

На правах рукописи

СБМИХИН Дмитрий Витальевич

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
РАСТВОРОВ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ НЕФТИ**

02.00.04 - Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**



Тюмень 2004

Работа выполнена в Тюменском государственном университете на кафедре механики многофазных систем.

Научный руководитель:	д.ф.-м.н., профессор Федоров Константин Михайлович
Официальные оппоненты:	д.ф.-м.н., профессор Пахаруков Юрий Вавилович к.х.н., доцент Кремлева Татьяна Анатольевна
Ведущая организация	Центр химической механики Нефти АН Республики Башкортостан

Защита состоится «___» декабря 2004 года в ___ час. ___ мин. на заседании диссертационного совета К 212.274.04 в Тюменском государственном университете по адресу: 625003, Тюмень, ул. Перекопская 15а, ауд. 118а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Тюменского государственного университета.

Отзыв на автореферат присылать по адресу: г. Тюмень, ул. Семакова, 10, ТюмГУ, химический факультет.

Автореферат разослан «___» ноября 2004 г.

*Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук*

Котова Т.П. Котова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Используемые в настоящее время методы нефтедобычи привели к тому, что в нефти содержится до 90% воды, образующей с ней стойкие водонефтяные эмульсии, стабилизированные природными ПАВ и смолами. Из-за высокой стабильности таких эмульсий их разрушения удастся достичь только с помощью деэмульгаторов. Поскольку стоимость деэмульгаторов достаточно велика (1,5-2,5 тыс. долларов за тонну), то проблема снижения их расхода за счет повышения эффективности действия весьма актуальна.

Возможны два способа решения данной проблемы: 1) синтез новых химических соединений с более высокой деэмульгирующей способностью; 2) разработка высокоэффективных синергетических композиций на основе уже известных деэмульгаторов. Однако до настоящего времени второй способ реализуется преимущественно за счет эмпирического подбора смесей деэмульгаторов. В связи с этим изучение физико-химических свойств растворов деэмульгаторов, определяющих их деэмульгирующую способность, представляет как теоретический интерес, связанный с изучением механизма их действия, так и практический интерес, обусловленный необходимостью разработки инновационных высокоэффективных композиций деэмульгаторов и методики их применения для разрушения водонефтяных эмульсий.

Цель работы — изучение влияния физико-химических свойств растворов деэмульгаторов на эффективность разрушения эмульсий воды в нефти; изучение механизма действия деэмульгаторов, оптимизация состава их товарных форм, условий применения и разработка научных основ получения синергетических композиций.

Научная новизна работы:

1. Предложена классификация деэмульгаторов по их растворимости и механизма деэмульгирующего действия, позволяющая прогнозировать их пригодность для различного способа ввода и температурного режима подготовки нефти.

2. Установлено, что наиболее высокая деэмульгирующая способность характерна для реагентов, способных образовывать кристические эмульсии в водной или углеводородной фазах водонефтя-



ной эмульсии в температурном диапазоне подготовки нефти (10°C - 50°C) и минимальных концентрациях ($C < 100$ мг/л). Предложена модель механизма деэмульгирующего действия, включающая экстракцию природных эмульгаторов каплями критической эмульсии.

3. Впервые применен индуктивный диэлектрический метод, в котором диэлектрические потери жидкостей находятся в вихревых электрических полях индуктивных L-ячеек, для определения диэлектрических свойств товарных форм деэмульгаторов и их смесей. Предложен способ оптимизации состава товарных форм деэмульгаторов и получения их синергетических композиций по результатам диэлектрических исследований.

Практическая значимость работы.

Предложен способ повышения эффективности действия деэмульгаторов, основанный на оптимизации температуры ввода, расхода деэмульгатора и концентрации активной части в товарной форме в соответствии с условиями образования критической эмульсии. Предложен способ разработки инновационных высокоэффективных композиций деэмульгаторов для разрушения водонефтяных эмульсий.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Теоретическое и экспериментальное обоснование эффективности действия деэмульгаторов в области температур и концентраций, соответствующей выделению коацерватной фазы деэмульгатора с образованием критических эмульсий. Модель механизма деэмульгирующего действия, включающая экстракцию природных эмульгаторов, стабилизирующих эмульсию воды в нефти.

2. Определение физико-химических свойств, оптимального состава и условий применения товарных форм деэмульгаторов.

3. Методика изучения диэлектрических свойств растворов деэмульгаторов и ее применение для решения проблем оптимизации состава товарных форм деэмульгаторов и регистрации эффектов синергизма деэмульгирующего действия в их смесях.

Апробация работы. Результаты исследований обсуждались на научных семинарах кафедры ММС физического факультета ТюмГУ; докладывались на второй Всероссийской научно-технической конференции «Моделирование технологических процессов

бурения, добычи нефти и газа на основе современных информационных технологий», Тюмень, 2000 г.; научно-практической конференции молодых ученых СибНИИ НП «Проблемы развития нефтяной промышленности Западной Сибири», Тюмень, 2001 г.; всероссийской научно-практической конференции «Разработка, производство и применение химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности», Москва, 2002 г.; 9-ом межотраслевом научном и методологическом семинаре «Теплофизика, гидрогазодинамика, теплотехника», Тюмень, 2002 г.; научно-практических конференциях ОАО «Гипротюменьнефтегаз» 2002 г. - 2004 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 6 статей (3 в реферируемых журналах).

Структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, приложения, выводов и списка цитируемой литературы (108 наименований). Материал изложен на 140 страницах, содержит 83 рисунка и 15 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, отмечена научная новизна и практическая значимость работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту. Первая глава посвящена анализу литературных данных о факторах, определяющих устойчивость эмульсий, особенностях водонефтяных эмульсий, эмульгирующей и деэмульгирующей способности ПАВ и высокомолекулярных соединений. Вторая глава посвящена методикам исследования эффективности деэмульгаторов и физико-химических свойств их растворов. В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований физико-химических свойств растворов деэмульгаторов и их товарных форм на примере нескольких десятков реагентов Kemelix (фирма ICI, Англия), деэмульгаторов Separol WF-41 и Separol 3344 (фирмы BASF, Германия), деэмульгаторов Dissolvan (фирма Hoechst, Германия) и Aquanox (фирма Backer, Канада), деэмульгаторов R-11 и EW-5 (Япония), а также отечественных деэмульгаторов; классификация реагентов по растворимости и механизму действия; данные по оптимизации температуры ввода, способа ввода и концентрации активной части в товарных формах деэмульгаторов; результаты исследований диэлектрических свойств товарных форм; способы оптимизации их состава и составления синергетических композиций.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эффективность деэмульгаторов определялась по регистрируемой методом электропроводности кинетике разрушения искусственной водонефтяной эмульсии (в/м) с содержанием воды 40%-50% после ввода реагента. Из физико-химических свойств деэмульгаторов исследовалась растворимость в воде и углеводороде (гексане), поверхностная активность и диэлектрические свойства их товарных форм, представляющих собой 30%-65% растворы в том или ином растворителе.

О растворимости реагентов и их способности образовывать критические эмульсии судили визуально, а также по снижению светопропускания S растворов (фотоколориметр КФК-2-4ХЛ4.2, $\lambda=540$ нм) и повышению величины $D = -\lg S$, где D — турбидиметрическая оптическая плотность коллоидной системы. Для определения размеров частиц критической эмульсии измерялись также спектры светопропускания растворов деэмульгаторов с помощью спектрофотометра Specord M40. Размеры частиц оценивались по известному эмпирическому уравнению Ангстрема $D = A \cdot \lambda^{-X}$. Для всех исследованных растворов величина X оказалась меньше 2, что говорит о рассеянии света на частицах с размером порядка длины волны.

Поверхностная активность реагентов определялась по изменению межфазного натяжения нефть - вода методом отрыва капель.

Диэлектрические параметры товарных форм реагентов исследовались в двух частотных диапазонах: низкочастотном, 10 кГц - 20 МГц, и высокочастотном, 1 ГГц - 5,6 ГГц. Согласно литературным данным низкочастотный диапазон представляет особый интерес для исследования высокомолекулярных соединений, так как в нем наблюдается максимум тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$), обусловленный ориентацией диполей сегментов макромолекул - так называемые дипольно-сегментальные потери. По величине частоты ν_{max} , на которой наблюдается этот максимум $\text{tg } \delta$, определяется наиболее вероятное время релаксации $\tau = 1/2\pi\nu_{\text{max}}$, характеризующее микровязкость системы.

Однако исследование на низких частотах ориентационных процессов в товарных формах деэмульгаторов с использованием

общеизвестных конденсаторных измерительных ячеек на фоне достаточно высоких потерь, обусловленных их проводимостью, оказалось невозможным. Поэтому для исследования растворов деэмульгаторов в данной работе впервые применен индуктивный диэлектрический метод, в котором диэлектрические потери жидкостей находятся в вихревых электрических полях индуктивных L-ячеек. Благодаря сверхнизким напряжениям таких полей, проводимость в жидкостях не возбуждается (сила вязкого трения оказывается больше силы, с которой поле действует на ионы), в результате появляется возможность исследовать ориентационные потери в жидкостях, не искаженные токами проводимости. Кроме того, в данной работе разработана методика оценки межмолекулярных взаимодействий в товарных формах деэмульгаторов по величине их коэффициента бегущей волны (КБВ) на частоте 5,6 ГГц (параметр α).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Растворимость и механизмы действия деэмульгаторов

Для обезвоживания нефти в качестве деэмульгаторов используются неионогенные ПАВ — блоксополимеры с молекулярной массой от 1000 до 15000. При изучении растворимости большого числа деэмульгаторов в воде и гексане (температура 20°C, концентрация 500 мг/л) в работе показано, что в полном соответствии с известными фазовыми диаграммами растворимости неионогенных ПАВ (рис. 1) в зависимости от химического строения молекул деэмульгатора, определяющего сродство молекул друг к другу, к водной и органической фазам, в каждом из растворителей возможно образование гомогенного раствора, выделение фазы с расслоением системы или с образованием критической эмульсии.

