

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахмат Г.В., Пахаруков Ю.В., Кабес Е.Н. Разделение газожидкостных смесей в вихревых аппаратах. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2007. 203 с.
2. Славинский В.П. Определение окружных скоростей при истечении жидкости с развитой воронкой: Сб. тр. ВНИИГаз. 1974. Вып. 3.
3. Бойко В.Г., Могель Х.П., Сысоев В.М., Чалый А.В. Особенности метастабильных состояний при фазовых переходах жидкость-пар // УФН. Т. 161. 1991. № 2.

*Людмила Петровна СЕМИХИНА —  
профессор кафедры механики многофазных систем  
Тюменского государственного университета,  
доктор физико-математических наук*

*Александр Григорьевич ПЕРЕКУПКА —  
зам. главного инженера по научно-исследовательской работе  
ОАО «Гипротюменнефтегаз»,  
кандидат физико-математических наук*

*Дарья Владимировна ПЛОТНИКОВА —  
инженер НИИ Тюменьнефтепроект*

*Дмитрий Валерьевич ЖУРАВСКИЙ —  
аспирант кафедры механики многофазных систем  
Тюменского государственного университета  
semihina@mail.ru*

УДК 546.212

## **ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ПУТЕМ ПОЛУЧЕНИЯ ИХ НАНОМОДИФИКАЦИЙ**

## **DEMULSIFIERS EFFECTIVENESS INCREASE DUE TO THEIR NANO-MODIFICATIONS PRODUCTION**

*АННОТАЦИЯ. Установлено, что достигнуть повышения эффективности деэмульгаторов водонефтяных эмульсий можно путем получения их наномодификаций, при которых деэмульгаторы в своих растворах оказываются в состоянии критической эмульсии с размерами частиц порядка 30-100 нм. В этом случае реализуется дополнительный высокоэффективный механизм деэмульгирования.*

*SUMMARY. It is established that the attainment of demulsifiers effectiveness increase in water-oil emulsions is possible due to the production of their nano-modifications, at which demulsifiers are able to critical emulsions with the sizes particles size of about 30 - 100 nm in their solutions. This helps to gain an additional highly effective mechanism of the emulsion-breaking operation.*

*КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Деэмульгаторы, эмульсии водонефтяные, эмульсии критические, наночастицы.*

*KEY WORDS. Demulsifiers, water-oil emulsions, critical emulsions, nanoparticles.*

В настоящее время практически на всех месторождениях получение товарной обезвоженной нефти достигается введением специальных поверхностно-активных реагентов — деэмульгаторов. Поскольку стоимость нефти на мировом рынке снижается при содержании в ней воды более 0,2%, при более 0,5% считается некондиционной и подлежит переработке, то требования к эффективности деэмульгаторов весьма высоки.

Однако до настоящего времени основным условием необходимой эффективности деэмульгаторов считался подбор для нефти конкретных месторож-

дений. Причем этот подбор осуществляется в основном лишь эмпирически: перебором возможных вариантов смесей из нескольких реагентов и проверкой их действия на те или иные водонефтяные эмульсии. Из-за отсутствия научных основ получения композиционных деэмульгаторов существенного повышения их эффективности за последние полвека не произошло, в то время как большинство других технологий претерпело кардинальное изменение.

В работе предлагается научно обоснованный способ повышения эффективности деэмульгаторов путем получения их «наномодификаций» (будем называть такие «наномодификации» также нанодеэмульгаторами) [1].

Суть разработанной методики получения «наномодификаций» деэмульгаторов заключается в достижении такой оптимизации межмолекулярных взаимодействий в их товарных формах, при которой они приобретают способность находиться в своих растворах в виде критической наноэмульсии с размерами частиц порядка 30-100 нм. Товарные формы деэмульгаторов, поставляемых на нефтепромыслы, — это жидкие, концентрированные (40-60%) многокомпонентные растворы нескольких реагентов на том или ином растворителе.

То, что деэмульгаторы действительно могут находиться в своих растворах в виде наночастиц, было подтверждено полученными с помощью атомно-силового зондового микроскопа «Интегра-Аура» снимками высушенной на поверхности свежесколотой поверхности слюды капли водного раствора деэмульгатора (рис. 1).

