. Lan, B. Liang, C. Bao et al. // *Marine Pollution Bulletin*. – 2015. – Vol. 96. – Issues 1-2. – P. 220-225. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.023>
18. *Ren Y.* Molecular dynamics simulations of surfactant adsorption at oil/water interface under shear flow / Y. Ren, Q. Zhang, N. Yang et al. // *Particuology*. – 2019. – Vol. 44. – P. 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.09.002>.
19. *Abbasi A.* Stability of acid in crude oil emulsion based on interaction energies during well stimulation using HCl acid / A. Abbasi, M.R. Malayeri // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 212. – P. 110317. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110317>

20. *Jia H.* Novel molecular insight into the discrepant distributions for ionic surfactants in light oil/water and heavy oil/water systems / H. Jia, P. Lian, H. Yan et al. // *Fuel*. – 2021. – Vol. 304. – P. 121460. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121460>
21. *Jamaly S.* Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities / S. Jamaly, A. Giwa, S.W. Hasan // *Journal of Environmental Sciences*. – 2015. – Vol. 37. – P. 15–30. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.04.011>
22. *Ma J.* Comprehensive review on stability and demulsification of unconventional heavy oil-water emulsions / J. Ma, M. Yao, Y. Yang et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – Vol. 350. – P. 118510. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118510>
23. *Yonguep E.* Formation, stabilization and chemical demulsification of crude oil-in-water emulsions: A review / E. Yonguep, K.K. Fabrice, J.K. Katende et al. // *Petroleum Research*. – 2022. – Vol. 7. – Issue 4. – P. 459-472. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2022.01.007>
24. *Adeyemi I.* Recent developments, challenges, and prospects of ultrasound-assisted oil technologies / I. Adeyemi, M. Meribout, L. Khezzer // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – Vol. 82. – P. 105902. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105902>
25. *Salager J.L.* Encyclopedia of Emulsion Technology / J.L. Salager. – Vol. 3. – New York and Basel: MARCEL DEKKER, INC., 1988. – P. 78-134.
26. *Позднышев Г.Н.* Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий / Г.Н. Позднышев. М.: Недра, 1982. – 221 с.
27. *Vernon S. H.* Crude Oil Emulsions / S. H. Vernon, K. E. Arnold in: *Petroleum Engineering Handbook*, Chapter 19. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 1987. – p. 19-1-19-34.
28. *Pasquali R.C.* Catedra de Farmacotecnia I. Seminario sobre emulsiones / R.C. Pasquali // Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires: es.Slidshare.net/zinzita/emulsiones.
29. *Schramm L.L.* Petroleum Emulsions. Basic Principles in Emulsions / L.L. Schramm // *Advances in Chemistry*. – 1992. – Vol. 231. – Chapter 1. P. 1-49. DOI: 10.1021/ba-1992-0231.ch001
30. *Kokal S.* Crude Oil Emulsions: A-State-Of-The-Art-Review / S. Kokal // *SPE Production & Facilities*. – 2002. – Vol. 20(1). – P. 5-13. DOI: 10.2118/77497-PA