В первых двух случаях деэмульгаторы почти не влияют на светопропускание растворителя, в последнем — наблюдается резкое помутнение раствора из-за рассеяния света на частицах критической эмульсии.

При сопоставлении растворимости в воде и гексане с эффективностью деэмульгирующего действия при заданной температуре и концентрации производимые различными фирмами деэ-

мульгаторы можно разделить на 4 типа, различающиеся по механизмам действия (табл.1).

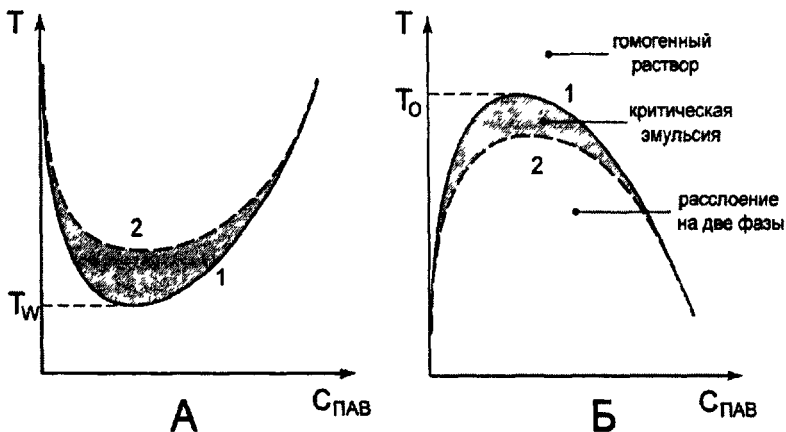


Рис. 1. Типичные фазовые диаграммы температура — состав раствора с водной (А) и углеводородной (Б) средой. 1 — кривая точек помутнения; 2 — кривая точек расслоения фаз

Таблица 1

Классификация деэмульгаторов

Растворимость при 20°C и концентрации 500 мг/л		Растворимость в эмульсии	Тип реагента (20°C)	Доминирующие механизмы деэмульгирования
воде	гексане			
—	+	маслорастворимые	IV	№1
—	±	критические эмульсии	I	№3
±	±		II	
+	—	водорастворимые	III	№2

«+» — гомогенный раствор; «-» — двухфазная система, «±» — критические эмульсии

Наиболее эффективными оказались те деэмульгаторы, которые при 20°C (концентрация 500 мг/л) образуют критические эмульсии. Эффективность любых реагентов III и IV типа меньше, чем у реагентов I и II типа. В работе также представлены данные, согласно которым при повышении температуры в соответствии с рисунком 1 возможно следующее изменение типа реагента: III→II→I→IV.

Механизм действия каждого типа деэмульгаторов определялся по их влиянию на величину межфазного натяжения на границе раздела нефть-вода, типичные изотермы представлены на рисунке 2.

Для маслорастворимых эмульгаторов IV типа характерен классический механизм деэмульгирующего действия, обусловленный адсорбционным вытеснением природных эмульгаторов с межфазной границы нефть-вода (механизм №1, табл. 1). Ввод таких деэмульгаторов в нефть приводит к снижению межфазного натяжения σ на границе раздела нефть-вода, т.е. молекулы деэмульгатора обладают более высокой поверхностной активностью по сравнению с эмульгатором. Лучшие деэмульгаторы IV типа обладают настолько высокой поверхностной активностью, что способны снижать σ почти в 100 раз (рис. 2, кр. 4).

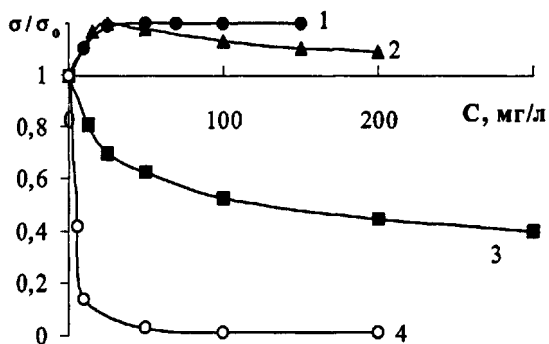


Рис. 2. Относительное изменение межфазного натяжения нефть-вода при 20°C от содержания в нефти: деэмульгатора I типа Separol WF-41 (1), деэмульгатора II типа Kemelix 3372-x (2), деэмульгатора IV типа (5% товарная форма) Kemelix D 313 (4); от содержания в воде: деэмульгатора III типа Дипроксамина 157-65M (3)

Поскольку водорастворимые деэмульгаторы III типа снижают σ на границе раздела нефть-вода (рис. 2, кр. 3), то они обладают способностью стабилизировать эмульсию нефти в воде. В таком случае деэмульгирующий механизм этих реагентов обусловлен «обращением фаз эмульсии» (механизм №2, табл.1). Низкая эффективность данного механизма доказана на примере отечественных деэмульгаторов (Дипроксамин, Реалон) и японского

R-11, которые при температурах $T \sim 10^{\circ}\text{C} \div 20^{\circ}\text{C}$ являются водорастворимыми деэмульгаторами III типа. Непригодность этих реагентов для подготовки нефти в зимнее время, когда температура эмульсий понижается до $10^{\circ}\text{C} \div 20^{\circ}\text{C}$, хорошо известна. Однако при более высоких температурах ($T > 35^{\circ}\text{C}$) данные деэмульгаторы становятся уже реагентами II типа, в результате их эффективность резко увеличивается, приближаясь к эффективности лучших импортных деэмульгаторов.