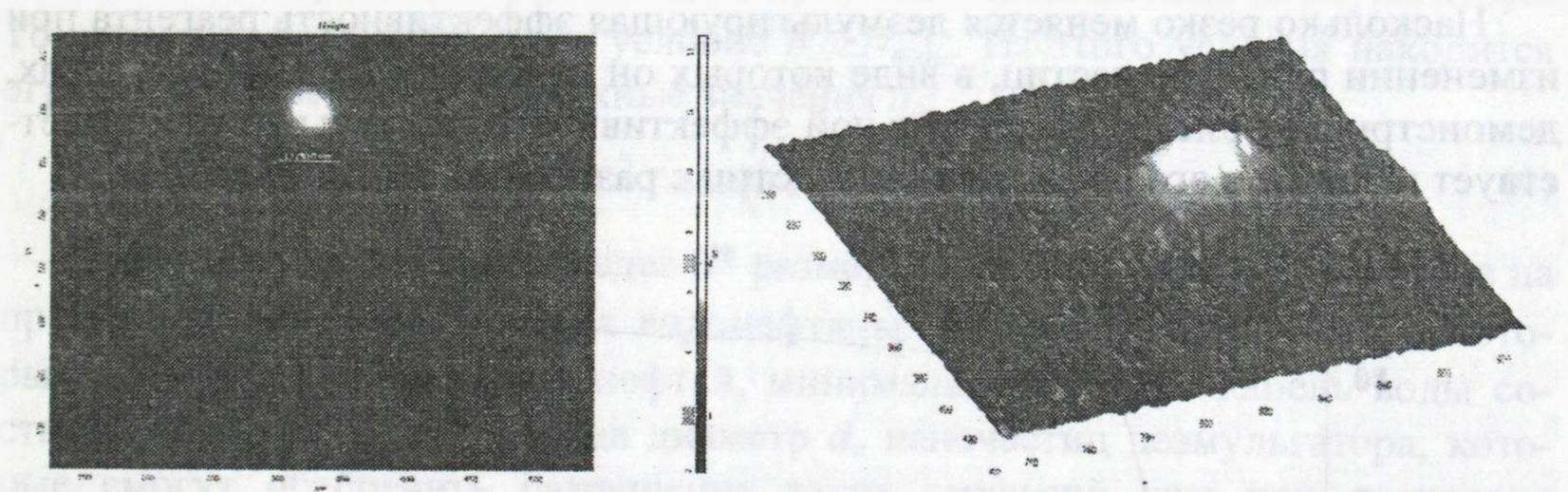


Рис. 1. Примеры полученных с помощью атомно-силового зондового микроскопа «Интегра-Аура» изображений частиц критической эмульсии деэмульгатора с концентрацией 100 мг/л в его водном растворе

**Уникальность нанодеэмульгаторов**, способных находиться в своих растворах в состоянии критической наноэмульсии, обусловлена появлением у таких реагентов дополнительного высокоэффективного механизма деэмульгирования [1], [2], [5]. При наличии этого механизма меняется знак изменения межфазного натяжения нефтяных растворов деэмульгатора на границе с водой по сравнению с общеизвестным адсорбционным механизмом деэмульгирующего действия (рис. 2, кривые 1 и 3) [1], [2], [5].

Если деэмульгатор работает преимущественно по адсорбционному механизму, то наблюдается снижение величины межфазного натяжения  $\sigma_{\text{нв}}$  его нефтяных растворов на границе с водой (рис. 2, кривая 1). Представленное на рис. 2 повышение величины  $\sigma_{\text{нв}}$  нефтяных растворов деэмульгаторов на границе с водой (кривая 3), возможно только в области температур и концентраций, соответствующих образованию критических наноэмульсий. Поскольку повышение  $\sigma_{\text{нв}}$  говорит о десорбции эмульгатора из межфазного слоя, пола-

гается, что это явление обусловлено экстракцией природных эмульгаторов наночастицами критической эмульсии деэмульгатора, являющихся третьей жидкой фазой водонефтяной эмульсии [1], [5], [6].

