Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Югорский государственный университет»

На правах рукописи

Нигаметзянов Ильнар Ринатович

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПРОБОПОДГОТОВКИ УСТОЙЧИВЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ К ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ НЕФТИ

1.4.2 Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Нехорошев Сергей Викторович

Ханты-Мансийск – 2026

Содержание

ВВЕДЕНИЕ 4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11
1.1 Химический состав нефти и методы его определения 11
1.2 Методы обезвоживания сырой нефти при пробоподготовке к физико-химическому анализу 15
1.3 Особенности формирования водонефтяных эмульсий в процессах добычи и подготовки нефти и их классификации 20
1.4 Устойчивость водонефтяных эмульсий и факторы их стабилизации 29
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, РЕАГЕНТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 44
2.1 Характеристика объектов и используемые реагенты 44
2.2 Методы исследования состава нефтесодержащих пластовых жидкостей 45
2.3 Аппаратурное и методическое обеспечение экспериментальных процедур 54
ГЛАВА 3. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ДЕСТАБИЛИЗАЦИИ УСТОЙЧИВЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ЗАДАЧАХ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА НЕФТИ 60
3.1 Определение структуры устойчивых водонефтяных эмульсий 60
3.2 Оценка агретивной устойчивости исследуемых проб эмульсий 64
3.3 Влияние различных способов обработки на устойчивость водонефтяных эмульсий 65
3.3.1 Анализ эффективности физических и химических методов при пробоподготовке устойчивых эмульсий к анализу 67
3.3.2 Повышение эффективности пробоподготовки путем комбинированного физико-химического воздействия на устойчивую эмульсию 70
3.4 Разработка лабораторного способа пробоподготовки устойчивых промысловых водонефтяных эмульсий 78
3.4.1 Выбор рабочих параметров для проведения процедуры пробоподготовки 78
3.4.2 Комбинированный способ пробоподготовки устойчивых водонефтяных эмульсий для подготовки проб к анализу 83

ГЛАВА 4. АППАРАТУРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОЦЕДУРЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ..... 85
4.1 Описание оригинальных установок и материалов, разработанных в ходе проведения исследования 85
4.1.1 Описание лабораторного устройства для разрушения эмульсий 86
4.1.2 Описание комплекса для разделения водонефтяных смесей..... 89
4.2 Совершенствование процесса пробоподготовки промысловых водонефтяных эмульсий с применением разработанного лабораторного устройства..... 93
4.3 Совершенствование процесса пробоподготовки промысловых водонефтяных эмульсий с применением разработанного лабораторного комплекса..... 95
4.4 Оценка метрологических характеристик лабораторной установки 100
4.5 Влияние температурного режима пробоподготовки на химический состав, отделенной углеводородной фазы эмульсий, образованных легкими нефтями .. 102
ГЛАВА 5. МЕТОДИКА ТЕРМОАДСОРБЦИОННОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ УСТОЙЧИВЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НЕФТИ..... 110
ГЛАВА 6. ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ УСТОЙЧИВЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПОВ «ЗЕЛЕНОЙ» АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ 118
ГЛАВА 7. ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ И ОЦЕНКА ПРАВИЛЬНОСТИ РАЗРАБОТАННОЙ МЕТОДИКИ 123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... 127
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 128
ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ В ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ОРГАНИЗАЦИИ 149
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. МЕТОДИКА ТЕРМОАДСОРБЦИОННОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ УСТОЙЧИВЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НЕФТИ..... 150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Нефть и нефтепродукты являются сложными многокомпонентными системами, химический состав которых напрямую определяет эффективность их дальнейшей переработки и эксплуатационные характеристики техники. Аналитический контроль качества нефти на всех этапах – от добычи до переработки требует высокой достоверности результатов, что невозможно без правильно организованного пробоотбора и пробоподготовки [1].

Одной из ключевых проблем при подготовке проб нефти к анализу является наличие в ней воды, приводящее к образованию устойчивых водонефтяных эмульсий. Причиной высокой устойчивости служат защитные слои из природных эмульгаторов и стабилизаторов (смолисто-асфальтеновые вещества, нафтеновые кислоты и их соли, сульфиды, механические примеси и др.), которые образуют на поверхности капель воды прочные бронирующие оболочки, препятствующие коалесценции капель воды.

Фундаментальные принципы аналитической химии указывают, что операции перевода проб в удобную для анализа форму значительно влияют на систематическую погрешность результатов анализов [2]. Для достоверной оценки состава необходимо разрушить устойчивую эмульсию и достичь максимальной степени обезвоживания, при этом выбранный способ пробоподготовки не должен изменять исходный химический состав нефти. Присутствие воды в нефти влияет на число определяемых показателей, а также может вносить существенную погрешность при определении физико-химических характеристик, компонентно-группового и фракционного состава сырой нефти. Для выбора корректного способа подготовки анализируемой пробы требуется учитывать природу нефти, степень обводненности, минерализацию пластовой воды, наличие механических примесей, а также особенности самой эмульсии. Универсального реагента или метода, подходящего для всех типов водонефтяных эмульсий, не существует, поэтому правильный выбор способа разрушения является ключевой задачей на этапе пробоподготовки. При этом важно учитывать, что для некоторых типов водонефтяных эмульсий высокой вязкости полное обезвоживание (содержание

воды 1% и менее) с помощью существующих методов является невыполнимой задачей.

В лабораторных условиях достижение полного разрушения водонефтяных эмульсий сопряжено со значительными временными и ресурсными затратами. Для обеспечения требуемого уровня обезвоживания, как правило, необходимо последовательное применение стандартных методов, что может увеличить время подготовки проб к анализу до 48 часов и более. Существующие способы обезвоживания сырой нефти не только влияют на продолжительность пробоподготовки, но и требуют большого количества растворителей и расходных материалов, что приводит к увеличению стоимости анализа и создает дополнительную экологическую нагрузку. Образующиеся отходы, загрязненные нефтепродуктами и химическими реагентами, требуют специальных способов утилизации, что противоречит современным принципам устойчивого развития аналитической химии.

В связи с этим особую актуальность приобретает разработка и внедрение методов пробоподготовки, соответствующих концепции «зеленой» аналитической химии [3], которые обеспечивают полноту обезвоживания при сохранении неизменности химического состава образцов, повышают производительность за счёт автоматизации процесса, сокращают время анализа и объём образующихся отходов, что позволяет не только повысить экономическую эффективность аналитического контроля, но и обеспечить его экологическую безопасность.

Таким образом, обеспечение представительности пробы и корректное проведение пробоподготовки, в особенности разрушение устойчивых водонефтяных эмульсий с выделением нефти, содержащей минимальное количество воды (1% и менее), являются критическими условиями для получения достоверных аналитических данных и надежной работы испытательных химико-аналитических лабораторий. Несоответствие данным требованиям делает результат последующих измерений недостоверным, независимо от точности применяемых методов анализа. В связи с этим, разработка способов, направленных на совершенствование процесса пробоподготовки объектов химического анализа в

нефтехимии и обладающих универсальным характером является актуальной задачей.

Степень разработанности. В научной литературе достаточно подробно освещены причины образования водонефтяных эмульсий и описаны различные способы воздействия на эмульсионные системы с целью их разрушения. Данная проблема рассматривается, как отечественными учеными (Г.Н. Позднышевым [64], Д.Н. Левченко [67] и др. [6, 29-31, 34, 39, 41,42, 51, 76, 94]), так и зарубежными исследователями (S. Kokal, M. Fingas и др. [7-9, 32, 35, 36, 77, 79, 86-89, 91, 102, 107]). В настоящее время в практике аналитической химии применяют комбинирование стандартных способов, что существенно увеличивает временные затраты и неизбежно приводит к систематическим погрешностям на этапах пробоподготовки.

Анализ результатов опубликованных исследований свидетельствует о высокой степени изученности общих принципов деэмульсации, но при этом остаются недостаточно изучены вопросы, связанные с поиском универсального подхода к пробоподготовке эмульсий различных типов, оценкой влияния методов на сохранность исходного химического состава пробы, влияние эффективности пробоподготовки на возникновение погрешностей результатов анализов, а также отсутствие специализированного лабораторного оборудования для автоматизации процесса.

Цель и задачи работы.

Разработка эффективного способа разделения устойчивых водонефтяных эмульсий в процессе пробоподготовки к физико-химическому анализу нефти.

Основными задачами являются:

- оценить эффективность существующих способов пробоподготовки сырой нефти и разработать новый комбинированный способ пробоподготовки устойчивых образцов водонефтяных эмульсий, обеспечивающий получение представительной пробы с остаточным содержание воды <1%;

- установить эффективные рабочие режимы пробоподготовки и определить влияние условий пробоподготовки эмульсионных систем на химический состав выделенной углеводородной фазы;

- разработать методические рекомендации по пробоподготовке устойчивых водонефтяных эмульсий с применением нового лабораторного комплекса для разрушения водонефтяных эмульсий различного типа;

- провести комплексную оценку разработанной методики пробоподготовки на соответствие принципами «зеленой» пробоподготовки в аналитической химии в сопоставление со стандартными способами;

- выявить количественное влияние способа пробоподготовки и остаточного содержания воды на результаты химического анализа нефти, а также на перечень достоверно определяемых показателей её состава и свойств.

