

Дмитрий Витальевич СЕМИХИН — ассистент кафедры информационных систем факультета математики и компьютерных наук;

Людмила Петровна СЕМИХИНА — доцент кафедры механики многофазных систем физического факультета, кандидат физико-математических наук

УДК 546.212

## **ПРИМЕНЕНИЕ ИНДУКТИВНОГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ**

*АННОТАЦИЯ.* С помощью индуктивного диэлектрического метода установлено, что путем оптимизации состава растворителя и усиления межмолекулярных взаимодействий в товарных формах деэмульгаторов можно достигнуть существенного повышения их эффективности.

*The authors with the help of inductive dielectric method have established, that by optimization of solvent ratio and intensity of intermolecular interactions in a demulsifier forms it is possible to achieve essential increase of their efficiency.*

Проблема повышения эффективности деэмульгаторов, используемых в нефтяной промышленности для ускорения процесса разрушения водонефтяных эмульсий и обезвоживания нефти, всегда была и будет актуальной. Рассмотрим, какие выводы о способах повышения эффективности товарных форм деэмульгаторов (40%–60% смесь из нескольких реагентов в том или ином растворителе) можно получить с помощью диэлькометрии.

Проведенные эксперименты показали, что товарные формы большинства выпускаемых в настоящее время деэмульгаторов обладают высокой электропроводностью, поэтому изучение их диэлектрических свойств по общеизвестной методике, в которой исследуемая жидкость заливается в измерительный конденсатор, на частотах ниже 1 МГц невозможно.

В таком случае особый интерес для исследования деэмульгаторов приобретает индуктивный диэлектрический метод, в котором исследуемая жидкость помещается в измерительную соленоидальную катушку индуктивности (L-ячейку) [1–4]. Полученные индуктивным методом по методике [1–4] частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ( $tg\delta$ ) исследованных деэмульгаторов приведены на рис. 1. Как видим, у всех исследованных деэмульгаторов, кроме реагентов Kemelix фирмы ICI, в диапазоне частот 15 кГц – 50 МГц данным методом выявляется максимум  $tg\delta$ . Причем деэмульгаторы различаются между собой, во-первых, по частоте  $\nu_{max}$ , на которой наблюдается максимум  $tg\delta$ , и, во-вторых, по величине  $tg\delta_{max}$  на частоте  $\nu_{max}$ .

В [1, 3] на примере водных растворов было установлено, что частота  $\nu_{max}$  пропорциональна электропроводности исследуемого реагента. В случае товарных форм неионогенных деэмульгаторов их электропроводность определяется используемым растворителем. Так как каждая фирма, как правило, делает свои деэмульгаторы на каком-то одном растворителе, то наблюдается общность реагентов, выпускаемых одной фирмой. Например, исследованные нами отечественные деэмульгаторы (ДПА,