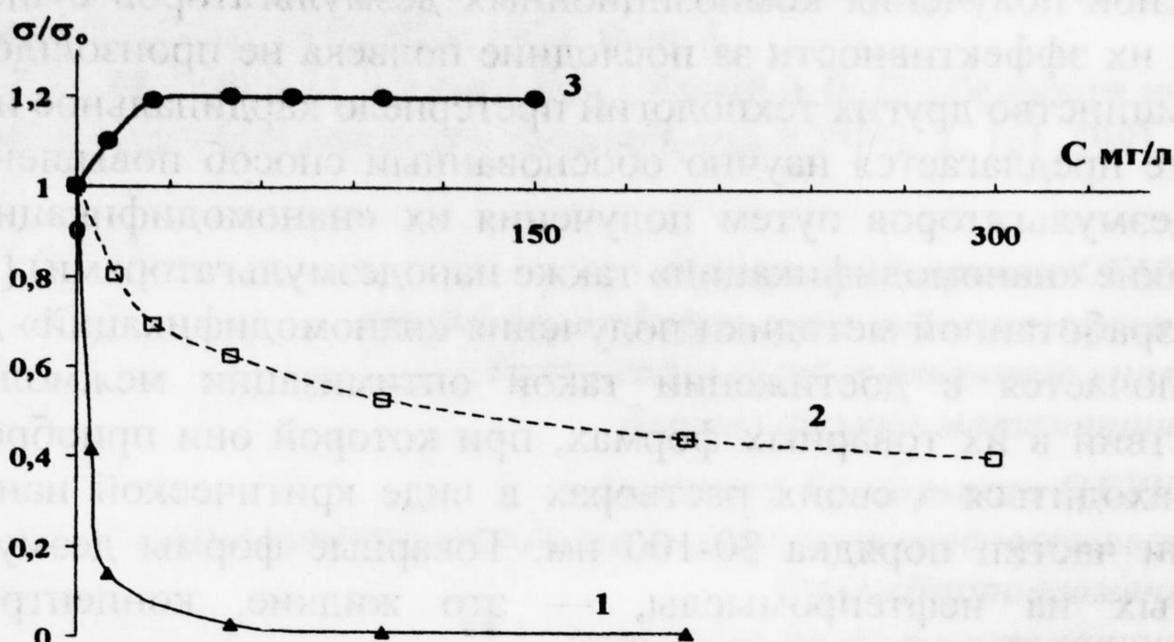


Рис. 2. Примеры относительного изменения межфазного натяжения «нефть–вода» при 20 °С: 1 — от концентрации маслорастворимого деэмульгатора в нефти (адсорбционный механизм деэмульгирования); 2 — от концентрации водорастворимого деэмульгатора в воде (механизм обращения фаз); 3 — от концентрации деэмульгатора в нефти, находящегося в ней в состоянии критической наноэмульсии

Насколько резко меняется деэмульгирующая эффективность реагента при изменении размеров частиц, в виде которых он находится в своих растворах, демонстрирует рис. 3. Максимальной эффективности деэмульгатора соответствует наличие в его растворах наночастиц с размерами 30-100 нм.

