

Анализ вещества**Substances analysis**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-7-15

УДК (UDC) 542.928.543.24

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
НА РАЗРУШЕНИЕ СТОЙКИХ ГЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ
ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ****© Юлия Николаевна Романова^{1,2}, Наталья Сергеевна Мусина^{2,3},
Татьяна Анатольевна Марютина^{2,3}**¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия; e-mail: romanova-u@mail.ru² ООО «Центр изучения и исследования нефти» (ООО «ЦИИН»), Москва, Россия.³ Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия; e-mail: musinanatalya@gmail.com, t_maryutina@mail.ru*Статья поступила 13 февраля 2018 г.*

Предложен оригинальный способ волновой пробоподготовки промышленных стойких гелеобразующих водонефтяных эмульсий в целях выделения водной и нефтяной фаз, входящих в их состав, для их последующего анализа. Объектами исследования являлись реальные образцы промышленных стойких водонефтяных эмульсий, отличающиеся между собой по составу (содержание воды, «геля», сульфида железа и механических примесей). Изучено влияние интенсивности и длительности волнового воздействия различной природы на полноту выделения фаз нефти и воды из реальных образцов промышленных эмульсий различного состава. Показана принципиальная возможность выделения фаз нефти и воды из состава устойчивых водонефтяных эмульсий, стабилизированных гелеобразными ассоциатами, с помощью волнового воздействия (постоянное магнитное поле, постоянное и переменное электромагнитное поле, ультразвуковые колебания). При воздействии на водонефтяную эмульсию постоянного магнитного поля с индукцией 0,1 – 0,57 Тл в течение 1 – 3 мин степень выделения воды из исследуемых образцов эмульсии варьируется от 48 до 71 % в зависимости от состава разрушаемой эмульсии. Аналогичные результаты были получены при воздействии постоянного и переменного электромагнитного поля с индукцией 0,1 – 1,0 Тл. Для полного выделения из стойких гелеобразующих водонефтяных эмульсий водной и нефтяной фаз предложено использовать ультразвуковое воздействие совместно с добавкой суспензии нанопорошка оксида алюминия в ацетонитриле. При этом наблюдали полное разрушение «геля» и 100 %-ное выделение водной и нефтяной фаз.

Ключевые слова: водонефтяная эмульсия; волновое воздействие; магнитное поле; ультразвук.

**THE IMPACT OF DIFFERENT TYPES OF WAVE ACTION ON THE DESTRUCTION
OF STABLE GEL-CONTAINING WATER-OIL EMULSIONS****© Yuliya N. Romanova, Natalya S. Musina, Tatyana A. Maryutina**¹ D. I. Mendeleyev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia; e-mail: romanova-u@mail.ru² "Petroleum Studies and Research Centre" (LLC "PSRC"), Moscow, Russia.³ V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKhI RAS), Moscow, Russia; e-mail: musinanatalya@gmail.com, t_maryutina@mail.ru*Submitted February 13, 2018.*

An original method of wave sample preparation of commercial stable gel-containing water-oil emulsions is developed to separate water and oil phases present in the composition for their subsequent analysis. Real samples of commercial stable water-oil emulsions, differing in composition (water content, "gel," iron sulphide and mechanical impurities) are studied. The effect of the intensity and duration of the wave action of different nature on the completeness of phase separation in the real samples of commercial emulsions of different composition are studied. A possibility in principle of isolating oil and water phases from the composition of stable water-oil emulsions stabilized by gel-like associates under wave action (magnetostatic and electromagnetic field, ultrasonic vibrations) is shown. When the

water-oil emulsion is exposed to a permanent magnetic field with an induction range of 0.1 – 0.57 T for 1 – 3 minutes, the degree of water isolation from the emulsion samples under study varies from 48 % to 71 %, depending on the composition of the emulsion under study. Similar results are obtained under the effect of electromagnetic field with an induction of 0.1 – 1.0 T. For complete separation of water and oil phases from gel-containing water-oil emulsions, we proposed to use ultrasonic treatment combined with addition of a suspension prepared from aluminum oxide nanopowder in acetonitrile which provide complete destruction of “gel” and 100 % separation of water and oil phases.

Keywords: water-oil emulsion; wave action; magnetic field; ultrasound.

Разработка нефтяных месторождений характеризуется непрерывным увеличением доли трудноизвлекаемых запасов нефти, обводнением пластов и продукции, что приводит к необходимости использования различных реагентов для интенсификации процесса нефтедобычи, добавление которых к нефти зачастую сопровождается образованием устойчивых водонефтяных эмульсий [1, 2].

Образующиеся в ходе нефтедобычи промышленные водонефтяные эмульсии являются грубодисперсными системами с размером частиц от 0,1 мкм и выше. Водонефтяная эмульсия содержит воду, растворенные соли, газовую фракцию, механические примеси и органические вещества [3]. Устойчивость водонефтяных эмульсий зависит от ее дисперсности (величины глобул воды) и прочности структуры межфазного (нефть – вода) стабилизирующего слоя, который формируется за счет присутствия в нефти природных эмульгаторов — асфальтенов, смол, порфиринов, высокоплавких парафинов и других твердых частиц, являющихся природными поверхностно-активными веществами [4]. На формирование водонефтяных эмульсий наибольшее влияние оказывают следующие показатели [5]:

химический состав эмульгаторов и стабилизаторов эмульсий;

физико-химические и коллоидные свойства нефти и пластовой воды;

содержание легких углеводородных фракций; наличие механических примесей;

технологические параметры добычи, подготовки, хранения и транспортирования высоковязких нефтей.