Механизм деэмульгирующего действия деэмульгаторов I и II типа в области температур и концентраций, соответствующей выделению коацерватной фазы деэмульгатора с образованием критических эмульсий, впервые предложен в данной работе. На примере высокоэффективного деэмульгатора I типа Separol WF-41 (рис. 2, кр. 1), деэмульгатора II типа Kemelix-3372-x (рис. 2, кр. 2) и ряда других реагентов Kemelix II типа установлено, что в области существования критических эмульсий величина σ нефтяных растворов таких деэмульгаторов на границе раздела нефть-вода повышается. На основании этих данных предложена модель механизма деэмульгирующего действия, включающая экстракцию природных эмульгаторов, стабилизирующих эмульсию воды в нефти, каплями критической эмульсии коацерватной фазы деэмульгатора (механизм №3, табл.1).

2. Влияние температуры ввода и концентрации деэмульгатора в товарной форме на эффективность деэмульгирующего действия

В соответствии с данными, представленными в предыдущем разделе, эффективность действия большинства известных деэмульгаторов можно повысить, подобрав область температур и концентраций, соответствующую образованию критической эмульсии. Эти условия будут определять температуру ввода и расход деэмульгатора.

По результатам измерения светопропускания S растворов или, соответственно, оптической плотности $D = -\lg S$ в работе показано, что возникновение критической эмульсии преимущественно определяется температурой растворителя в момент приготовления раствора ($T_{\text{ввода}}$). Дальнейшее изменение температуры полученного раствора уже незначительно сказывается на величине его светопропускания, а, следовательно, на числе

и размерах частиц критической эмульсии. При этом у всех деэмульгаторов II типа установлено наличие температуры ввода $T_{D_{\max}}$, при которой величина D как водных, так и углеводородных растворов, максимальна во всем видимом диапазоне длин волн. Полагается, что температура $T_{D_{\max}}$ соответствует примерно середине температурного диапазона существования критической эмульсии.

Влияние этого эффекта на эффективность деэмульгатора на примере Kemelix-3387 демонстрирует рисунок 3, на котором представлены зависимости D от $T_{\text{ввода}}$ (А) и кинетические кривые разрушения водонефтяных эмульсий при $T = 40^\circ\text{C}$ после ввода деэмульгатора в виде 0,1% нефтяного раствора, приготовленного на нефти с температурой $15^\circ\text{C} < T_{D_{\max}}$ и $30^\circ\text{C} = T_{D_{\max}}$ для данного реагента (Б). Оказалось, что при вводе деэмульгатора в нефть с $T \sim T_{D_{\max}}$, скорость разрушения эмульсии резко увеличивается.

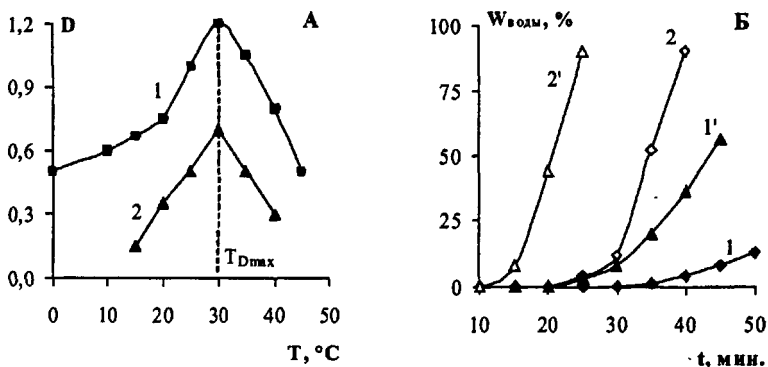


Рис. 3. А: Зависимость $D(T)$ для растворов деэмульгатора Kemelix-3387 в воде (1) и гексане (2). Б: Кинетические кривые разрушения эмульсии при 40°C после ввода 20 г/т (1, Г) и 60 г/т (2, 2) Kemelix-3387 в виде 0,1% нефтяного раствора, приготовленного на нефти с температурой 15°C (1, 2) и $30^\circ\text{C} = T_{D_{\max}}$ (Г, 2')

Проведенные расчеты показали, что при $T_{D_{\max}} = 30^\circ\text{C}$, при которой значение D максимально, частицы критической эмульсии имеют минимальный размер, а их число достигает максимума. При $T > 30^\circ\text{C}$ размеры частиц начинают увеличиваться, так как коалесценция предшествует расслоению фаз, а значение D

уменьшается. В таком случае причина более высокой эффективности растворов деэмульгаторов, приготовленных при температуре $T_{Dmax} = T_{Smin}$, обусловлена максимальным числом капель критической эмульсии в таких растворах и, соответственно, максимальной эффективностью экстракции молекул природных эмульгаторов.