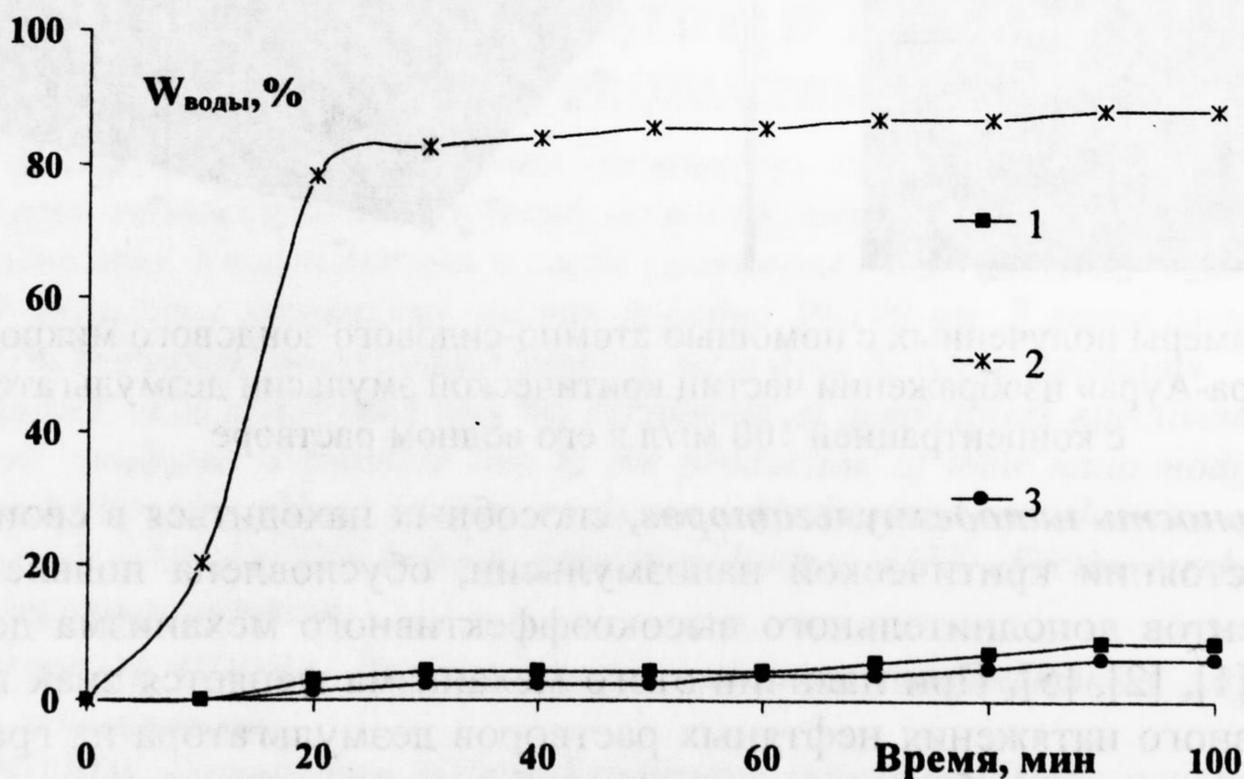


Рис. 3. Пример кинетики выпадения воды из водонефтяной эмульсии при T=23 °С с деэмульгатором в состоянии.

1 — макроэмульсии с размерами частиц 700-900 нм;

2 — критической наноэмульсии с размерами частиц 30-100 нм;

3 — молекулярного раствора с размерами молекул 1-3 нм

Проверим корректность этого вывода теоретически. Для этого необходимо найти число капель воды  $N_{\text{воды}}$  ( $r_{\text{воды}}$  — средний радиус) в водонефтяной эмульсии; влажность  $\varphi = V_{\text{воды}} / V_{\text{эмульсии}} = V_{\text{воды}} / (V_{\text{воды}} + V_{\text{нефти}})$ :

$$N_{\text{воды}} = \frac{3V_{\text{воды}}}{4\pi r_{\text{воды}}^3} = \frac{3\varphi V_{\text{нефти}}}{4\pi r_{\text{воды}}^3 (1-\varphi)} \quad (1)$$

Число наночастиц деэмульгатора  $N_N$  со средним диаметром  $d_o$ , образовавшихся в водонефтяной эмульсии из его  $m$  грамм при плотности деэмульгатора  $\rho$  ( $\rho$  деэмульгатора близко к плотности воды) найдем как:

$$N_N = 6m/\rho\pi d_o^3 \quad (2)$$

Ограничение на величину  $d_o$  снизу обусловлено тем, что в молекулярных растворах деэмульгаторов наномеханизм не работает (рис. 4, кривая 3), поэтому размеры наночастиц деэмульгаторов должны быть больше размеров их молекул. Радиус  $a$  макромолекул современных деэмульгаторов с молярной массой  $M=2000-20000$  г/моль и плотностью  $\rho$  можно оценить, представив их в виде сферических глобул:

$$4/3\pi a^3 = M/N_a \rho \quad (3)$$

где  $N_a$  — число Авогадро.

Согласно представленным на рис. 4б результатам таких расчетов, радиус  $a$  макромолекул составляет 1-3 нм (диаметр 2-6 нм). Таким образом, находим нижний критерий для  $d_o$ :  $d_o > 2-6$  нм.

Для того, чтобы вклад от наномеханизма был заметным, на одну каплю воды должна приходиться, как минимум, одна наночастица деэмульгатора. То есть должно выполняться условие  $N_N \geq N_{\text{воды}}$ . Из этого условия находится ограничение сверху на возможные значения  $d_o$ :

$$d_o \leq d^* = 2 r_{\text{воды}} \sqrt[3]{(1-\varphi)t / \varphi \rho V_{\text{нефти}}} \quad (4)$$

Оценим по (4) верхний предел  $d^*$  размеров наночастиц деэмульгаторов на примере наиболее стабильных водонефтяных эмульсий с  $\varphi \approx 0,4-0,5$ , в которых, в случае высоковязких нефтей, минимальный радиус капель воды составляет порядка 1 мкм. Тогда диаметр  $d_o$  наночастиц деэмульгатора, которые смогут обеспечить разрушение таких эмульсий уже при дозировке  $C = m/V_{\text{нефти}} = 50$  мг/л = 50 г/т нефти (что в 2-4 раза меньше расхода обычных деэмульгаторов для разрушения этих эмульсий) должен быть:

$$6 \text{ нм} > d_o \leq 70 \text{ нм} \quad (5)$$

Полученная оценка соответствует экспериментальным данным (рис. 1, 3).