Научная новизна

1. Впервые разработан и экспериментально опробован новый алгоритм пробоподготовки высоковязкой нефти, базирующийся на последовательном применении термической, ультразвуковой и адсорбционной обработки, который для устойчивых водонефтяных эмульсий любого типа обеспечивает количественное удаление воды до остаточного содержания <1%;

2. Установлено, что эффективность разрушения водонефтяных эмульсий определяется совокупностью двух факторов: степенью агрегативной устойчивости и природой углеводородной фазы, на основании чего разработаны принципы дифференцированного выбора режимов пробоподготовки

3. Экспериментально обоснован выбор рабочего режима пробоподготовки для водонефтяных эмульсий. Впервые установлено, что превышение допустимого порога вызывает статистически значимые изменения физико-химических свойств, компонентно-группового и фракционного состава выделенной углеводородной фазы. Выявленные закономерности позволяют минимизировать погрешности аналитических результатов на этапе пробоподготовки.

4. Впервые показано, что превышение остаточного содержания воды более 1% значительно искажает результаты аналитического контроля нефти,

указывающая на то, что эффективность пробоподготовки сырой нефти влияет на достоверность определяемых показателей.

Практическая значимость.

1. Впервые разработан и апробирован специализированный лабораторный комплекс для пробоподготовки сырой нефти, предназначенный для эффективного разделения водонефтяных эмульсий различного типа. Экспериментально установлено, что применение данного комплекса в условиях повторяемости и воспроизводимости позволяет получать нефть с остаточным содержанием воды менее 1 %, что полностью соответствует нормативным требованиям к последующему химическому анализу.

2. Разработана и внедрена методика термоадсорбционной пробоподготовки устойчивых водонефтяных эмульсий с применением лабораторного комплекса к аналитическому контролю нефти. Применение разработанной методики позволяет повысить производительность труда химиков-аналитиков за счет исключения промежуточных операций, устранить влияние оператора на процедуру пробоподготовки, а также снизить расход растворителей, повышая достоверность результатов аналитических работ.

3. Разработанная методика с применением лабораторного комплекса обеспечивает гарантированное обезвоживание сырой нефти до остаточного содержания воды не более 1% и сократить время пробоподготовки с 48 часов до 4-5 часов. Полученная степень обезвоживания позволяет проводить более широкий спектр аналитических исследований, поскольку для многих методов определения состава и свойств нефти наличие воды является критическим фактором, ограничивающим применимость или искажающим результаты измерений.

Положения, выносимые на защиту.

1. Алгоритм пробоподготовки устойчивых водонефтяных эмульсий, который обеспечивает снижение остаточного содержания воды до уровня <1% и получение представительной пробы нефти, пригодной для достоверного определения её физико-химического состава.

2. Закономерности влияния температурного режима пробоподготовки на физико-химические свойства, компонентно-групповой и фракционный состав нефти.

3. Методика термоадсорбционной пробоподготовки устойчивых водонефтяных эмульсий для аналитического контроля нефти.

4. Закономерности влияния остаточного содержания воды в нефти на результаты физико-химического анализа.

Методология и методы исследования. Для анализа структуры промысловых водонефтяных эмульсий применяли сканирующую электронную микроскопию. Физико-химические характеристики изучали комплексом методов, включающим вискозиметрию, криоскопию и плотнометрию. Количественное содержание воды определяли двумя независимыми методами: кулонометрическим титрованием по Карлу-Фишеру и отгонкой по Дина-Старку. Для изучения группового и молекулярного состава углеводородной фазы применяли методы газовой хроматографии и газовой хроматографии с масс-спектрометрией. Начальную температуру кипения нефти определяли методом определения фракционного состава по Энглеру. Фракционный состав нефти определяли методом имитированной дистилляции.

Достоверность результатов работы обусловлена применением современных методов анализа, воспроизводимостью экспериментальных данных, их согласованностью с опубликованными сведениями. Экспериментальная часть выполнена на поверенном аналитическом оборудовании.

Личный вклад автора заключается в поиске и анализе научной и патентной литературы, выполнении экспериментальных исследований, получении, обработке и интерпретации экспериментальных данных, а также в подготовке публикаций и текста диссертации. Все представленные в работе результаты получены автором самостоятельно или при его непосредственном участии.

Совместно с научным руководителем – доктором технических наук С.В. Нехорошевым (ФГБОУ ВО «ЮГУ») – автором сформулирована актуальность, определена цель и поставлены задачи исследования, спланирована

экспериментальная часть, а также сформулированы основные выводы и научные положения.

Автор выражает особую благодарность д.т.н. Нехорошеву С.В. и д.т.н. Нехорошевой А.В. за всестороннюю поддержку и помощь в выполнении работы, а своим соавторам и коллегам – за плодотворное сотрудничество

Апробация результатов. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались в виде устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях: на VI международном молодежном научно-практическом форуме «Нефтяная столица» (Нижневартовск 22-23 марта 2023 года), на VII международном молодежном научно-практическом форуме «Нефтяная столица» (Ханты-Мансийск 3-4 апреля 2024 года), на двадцать шестой научно-практической конференции «Пути реализации нефтегазового потенциала Западной Сибири» (Ханты-Мансийск 22-25 ноября 2023 года), на международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2026» (Москва 10-25 апреля 2026 года), на XXVII Международной научно-практической конференция студентов и молодых ученых, посвященная 130-летию Томского политехнического университета «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск 18-22 мая 2026 года).

Публикации по результатам работы. По тематике диссертационной работы опубликовано 12 научных работ, в том числе 4 статей в журналах, индексируемых в SCOPUS, Web of Science и ВАК, 6 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций, 2 патента РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), методической части (глава 2), результатов и их обсуждений (главы 3-7), заключения, списка литературных источников, включающих 142 наименования и 2 приложения. Работа изложена на 151 странице машинописного текста, содержит 24 рисунка и 23 таблицы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Химический состав нефти и методы его определения

Нефть представляет собой сложную природную дисперсную систему, состоящую из тысяч индивидуальных соединений, преимущественно углеводородной природы. Установление точного состава нефти является необходимым условием для решения нескольких задачи: определения ее генезиса (геохимическая типизация), выбора рациональной технологии переработки (технологический анализ) и оценки рыночной стоимости (товарная экспертиза).

Современный аналитический комплекс исследований нефти базируется на применении высокоэффективных методов разделения и идентификации компонентов. Получаемая аналитическая информация позволяет не только характеризовать нефть как сырье для получения топлив и масел, но и решать фундаментальные научные проблемы нефтяной геохимии, а также выявление закономерностей катагенеза и формирования промышленных скоплений углеводородов.

Изучение химического состава нефти предполагает анализ на нескольких этапах, ключевым из которых является элементный уровень. Данный этап включает не только установление концентраций основных элементов (углерод, водород, сера, азот, кислород), но и детектирование широкого спектра микро- и макроэлементов. В нефтях различных месторождений обнаруживается до 50 элементов данной группы, включая такие технологически значимые металлы, как титан, ванадий и никель.

Для решения этих аналитических задач задействуется дифференцированный комплекс методов. Количественное определение базовой матрицы (C, H, N, S) выполняется методом CHNS-анализа согласно стандартизированной процедур [4]. Анализ микроэлементного состава, требующий более низких пределов обнаружения, реализуется посредством методов атомной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой – ИСП-АЭС [5], ИСП-МС [6] и рентгено-

флуоресцентный анализ [7], которые позволяют проводить мультиэлементный анализ с высокой степенью точности.

Дальнейший этап исследования предусматривает углубленный анализ компонентного-группового состава нефтяной системы. Деление на основные структурные группы (насыщенные углеводороды, смолы и асфальтены) осуществляется посредством селективной адсорбционной хроматографии, в частности, в рамках стандартизированной методики SARA-анализа [8,9]. Параллельно с этим для количественной оценки распределения низко- и высококипящих фракций применяются два подхода: традиционная разгонка по Энглеру [10] и высокоточный метод имитированной дистилляции [11], результаты которых позволяют судить о преобладающих интервалах выкипания углеводородов в образце. Ключевым этапом при определении происхождения сырья выступает регистрация хромато-масс-спектрометрических данных (ГХ-МС) [12], формирующих уникальный «хроматографический профиль» нефти на основе распределения биомаркеров (н-алканов, изопреноидных структур, стеранов, терпанов и т.д.). Дополнительную информацию о функциональном составе гетероатомных соединений получают с привлечением методов молекулярной инфракрасной спектроскопии (ИК) [13].