Водонефтяные эмульсии можно условно подразделить на следующие группы [4].

I группа — эмульсии обратного типа (вода в нефти, В/Н). В зависимости от концентрации дисперсной фазы данный тип эмульсий подразделяют на разбавленные или слабоконцентрированные (содержание дисперсной фазы — менее 20 %), концентрированные (до 74 %) и высококонцентрированные (свыше 74 %);

II группа — эмульсии прямого типа (нефть в воде, Н/В). Они образуются в процессах разрушения обратных эмульсий, при высоком содержа-

нии воды в продукции скважин и при деэмульсации нефти. Стойкие эмульсии прямого типа могут формироваться также в процессе паротеплового воздействия на пласт.

III группа — «множественная эмульсия». Данный тип представляет собой эмульсию в эмульсиях (вода – нефть – вода или нефть – вода – нефть) и характеризуется повышенным содержанием различных механических примесей. При подъеме обводненной нефти от забоя скважины до ее устья и дальнейшем движении по промысловым коммуникациям происходит непрерывное перемешивание нефти с водой, сопровождаемое образованием стойких эмульсий в результате адсорбции на границе раздела фаз нефть – вода асфальтово-смолистых веществ и тугоплавких парафинов и флотации капельками воды частиц механических примесей. Данный тип эмульсий часто образуется при добыче тяжелых высоковязких нефтей [6, 7].

Для разрушения водонефтяных эмульсий и выделения из них водной и нефтяной фаз, как правило, применяют следующие приемы [8 – 15]:

гравитационное холодное разделение (отстаивание);

фильтрация;

разделение в поле центробежных сил (центрифугирование);

электрическое воздействие;

термическое воздействие (нагревание, последовательное замораживание-оттаивание эмульсий);

добавление деэмульгаторов, в том числе на основе различных наночастиц;

добавление микроорганизмов;

волновое воздействие (микроволновое, ультразвуковое, магнитное, электромагнитное в диапазоне высоких и сверхвысоких частот, а также их комбинации).

В последние годы особое внимание уделяется разработкам новых способов разрушения и обезвоживания эмульсий, которые можно применять в качестве пробоподготовки при определении компонентов, входящих в их состав, и в технологических целях. Особый интерес вызывают методы, основанные на волновых воздействиях. Согласно литературным данным для обезвоживания нефти и разрушения водонефтяных эмуль-

сий в промышленной подготовке применяют: магнитное, электромагнитное и импульсное магнитное поле [16 – 22]; ультразвук [23 – 26]; смешивание эмульсии с обработанным в магнитном поле деэмульгатором [16, 19]; смешивание водонефтяной эмульсии с магнитной жидкостью и разделение полученной смеси в градиентном магнитном поле [17]; устройства, содержащие магнитные элементы и электроды [20, 21]. Применение волнового воздействия позволяет снизить расход деэмульгатора, сократить время отстаивания, снизить содержание солей и воды [24 – 26].

Особую сложность при добыче тяжелых высоковязких нефтей представляет задача разрушения аномально стойких водонефтяных эмульсий, стабилизированных гелеобразными ассоциатами.

Цель настоящей работы — изучение возможности применения различных видов волновых воздействий для разрушения водонефтяных эмульсий, стабилизированных гелеобразными ассоциатами, в целях выделения водной и нефтяной фаз, входящих в их состав.

Объекты исследования. Объектами исследования являлись реальные образцы промышленных стойких водонефтяных эмульсий, различающиеся по составу (содержание воды, «геля», сульфида железа и механических примесей). В табл. 1 представлен состав исследуемых эмульсий.

Исследуемые водонефтяные эмульсии, стабилизированные гелеобразными ассоциатами, относятся к III группе — «множественная эмульсия» (дисперсная фаза эмульсии одновременно является дисперсной средой для еще более мелкой дисперсной фазы). Они являются самыми устойчивыми к расслоению. Причиной образования гелеобразных ассоциатов в таких эмульсиях считается применение большого количества реагентов-деэмульгаторов, содержащих гидрофобные высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (блоксополимеры окисей этилена и пропилена).

В качестве добавок при волновой обработке эмульсий применяли нанопорошок оксида алюминия (Al_2O_3) субмикронных размеров (<100 нм), обладающий гидрофильной поверхностью, и полярный апротонный растворитель ацетонитрил.

Определение воды в водонефтяных эмульсиях и отделившейся нефти. В работе использовали титратор Фишера «ЭКСПЕРТ-007М».

Для определения в образцах содержания воды выше 1 % масс. применяли волюмометрическое титрование, а для контроля следовых количеств (от 0,001 до 1 % масс.) — кулонометрическое титрование по ГОСТ 24614–81.