31. Пак Ю.А. Реологические свойства межфазных адсорбционных пленок различных компонентов нефти / Ю.А. Пак, Р.Р. Мингазов, О.Ю. Сладовская и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №18. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/reologicheskie-svoystva-mezhfaznyh-adsorbtsionnyh-plenok-razlichnyh-komponentov-nefti>
32. Lake L. Petroleum Engineering Handbook / L. Lake // General Engineering, Vol.1. – Richardson, Texas, USA: SPE, 2006. – 864 p.
33. Kosegarten-Conde C.E. Factores Principales que Intervienen en la Estabilidad de una Emulsión doble / C.E. Kosegarten-Conde, M.T. Jimenez-Mingua // Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos. – 2012. – Vol. 6-2. – P. 1-18.
34. Ortiz Ramos S.O. Diseño De Las Principales Facilidades De Superficie Para La Deshidratación Del Crudo Proveniente De La Formación San Fernando A Escala Piloto (Thesis) / S.O. Ortiz Ramos, W.Z. Zabala Garces. – Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2009. – 1127 p.
35. Дзета-потенциал. Двойной электрический слой [Электронный ресурс] // Photocor. – URL: <https://www.photocor.ru/theory/zeta-potential> (дата обращения: 15.04.2024).
36. Цыганов Д.Г. Композиционные составы для процессов подготовки устойчивых промышленных эмульсий: дис... канд. тех. наук: 02.00.13 / Д.Г. Цыганов. – Казань, 2017. – 182 с.
37. Щукин Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Юрайт-Издат, 2012. – 444 с.
38. Tian Y. The Formation, Stabilization and Separation of Oil–Water Emulsions: A Review / Y. Tian, J. Zhou, C. He et al. // Processes. – 2022. – Vol. 10. – P. 738. <https://doi.org/10.3390/pr10040738>
39. Лаптев А.Б. Особенности строения оболочки глобулы нефти в водонефтяной эмульсии / А.Б. Лаптев, С.Р. Рахимов, Д.Е. Бугай // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2018. – № 1 (111). – С. 105-115. DOI: 10.17122/ntj-oil-2018-1-105-115
40. Yi C. Research and application of particle emulsifiers / C. Yi, Y. Yang, J. Jiang et al. // Progress in Chemistry. – 2011. – Vol. 23. – Issue 1. – P. 65-79.
41. Lagaly G. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions: I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants / G. Lagaly, M. Reese, S. Abend // Applied Clay Science – 1999. – Vol. 14. – P. 83–103. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00051-9](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00051-9)

42. *He L.* Interfacial sciences in unconventional petroleum production: From fundamentals to applications / L. He, F. Lin, X. Li et al. // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – P. 5446–5494. <https://doi.org/10.1039/C5CS00102A>
43. *Tambe D.E.* Factors controlling the stability of Colloid Stabilized Emulsions / D.E. Tambe, M.M. Sharma // *Journal of Colloid Interface Science*. – 1993. – Vol. 157. – Issue 1. – P. 244-253. <https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1182>
44. *Ghannam M.T.* Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Investigation / M.T. Ghannam // *Petroleum Science and Technology*. – 2005. Vol. 23(5-6). – P. 649–667. <https://doi.org/10.1081/LFT-200033001>
45. *Jones T.J.* Water-In-Crude Oil Emulsion Stability And Emulsion Destabilization By Chemical Demulsifiers / T.J. Jones, E.L. Neustadter, K.P. Whittingham // *Journal of Canadian Petroleum Technology*. – 1978. Vol. 17(02). – Paper Number: PETSOC-78-02-08. doi: <https://doi.org/10.2118/78-02-08>
46. *Abdulredha M.M.* Water-in-oil emulsion stability and demulsification via surface-active compounds: A review / J.T. Jones, E.L. Neustadter, K.P. Whittingham // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 209. – P. 109848. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109848>
47. *Ермаков С.А.* О влиянии асфальтенов на устойчивость водонефтяных эмульсий / С.А. Ермаков, А.А. Мордвинов // *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело*. – 2007. – № 1. – С. 1-9.
48. *Aveyard R.* Emulsions stabilized solely by colloidal particles / R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2003. – Vol. 100–102. – P. 503-546. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00069-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6)
49. Механизм образования эмульсий [Электронный ресурс] // Магистральные нефтепроводы. – URL: <https://proofoil.ru/Oilpipeline/emulsification.html> (дата обращения: 19.04.2024).
50. Стандарт «Порядок проведения лабораторных и опытно-промысловых испытаний химических реагентов для применения в процессах добычи и подготовки нефти и газа» СТ-07.1-00-00-02 ОАО АНК «Башнефть» [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.bashneft.ru/files/iblock/6d1/uh-07.1-00-00-02.pdf> (дата обращения: 19.04.2024).
51. Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure) [Электронный ресурс] // ASTM International. – URL: <https://www.astm.org/d4007-22.html> (дата обращения: 25.04.2024).
52. *Aranberri I.* Emulsiones estabilizados por nanopartículas para formulaciones de productos agroquímicos / I. Aranberri, B.P. Binks, J.H. Clint et al.

// Revista Iberoamericana de Polímero Volumen 10(1), Enero de 2009 [Электронный ресурс] URL: <https://reviberpol.org/wp-content/uploads/2019/07/2009-aranberri.pdf> (дата обращения: 25.04.2024).