Дальнейшая характеристика объекта исследований базируется на комплексе физико-химических параметров, регламентируемых нормативной документацией. Определение стандартных показателей качества, формирующие основу для паспортизации сырья.

В ходе экспериментального анализа устанавливаются следующие параметры:

1) Плотность и вязкость (динамическая и кинематическая) [14,15] являются определяющими параметрами при расчетах трубопроводного транспорта, выборе режимов перекачки, а также дают косвенную оценку фракционного состава. Если вязкость более 30 мм²/с при 20 °С служит прямым указанием на необходимость подогрева сырья в процессе перекачки.

2) Массовая доля серы [16] в нефти напрямую связана с её коррозионной активностью и влияет на выбор катализаторов при вторичной переработке. При

превышении порога 1,8 % сырьё относят к классу 3 (сернистые нефти), что делает обязательным включение в технологическую схему установки гидроочистки для получения малосернистых топлив.

3) Давление насыщенных паров [17,18], от этого показателя зависят условия резервуарного хранения и нормы допустимых потерь лёгких фракций при перекачке. Высокие значения вызывают образование паровых пробок в насосном оборудовании и повышенной потерей низкокипящих углеводородов даже при небольших колебаниях уровня жидкости в резервуаре.

4) Температура застывания и потери текучести [19] критически важны для организации зимней перекачки и расчёта систем подогрева. Так, для высокопарафинистой нефти с температурой застывания +15 °C транспортировка в холодное время года без подогрева или введения присадок невозможна.

5) Температура вспышки (в открытом и закрытом тигле) [20-22] является главным показателем пожаро- и взрывобезопасности нефти при хранении и нагреве. Если температура вспышки в закрытом тигле не превышает 28 °C, нефть классифицируют как легковоспламеняющуюся жидкость, что требует особых условий хранения, включая применение азотной подушки.

6) Концентрация хлористых солей [23] влияет на интенсивность солеотложений в теплообменном оборудовании и коррозионную активность, определяя глубину обессоливания на электрообессоливающей установке. Превышение содержания хлористых солей выше 100 мг/дм³ может вызвать дезактивацию катализаторов, риформинга из-за отравления хлором, поэтому требуется глубокое обессоливание.

7) Средняя молекулярная масса нефти [24] необходима для расчета технологических параметров для дальнейшего проектирования ректификационных колонн и подбора растворителей. Значение средней молекулярной массы (определенной криоскопическим методом) позволяет рассчитать мольные доли компонентов при моделировании процесса атмосферной перегонки.

8) Массовая доля парафина [26] высокое содержание парафина в нефти контролируется в первую очередь для обеспечения надежности транспортировки,

так как при охлаждении парафин кристаллизуется, повышая температуру застывания и риск остановки трубопровода. Кроме того, этот показатель важен для прогнозирования парафинизации оборудования, требующей дорогостоящей очистки, и для выбора технологии переработки, поскольку высокопарафинистое сырье нуждается в депарафинизации для производства низкозастывающих топлив и масел.

9) Массовая доля механических примесей [27] (нерастворимых твердых частиц) контролируется для предотвращения абразивного износа насосного оборудования и трубопроводов, а также забивания фильтров и теплообменников в процессе переработки. Механические примеси в составе нефти приводит к ухудшения качества остаточных нефтепродуктов (мазутов, гудронов), приводящие к образованию зольных отложений в печах сжигания.

Полученные результаты необходимо систематизировать в соответствии с ГОСТ 51858-2002 [25], по различным технологическим группам и товарным сортам, присваивать шифры в соответствии с классификацией, к которой их относят.

В большинстве случаев пробы пластовых флюидов, направляемые на лабораторные исследования, характеризуются многокомпонентным и многофазным составом, состоящие из пластовой воды, нефти и механических примесей. Высокоустойчивые водонефтяные эмульсии является сложными дисперсными системами, которые формируются при воздействии природных эмульгаторов и стабилизаторов, вследствие чего осложняется как добыча, так и последующие лабораторные исследования отделенной нефти. Для уменьшения вклада систематической погрешности в результаты анализов, и соответственно, получения достоверных данных обязательным этапом является стадия пробоподготовки. Она направлена на отделение водной от углеводородной фазы, посредством применения различных способов пробоподготовки. Ключевым критерием подготовки является остаточное содержание воды в нефти, которое не должно превышать 1%. Превышение данного порога может привести к снижению

точности результатов аналитических исследований, а также вывести из строя испытательное оборудование.

1.2 Методы обезвоживания сырой нефти при пробоподготовке к физико-химическому анализу

Подготовка сырой нефти к физико-химическому анализу представляет собой многостадийный процесс, продолжительность которого различается в зависимости от исходного состояния пробы. На первом этапе производится оценка фазового состава и физико-химических характеристик анализируемого материала. Объекты исследования могут быть представлены как обособленной нефтяной фазой, так и углеводородной фазой с повышенным содержанием механических примесей. В отдельную категорию выделяются водонефтяные эмульсии, которые классифицируются по степени устойчивости: от эмульсий с незначительными включениями диспергированной воды до высокостабильных гомогенных систем, не подверженных самопроизвольному гравитационному разделению на составляющие компоненты. Сложность и многообразие типов эмульсий обусловливают необходимость применения различных методов деэмульсации для выделения обезвоженной нефти и подготовки пробы к последующему анализу.

Для достижения дестабилизации эмульсионных систем и получения обезвоженной нефти существует ряд различных способов, которые применяются как в лабораторных условиях, так и в промышленных масштабах. К ним относятся:

1) *Гравитационное отстаивание*. Данный метод основан на седиментации под действием силы тяжести, относится к числу наиболее экономически доступных и стандартных лабораторных методов разделения водонефтяных эмульсий. Аппаратурное оформление процесса варьируется от простых резервуаров и отстойников до центрифуг, сепараторов и фильтрационных установок. Физическая сущность метода заключается в механическом воздействии на эмульсию, в частности, в создании сил трения и сдвига (например, при интенсивном перемешивании), которые нарушают структурно-механический барьер на глобулах воды. Это приводит к их коалесценции, укрупнению и

последующему гравитационному осаждению, что обеспечивает разделение фаз [28].

Однако, гравитационное отстаивание эффективно лишь для разделения фаз, уже освобожденных от структурно-механического барьера. Сама по себе гравитация не способна разрушить адсорбционные слои на поверхности глобул воды, образованные природными эмульгаторами (асфальтенами, смолами, парафинами и т.д.).

2) *Ультразвуковое воздействие*. Данный метод основан на использовании упругих колебаний высокой частоты, распространяющихся в жидкой среде. Энергия ультразвуковых колебаний, передаваясь обрабатываемой системе, инициирует ряд нелинейных акустических эффектов, приводящих к трансформации ее физико-химических характеристик и нарушению агрегативной устойчивости дисперсной фазы. Применение ультразвукового воздействия для получения обезвоженной нефти часто встречается в научной литературе [29-32].

Основными недостатками ультразвукового метода разрушения водонефтяных эмульсий являются необходимость последующего длительного отстаивания для гравитационного разделения фаз, риск вторичного эмульгирования при превышении оптимальной интенсивности воздействия, критическая зависимость эффективности от состава сырья, требующая трудоемкого подбора параметров для каждого типа эмульсии, а также кавитационный износ рабочих поверхностей и зачастую недостаточная глубина обезвоживания без комбинирования с другими методами.

3) *Постепенный нагрев и термостатирование при заданной температуре*. Данный способ основывается на постоянном нагревании эмульсии до ее полной дегидратации, а также разрушении связей. Принцип термической обработки заключается в том, что пленка эмульгатора при нагревании увеличивается и разрывается, заставляя диспергированные капли объединяться в одно целое. Также при нагревании эмульсии до определенной температуры происходит изменение физико-химических характеристик. Вследствие различия температур кипения углеводородной и водной фаз при нагревании эмульсии

происходит всплывание капель нефти с формированием поверхностного слоя. Термическое воздействие интенсифицирует процессы расслоения и способствует разрушению водонефтяной эмульсии [33].

В последние годы особое внимание вызывает микроволновое воздействие на эмульсионные системы, рассматриваемое как перспективный способ глубокого обезвоживания нефти [34-36].

Также внимание уделяется методу криодеэмульгирования (замораживания) основан на фазовом переходе диспергированной воды при отрицательных температурах. В процессе замерзания происходит кристаллизация водной фазы с образованием льда. Поскольку плотность льда ниже плотности как воды, так и углеводородной фазы, кристаллы льда всплывают на поверхность, что существенно облегчает последующее гравитационное разделение компонентов эмульсии [37,38].