В соответствии с фазовой диаграммой (рис. 1) количество реагента в растворе должно соответствовать области помутнения фаз. При этом в равновесии состав маточной, или дисперсионной, среды будет определяться левой частью кривой растворимости (KKP_1), а состав дисперсной фазы — правой частью кривой (KKP_2). При вводе деэмульгатора в раствор в виде товарной формы, концентрация активной части в которой равна C , возможны два случая: 1) $C > KKP_2$; 2) $C < KKP_2$. В первом случае равновесие фаз может достигаться достаточно быстро. При механическом перемешивании товарной формы в растворе образуются капли, которые будут поглощать растворитель до тех пор, пока C не станет равной KKP_2 . Укрупненные капли легко распадаются на капли критической эмульсии, так как для образования критических эмульсий характерно самопроизвольное диспергирование. Во втором случае, при механическом диспергировании товарной формы образуются капли, которые будут быстро уменьшаться в размерах за счет перехода избыточного количества молекул растворителя в маточный раствор. Капли, размер которых оказался при этом меньше критического размера зародыша новой фазы, будут растворяться с образованием метастабильного раствора. В результате лишь та часть капель, размер которых окажется больше критического, сможет образовывать дисперсную фазу. Таким образом, для эффективного получения критической эмульсии концентрация реагентов в товарной форме деэмульгатора должна быть выше или близкой KKP_2 .

Значительное влияние данного явления на эффективность деэмульгаторов можно продемонстрировать на примере эффектов разбавления товарных форм деэмульгаторов. Как показано на рисунке 4-А при одинаковом расходе реагента Kemelix D313 эффективность деэмульгирования существенно выше при вводе деэмульгатора в виде 50% товарной формы, чем при вводе в виде 5% товарной формы. Было также проведено исследование

зависимости величины оптической плотности D растворов этого реагента в гексане с одинаковым содержанием активной части от степени разбавления его товарной формы растворителем Н610 перед вводом в гексан (рис. 4-Б). Обнаружено, что по мере разбавления товарной формы D313 резко уменьшается количество частиц дисперсной фазы и растворы в гексане становятся все более прозрачными.

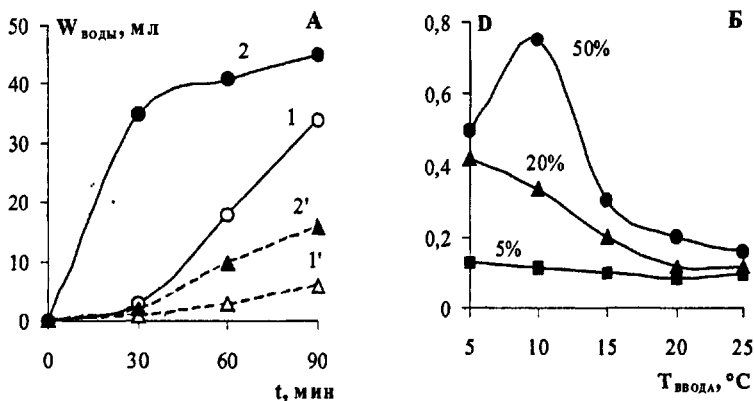


Рис. 4. А: Кинетические кривые разрушения эмульсии после ввода 10 г/т (1, 1') и 40 г/т (2, 2') деэмульгатора Kemelix D313 в виде 50% (1, 2) и 5% (1', 2') товарной формы. Б: Зависимости $D(T)$ для 5%, 20% и 50% товарных форм Kemelix D313 в гексане, концентрация активной части 500 мг/л

Таким образом, для повышения эффективности действия конкретного деэмульгатора необходимо обеспечить температуру ввода, расход деэмульгатора и концентрацию активной части в товарной форме, соответствующие условиям образования критической эмульсии в соответствии с диаграммой растворимости.

3. Диэлектрические свойства товарных форм деэмульгаторов

Более сложной задачей является оптимизация межмолекулярных взаимодействий молекул деэмульгатора между собой и с молекулами растворителя с целью получения критических эмульсий при минимальном расходе и заданной температуре ввода, оптимальной по технологическим условиям (способ ввода в эмульсию, температура эмульсии в зимнее и летнее время). Для опти-

мизации фазовой диаграммы растворимости возможно использование добавок спиртов, обладающих свойствами пластификатора по отношению к основному ПАВ-деэмульгатору, или использование смеси товарных форм различных деэмульгаторов.

С целью выявления факторов, определяющих способность деэмульгаторов к образованию критических эмульсий при заданной температуре ввода, были исследованы диэлектрические свойства товарных форм деэмульгаторов. Все исследования проводились при 20°C. Полученные индуктивным диэлектрическим методом частотные зависимости $\text{tg } \delta$ дипольно-сегментальных потерь товарных форм исследованных деэмульгаторов приведены на рис. 5.