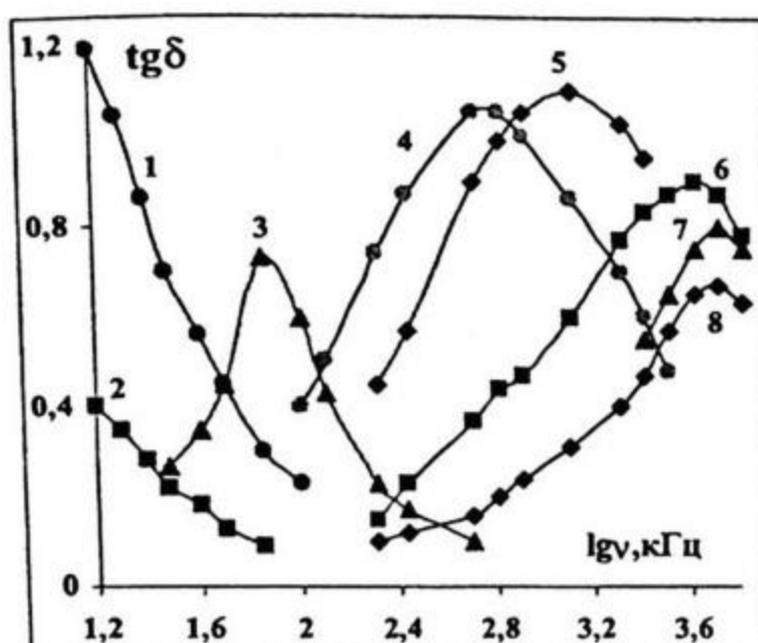


Рис. 1. Частотная зависимость  $tg\delta$  товарных форм деэмульгаторов: 1 – Kemelix-3388; 2 – Kemelix-3387; 3 – Dissovan 2830; 4 – Separol WF-41; 5 – Separol-3344; 6 – Aquapox 3215; 7 – Реапон, 8 – СНПХ 4501

мах, поскольку в углеводородном растворителе электропроводность растворов ПАВ падает почти до нуля. Для выяснения взаимосвязи  $\nu_{max}$  и содержания спирта в его товарной форме с эффективностью реагентов сопоставим рис. 1 с данными о деэмульгирующей активности некоторых реагентов, приведенных в таб. 1.

Таблица 1

Реагент	Объем выпавшей из эмульсии воды					
	при 15°C через			при 40°C через		
	15мин	30мин	1час	15мин	30мин	
R-11	0	0	0	40	58	
EW-5	0	0	0	41	53	
Реапон	2	3	5	44	56	
Dissolvan-2830	1	3	5	55	62	
Kemelix F-11	0	1	2	0	2	
Separol WF-41	35	54	60	42	51	
Separol -3344				57	64	

Легко видеть, что максимальной эффективностью обладает деэмульгатор Separol-3344, приготовленный на бинарном растворителе, у которого величина  $tg\delta_{max}$  максимальна и наблюдается на частоте  $\nu_{max} = 1,5$  МГц. Все более высокочастотные реагенты, приготовленные на спиртах, обладают чрезвычайно низкой деэмульгирующей активностью при пониженных температурах эмульсии и непригодны для подготовки нефти в зимнее время. Более низкой эффективностью, чем Separol-3344, обладают и низкочастотные деэмульгаторы фирмы ICI: Kemelix 3382, 3386, 3387 и т. п.

Причина низкой эффективности высокочастотных реагентов достаточно очевидна и связана с высокой растворимостью этих реагентов в воде из-за спиртового растворителя их товарных форм. Сброс растворимых в воде деэмульгаторов вместе с водой приводит к снижению концентрации деэмульгатора в нефти, в результате нужная степень обезвоживания нефти не достигается. Повысить эффективность этих реагентов можно путем замены растворителя. Какого эффекта можно при этом достигнуть, показано на рис. 2 (А,Б) на примере Дипроксамина 157-65М(ДПА), который обычно поставляется на промысел в виде 65% раствора на метаноле.

Как видно на рис. 2 (Б), тип растворителя деэмульгатора действительно влияет на его эффективность, причем максимальной эффективностью обладают реагенты на бинарных растворителях. Однако высокая эффективность таких реагентов достигается лишь после четкой оптимизации состава товарной формы. Отметим, что на

Реапон) и японские реагенты (R-11 и EW-5), у которых  $\nu_{max} = 3-15$  МГц, готовятся на метаноле. А все низкочастотные деэмульгаторы Kemelix английской фирмы ICI, у которых величина  $tg\delta$  растет при понижении частоты измерения, готовятся на углеводородном растворителе H610 (смесь предельных и ароматических углеводородов) с очень малой добавкой спирта (5% изопропанола). Реагенты фирмы BASF (Separol WF-41, Separol-3344) готовятся на бинарном растворителе — смеси метилового спирта с ксилолом 1:1.

Из сопоставления состава растворителя деэмульгатора с его частотной зависимостью  $tg\delta$  следует, что частота  $\nu_{max}$  деэмульгаторов фактически определяется содержанием спирта в их товарных формах.

бинарных растворителей строго определенного «синергетического» состава эффективность товарных форм реагентов даже повышается при увеличении содержания в ней растворителя. Поскольку стоимость товарной формы реагента определяется стоимостью реагента, а не растворителя, то использование бинарных растворителей позволяет одновременно повышать активность реагента и снижать его стоимость.