Недостатками рассмотренных методов обезвоживания являются:

- термический метод может приводить к изменению состава пробы вследствие испарения низкокипящих фракций и окисления при перегреве, а также показывает низкую эффективности при разрушении устойчивых эмульсий без комбинации с реагентами;
- микроволновой метод обладает сильной зависимостью результата от природы деэмульгатора, неравномерностью прогрева образца и значительными коммерческими затратами на оборудование. Высокая стоимость оборудования также препятствует его широкому внедрению в рутинную практику;
- криодеэмульгирование, является малоизученным методом из всех существующих, требующий продолжительного времени пробоподготовки (циклы заморозки-оттаивания), а его эффективность критически зависит от толщины слоя пробы и исходной обводненности, что обусловливает необходимость тщательного подбора условий для каждого образца.

4) *Фильтрация.* Для выделения дисперсной фазы из эмульсионных систем применяются методы механического разделения, реализуемые посредством фильтрования (в том числе с использованием мембран), центрифугирования или

сепарации. Указанные подходы нашли широкое применение в лабораторной практике [39-41].

Фильтрационный метод обезвоживания нефти характеризуется существенным недостатком, а именно происходит прогрессивное снижение производительности и быстрое засорение фильтрующих элементов за счет накопления дисперсной фазы и механических примесей. В свою очередь происходит рост гидравлического сопротивления, вследствие чего требуется частая замена или регенерации фильтрующих расходных материалов. Если в лабораторной деятельности этот недостаток нивелируется малыми объемами проб, то в производственных масштабах это критичный недостаток.

5) *Электрический метод*. Данный метод основан на воздействии электрического поля на водонефтяную эмульсию, в результате которого происходит поляризация диспергированных глобул воды. Вследствие индукции электрического поля частицы дисперсной фазы приобретают разноименные заряды, что обусловливает их взаимное притяжение и последующую коалесценцию. Физическая сущность процесса заключается в различии диэлектрических свойств полярной водной фазы и неполярной углеводородной среды: под действием электрического поля происходит деформация и разрушение защитных адсорбционных слоев эмульгатора на поверхности глобул, что способствует их слиянию в более крупные капли, способные к гравитационному осаждению [42].

Самым главным недостатком является то, что метод требует высоких энергозатрат, сложен в аппаратурном оформлении и опасен из-за использования высокого напряжения.

6) *Применение деэмульгаторов и их композиций*. Одним из самых распространенных способов воздействия на водонефтяные эмульсии является применение деэмульгаторов. Деэмульгаторы – это искусственно синтезированные поверхностно-активные вещества, способные разрушать нефтяные эмульсии. Под композиционными деэмульгаторами понимают сложные химические составы, разработанные для эффективного разрушения водонефтяных эмульсий. Такие

композиции могут представлять собой либо поликомпонентные смеси индивидуальных деэмульгаторов, подобранные для достижения максимального обезвоживания, либо сочетание основного деэмульгатора с веществами, усиливающими эффект обезвоживания, за счет снижения структурно-механической прочности межфазных пленок или улучшения смачивающих свойств реагента.

Разработка и применение деэмульгаторов для разрушения водонефтяных эмульсий является актуальным и активно развивающимся направлением как в промышленной практике, так и в лабораторной пробоподготовке. Современные исследования направлены на создание композиционных реагентов, обладающих высокой эффективностью при низких дозировках и температурах, а также учитывающих экологические требования и импортозамещение. Анализ современного ассортимента показывает, что основной большинства деэмульгаторов выступают блок-сополимеры оксидов этилена и пропилена, при этом ведется постоянный поиск оптимальных структурных характеристик для повышения эффективности разделения фаз. Следовательно, химические методы деэмульсации, находясь в стадии непрерывного совершенствования, сохраняют за собой роль ключевого инструмента при подготовке нефтесодержащих пластовых жидкостей к анализу [43-54].

Таким образом, в настоящее время существует значительное разнообразие методов обезвоживания нефти, применяемых для подготовки проб к лабораторным исследованиям. Однако выбор оптимального способа деэмульсации существенно осложняется природой самого объекта исследования, так как водонефтяная эмульсия представляет собой нестабильную и гетерогенную систему, устойчивость которой варьируется в зависимости от химического состава, месторождения и условий формирования. Вследствие указанных факторов универсальный метод, обеспечивающий эффективное разрушение любого типа эмульсии отсутствует.

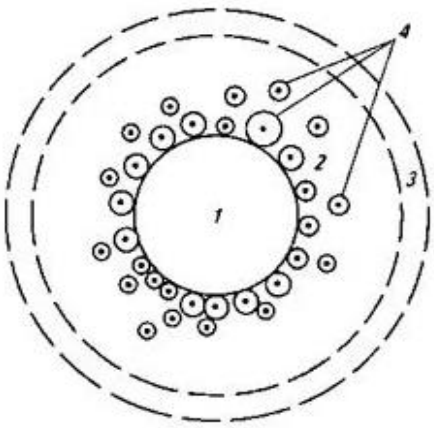
Особую сложность претерпевает лабораторная практика, где, в отличие от промышленности, отсутствует специализированное оборудование, предназначенное для потокового обезвоживания проб нефти, представленными в

виде устойчивых водонефтяных эмульсий. Исследователи, как правило, ограничены либо малым объемом анализируемого образца, а также доступными в лаборатории стандартными средствами: водяными банями, центрифугами и химическими деэмульгаторами. Существующие промышленные решения, доказавшие свою эффективность в масштабах производства, не могут быть напрямую перенесены в лабораторные условия без значительной адаптации. Масштабирование или создание лабораторного аналога промышленной установки требует существенных коммерческих затрат и зачастую сопряжено с технологическими неудобствами, что ограничивает их применение в рутинной пробоподготовке.

1.3 Особенности формирования водонефтяных эмульсий в процессах добычи и подготовки нефти и их классификации

Водонефтяная эмульсия – это соединение двух взаимно нерастворимых жидкостей, устойчивость которой обуславливается наличием в ней природных стабилизаторов и эмульгаторов, которые способны образовывать адсорбционные бронирующие оболочки на границе раздела фаз, тем самым увеличивая способность сопротивляться самостоятельному расслоению без вмешательства извне в течение продолжительного количества времени. Структура водонефтяной эмульсии наглядно отображена на рисунке 1.1.

По своей природе эмульсия является термодинамически нестабильной системой, стремящейся к самопроизвольному расслоению на воду и нефть. Несмотря на внешнюю стабильность, в долгосрочной перспективе она расслаивается под действием гравитации, температуры, давления или реагентов. Высокая степень стабилизации позволяет эмульсии сохранять метастабильное состояние.



.

Рисунок 1.1 – Сложная структура водонефтяной эмульсии:

1 – дисперсионная фаза (вода);

2 – бронирующий абсорбционный слой; 3 – дисперсионная среда (нефть);

4 – высокомолекулярные соединения – ассоциаты асфальтенов, твердых парафинов, механические примеси, окруженные сольватными оболочками.

В процессе разработки месторождений, находящихся на поздних стадиях эксплуатации, для увеличения нефтеотдачи и поддержания продуктивности часто применяется метод принудительного закачивания воды в пласт [55]. Этот способ используется в сочетании с другими методами повышения нефтеотдачи, такими как газлифт или закачка химических реагентов. В результате этого процесса большая часть извлекаемой нефти добывается в виде водонефтяных эмульсий, что объясняется высоким уровнем обводненности скважин и наличием в нефти ряда высокомолекулярных соединений, которые играют роль природных эмульгаторов и стабилизаторов. К таким веществам можно отнести асфальтены, смолы, высокомолекулярные парафины, нафтеновые кислоты и их соли. Эти компоненты нефти значительно способствуют образованию и стабильности водонефтяных эмульсий, увеличивая их устойчивость к разрушению при различных внешних воздействиях [56-58].

Вследствие перемешивания нефти с водой при бурении скважины и перекачки через трубопроводы, насосы и различные геометрические конструкции, а также вследствие резкого изменения внешних условий (температура и давление) происходит образование водонефтяных эмульсий различного типа и состава [59-61].

Формирование и состав водонефтяных эмульсий определяются совокупностью взаимосвязанных факторов, усиливающих эмульгирование нефти. К числу основных из них относятся: [62, 63]:

- Химический состав нефти, который варьируется в зависимости от месторождения, возраста пластов и применяемых методов разработки и не является постоянным.
- Продолжительность эксплуатации скважины, сопровождающаяся ростом обводненности и увеличением концентрации природных эмульгаторов и стабилизаторов.
- Способ добычи, в частности применение заводнения, которое интенсифицирует эмульгирование.
- Минерализация пластовой воды, влияющая на характер межфазного взаимодействия.
- Температурный режим и дисперсность капель – ключевые параметры, определяющие стабильность образующихся эмульсий.