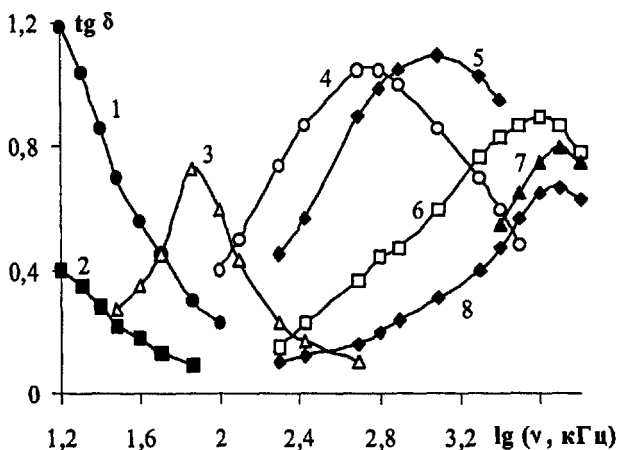


Рис. 5. Частотная зависимость $\text{tg } \delta$ товарных форм деэмульгаторов: 1 — Kemelix-3388; 2 — Kemelix-3387; 3 — Dissovan 2830; 4 — Separol WF-41; 5 — Separol-3344; 6 — Aquanox 3215; 7 — Реапон; 8 — СНПХ 4501

У всех исследованных деэмульгаторов, кроме реагентов Kemelix фирмы ICI, в диапазоне частот 15 кГц ÷ 20 МГц выявляется максимум $\text{tg } \delta$. Причем, деэмульгаторы различаются между собой и по частоте ν_{max} , на которой наблюдается максимум $\text{tg } \delta$ и по величине этого максимума.

Установлено, что частота ν_{max} товарной формы реагента определяется преимущественно содержанием спирта в ее растворителе: все высокочастотные деэмульгаторы с $\nu_{\text{max}} = 3 \div 15$ МГц и

$\tau = 0,01 \div 0,05$ мкс готовятся на метаноле, а низкочастотные деэмульгаторы Kemelix с $\tau > 10$ мкс — на углеводородном растворителе, промежуточные — на бинарных растворителях (например, смеси метанола с ксилолом).

Увеличение в растворителе товарной формы деэмульгатора метанола, хорошо растворимого в воде, но не растворимого в углеводороде, приводит к росту растворимости реагента в воде и снижению растворимости в гексане. Такая растворимость свойственна реагентам III типа. И действительно, товарные формы высокочастотных реагентов с $\nu_{\max} > 3$ МГц и $\tau < 0,05$ мкс при 20°C являются деэмульгаторами III типа.

И, наоборот, снижение содержания спирта и повышение содержания углеводорода в растворителе товарной формы деэмульгатора приводит к росту растворимости товарной формы деэмульгатора в гексане и снижению растворимости в воде. Такая растворимость свойственна реагентам IV типа.

Общим свойством деэмульгаторов с большой величиной $\tau > 10$ мкс и малым содержанием спирта в товарной форме является их низкая эффективность при вводе в виде нефтяных растворов. Большая величина τ и $\text{tg } \delta$ товарных форм таких реагентов свидетельствует о высокой микровязкости и стерических затруднениях, препятствующих вращению диполей сегментов макромолекул деэмульгатора. Их причиной является низкая диэлектрическая проницаемость углеводородного растворителя ($\epsilon \sim 2$). Согласно закону Кулона, чем ниже ϵ , тем больше сила взаимодействия между зарядами и диполями, тем больше требуется энергии на их переориентацию и выше величина $\text{tg } \delta$. При слишком большой величине указанного взаимодействия реагенты будут образовывать двухфазные системы с выделением фазы деэмульгатора, при слабом — гомогенные, при оптимальной величине возможно выделение коацерватной (жидкой) фазы с образованием критической эмульсии. Из проведенного анализа следует, что простейшим способом оптимизации межмолекулярных взаимодействий в товарной форме реагента является четкая оптимизация содержания спирта в его составе. Молекулы спирта способны к образованию ассоциатов с полярными фрагментами молекул ПАВ за счет водородных связей. Такие ассоциаты из молекул ПАВ и спирта, образовавшиеся в товарной форме реагентов, могут об-

ладать оптимальным составом, которому соответствует оптимальная величина межмолекулярных взаимодействий в зародышах капель критической эмульсии.

Среди исследованных реагентов наибольшей эффективностью и способностью образовывать в растворах критические эмульсии обладали товарные формы реагентов с $\nu_{\max} = 50 \text{ кГц} \div 1 \text{ МГц}$ и $\tau \sim 0,1 \div 3 \text{ мкс}$. В таком случае смеси низкочастотных и высокочастотных реагентов должны обладать наиболее оптимальной эффективностью. Это было подтверждено на примере Kemelix-3388 и Дипроксамина 157-65 М (ДПА). Оказалось, что максимальной эффективностью обладает смесь Kemelix с 10% ДПА, у которой в исследованном диапазоне частот имеется максимум $\text{tg } \delta$ максимальной величины на минимальной частоте (рис. б).