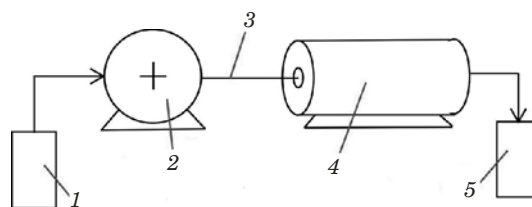


Рис. 1. Схема проточной установки с постоянными кольцевыми магнитами: 1 — емкость для исходного образца; 2 — перистальтический насос; 3 — тefлоновая трубка; 4 — постоянные кольцевые самарий-кобальтовые магниты; 5 — емкость для обработанного образца

Обработка водонефтяных эмульсий постоянным магнитным полем. Обработку образцов эмульсий постоянным магнитным полем проводили с использованием проточной установки (рис. 1), состоящей из: 10 последовательно соединенных постоянных кольцевых самарий-кобальтовых магнитов с индукцией 0,57 или 1,02 Тл (для изменения интенсивности постоянного магнитного поля между кольцевыми магнитами размещали текстолитовые пластины, тем самым уменьшая их силу воздействия), с помощью которых создается круговое по направлению течения жидкости постоянное магнитное поле; тefлоновой трубки диаметром 5 мм и перистальтического насоса (Gilson, США) для прокачивания образцов с возможностью варьирования скорости потока в диапазоне 2 – 15 мл/мин.

Обработка водонефтяных эмульсий постоянным или переменным электромагнитным полем. Обработку образцов эмульсий электромагнитным полем проводили с использованием проточной установки (рис. 2), состоящей из: устройства, создающего встречные модулированные электромагнитные поля с помощью электромагнитов с источником постоянного и переменного тока; тefлоновой трубки диаметром 5 мм; перистальтического насоса (LongerPump, Китай)

Таблица 1. Состав промышленных стойких водонефтяных эмульсий

Компонент	Содержание, % масс.		
	Эмульсия № 1	Эмульсия № 2	Эмульсия № 3
Вода	53,0	62,0	58,0
«Гель»	25,0	8,0	16,0
Сульфид железа*	9865	3167	5053
Механические примеси	2,8	1,4	0,8
Асфальтены	3,11	2,65	2,85
Смолы	5,90	8,40	6,48
Парафины	0,32	2,41	1,67

* Содержание приведено в мг/дм³.

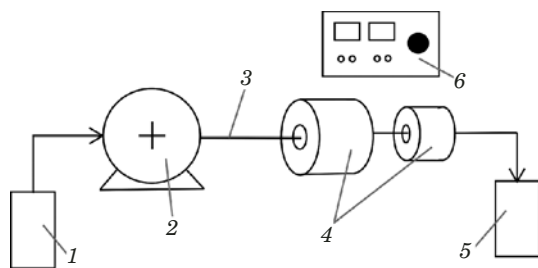


Рис. 2. Схема установки с электромагнитами с источником постоянного и переменного тока: 1 — емкость для исходного образца; 2 — перистальтический насос; 3 — тefлоновая трубка; 4 — соленоиды (электромагниты); 5 — емкость для обработанного образца; 6 — источник постоянного и переменного тока

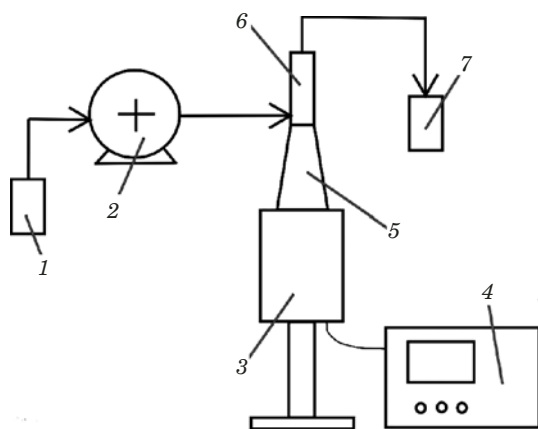


Рис. 3. Схема ультразвуковой установки: 1 — емкость для исходного образца; 2 — перистальтический насос; 3 — магнитострикционный преобразователь; 4 — ультразвуковой генератор; 5 — волноводно-излучательная система; 6 — реактор; 7 — емкость для обработанного образца

для прокачивания образцов с возможностью варьирования скорости потока в диапазоне 2 – 15 мл/мин. В качестве источников электромагнитного поля для проведения экспериментальных исследований использовали систему электромагнитов (соленоид), состоящую из токопроводящей обмотки и ферромагнитного сердечника, который намагничивается (приобретает свойства магнита) при прохождении по обмотке электрического тока. Интенсивность электромагнитного поля регулировали путем изменения питающего напряжения. Основные характеристики электромагнитов с источником постоянного и переменного тока приведены ниже:

Максимальная потребляемая электрическая мощность, не более, кВт	2
Ток потребления, А	~0 ... 20
Магнитная постоянная индукция в окне, Тл	0,01 – 1,0
Окно, мм	6
Напряжение питания, В	0 – 30
Частота переменного тока, Гц	50

Обработка водонефтяных эмульсий ультразвуком. Обработку образцов эмульсий ультразвуковыми колебаниями проводили с использованием проточной ультразвуковой установки (рис. 3). Установка состоит из ультразвукового генератора, реакторного и технологического блоков. Принцип действия установки основан на эффекте ультразвуковой активации физико-химических процессов в жидкой дисперсной среде в проточном режиме. Основные характеристики проточной установки ультразвукового воздействия приведены ниже:

Наименование показателя	Номинальное значение
-------------------------	----------------------