Образование водонефтяных эмульсий обусловлено несколькими причинами [60]:

1. Низкая поверхностная активность нефти. Нефть слабо снижает межфазное натяжение на границе с водой, поэтому вместо взаимного растворения фаз формируются эмульсионные структуры.
2. Физические воздействия. Внешние факторы, такие как вибрация, интенсивное перемешивание, перепады температуры и давления, способствуют диспергированию воды в нефтяной среде и закреплению эмульсионного состояния.
3. Природные эмульгаторы и стабилизаторы. Высокомолекулярные соединения, присутствующие в нефти, облегчают смешивание несмешивающихся жидкостей, изменяют поверхностные свойства фаз и стабилизируют образующиеся эмульсии.
4. Повышенная температура. Нагрев снижает вязкость нефти за счёт увеличения подвижности высокомолекулярных компонентов. Это повышает

мобильность углеводородной фазы и увеличивает вероятность эмульгирования при контакте с водой.

5. Наличие механических примесей. Дисперсные частицы (глина, песок, обломки пород) выступают дополнительным стабилизирующим фактором: они способствуют дроблению нефтяных капель на более мелкие фракции и повышают устойчивость эмульсии.

Понимание перечисленных причин необходимо для эффективного управления процессами добычи и переработки нефти, а также для разработки методов предотвращения или разрушения эмульсионных систем.

При изучении водонефтяных эмульсий исследователи классифицируют их в зависимости от структуры и подразделяют на три основных типа [64-76]:

1. Первый тип нефть в воде (Н/В) или эмульсия прямого типа, преимущественно образуются в момент разрушении эмульсий обратного типа и процедурах обезвоживания нефти, а также при высокой обводненности нефти, добываемой из скважины. Эмульсии типа Н/В не обладают высокой устойчивостью и без затруднений поддаются деструкции на этапах добычи из скважины. Высокоустойчивые эмульсии прямого типа могут образовываться только в случае паротеплового воздействия на пласт.

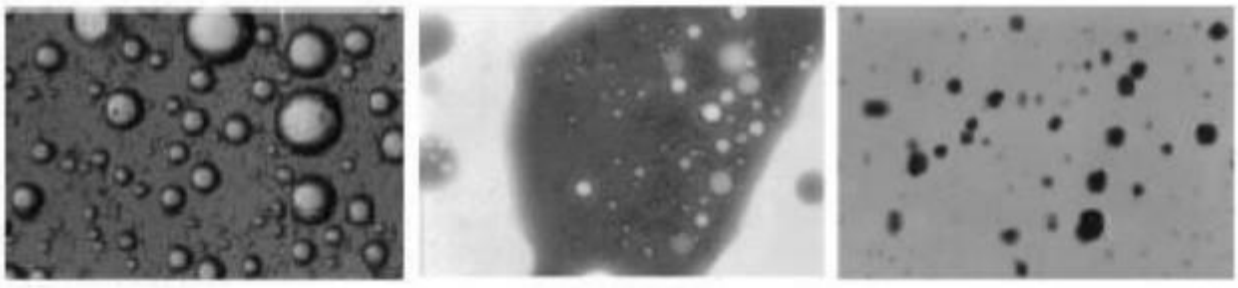
2. Второй тип вода в нефти (В/Н) или эмульсия обратного типа, которые являются самым распространенным типом водонефтяных эмульсий и могут образовывать крайне устойчивые ее формы. Содержание дисперсной фазы в дисперсионной среде варьируется от 0 до 95 %. Данный тип эмульсий усложняет процессы добычи нефти, вследствие необходимости подбора технологического оборудования и способа дальнейшего получения обезвоженной нефти. Зачастую устойчивые формы ВНЭ направляют в испытательные химико-аналитические лаборатории для подбора оптимальных условий способа деструкции.

3. Третий тип вода в нефти в воде (В/Н/В) или (Н/В/Н) или эмульсии множественного типа, эмульсии такого типа крайне затруднительно разрушать уже известными методами, так как их устойчивость обусловлена не только наличием больших количеств природных эмульгаторов, но и высокими содержаниями

механических примесей [77]. Множественный эмульсионный слой зачастую образуются на нефтяных месторождениях поздней стадии разработки и реже на средней. Это происходит вследствие того, что в технологических резервуарах скапливается многокомпонентная дисперсионная система, состоящая из большого количества механических примесей и различных эмульсионных слоев.

Причина образования кроется в старении водонефтяных эмульсий после процедуры деструкции эмульсии остается слой, который содержит повышенную концентрацию природных эмульгаторов, таких слоев за продолжительное количество времени может собраться значительное количество. Образованные эмульсионные слои в совокупности с повышенным содержанием эмульгирующих веществ и механических примесей образуют стойкую адсорбционную бронирующую оболочку на границе раздела фаз, которую невозможно разрушить обычными деэмульгаторами. При добавление специально подобранных деэмульгаторов удается добиться частичной деструкции множественных эмульсионных слоев, но это способствует увеличению плотности эмульсионных слоев. Неразрушенные слои утилизируют посредством сжигания или помещения на специальных полигонах [78, 79].

Образование множественных водонефтяных эмульсий на месторождениях является негативным явлением, поскольку стабильность эмульсии может затруднить добычу нефти и повысить затраты на разделение фаз. Поэтому, разработка методов и технологий для предотвращения и освобождения от эмульсий является важной задачей для нефтяной промышленности. На рисунке 1.2 показаны микрофотографии перечисленных выше типов водонефтяных эмульсий.



а) б) в)

Рисунок 1.2 – Микрофотографии эмульсий: а) эмульсия обратного типа («вода в масле») [79];

б) эмульсия множественного типа («вода в масле в воде»);

в) эмульсия прямого типа («масло в воде»)

Однако, эмульсии классифицируют не только в зависимости от их структуры [63-68, 77, 81].

В зависимости по процентному содержанию дисперсионной фазы водонефтяные эмульсии классифицируются:

1) разбавленные и слабоконцентрированные – содержание дисперсионной фазы в эмульсии не превышает 0,1 %, обладающие низкой вязкостью и относительно просто разделяются на воду и нефть под действием внешних факторов. Эмульсии данного типа образуются при низкой обводненности нефти и не требуют трудозатратных решений для разрушения;

2) концентрированные – содержание дисперсионной фазы в эмульсии в диапазоне от 0,1 до 74 %. Данный вид эмульсий обладает относительно высокой агрегативной устойчивостью и для их разрушения потребуется использовать специально подобранные методы. Этот тип эмульсий чаще всего образуется на ранних этапах добычи нефти;

3) высококонцентрированные – содержание дисперсионной фазы в эмульсии более 74 %. Данный вид эмульсий отличается высокими показателями вязкости и устойчивостью к разрушению, вследствие изменения внешних воздействий. Для их разрушения требуются различные по сложности технологические процессы и специализированное оборудование в сочетании с введением химических реагентом. Высококонцентрированные эмульсии образуются на поздних этапах разработки скважины.

Классификация по дисперсному состоянию [70]:

1) мелкодисперсные – диаметр капель находится в диапазоне от 0,02 до 20 мкм. Они обладают достаточно высокой стабильностью и требует подбора способа и технологи для их разрушения. Могут образоваться при изменении температуры или давления на различных этапах добычи и переработки нефти;

2) среднедисперсные – диаметр капель находится в диапазоне от 20 до 50 мкм. Данный вид эмульсий представляет из себя промежуточный тип, который не требует подбора специальных условий, по причине среднего размера капель дисперсионной фазы благодаря которых упрощается коалесценция;

3) грубодисперсные – диаметр капель находится в диапазоне от 50 до 300 мкм. Данный вид эмульсий обладает низкой агрегативной устойчивостью, разрушение которой можно добиться простейшими методами, а именно: гравитационное осаждение, фильтрация или изменение внешних факторов (температура и давление).

Классификация по размеру частиц дисперсионной фазы [80-86]:

1) макроэмульсия (грубодисперсная) – в данном типе эмульсий размер частиц дисперсионной фазы составляет более 1 мкм, что делает ее термодинамически нестабильными, это обуславливает их склонность к фазовому расслоению;

2) микроэмульсия (высокодисперсная) – в данном типе эмульсии размер частиц дисперсионной фазы находится в диапазоне от 100 до 1 мкм, что делает ее термодинамически стабильной за счет низкого межфазного натяжения и самопроизвольного формирования;

3) наноэмульсия (ультрадисперсная) – в данном типе эмульсий размер частиц дисперсионной фазы не превышает 10 нм, что делает их термодинамически нестабильными, но обладают высокой кинетической устойчивостью.

Классификация по кинетической стабильности, внешнего вида, плотности и вязкости [87-89]:

1) стабильные эмульсии – это тип эмульсий, в которых фазы не сливаются с течением времени и остаются стабильными в течение длительного времени. Устойчивость обуславливается за счет наличия в них природных стабилизаторов, предотвращающие слияние фаз.

2) мезостабильные эмульсии – это тип эмульсий, которые находятся в промежуточном состоянии между устойчивым и неустойчивым. Они состоят из двух фаз: непроникающей (непромокаемой) фазы и дисперсной фазы, которая

находится внутри непроникающей фазы в виде мельчайших капель или частиц. Однако, эти эмульсии с течением времени могут агрегироваться, разрушаться или изменять свою структуру под воздействием внешних факторов, таких как температура, физическое воздействие или физико-химические преобразования нефти.