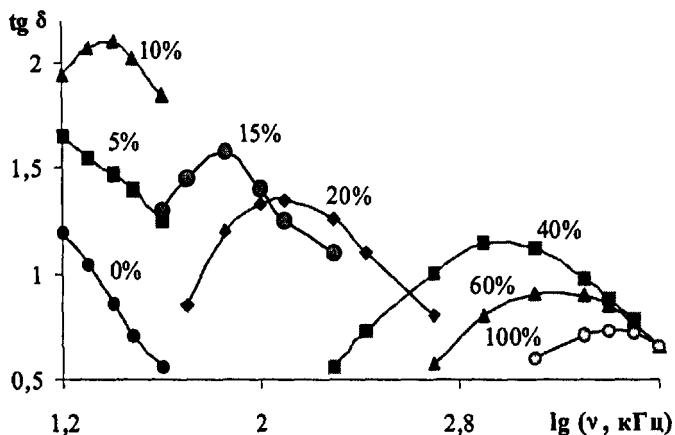


Рис. б. Частотная зависимость $\text{tg } \delta$ смесей товарных форм деэмульгаторов Kemelix-3388 и ДПА при различном содержании ДПА в смеси

Эффективность смеси Kemelix-3388 с 10% ДПА оказалась выше не только по сравнению с исходными реагентами, но и выше эффективности лучшего импортного реагента Separol-3344. Таким образом, смесь Kemelix-3388 с 10% ДПА обладает синергизмом действия.

То, что максимальной эффективностью обладают реагенты с $\nu_{\max} \sim 50 \text{ кГц} \div 100 \text{ кГц}$ и максимальным значением $\text{tg } \delta_{\max}$ подтверждено и при изменении состава растворителя товарной фор-

мы ДПА. В ходе этого эксперимента установлена также корреляция между эффективностью реагента и величиной параметра α . Предполагается, что в отличие от $\text{tg } \delta_{\text{max}}$, который характеризует суммарное взаимодействие полярных сегментов макромолекулы между собой и с растворителем, величина α определяется средним взаимодействием отдельных полярных сегментов макромолекул с их окружением. Взаимосвязь между $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ и α товарных форм реагентов, а также корреляция их значений с эффективностью деэмульгирующего действия данной товарной формы демонстрирует рисунок 7.

Следующие два рисунка указывают на необходимость четкой оптимизации доли ПАВ в товарной форме реагента (рис. 8) и содержания спирта в растворителе (рис. 9).

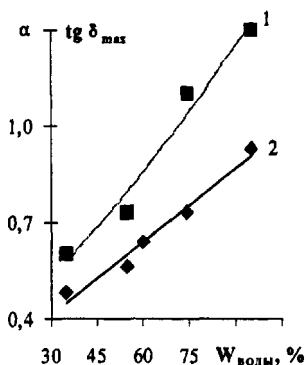


Рис. 7. Корреляция между деэмульгирующей эффективностью товарных форм ДПА и их диэлектрическими параметрами: $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ (1) и α (2)

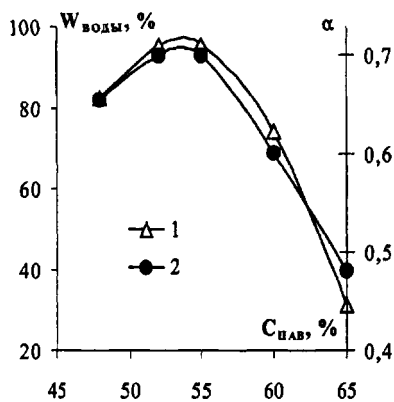


Рис. 8. Зависимость деэмульгирующей эффективности (1) и параметра α (2) от концентрации ДПА в товарной форме

Причем использование бинарных растворителей позволяет снижать содержание ПАВ в их товарных формах, повышая их эффективность и снижая стоимость.

Из связи а товарной формы реагента с величиной D его растворов (рис. 9) следует, что частицы критической эмульсии содержат ассоциаты, образовавшиеся в товарной форме реагента. При слабой связи дипольных фрагментов с растворителем товар-

ной формы эти ассоциаты будут распадаться, образуя вместо критической эмульсии гомогенные растворы.

Высокую чувствительность параметра α к величине межмолекулярных взаимодействий в смесях ПАВ на примере смесей реагента D308 с D510 и D312 демонстрирует рисунок 10.

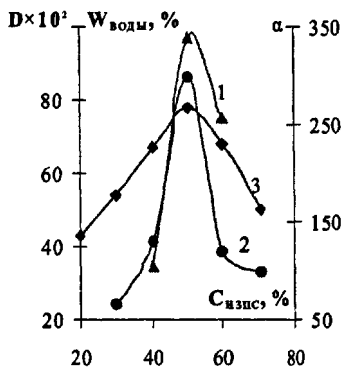


Рис. 9. Зависимость от содержания изопропанола в растворителе товарной формы Kemelix D308: 1 — объема выпавшей из эмульсии воды через 1 час после его ввода; 2 — параметра α его товарной формы, 3 — величины D растворов в гексане с $C=1$ г/г.