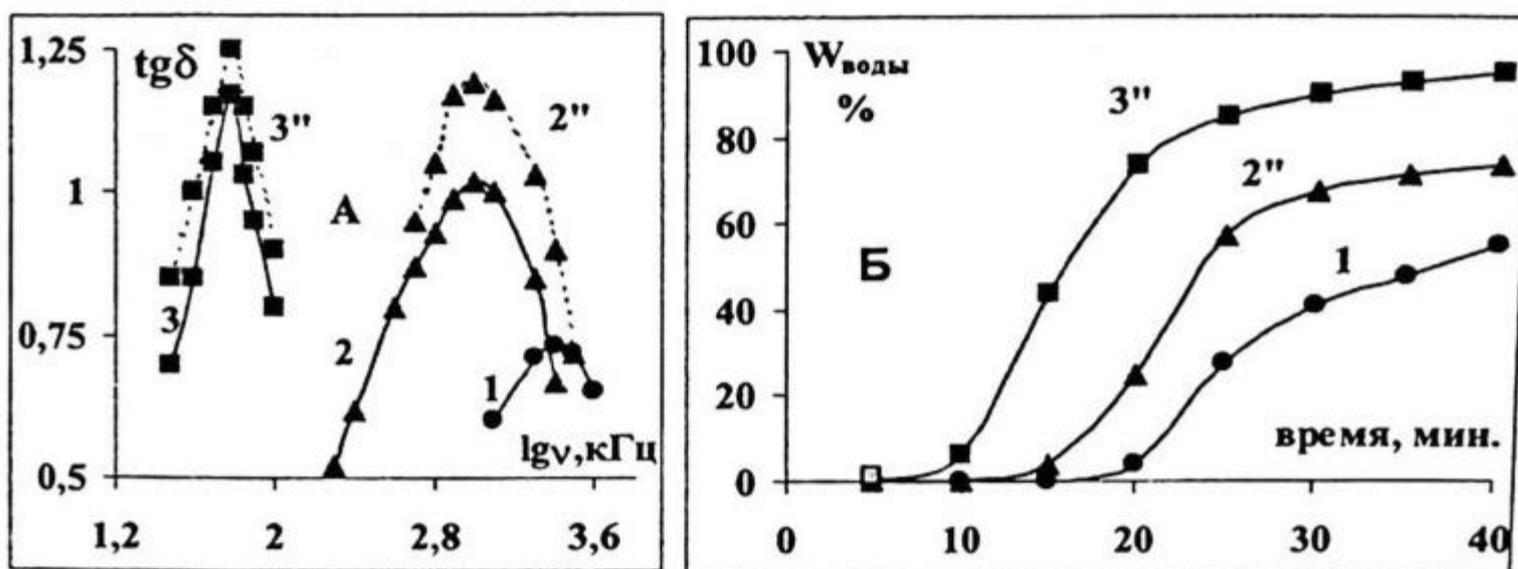


Рис. 2. Частотные зависимости  $tg\delta$  товарных форм ДПА (А) и кинетика разрушения эмульсии после ввода товарных форм ДПА на метаноле (1); смеси ксилола с метанолом (2-2''), смеси нефраса с изопропанолом (3-3'') и содержащих 65% (1-3) и 50% (2''-3'') ДПА в растворителе

Механизм влияния используемого растворителя на эффективность ПАВ выявляется в процессе установления причины пониженной эффективности реагентов Ketelix, особенностью которых является отсутствие максимума  $tg\delta$  в исследованном диапазоне частот (рис. 1). Подобная частотная зависимость  $tg\delta$  наблюдается также в осушенных спиртах, в которых, как известно, имеются лишь цепочечные ассоциаты из нескольких молекул, сплошная сетка водородных связей в них отсутствует. Для появления максимума на частотной зависимости  $tg\delta$  спирта достаточно ввести в него менее 1% воды, связывающей эти цепочечные ассоциаты в сплошную сетку водородных связей [3].