3) нестабильные эмульсии – этот тип эмульсий обладает низкой агрегативной устойчивостью и начинают самостоятельно разделяться на отдельные составляющие за короткий промежуток времени. Отсутствие стабильности обуславливается низким содержание эмульгаторов или резким изменением внешних факторов, изменение температуры и механическое воздействие.

Стоит отметить, что кинетическая стабильность может меняться в зависимости от условий хранения или использования эмульсий.

Одной из самых первых классификаций введенной в первой половине 20 века считается классификация, которая подразделяет эмульсии как временные и постоянные [87]. Отличие заключалось в том, что временная эмульсия разрушалась за счет обычного отстаивания, а постоянная не разрушается до тех пор, пока на эмульсию не будут эффективно воздействовать какие-либо внешние факторы.

Классификация по лиофильности и лиофобности водонефтяных эмульсий [90]:

Лиофильные эмульсии – это эмульсии, в которых масляные частицы (лиофильная фаза) хорошо смешиваются с дисперсионной средой (водная фаза) и равномерно распределяются по ней. Такие эмульсии образуются при наличии поверхностно-активного вещества (эмульгатора), который обладает как лиофильными, так и лиофобными свойствами. Лиофильное взаимодействие эмульгатора с маслом и водой способствует снижению межфазного натяжения и образованию прочного защитного слоя вокруг капель дисперсной фазы, что предотвращает их коалесценцию и седиментацию. Благодаря этому лиофильные эмульсии обладают высокой устойчивостью и могут сохранять свою структуру в течение длительного времени.

Примером лиофильной водонефтяной эмульсии является молочный жир, который состоит из мельчайших жировых глобул, окруженных белковыми и фосфолипидными оболочками. Такие эмульсии могут встречаться также в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности, а в нефтедобыче – при использовании стабилизаторов природного происхождения, таких как асфальтено-смолистые вещества.

Лиофобные эмульсии – это эмульсии, в которых масляные частицы (лиофобная фаза) плохо или не смешиваются с водой (водная фаза), а образуют в эмульсии отдельную фазу. Такие эмульсии образуются без использования эмульгатора или с использованием эмульгаторов, обладающих только лиофобными свойствами. Вследствие недостаточной стабилизации капли дисперсной фазы быстро коалесцируют, что приводит к фазовому разделению системы в течение короткого времени. Лиофобные эмульсии характеризуются высоким межфазным натяжением и термодинамической неустойчивостью.

Таким образом, различие между лиофильными и лиофобными эмульсиями определяется их устойчивостью, наличием эмульгаторов и физико-химическими свойствами компонентов, участвующих в процессе эмульгирования

Большинство водонефтяных эмульсий являются лиофобными и с термодинамической точки зрения относятся к неустойчивым системам, которые в течение неопределенного количества времени стремятся к расслоению на две фазы [91-93]. Однако, этого не происходит из-за воздействия множества различных факторов, например, при использовании специализированного нефтедобывающего оборудования, которое способствует интенсивному перемешиванию или при добыче высоковязкой нафтеновой нефти, окисляющиеся до нафтеновых кислот при внешнем воздействии, образуются устойчивые водонефтяные эмульсии. Это приводит дополнительным трудностям по подбору условий и способа разрушения водонефтяных эмульсий.

Умение правильно относить различные типы водонефтяных эмульсий к той или иной классификации является ключевым фактором, который может объяснить причины устойчивости, подобрать правильный способ воздействия на ней для

успешного разделения и рассмотреть варианты дальнейшего применения водонефтяных эмульсий при нефтедобыче и нефтепереработке.

1.4 Устойчивость водонефтяных эмульсий и факторы их стабилизации

Устойчивость водонефтяных эмульсий является важной характеристикой, которая объясняет способность эмульсии не разрушаться и не расслаиваться в течение продолжительного количества времени. Данный показатель зависит от различных факторов, но в основном от природы нефти, которой образована эмульсия.

Обратные водонефтяные эмульсии типа «вода в нефти» могут образовывать высокоустойчивые формы, что может отрицательно сказаться на нефтедобыче и нефтепереработке. Основная причина заключается в том, что дисперсионной средой в данном типе эмульсии выступает нефть.

Нефть представляет собой многокомпонентную систему, состоящую из углеводородов различного состава и молекулярной массы, а также гетероатомных соединений, таких как асфальтены, смолы и нафтеновые кислоты. Данные компоненты обладают ярко выраженными поверхностно-активными свойствами и способствуют образованию прочных межфазных пленок, препятствующих коалесценции водных капель. Экспериментальные данные показывают зависимость, что чем больше в состав нефти входит высокомолекулярных соединений, тем выше будет устойчивость водонефтяной эмульсии, прочность образованных адсорбирующих оболочек будет увеличиваться в ряду от легкой нефти к тяжелой и высоковязкой. Также наличие нафтеновых кислот в нефти, способствует укреплению адсорбционного слоя за счет увеличения межфазного натяжения и образования водородных связей и ионных взаимодействий.

Устойчивость водонефтяных эмульсий определяется комплексом факторов, включая химический состав нефти, концентрацию поверхностно-активных соединений, а также термодинамические и механические условия формирования эмульсии.

Численный показатель устойчивости водонефтяных эмульсий рассчитываются по формуле (1), выведенной Ребиндером [64, 66, 67, 72]:

$$\tau = \frac{H}{v} \text{сек}, \quad (1)$$

где Н –высота столба, см;

v – средняя линейная скорость самопроизвольного расслоения системы, см/сек.

На практике устойчивость водонефтяных эмульсий могут обуславливать следующие физические характеристики: [92]:

1) Физико-химические свойства эмульгаторов и стабилизаторов. Присутствие в системе стабилизирующих поверхностно-активных веществ или природных эмульгаторов и стабилизаторов напрямую влияют на устойчивость водонефтяных эмульсий, в зависимости от физико-химических характеристик и молекулярного состава исходной нефти, количество эмульгаторов и стабилизаторов может изменяться в меньшую или большую сторону. Эмульгаторы облегчают смешивание несмешивающихся жидкостей (вода в нефти), способствуя образованию мелкодисперсных частиц, а стабилизаторы способны образовывать бронирующие адсорбционные слои, которые будут препятствовать коалесценции капель воды. Поверхностно-активные вещества снижают межфазное натяжение, способствуя увеличению стабильности водонефтяной эмульсии.

2) Температура смешивающихся жидкостей. При изменении температуры изменяются реологические свойства фаз, а именно показатели плотности и вязкости, что благоприятно сказывается на смешивании фаз. Это происходит из-за уменьшения механической прочности адсорбционных оболочек, которые как могут препятствовать разделению, так и способствовать их смешиванию. С увеличением температуры вязкость нефти уменьшается, облегчая и образование эмульсий, так и их разрушение.

3) Дисперсность системы. Размер дисперсионной фазы, которая распределена по всему объему эмульсии влияет на устойчивость водонефтяных эмульсий – это характеристика называется дисперсность системы. Дисперсность

бывает мелкодисперсной диаметр капель воды от 0,02 до 50 мкм, среднедисперсная диаметр капель воды от 20 до 50 мкм и грубодисперсной диаметр капель воды от 30 до 300 мкм. В водонефтяных эмульсиях встречаются все три вида дисперсности и это называется полидисперсность. Чем выше дисперсность, тем выше устойчивость эмульсии, однако за счет этого увеличивается поверхность раздела двух фаз появляется большой запас свободной поверхностной энергии, и эмульсия становится термодинамически неустойчивой. Однако, устойчивость эмульсий высоковязкой нефти обуславливается наличием в ней мелкодисперсных частиц.

4) Образование диэлектрического слоя. В пластовой воде, как и в нефти могут быть растворены различные концентрации неорганических солей, вследствие чего может образовать двойной электрический слой. Он образуется на поверхности границ фаз, защищая частицы эмульсии от коалесценции подобно защитному адсорбционному слою. Рисунок 1.3 иллюстрирует образование двойного электрического слоя, возникающий из-за солей, которые растворены в пластовой воде, чем больше общая минерализация пластовой воды, тем больше электролитов, которые способны диссоциировать на катионы и анионы, адсорбируясь на границе раздела фаз. Двойной электрический слой помогает отталкивать капли друг от друга и предотвращать их слияние и разделение.

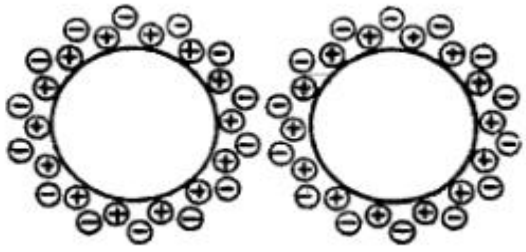


Рисунок 1.3 – Схема двойного электрического слоя на глобулах нефтяной эмульсии

5) pH пластовой воды. Водородный показатель пластовой воды также сказывается на устойчивости водонефтяных эмульсий по причине влияния на упругие свойства поверхностных слоев. Если принудительно увеличить водородный показатель, то реологические свойства поверхностных слоев на

границе нефть-вода уменьшаются. Этого можно добиться при введении в эмульсию щелочи, которая способствует разложению на нефть и воду из-за снижения механической прочности бронирующих оболочек.