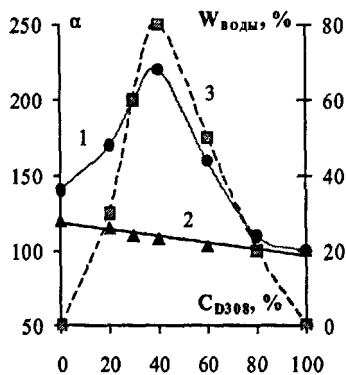


Рис. 10. Концентрационная зависимость параметра α (1,2) и деэмульгирующей эффективности (3) для смесей товарных форм D308 с D510 (1,3) и D308 с D312 (2)

Проверка показала, что составу смеси D308 с D510 с максимальным значением параметра α соответствует и максимум деэмульгирующей эффективности (кр. 1 и кр. 3). В то же время смесь D308 с D312 является практически аддитивной, т.к. концентрационная зависимость параметра α в ней близка к линейной (кр. 2). Деэмульгирующая способность таких смесей оказывается меньше лучшего реагента, но выше худшего.

Рисунки 8-10 демонстрируют: 1) возможность эффекта синергизма в деэмульгирующем действии не только между молекулами различных деэмульгаторов, но и между молекулами деэмульгатора и спирта; 2) необходимость оптимизации состава товарной формы деэмульгатора для достижения максимальной эффективности; 3) возможность определения наиболее опти-

мального состава товарных форм деэмульгаторов и их смесей по диэлектрическим измерениям.

ВЫВОДЫ

1. Проведены систематические исследования эффективности промышленных деэмульгаторов, используемых для разрушения эмульсии воды в нефти. Предложена их классификация по растворимости в водной и углеводородной фазе и механизм действия. Показано, что наиболее высокая деэмульгирующая способность характерна для реагентов, образующих критические эмульсии.

2. Изучено влияние состава товарной формы деэмульгатора, способа и температуры ее ввода на эффективность деэмульгирующего действия. Показано, что максимальной эффективности разрушения водонефтяных эмульсий соответствуют расход реагента, состав товарной формы и температура ввода, обеспечивающие образование критических эмульсий деэмульгатора в водной или нефтяной фазах эмульсии.

3. Предложен механизм деэмульгирования, обусловленный экстракцией природных эмульгаторов нефти каплями критической эмульсии, благодаря которому деэмульгаторы, способные образовывать такие критические эмульсии в воде и углеводороде, обладают более высокой эффективностью.

4. Выявлена взаимосвязь диэлектрических параметров товарных форм деэмульгаторов с их способностью образовывать критические эмульсии в растворах.

5. Предложен способ оптимизации свойств товарных форм деэмульгаторов и получения их синергетических композиций по результатам диэлектрических исследований.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Семихин Д.В., Семихина Л.П., Перекупка А.Г., Анкудинова А.В. Методы получения высокоэффективных деэмульгаторов /Сборник тезисов докладов международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири». Тюмень, 1996. - С. 129-130.

2. Семихин Д.В., Семихина Л.П., Перекупка А.Г. Способы повышения активности деэмульгаторов и ингибиторов коррозии / Сборник тезисов докладов международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири». Тюмень, 1996. - С. 130-131.

3. Семихин Д.В., Семихина Л.П. Влияние мицеллообразующей способности на эффективность деэмульгаторов / Материалы второй Всероссийской научно-технической конференции «Моделирование технологических процессов бурения, добычи нефти и газа на основе современных информационных технологий». Тюмень, ТНГУ, 2000. - С. 102-104.

4. Семихин Д.В., Семихина Л.П., Матаев А.С., Костромин Е. Влияние температурного режима подготовки нефти на эффективность деэмульгаторов / Сб. статей IX межотраслевого научного и методологического семинара «Теплофизика, гидрогазодинамика, теплотехника». ТюмГУ, 2002. - Вып 1. - С. 89-96.

5. Семихин Д.В., Семихина Л.П., Применение индуктивного диэлектрического метода для исследования деэмульгаторов // Вестник ТюмГУ. - 2002. - №3. - С 100-105.

6. Семихин Д.В., Семихина Л.П., Перекупка А.Г. Влияние мицеллообразующей способности деэмульгаторов на их эффективность / Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции «Разработка, производство и применение химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности». Москва, 2002. - С. 148-154.

7. Семихина Л.П., Семихин Д.В. Способы повышения эффективности ингибиторов коррозии / Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции «Разработка, производство и применение химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности». Москва, 2002. - С. 151-153.

8. Семихин Д.В., Семихина Л.П., Перекупка А.Г. Подбор деэмульгаторов с учетом температурного режима подготовки нефти // Нефтяное хозяйство. - 2003. - №9. - С. 89-91.

9. Семихин Д.В., Семихина Л.П., Перекупка А.Г. Повышение эффективности ингибиторов коррозии // Нефтяное хозяйство. - 2003. - №1. - С. 25-27.

Подписано в печать 17.11.2004. Тираж 100 экз.
Объем 1,0 уч.-изд. л. Формат 60x84/16. Заказ 731.

Издательство Тюменского государственного университета
625000, г. Тюмень, ул. Семакова, 10
Тел./факс (3452) 46-27-32
E-mail: izdatelstvo@utmn.ru

3

#25550

1022