Разработка наномодификаций деэмульгаторов, способных находиться в своих растворах в виде наночастиц найденных оптимальных размеров, только путем эмпирического перебора возможных вариантов их состава в принципе невозможна. Для этого необходимо применение физических экспериментальных методов, позволяющих исследовать многокомпонентные жидкости на наноуровне. Помимо оптических и микроскопических методов, позволяющих определять размеры наночастиц деэмульгаторов в растворах, перспективно использование диэлектрических методов, в частности, разработанного в [3] и [5], индуктивного диэлектрического метода (L-метода). С использованием этого метода поиск оптимального состава композиционных деэмульгаторов существенно упрощается, поскольку было установлено, что способностью образовывать критические наноэмульсии обладают лишь деэмульгаторы, у товарных

форм которых L-методом (в диапазоне частот 15 кГц-30 МГц) регистрируется максимум тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ ) (рис. 4а, 5а).

Расчет по известному соотношению Дебая

$$\nu = kT/8\pi^2\eta\alpha^3 \quad (6)$$

радиуса ассоциата  $\alpha$ , релаксация которого в среде с вязкостью  $\eta$  приводит к возникновению максимума  $\text{tg}\delta$  на частоте  $\nu$ , дает значения порядка 1-3 нм, что близко к результатам расчета по соотношению (3) (рис. 4б).