6) Разница в плотности и вязкости несмешивающихся фаз. По своей природе две жидкости, которые значительно отличаются по показателям плотности и вязкости обычно не смешиваются и не могут образовывать эмульсии. Однако наличие эмульгаторов позволяет преодолеть разницу и образовать устойчивые водонефтяные эмульсии. Такому же принципу подчинен процесс разрушения эмульсии, чем больше разность плотностей воды и нефти, тем легче добиться их разделения, и наоборот, чем ближе друг к другу показатели плотности и вязкости смешивающихся жидкостей, тем сложнее добиться их разделения.

7) Формирование пленки. Дополнительным фактором, обуславливающим устойчивость водонефтяных эмульсий, могут служить образование пленок, которые могут образоваться на поверхности капель воды, предотвращая их слияние. Образование пленок может происходить за счет взаимодействия эмульгаторов с добавками, которые используются при добыче нефти.

8) Диспергирование. Механическое воздействие, перемешивание и взбалтывание, которое непосредственно происходит при добыче нефти с применением современного нефтедобывающего оборудования. При это происходит диспергирование вода в нефть или нефть в воду, образуя устойчивые водонефтяные эмульсии.

Таким образом, устойчивость водонефтяных эмульсий определяется совокупностью множества факторов, включающих физико-химические свойства эмульгаторов, температуру, дисперсность, присутствие солей и твердых частиц, механическое воздействие, а также термодинамические параметры системы. Глубокое понимание этих факторов позволяет эффективно управлять процессами разрушения или стабилизации эмульсий в нефтедобывающей и перерабатывающей промышленности.

Устойчивость эмульсий принято разделять на два типа: седиментативную (кинетическую) и агрегативную [64, 71, 73, 81, 91].

В обоих случаях речь идет о способности системы сохранять гомогенность и не расслаиваться на нефтяную и водную фазы в течение длительного времени. Конкретные значения этих характеристик определяются составом эмульсии, дисперсностью частиц, присутствием стабилизаторов и внешними условиями [93-98]. Данные характеристики зависят от множества факторов, включая состав эмульсии, дисперсность фаз, наличие стабилизаторов и внешние воздействия.

Седиментативная устойчивость отражает стойкость эмульсии к гравитационному разделению фаз в отсутствие внешнего механического воздействия. Она тем выше, чем меньше разность плотностей между нефтью и водой, чем выше вязкость дисперсионной среды и чем эффективнее поверхностно-активные компоненты (природные эмульгаторы) препятствуют оседанию или всплыванию капель. При высокой седиментативной устойчивости эмульсия длительное время остаётся однородной; при низкой происходит осаждение дисперсной фазы, укрупнение капель и ускоренное расслоение системы.

Агрегативная устойчивость характеризует способность эмульсии противостоять слиянию капель (коалесценции) и сохранению структуры при внешних воздействиях – перемешивании, вибрации, перепадах давления. Высокая агрегационная устойчивость обеспечивается наличием структурно-механических барьеров на межфазной границе; низкая ведёт к укрупнению дисперсной фазы, снижению общей устойчивости и, в конечном счёте, к разрушению эмульсии.

Снижение агрегативной устойчивости происходит в результате двух основных процессов коалесценции и коагуляции. Коалесценция представляет собой слияние капель дисперсной фазы при их непосредственном контакте, что приводит к образованию более крупных частиц и сокращению межфазной поверхности. Этот процесс характерен как для эмульсий, так и для других дисперсных систем, например коллоидных растворов или аэрозолей [83, 96].

Коалесценция и коагуляция в водонефтяных эмульсиях протекают при столкновении диспергированных капель нефти или воды, что приводит к увеличению дисперсной фазы с последующим разделением системы на отдельные фазы.

Коалесценция – это процесс объединения жидких или газообразных капель, или частиц в более крупные капли или частицы. При этом происходит слияние или столкновение мелких частиц, образуя более крупные структуры. Коалесценция может происходить в различных средах, таких как атмосфера, эмульсии или коллоидные системы. Коагуляция – это процесс столкновения или склеивания мелких частиц или коллоидных частиц в большие агрегаты или глобулы. В результате коагуляции образуется сгусток или осадок из частиц, которые были предварительно равномерно распределены в жидкости или газе. Коагуляция может быть вызвана различными факторами, такими как изменение pH, температурные или механические воздействия, добавление химических коагулянтов или электрическое поле.

На седиментативную и агрегативную устойчивость водонефтяных эмульсий влияет ряд физических и термодинамических параметров. Ключевую роль играют плотность и вязкость дисперсионной среды и дисперсной фазы, которые определяют гидродинамические и диффузионные процессы внутри системы. Природные эмульгаторы и стабилизаторы в составе нефти могут изменять межфазное натяжение и адсорбционные свойства на границе раздела фаз. Этот параметр может как усиливать, так и ослаблять устойчивость эмульсионной системы. Температурный режим влияет на скорость коалесценции и седиментации дисперсных частиц, а уровень водородного показателя пластовой воды обеспечивает электростатическое взаимодействие между каплями, определяя их склонность к слиянию [94].

Выявление факторов, определяющих устойчивость водонефтяных эмульсий, необходимо для обоснованного выбора условий их разрушения, а также для оптимизации процессов добычи, транспортировки и переработки нефтяного сырья.

Основополагающими факторами, влияющими на устойчивость водонефтяных эмульсий, являются наличие в составе нефти природных эмульгаторов и стабилизаторов.

Природные эмульгаторы и стабилизаторы подразделяются на природные и синтетические:

При добыче из скважины нефть и пластовая вода всегда содержит в себе некоторую часть растворенных и взвешенных веществ, определенная часть из них обуславливает устойчивость водонефтяных эмульсий. Некоторые из них способствуют формированию и стабилизации водонефтяных эмульсий, такие вещества называют природными эмульгаторами и стабилизаторами. Природными эмульгаторами и стабилизаторами, содержащимися в нефти, могут выступать [99-102]:

1) асфальтены – гетероатомные углеводороды с высокими показателями молекулярной массы, обладают высокой поверхностной активностью, вследствие чего образуют прочные адсорбционные слои на границе раздела фаз;

2) смолы – смесь кислород- и азотсодержащих углеводородов, которые адсорбируются на поверхности глобул воды, увеличивая устойчивость эмульсий;

3) высокомолекулярные парафины – участвуют в образовании эмульсий при низких температурах в виде микрокристаллов;

4) нафтеновые кислоты и их соли – природные поверхностно-активные вещества, которые формируют устойчивые мицеллярные структуры, препятствуя разрушению эмульсий;

5) механические примеси (остатки горных пород, песок, механические примеси, сульфид железа) – состоят их твердых мелких частиц, которые адсорбируют на границе раздела фаз, препятствуя коалесценции. Могут образовывать прочные коагуляционные структуры;

6) растворенные кислоты и соли – влияют на величину pH, изменяя заряд капель дисперсионной фазы и тем самым воздействуют на электростатическое взаимодействие между ними.

Природные эмульгаторы и стабилизаторы выступают в качестве ключевых факторов, обуславливающих формирование и устойчивость водонефтяных эмульсий. Их состав и концентрация зависят от свойств нефти, пластовой воды и условий добычи. Понимание механизмов стабилизации эмульсий позволяет разрабатывать эффективные методы разрушения устойчивых эмульсий, что важно для процессов подготовки, транспортировки и переработки нефти.

Природные эмульгаторы – это вещества, которые способствуют смешению воды и нефти, образуя стабильные эмульсии, препятствуя их разделению. Они подразделяются на ионогенные, продиссоцированные на ионы и получившие электрический заряд, и неионогенные, которые встречаются в растворе в виде молекул [69, 70].

Ребиндер после многочисленных исследований пришел к выводу, что устойчивость водонефтяных эмульсий обуславливается несколькими группами веществ: [67, 103].

1) Вещества с сильно выраженными поверхностно-активными свойствами, к этой группе можно отнести нафтеновые (полициклические) и жирные кислоты, а также низшие смолистые вещества. Благодаря способности к адсорбции на границе раздела фаз они формируют хаотичные молекулярные слои, уменьшая межфазное натяжение и способствуя диспергированию водных капель в дисперсионной среде. Данный эффект связан с термодинамически обусловленной адсорбцией молекул на границе раздела фаз вода-нефть, что снижает вероятность коалесценции капель и способствует их равномерному распределению в дисперсионной среде.