Ультразвуковой генератор «УЗГ-2 – 22-МС-1»

Выходная мощность, кВт	1
Выходная частота в диапазоне, кГц	21 – 24
Ток подмагничивания, А	0 ... 16
Электрический КПД, не менее	0,93
Питающее напряжение, В	220
Охлаждение	Воздушное

Преобразователь магнитострикционный «ПМС 22/2»

Собственная частота, кГц	$22 \pm 1,65$
Напряжение питания, В	350 ± 20
Потребляемая номинальная мощность, кВт	2,5
Ток подмагничивания, А	12 ± 2
Полное внутреннее сопротивление, Ом	20 ± 3
Электроакустический КПД, %	48
Охлаждение реактора	Жидкостное (проточная вода)
Расход охлаждающей жидкости, л/мин	3
Давление жидкости, атм	1,5
Расход жидкости для технологического блока, л/мин	3

Для ускорения процесса разделения образцов водонефтяных эмульсий, прошедших волновую обработку, применяли центрифугу модели СМ-6МТ.

Во всех экспериментах образцы водонефтяных эмульсий, подвергнутые волновому воздействию и центрифугированию, разделялись на четыре фазы: осадок (механические примеси), вода, гель и жидкая нефть.

Для разрушения стойких эмульсий и выделения из них нефтяной и водной фаз использовали различные виды волновой обработки (постоянное магнитное поле, постоянное и переменное электромагнитное поле и ультразвук).

Влияние магнитного поля. Исследовали влияние постоянного магнитного поля и постоянного и переменного электромагнитного поля на выделение фаз нефти и воды из образцов устойчивых водонефтяных эмульсий, стабилизированных гелеобразными ассоциатами. Основными параметрами магнитного воздействия, которые могут влиять на разрушение эмульсий, являются

индукция магнитного поля (0,1 – 1,0 Тл) и время его воздействия.

Проведенные эксперименты показали, что интенсивность и время воздействия магнитного поля влияют на эффективность выделения фаз из образцов эмульсий (табл. 2, 3). Из литературных данных известно, что увеличение содержания в нефтяном сырье смолисто-асфальтеновых веществ (данные группы соединений содержат большое количество металлов и гетеросоединений, у которых энергии связи малы) и присутствие сульфида железа (ферромагнетик) усиливают воздействие постоянного магнитного поля. Как видно из табл. 1, в состав исследуемых образцов водонефтяных эмульсий входит большое количество сульфида железа (3167 – 9865 мг/дм³),

за счет чего происходит усиление действия постоянного магнитного поля, приводящего к разрыхлению бронирующих оболочек на границе нефть – вода вследствие перемещения сульфида железа в сторону источника магнитного поля.

При воздействии постоянного магнитного поля с индукцией 0,1 – 0,57 Тл на эмульсию № 1, характеризующуюся самым высоким содержанием «геля» (25,0 % масс.) по сравнению с другими образцами, наблюдалось снижение вязкости, что привело к увеличению разницы плотностей воды и нефти, способствовавшему более быстрому разрушению эмульсии. Однако из-за присутствия в составе данной эмульсии значительного количества «геля» большая часть воды (28,35 % масс.) и нефти (15,0 % масс.) осталась в гелеобразной

Таблица 2. Результаты волнового воздействия различной интенсивности на выделение воды из образцов эмульсий ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Наименование образца	Содержание воды в образце эмульсии, % масс.	Вид воздействия	Индукция магнитного поля, Тл	Отделившаяся вода, % масс.	Содержание воды, % масс.	
					в гелеобразной фазе *	в нефтяной фазе
Эмульсия № 1	53,0	Постоянное магнитное поле	0,1 – 0,57	24,0	28,35	0,65
			1,02	15,0	35,94	2,06
		Электромагнитное поле	0,1 – 1,0	24,0	28,47	0,53
Эмульсия № 2	62,0	Постоянное магнитное поле	0,1 – 0,57	43,5	17,96	0,54
			1,02	28,0	32,31	1,69
		Электромагнитное поле	0,1 – 1,0	43,5	17,89	0,61
Эмульсия № 3	58,0	Постоянное магнитное поле	0,1 – 0,57	32,5	24,91	0,59
			1,02	21,5	34,68	1,82
		Электромагнитное поле	0,1 – 1,0	32,5	24,93	0,57

* Значение определяли исходя из исходного содержания воды в образце за вычетом ее содержания в нефтяной фазе и отделившейся воды.

Таблица 3. Результаты волнового воздействия различной длительности на выделение воды из образцов эмульсий ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Наименование образца	Содержание воды в образце, % масс.	Время воздействия, мин	Отделившаяся вода, % масс.	Содержание воды, % масс.	
				в гелеобразной фазе	в нефтяной фазе
Эмульсия № 1	53,0	0,2	19,5	32,78	0,72
		1	25,5	26,81	0,69
		3	25,0	27,46	0,54
		6	21,0	31,27	0,73
Эмульсия № 2	62,0	0,2	38,0	23,30	0,70
		1	44,0	17,29	0,71
		3	43,5	17,87	0,63
		6	39,0	22,45	0,55
Эмульсия № 3	58,0	0,2	27,5	29,99	0,51
		1	33,0	24,23	0,77
		3	32,5	24,89	0,61
		6	28,0	29,43	0,57

фазе. Количество выделившейся воды составило 24,0 % масс., количество отделившейся нефти — 5,0 % масс. В эмульсиях № 2 и № 3 за счет более низкого содержания «геля» — 8 и 16 % масс. соответственно количество отделившейся воды составило 43,5 и 32,5 % масс., нефти — 23,5 и 15,0 % масс. соответственно. В исследуемых эмульсиях при увеличении индукции постоянного магнитного поля до 1,02 Тл степень отделения воды уменьшается, визуально наблюдается увеличение объема гелеобразной фазы и уменьшение объема нефтяной фазы и воды.