Было предположено, что отличием товарных форм реагентов Ketelix от остальных исследованных деэмульгаторов является именно отсутствие сплошной сетки водородных связей. В товарной форме ПАВ роль «мостиков», связывающих между собой полярные молекулы сплошной сеткой водородных связей, выполняют гидроксильные ОН-группы молекул спирта. В реагентах Ketelix из-за низкого содержания спирта количества ОН-групп недостаточно для образования такой сетки. Исследование ИК-спектров поглощения товарных форм деэмульгаторов в области полосы поглощения  $3200-3600\text{см}^{-1}$ , свойственной ассоциатам при наличии в них межмолекулярных водородных связей, подтвердило данный вывод (рис. 3).

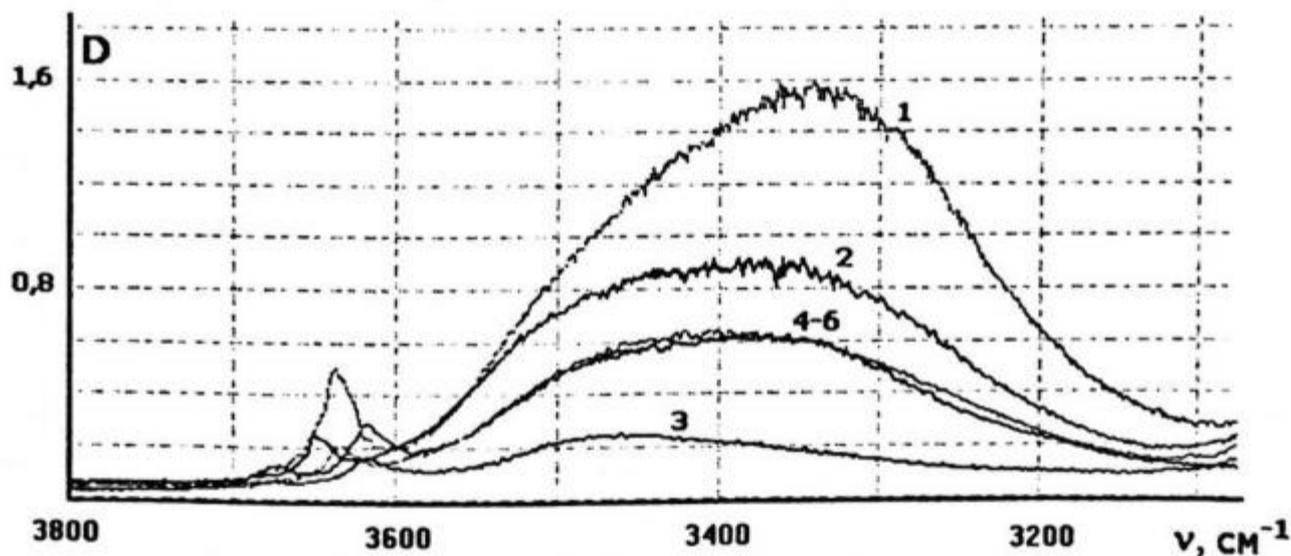


Рис. 3. ИК-спектры поглощения 10% растворов товарных форм деэмульгаторов в  $\text{CCl}_4$ : 1 — Separol-3344; 2 — Separol WF-41; 3 — Ketelix 3388; 4-6 — различные компоненты деэмульгаторов Ketelix на смеси ксилола с метанолом 1:1

Как видно на рис. 3, интенсивность поглощения в области полосы  $3200-3600\text{см}^{-1}$  у *Kemelix-3388* примерно в 4 раза меньше, чем у *Sepagol WF-41*, и в 8 раз меньше, чем у *Sepagol-3344*, наиболее эффективного деэмульгатора из всех исследованных нами. Т.о. прослеживается взаимосвязь между количеством ОН-групп, участвующих в образовании ассоциатов, и эффективностью деэмульгатора.