53. *Amarfio E.M.* Effects of Nano-Particles (al, al₂O₃, cu, cuo) in Emulsion Treatment and Separation / E.M. Amarfio, O. Aborisade, M. Shaibu // SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition, 2013. – SPE 167508. Society of Petroleum Engineers.

54. *Трофимова Т.И.* Курс физики: учеб. пособие для вузов / Т.И. Трофимова. — М.: Издательский центр «Академия». – 2006. – 11-е изд., стер. – 560 с.

55. *Bastos B. J.M.* Separación de Emulsiones Aceite-agua-lodos Provenientes del Proceso de Extracción de Aceite de Palma Mediante Técnicas de Microondas / J.M. Bastos B., L.S. Zambrano B. // Universidad Industrial de Santander: Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2006.

56. *Casilla A.L.* Tecnología de Microondas Aplicada a la Conservación de Alimentos / A.L. Casilla, M.A. Doria, M.A. Geney, S.E. Jarma, C.E. Ríos // Colombia: Facultad de Ingenierías.

57. *Vega C.* Treatment of waste-water/oil emulsions using mirowave radiation / C. Vega, M. Delgado, B. Vega // SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Kuala Lumpur, Malaysia, March 2002. Paper Number: SPE-74167-MS. doi: <https://doi.org/10.2118/74167-MS>

58. *Pietrangeli G.A.* Treatment of Water in Heavy Crude Oil Emulsions with Innovative Microemulsion Fluids / G.A. Pietrangeli, L. Quintero, T.A. Jones et al. // SPE Heavy and Extra Heavy Oil Conference: Latin America. – 2014. doi:10.2118/171140-MS. Paper No SPE-171140-MS

59. *Ling N.N.A.* NMR Studies of Emulsion Microstructure Approaching the Phase Inversion Point / N.N.A. Ling, A. Haber, A.F. May et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – Vol. 462. – P. 244-251. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.08.031>.

60. *Сильверстейн Р.* Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебетер, Д. Кимл. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2011. – 520 с.

61. Аналитическая химия. В 3 т. Т.2. Инструментальные методы анализа. Часть 1 / Под ред. проф. А.А. Ищенко. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2019. — 472 с. — ISBN 978-5-9221-1866-8.

62. *Тронов В.П.* Промысловая подготовка нефти: учебник / В.П. Тронов. – М.: Недра. – 2000. – 163с.
63. *Gambhir P.N.* Simultaneous determination of moisture and oil content in oilseeds by pulsed nuclear magnetic resonance / P.N. Gambhir, A.K. Agarwala // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1985. – Vol. 62. – P. 103–108. <https://doi.org/10.1007/BF02541503>
64. *Zaitcev E.V.* The Infrared Method of Determining The Water-Cut of a Nonhomogeneous Water-Gaz-Oil Stream / E.V. Zaitcev, B.V. Grigoriev, P.Y. Mikhailov et al. // SPE Russian Petroleum Technology Conference and Exhibition, Moscow, Russia, 2016. doi: <https://doi.org/10.2118/182105-MS>.
65. *Taylor K.C.* Emulsions in Enhanced Oil Recovery / K.C. Taylor, B.F. Hawkins // Emulsions. Advances in Chemistry. – 1992. – Vol. 231. – Chapter 7. – P. 263-293. DOI: 10.1021/ba-1992-0231.ch007
66. ГОСТ Р 51858—2020 Нефть. Общие технические условия [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data/739/73972.pdf>
67. *Bobra M.* A Study of the Formation of Water-in-Oil Emulsions / M. Bobra // Proceedings of the 13th Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar 1990 Edmonton, Canada, 1990 – p. 87-117. – URL: <https://www.bsee.gov/sites/bsee.gov/files/osrr-oil-spill-response-research//120aq.pdf>
68. *Kokal S.L.* Emulsion Separation Index: From Laboratory to Field Case Studies / S.L. Kokal, M.D. Wingrove // SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, October 2000. Paper Number: SPE-63165-MS. <https://doi.org/10.2118/63165-MS>.
69. *Schramm L.L.* Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications / Schramm L.L., 2005. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2005. – 448 p. DOI:10.1002/3527606750
70. *Лутошкин Г.С.* Сбор и подготовка нефти, газа и воды [Текст]: учебник для вузов — 3-е изд., стереотипное / Г. С. Лутошкин. – М.: Альянс. – 2005. – 319 с.