Известно, что воздействие электромагнитного поля на водонефтяные эмульсии вызывает поляризацию глобул воды и их взаимное притяжение, что приводит к значительному ускорению коалесценции капель воды. Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что при обработке электромагнитным полем с индукцией 0,1 – 1,0 Тл образцов эмульсий № 1, № 2, № 3 количество выделившейся воды составило 24, 43,5 и 32,5 % масс. соответственно, что полностью совпадает с результатами, полученными при воздействии постоянного магнитного поля с индукцией 0,1 – 0,57 Тл. Количество отделившейся нефтяной фазы после электромагнитного воздействия соответствует количеству, полученному после обработки постоянным магнитным полем. Принципиальных отличий в эффективности воздействия постоянного и переменного электромагнитного поля на разрушение исследуемых образцов эмульсий нами не выявлено. Не выделившаяся из эмульсий часть воды и нефти осталась в гелеобразной фазе.

Результаты исследований влияния времени воздействия магнитного поля на полноту отделе-

ния воды из образцов эмульсий № 1, № 2, № 3 показывают, что обработка эмульсии в течение 1 – 3 мин позволяет отделить воду в количестве 25 – 25,5, 43,5 – 44 и 32,5 – 33 % масс. соответственно. При более длительном воздействии наблюдается снижение количества отделившейся воды во всех образцах на 5 % масс. и увеличение ее содержания в гелеобразной фазе, что, возможно, обусловлено усилением сцепления воды и геля за счет структурных преобразований под действием магнитного поля. Сокращение времени воздействия магнитного поля на образцы эмульсий до 1 мин и менее (см. табл. 3) не приводит к существенному снижению количества отделившейся воды.

Для полного выделения фаз нефти и воды из образцов эмульсий необходимо разрушить «гель», входящий в состав исследуемых образцов. С помощью магнитного воздействия разрушить «гель» и выделить всю воду и нефть не удалось.

Влияние ультразвукового воздействия. Основными параметрами ультразвукового воздействия, которые могут влиять на разрушение эмульсий, являются частота излучения, мощность и время воздействия. Применяемое нами лабораторное оборудование имеет стандартные параметры и не позволяет варьировать частоту излучения и мощность, поэтому в данной работе изучали влияние времени воздействия на образцы эмульсий при постоянных параметрах ультразвукового поля (табл. 4). Проведенные исследования показали, что время ультразвукового воздействия влияет на эффективность разрушения эмульсий. При воздействии ультразвука на исследуемые образцы эмульсий в течение 1 мин наблюдалось отделение незначитель-

Таблица 4. Результаты ультразвукового воздействия различной длительности на выделение воды из образцов эмульсий ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Наименование образца	Содержание воды в образце, % масс.	Время воздействия, мин	Отделившаяся вода, % масс.	Содержание воды, % масс.	
				в гелеобразной фазе	в нефтяной фазе
Эмульсия № 1	53,0	1	16,0	36,07	0,93
		3	32,5	19,76	0,74
		5	32,5	19,85	0,65
		10	32,5	19,79	0,71
Эмульсия № 2	62,0	1	34,5	26,85	0,65
		3	45,5	15,97	0,53
		5	45,5	15,99	0,51
		10	45,5	15,78	0,72
Эмульсия № 3	58,0	1	20,5	36,83	0,67
		3	35,5	21,81	0,69
		5	35,5	21,93	0,57
		10	35,5	21,69	0,81

ной части воды, большая часть воды и нефти осталась в гелеобразной фазе. Ультразвуковая обработка эмульсий в течение 3 мин приводит к частичному разрушению образца и отделению большей части воды и нефти, дальнейшее увеличение времени обработки не приводит к увеличению степени отделения воды. При увеличении времени ультразвуковой обработки образцов эмульсий наблюдается ухудшение отделения воды и нефти. Однако полностью выделить фазы воды и нефти с помощью ультразвукового воздействия также не удалось.

Результаты, полученные при магнитном и ультразвуковом воздействии на водонефтяные эмульсии, показали принципиальную возможность выделения фаз нефти и воды из состава устойчивых водонефтяных эмульсий, стабилизированных гелеобразными ассоциатами. Однако применение отдельных видов волновых воздействий и их комбинаций не позволяет добиться полного разрушения гелеобразной фазы и выделить оставшуюся часть воды и нефти.

Влияние волнового воздействия совместно с добавками. Для полного разрушения образцов нефтяных эмульсий было изучено применение добавок совместно с ультразвуковым воздействием, поскольку при ультразвуковой обработке исследуемых образцов наблюдалась самая высокая степень отделения водной и нефтяной фаз. По результатам предварительного изучения влияния добавок — суспензий различных видов коммерчески доступных нанопорошков (Al_2O_3 , AlCeO_3 , ZnO , CeO_2) в различных растворителях (ацетонитрил, ацетилацетон, толуол, гексан) — на разрушение гелеобразных водонефтяных эмульсий была выбрана наносуспензия порошка оксида алюминия в ацетонитриле.