Поскольку содержание ОН-групп в различных компонентах *Kemelix* примерно одинаково (рис. 3, кривые 4-6), причем оно ниже, чем у *Sepagol WF-1*, даже при использовании идентичного ему растворителя, мы попытались изменить активность деэмульгаторов *Kemelix*, добавляя в него товарную форму Дипроксамина 157-65М (ДПА) на метаноле. На рис. 4 на примере деэмульгатора *Kemelix-3388* показана трансформация частотной зависимости  $\text{tg}\delta$  в его смесях с ДПА. Как видим, ввод 10% ДПА привел к возникновению максимума  $\text{tg}\delta$  на его частотной зависимости. Причем величина  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  полученной смеси оказалась гораздо больше, чем у самого активного реагента на рис. 1. При дальнейшем увеличении доли ДПА в смеси величина  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  уменьшается, а сам максимум смещается в более высокие частоты.

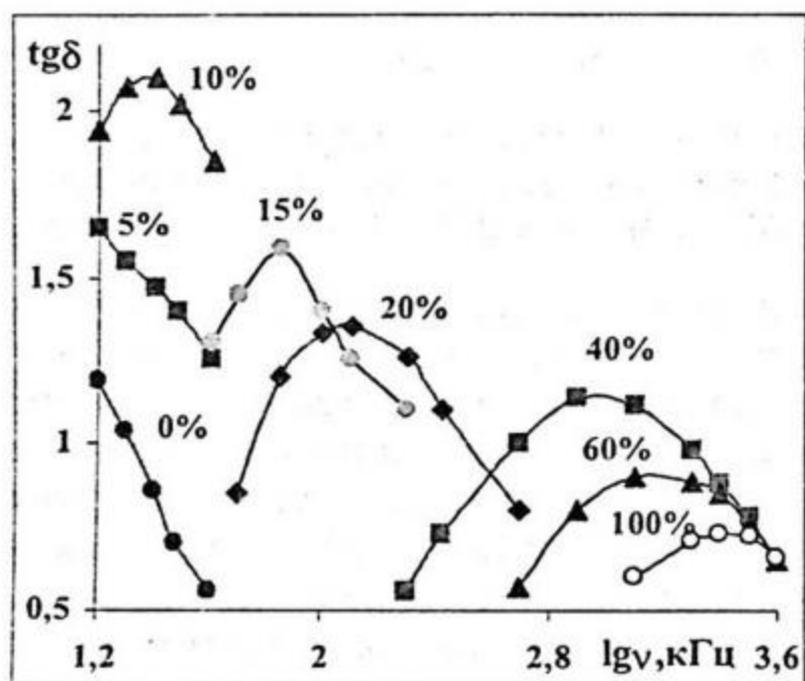


Рис. 4. Частотная зависимость  $\text{tg}\delta$  смесей товарных форм деэмульгаторов *Kemelix-3388* и ДПА при различном содержании ДПА в смеси

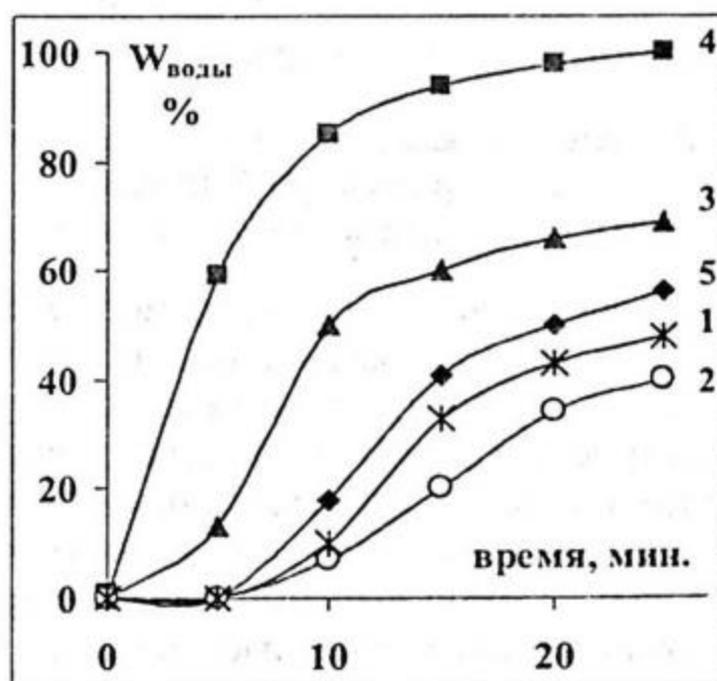


Рис. 5. Кинетика разрушения эмульсии при  $40^\circ\text{C}$  после ввода нефтяного раствора с  $30\text{мг/л}$  деэмульгаторов *Kemelix-3388* (1); ДПА (2) и их смесей, содержащих ДПА 5% (3), 10% (4) и 20% (5)