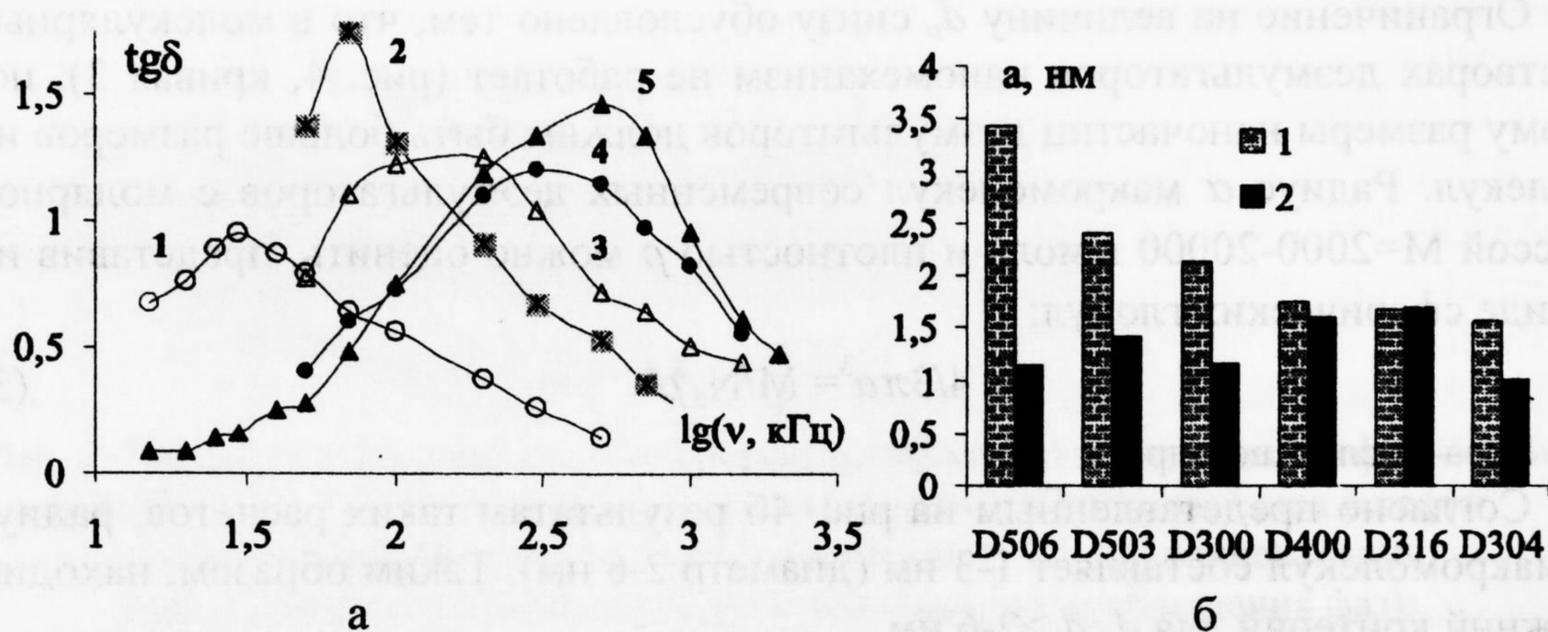


Рис. 4. а) Частотные зависимости  $\text{tg}\delta$  деэмульгаторов на примере реагентов Kemelix (Англия): 1 — D506; 2 — D503; 3 — D400; 4 — D316; 5 — D304.

б) Сопоставление радиуса макромолекул  $a$  (нм) деэмульгаторов, рассчитанных: 1 — по уравнению Дебая; 2 — по уравнению (3)

Поскольку способностью образовывать критические наноэмульсии в своих растворах обладают лишь деэмульгаторы, у которых L-методом регистрируется низкочастотный максимум  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ , а согласно проведенным выше расчетам в их товарных формах имеются ассоциаты с размерами 1-3 нм. Можно предполагать, что именно эти ассоциаты и являются зародышами наночастиц в растворах. При слабой связи в этих ассоциатах деэмульгатор оказывается в водонефтяной эмульсии в состоянии молекулярного раствора и наномеханизм деэмульгирования отсутствует (рис. 3, кривая 3). В этом случае для обеспечения необходимой степени обезвоживания нефти приходитсякратно (до 2-4 раз) увеличивать дозировку деэмульгатора [1].

При слишком большой энергии взаимодействия деэмульгатор оказывается в водонефтяной эмульсии в виде микро- и даже макрочастиц (более 500 нм). Поскольку при данной массе введенного реагента увеличение размеров частиц сопровождается снижением числа этих частиц пропорционально их размеру в кубе (соотношение (2)), то и в этом случае вклад от механизма экстрагирования эмульгаторов оказывается малым, а эффективность деэмульгатора низкой (рис. 3, кривая 1).

Таким образом, для обеспечения возникновения наночастиц деэмульгатора в растворах с наиболее оптимальными, соответствующими условию (5) размерами, необходима четкая оптимизация межмолекулярных взаимодействий в его товарной форме на наноуровне. В качестве примера на рис. 5 приведен один из экспериментов по выявлению L-методом наиболее оптимального состава товарной формы реагента посредством изменения состава его растворителя.