При использовании в качестве добавки суспензии (не более 10 % масс.), приготовленной из нанопорошка оксида алюминия в ацетонитриле, удалось достичь полного разрушения гелеобразной фазы и отделения всей воды и нефтяной фазы. При добавлении смеси к эмульсии наблюдается разрушение гелеобразной фазы (образцы становятся менее вязкими, более текучими), а ультразвуковые колебания приводят к разрушению бронирующих оболочек, и нанопорошок перераспределяется на межфазных границах, взаимодействуя с водной фазой, тем самым достигается отделение водной и нефтяной фаз (рис. 4). После расслоения эмульсии нанопорошок находится только в водной фазе.

В результате исследования эффективности применения различных видов волнового воздействия (магнитное, электромагнитное и ультразвуковое) для разрушения устойчивых водонеф-

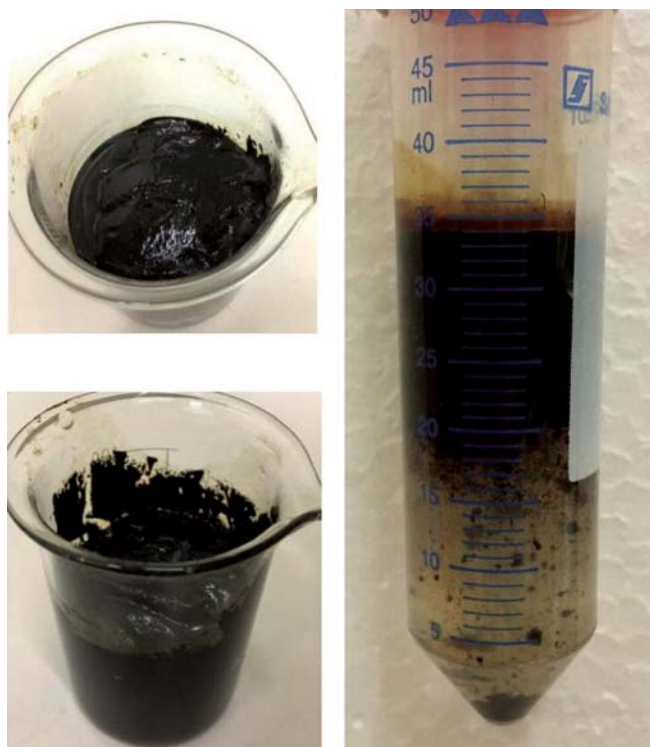


Рис. 4. Образец водонефтяной эмульсии до и после воздействия

тяных эмульсий, стабилизированных гелеобразными ассоциатами, показано, что отдельные виды волновых воздействий и их комбинации приводят к неполному выделению из эмульсий нефтяной и водной фаз. При разрушении такого вида водонефтяных эмульсий часть воды и нефти остается в гелеобразной фазе.

При воздействии на водонефтяную эмульсию постоянного магнитного поля с индукцией 0,1 – 0,57 Тл в течение 1 – 3 мин степень отделения воды из исследуемых образцов эмульсии варьируется от 48 до 71 % в зависимости от состава разрушаемой эмульсии. Аналогичные результаты были получены при воздействии постоянного и переменного электромагнитного поля с индукцией 0,1 – 1,0 Тл.

При разрушении водонефтяных эмульсий за счет ультразвукового воздействия (частота излучения — 22,5 кГц, мощность — 1 кВт) в течение 3 мин степень отделения воды из исследуемых образцов эмульсии варьируется от 61 до 73 % в зависимости от состава разрушаемой эмульсии. Аналогичные результаты были получены при комбинированном волновом воздействии (ультразвук и постоянное магнитное поле, ультразвук и электромагнитное поле).

Полного разрушения водонефтяных эмульсий, стабилизированных гелеобразными ассоциатами, удалось достичь при применении ультразвукового воздействия совместно с добавкой сус-

пензии нанопорошка оксида алюминия в ацетонитриле (не более 10 % масс.). При этом наблюдалось полное разрушение «геля» и 100 %-ное отделение водной и нефтяной фаз.