Исследование кинетики разрушения эмульсии показало, что максимальной деэмульгирующей активностью обладает смесь *Kemelix-3388* с 10% ДПА (рис. 4–5). Эффективность данной смеси оказывается выше эффективности не только смешиваемых реагентов, но даже *Sepagol-3344*. Явление, при котором активность смеси оказывается выше активности смешиваемых компонент, как известно, называется синергизмом. Т. о., смесь *Kemelix-3388* с 10% ДПА является синергетической смесью.

Как видно на рис. 4–5, при синергетическом составе смеси величина  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  максимальна, т.е. максимальны потери электромагнитного поля на переориентацию молекул ПАВ в этом поле. Данный факт свидетельствует об увеличении энергии межмолекулярных взаимодействий в товарной форме реагента. Величина  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  фактически является характеристикой этих взаимодействий. Таким образом, явление синергизма в смесях ПАВ заключается в повышении энергии межмолекулярных взаимодействий. Достигнуть данного эффекта можно как введением дополнительных реагентов в товарные формы деэмульгаторов, так и путем образования ассоциатов из молекул ПАВ и спиртовых молекул растворителя. Полученные результаты демонстрируют способ регистрации подобного синергизма в жидких смесях по исследованию частотной зависимости  $\text{tg}\delta$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Семихина Л. П. Исследование влияния слабых магнитных полей на физические свойства воды и льда: Автореф. дис. ... канд физ-мат. наук. МГУ, 1989.
2. Киселев В. Ф., Салецкий А. М., Семихина Л. П. Структурные изменения в воде после воздействия слабых переменных магнитных полей // Вестник МГУ. 1990. № 2. С. 53-58.
3. Семихина Л. П. Возможности диэлектрического метода для анализа состояния водных систем после физических воздействий // Вестник Тюменского государственного университета. 2000. № 3. С. 39-43.
4. Семихина Л. П. Анализ состояния воды в биологических объектах методом низкочастотной диэлькометрии // Сб. тр. 2-й Российской конф. «Физика в биологии и медицине». Екатеринбург, 2001. С. 72-73.

*Эдуард Абрамович АРИНШТЕЙН — профессор кафедры моделирования физических процессов и систем физического факультета, доктор физико-математических наук;*  
*Наталья Ивановна ШАБАЕВА — доцент кафедры моделирования физических процессов и систем физического факультета, кандидат физико-математических наук*

УДК 536.77

## **ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ**

*АННОТАЦИЯ. В работе рассматривается вариационный принцип для поверхностной энергии однокомпонентной системы жидкость-пар, представленной в виде разложения по корреляционным функциям объемных фаз. В приближении размытого переходного слоя найдена структурная функция межфазной области и проведены оценки поверхностного натяжения.*

*This article is devoted to the development of functional decomposition method of a large thermodynamic potential of two-phase system a liquid-vapor. Use a variation principle allows to define the structure of intermediate layer and to calculate a surface tension.*

Проблема разработки молекулярной теории поверхностного натяжения жидкости остается до сих пор одной из актуальных задач статистической физики. Известно, что если находящаяся в равновесии система состоит из двух или более фаз, то промежуточная область между любыми двумя фазами вносит в ряде случаев заметный вклад в механическое и термодинамическое поведения системы. Этот вклад необходимо учитывать при описании систем с развитой поверхностью (мономолекулярные слои на различных подложках, адсорбция веществ, эмульсии, тонкие пленки и т. д.), а также при изучении фазовых превращений.

Важнейшей характеристикой многочисленных явлений, связанных с промежуточной областью является поверхностное натяжение (ПН). Традиционные выражения, определяющие эту величину [1,2], содержат бинарную функцию распределения переходного слоя. Однако сведения об этой функции недостаточны, а так как ПН выражается через анизотропную часть бинарной функции распределения, для кото-