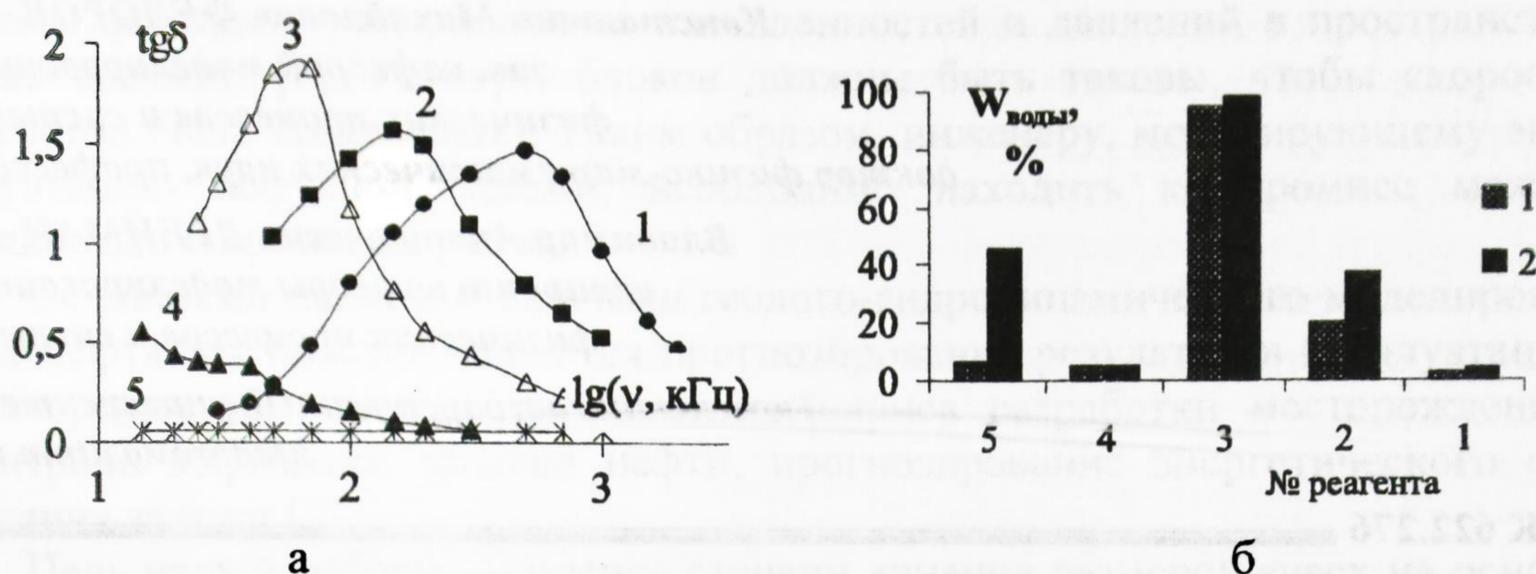


Рис. 5. Частотные зависимости  $\text{tg}\delta$  товарных форм реагента Kemelix D304, при различном составе его растворителя (а) и количество выпавшей из водонефтяной эмульсии воды после ввода этих товарных форм (б): 1 — через 30 мин.; 2 — через 1 час

Согласно рис. 5, наибольшей деэмульгирующей эффективностью обладает такая товарная форма деэмульгатора, у которой величина  $\text{tg}\delta$  максимальна в диапазоне частот 15 кГц-30 МГц (образец № 3). Данный вывод подтверждает и рис. 4а, поскольку из сопоставленных на этом рисунке деэмульгаторов наибольшей эффективностью обладает реагент с максимальной величиной  $\text{tg}\delta$ .

Таким образом, из проведенных исследований следует, что эффективность деэмульгаторов можно существенно повысить путем создания таких «наномодификаций» их товарных форм, которые способны находиться в своих растворах в виде частиц критической наноэмульсии с размерами от 6 нм до 70 нм. Для этого необходима четкая оптимизация межмолекулярных взаимодействий в товарных формах реагентов на наноуровне, составляющем для современных высокомолекулярных деэмульгаторов единицы нанометров. Одним из методов, который позволяет проводить такую оптимизацию является разработанный в [4], [6] индуктивный диэлектрический метод (L-метод).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семихина Л.П., Шабаров А.Г., Перекупка А.Г. Разработка нефтепромысловых реагентов на основе жидкокристаллической нанотехнологии // Сб. тр. регион. науч.-практ. конф. «Нанотехнологии Тюменской области». Тюмень: Изд-во ТюмГУ. 2009. С. 32-40.
2. Семихина Л.П., Паничева Л.П., Семихин Д.В. Способ повышения эффективности деэмульгаторов водонефтяных эмульсий. Патент РФ № 2316578. 2008.
3. Семихина Л.П., Семихин Д.В. Способ выявления синергизма в композиционных деэмульгаторах по низкочастотным диэлектрическим измерениям. Патент РФ № 2 301253. 2007.
4. Семихина Л.П. Способ определения диэлектрической и динамической магнитной проницаемостей веществ в низкочастотной области с помощью индуктивных L-ячеек. Патент РФ № 2347230. 2009.
5. Семихин Д.В. Влияние физико-химических свойств растворов деэмульгаторов на эффективность обезвоживания нефти: Дис. ... к. ф.-м. наук. Тюмень, 2004. 140 с.
6. Семихина Л.П. Низкочастотная диэлькометрия жидкостей в слабых вихревых электрических полях: Дис. ... д-ра ф.-мат. наук. СПб., 2007. 230 с.
7. Семихина Л.П., Семихин Д.В., Перекупка А.Г. Подбор деэмульгаторов с учетом температурного режима подготовки нефти // Нефтяное хозяйство. № 9. 2003. С. 25-27.
8. Семихина Л.П., Семихин Д.В. Применение индуктивного диэлектрического метода для исследования деэмульгаторов // Вестник ТюмГУ. 2002. С. 101-105.