Таким образом, предложен оригинальный способ пробоподготовки промысловых стойких гелеобразующих водонефтяных эмульсий, основанный на их волновой обработке, в целях выделения водной и нефтяной фаз, входящих в их состав, для последующего анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хисамутдинов Н. И., Хасанов И. М., Ибрагимова Г. З. и др. Влияние техногенных факторов на физико-гидродинамические характеристики и технологические процессы добычи нефти / Нефтепромысловое дело. 1997. № 12. С. 2.
2. Ибрагимов Г. З., Фазлугдинов К. С., Хисамутдинов Н. И. Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти: справочник. — М.: Недра, 1991. — 384 с.
3. Вольцов А. А., Крючков В. А., Вольцов Ан. А. Новые технологии подготовки нефти / Материалы IV международной научной конференции. Т. 1. — Томск: STT, 2000. С. 535 – 538.
4. Позднышев Г. Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. — М.: Недра, 1982. — 221 с.
5. Гречухина А. А., Елпидинский А. А. Установки подготовки нефти. — Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2011. — 84 с.
6. Цыганов Д. Г. Композиционные составы для процессов подготовки устойчивых промысловых эмульсий: дис. ... канд. тех. наук. — Казань, 2017. 182 с.
7. Сахабутдинов Р. З., Губайдуллин Ф. Р., Исмагилов И. Х., Космачева Т. Ф. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. — М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. — 324 с.
8. Reza Zolfaghari, Ahmadun Fakhru'l-Razi, Luqman C. Abdullah, et al. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry / Sep. Purif. Technol. 2016. Vol. 170. P. 377 – 407.
9. Issaka S. A., Nour A. H., Yunus R. M. Review on the Fundamental Aspects of Petroleum Oil Emulsions and Techniques of Demulsification / J. Pet. Environ. Biotechnol. 2015. Vol. 6. P. 2.
10. Ковалева Л. А., Миннигалимов Р. З., Зиннатуллин Р. Р. и др. Исследование интегрированного воздействия сверхвысокочастотного электромагнитного излучения в поле центробежных сил на водонефтяные эмульсии / Нефтяное хозяйство. 2017. № 2. С. 100 – 102.
11. Antes F. G., Diehl L. O., Pereira J. S. F., et al. Effect of ultrasonic frequency on separation of water from heavy crude oil emulsion using ultrasonic baths / Ultrason. Sonochem. 2017. Vol. 35. P. 541 – 546.
12. Тюгаева Е. С., Долوماتов М. Ю. Причины образования устойчивых нефтяных эмульсий и способы их разрушения / Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2017. № 4(37).
13. Mohammad Nikkhah, Tahere Tohidian, Mohammad Reza Rahimpour, Abdolhossein Jahanmiri. Efficient demulsification of water-in-oil emulsion by a novel nano-titania modified chemical demulsifier / Chem. Eng. Res. Design. 2015. Vol. 94. P. 164 – 172.
14. Jozefczak A., Wlazlo R. Ultrasonic Studies of Emulsion Stability in the Presence of Magnetic Nanoparticles / Hindawi Publishing Corporation Advances in Condensed Matter Physics. Vol. 2015. Article ID 398219.
15. Pajouhandeh A., Kavousi A., Schaffie M., Ranjbar M. Towards a Mechanistic Understanding of Rheological Behaviour of Water-in-Oil Emulsion: Roles of Nanoparticles, Water

- Volume Fraction and Aging Time / S. Afr. J. Chem. 2016. Vol. 69. P. 113 – 123.
16. Пат. 2152817 РФ. Способ обезвоживания водонефтяной эмульсии / Велес П. Р. и др. — № 99124158/12; заявл. 15.11.1999, опубл. 20.07.2000.
 17. Пат. 2449004 РФ. Способ обезвоживания нефти / Ширшова А. В. и др. — № 2010113421/04; заявл. 06.04.2010, опубл. 27.14.2012.
 18. Пат. 2400523 РФ. Способ обезвоживания водонефтяных эмульсий воздействием электромагнитного поля / Ковалева Л. А. и др. — № 2008113926/15; заявл. 09.04.2008; опубл. 27.09.2010.
 19. Пат. 2067492 РФ. Способ обезвоживания нефти / Семихина Л. П. и др.; заявл. 23.12.1993; опубл. 10.10.1996.
 20. Пат. 2169033 РФ. Устройство для магнитной обработки движущихся нефтегазовых смесей / Лесин В. И.; 17.09.1999, опубл. 27.03.2001.
 21. Пат. 2164436 РФ. Устройство для обработки водонефтяной эмульсии / Иванов О. Ю. и др.; заявл. 17.09.1999; опубл. 27.03.2001.
 22. Пат. 2154089 РФ. Способ разрушения промежуточного эмульсионного слоя / Голубев В. Ф. и др.; заявл. 23.02.1999, опубл. 10.08.2000.
 23. Wang Z., Xu Y., Suman B. Research status and development trend of ultrasonic oil production technique in China / Ultrason. Sonochem. 2015. Vol. 26. P. 1 – 8.
 24. Сахабутдинов Р. З., Судыкин А. Н., Губайдуллин Ф. Р. Исследование процесса обезвоживания сверхвязкой нефти при ультразвуковом воздействии / Нефтяное хозяйство. 2013. № 10. С. 116 – 119.
 25. Пат. 2535793 РФ. Способ разрушения водонефтяной эмульсии с применением ультразвукового воздействия / Сахабутдинов Р. З. и др. — № 2013144334/04; заявл. 02.10.2013; опубл. 20.12.2014.
 26. Ye G., Lu X., Han P., Shen X. Desalting and dewatering of crude oil in ultrasonic standing wave field / J Petrol. Sci. Eng. 2010. Vol. 70. P. 140 – 144.

REFERENCES

1. Khisamutdinov N. I., Khasanov I. M., Ibragimov G. Z., et al. Influence of technogenic factors on the physico-hydrodynamic characteristics and technological processes of oil production / Neftepromysl. Delo. 1997. N 12. P. 2 [in Russian].
2. Ibragimov G. Z., Fazluginov K. S., Khisamutdinov N. I. Application of chemical reagents for the intensification of oil production: Directory. — Moscow: Nedra, 1991. — 384 p. [in Russian].
3. Voltsov A. A., Kryuchkov V. A., Voltsov An. A. New technologies of oil treatment / Materials of IV Intern. Sci. Konf. Vol. 1. — Tomsk: STT, 2000. P. 535 – 538 [in Russian].
4. Pozdnyshv G. N. Stabilization and destruction of oil emulsions. — Moscow: Nedra, 1982. — 221 p. [in Russian].
5. Grechukhina A. A., Yelpidinskiy A. A. Oil treatment plants. — Kazan': Izd. Kazan. gos. tekhnol. un-ta, 2011. — 84 p. [in Russian].
6. Tsyganov D. G. Compositional compositions for the processes of preparation of stable commercial emulsions: Candidate's thesis. — Kazan'. 2017. 182 p. [in Russian].
7. Sakhabutdinov R. Z., Gubaydulinn F. R., Ismagilov I. Kh., Kosmacheva T. F. Features of the formation and destruction of water-oil emulsions at the late stage of development of oil fields. — Moscow: OAO "VNIIOENG", 2005. — 324 p. [in Russian].
8. Reza Zolfaghari, Ahmadun Fakhru'l-Razi, Luqman C. Abdullah, et al. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry / Sep. Purif. Technol. 2016. Vol. 170. P. 377 – 407.
9. Issaka S. A., Nour A. H., Yunus R. M. Review on the Fundamental Aspects of Petroleum Oil Emulsions and Techniques of Demulsification / J. Pet. Environ. Biotechnol. 2015. Vol. 6. P. 2.
10. Kovaleva L. A., Minnigalimov R. Z., Zinnatullin R. R., et al. Study of integrated effects microwave electromagnetic

- radiation in the field of centrifugal forces on the water-oil emulsion / *Neft. Khoz.* 2017. N 2. P. 100 – 102 [in Russian].
11. **Antes F. G., Diehl L. O., Pereira J. S. F., et al.** Effect of ultrasonic frequency on separation of water from heavy crude oil emulsion using ultrasonic baths / *Ultrason. Sonochem.* 2017. Vol. 35. P. 541 – 546.
 12. **Tyugaeva E. S., Dolmatov M. Yu.** Reasons of stable oil emulsion formation and methods of their demulsification / *Universum: Tekhn. Nauki: élektron. Nauchn. Zh.* 2017. N 4(37). [in Russian].
 13. **Mohammad Nikkhah, Tahere Tohidian, Mohammad Reza Rahimpour, Abdolhossein Jahanmiri.** Efficient demulsification of water-in-oil emulsion by a novel nano-titania modified chemical demulsifier / *Chem. Eng. Res. Design.* 2015. Vol. 94. P. 164 – 172.
 14. **Jozefczak A., Wlazło R.** Ultrasonic Studies of Emulsion Stability in the Presence of Magnetic Nanoparticles / *Hindawi Publishing Corporation Advances in Condensed Matter Physics.* Vol. 2015. Article ID 398219.
 15. **Pajouhandeh A., Kavousi A., Schaffie M., Ranjbar M.** Towards a Mechanistic Understanding of Rheological Behaviour of Water-in-Oil Emulsion: Roles of Nanoparticles, Water Volume Fraction and Aging Time / *S. Afr. J. Chem.* 2016. Vol. 69. P. 113 – 123.
 16. RF Pat. No. 2152817, Veles P. R., et al. Method of dehydration of water-oil emulsions. Application N 99124158/12; appl. 15.11.1999, publ. 20.07.2000 [in Russian].
 17. RF Pat. No. 2449004. Shirshova A. V., et al. Oil dehydration method. Application N 2010113421/04; appl. 06.04.2010, publ. 27.04.2012 [in Russian].
 18. RF Pat. No. 2400523. Kovaleva L. A., et al. Dehydration method of water-oil emulsions by influencing with electromagnetic field. Application N 2008113926/15; appl. 09.04.2008, publ. 27.09.2010 [in Russian].
 19. RF Pat. No. 2067492. Semikhina L. P. et al. Oil dehydration method. appl. 23.12.1993, publ. 10.10.1996 [in Russian].
 20. RF Pat. No. 2169033. Lesin V. I. Device for the magnetic treatment of moving oil-water-gas mixtures. appl. 17.09.1999, publ. 27.03.2001 [in Russian].
 21. RF Pat. No. 2164436. Ivanov O. Yu., et al. Device for the water-oil emulsion treatment. appl. 17.09.1999, publ. 27.03.2001 [in Russian].
 22. RF Pat. No. 2154089. Golubev V. F., et al. Method of intermediate emulsion layer destruction. appl. 23.02.1999, publ. 10.08.2000 [in Russian].
 23. **Wang Z., Xu Y., Suman B.** Research status and development trend of ultrasonic oil production technique in China / *Ultrason. Sonochem.* 2015. Vol. 26. P. 1 – 8.
 24. **Sakhabutdinov R. Z., Sudykin A. N., Gubaidulin F. R.** Study of ultrasonic dehydration process for heavy oil / *Neft. Khoz.* 2013. N 10. P. 116 – 119 [in Russian].
 25. RF Pat. No. 2535793. Sakhabutdinov R. Z., et al. Method of ultrasonic destruction of oil-in-water emulsion. Application N 2013144334/04; appl. 02.10.2013, publ. 20.12.2014 [in Russian].