2) Вещества со слабо выраженными поверхностно-активными свойствами, к этой группе относятся асфальтены и асфальтогеновые кислоты, высшие смолистые вещества. Данные вещества обладают способностью выстраиваются в плотных и структурированных молекулярных слоев на границе раздела фаз, увеличивая агрегативную устойчивость эмульсий за счет образования бронирующих адсорбционных оболочек.

3) Механические примеси органического и неорганического состава (глина, песок, ил, сульфид железа, кремнийорганические соединения). Главным критерием, при котором данные вещества будут привносить свой вклад в устойчивость водонефтяных эмульсий, заключается в размере этих самых механических примесей. Они должны быть в несколько раз капель воды, которые распределены в дисперсионной среде, образовывая прочные бронирующие оболочки при прилипании их к дисперсионным каплям.

Структурно-механические свойства, которые препятствуют коалесценции образуются благодаря адсорбционным слоям, стабилизированным на глобулах воды. Содержание в нефти диспергированных частиц обуславливают разнообразный состав молекулярных слоев, также значимый вклад вносит состав пластовой воды, растворенные в ней вещества и кислотность. Стабилизирующие адсорбционные слои на глобулах воды в водонефтяных эмульсиях являются ключевыми элементами, обеспечивающими устойчивость и длительность существования эмульсии. Эти слои формируются за счет адсорбции на поверхности глобул воды различных молекулярных компонентов, обеспечивая их электростатическое или строительное взаимодействие.

В настоящее время часто используется такое определение, как гидрофильно-липофильный баланс, характеризующее соотношение полярных и неполярных групп в последовательной молекуле поверхностно-активных веществ. Этот параметр играет ключевую роль в проявлении его межфазного распределения, критической структуры мицеллообразования и способности стабилизировать его.В настоящее время часто используется такое определение как гидрофильно-липофильный баланс.

Гидрофильно-липофильный баланс является ключевым параметром при формировании эмульсий. Гидрофильно-липофильный баланс деэмульгатора определяет его способность устанавливать и поддерживать стабильность эмульсии [63, 65, 103].

Гидрофильно-липофильный баланс является безразмерной величиной, однако варьируются в диапазоне от 0 до 20, где 0 означает полностью липофильный, а 20 полностью гидрофильный [104-107].

Деэмульгаторы по значению гидрофильно-липофильного баланса подразделяются на три группы:

– эмульгаторы с низкими значениями гидрофильно липофильного баланса в диапазоне от 0 до 7. Данная группа эмульгаторов преимущественно липофильна и используется для стабилизации водонефтяных эмульсий типа «вода в масле». Они способствуют диспергированию воды в нефти, образуя масляные

дисперсии. Примерами таких эмульгаторов выступают: жирные спирты, сложные эфиры;

– эмульгаторы со средними значениями гидрофильно липофильного баланса в диапазоне от 8 до 13. Эти эмульгаторы обладают сбалансированными гидрофильно-липофильными свойствами и могут применяться как в эмульсиях «масло в воде», так и в эмульсиях «вода в масле» в зависимости от условий применения. Примерами таких эмульгаторов выступают: полисорбаты, этоксилированные спирты;

– эмульгаторы с высоким гидрофильно липофильного баланса в диапазоне от 14 до 20. Представители данной группы обладают преимущественно гидрофильными свойствами и применяются для стабилизации эмульсий типа «масло в воде».

Стабильность бронирующих адсорбционных слоёв на поверхности водяных глобул определяется несколькими взаимосвязанными характеристиками:

- Толщина адсорбционного слоя определяет площадь контакта между фазами. При увеличении толщины возрастает барьерный эффект, препятствующий коалесценции капель. Формирование плотных структур связано с концентрацией поверхностно-активных веществ и природных эмульгаторов и стабилизаторов (асфальтенов, смол), которые повышают механическую прочность слоя.
- Плотность слоя характеризует его способность противостоять коагуляции глобул воды. Высокая плотность достигается благодаря присутствию ароматических углеводородов и полярных соединений, которые формируют прочную межфазную оболочку.
- Устойчивость к внешним воздействиям отражает сохранение целостности слоя при температурных колебаниях, механических нагрузках и химических факторах. Так, асфальтеновые слои стабильны из-за сложного молекулярного строения, тогда как парафиновые при нагреве теряют свою устойчивость, снижая стабильность эмульсии.
- Химический состав. Состав адсорбционного слоя определяет его стабилизирующий эффект. Присутствие асфальтенов, смол и поверхностно-

активных веществ обеспечивает высокую адсорбционную способность, что позволяет слою прочно удерживаться на поверхности водяных глобул.

Наибольший вклад в устойчивость водонефтяных эмульсий высоковязких нефтей оказывают нафтеновые кислоты и их соли и смолисто-асфальтеновые вещества [108-115].

Большая часть солей нафтеновых кислот обладают ограниченной растворимостью или полной нерастворимостью в углеводородной фазе, но при этом они неограниченно растворяются в воде. Растворимость в воде приводит к снижению поверхностного натяжения воды и нефти на границе раздела фаз. Эмульсии, в которых эмульгаторами и стабилизаторами являются только нафтеновые кислоты, в большинстве случаев характеризуются низкой агрегативной устойчивостью, которая обусловлена слабой адсорбционной прочностью бронирующего слоя. Однако, если пластовая вода обретает щелочную среду, то при смешивании с нефтью, нафтеновые углеводороды будет способствовать образованию более устойчивых форм водонефтяных эмульсий.

Противоположностью нафтеновым углеводородам являются смолисто-асфальтеновые вещества, которые обладают хорошей растворимостью в нефти, полным отсутствием растворимости в воде. За счет высоких содержаний ароматических углеводородов, а также высокомолекулярных соединений смол и асфальтенов, обеспечивается образование прочных бронирующих адсорбционных слоев, эти слои играют роль своеобразного барьера, препятствующего коалесценции (слиянию) капель воды, что стабилизирует водонефтяные эмульсии. Именно тяжелые и высоковязкие образцы нефти, в которых смолисто-асфальтеновые вещества концентрируется в больших количествах. образуя крайне устойчивые формы водонефтяных эмульсий.

Еще одной особенностью смолисто-асфальтеновых веществ является концентрирование в себе металлпорфиринов ванадия и никеля, которые достигают 80-90 % от общего содержания во всей нефти. В асфальтеновой фракции порфирины никеля вносят значительный вклад в образовании и стабилизации эмульсий. Однако их доля в смолисто-асфальтеновых веществах крайне мала, чем

порфирины ванадия, которые не влияют на процессы образования и стабилизации эмульсий. Из этого следует вывод, что соединения, которые обладают более высокой растворимостью в нефтяной фазе, чем в водной фазе, являются эмульгаторами, которые способствуют образованию устойчивых водонефтяных эмульсий обратного типа. Исследования показали, что металлпорфирины играют ключевую роль при образовании водонефтяных эмульсий на ранних этапах добычи нефти. Порфирированные комплексы связываются с ванадием и никелем в определенном соотношении, и если знать их приблизительные концентрации, то возможно будет спрогнозировать и предотвратить образование эмульсий на ранних этапах добычи нефти. Данные, полученные после проведенных исследований, выявили, что для образования устойчивой водонефтяной эмульсии, образованной свежей нефтью концентрация ванадия и никеля должна быть более 15 ppm [116-119].

Для образования устойчивых водонефтяных эмульсий, в которых дисперсионной средой является нефть с преобладанием парафиновых углеводородов требуются специальные условия. Все дело в природе парафинов, которые представляют из себя насыщенные углеводороды нормального или разветвленного строения, которые не обладают ярко выраженными полярными свойствами. Однако при наличии в нефти парафинов с высокими показателями молекулярной массы, которые кристаллизуются при понижении температуры ниже точки помутнения, то они способны адсорбироваться на поверхностях глобул воды, образовывая механический барьер, препятствующий коалесценции капель воды [67]. Парафинистые нефти чаще всего формируют эмульсии типа «вода в нефти», которые, однако, менее стабильны по сравнению с системами, стабилизированными поверхностно-активными веществами или асфальтенами. Это связано с тем, что парафиновые кристаллы образуют менее прочные адсорбционные слои, которые легче разрушаются при изменении температуры или механическом воздействии.

Устойчивость водонефтяных эмульсий, образованных от парафинистых нефтей зависит от следующих факторов:

1) *Температура.* Снижение температуры увеличивает количество кристаллизующихся парафинов, что способствует формированию более устойчивых эмульсионных систем.

2) *Содержание парафинов* чем выше доля парафинов в составе нефти, тем больше вероятность образования микрокристаллов, стабилизирующих эмульсию.

3) *Механические примеси.* Твердые частицы усиливают адсорбционные свойства парафинов, создавая дополнительный барьер для объединения водных капель.

4) *Скорость перемешивания.* Активное механическое воздействие, например, при транспортировке или добыче, способствует диспергированию воды в нефти и образованию эмульсий.

Зарубежные авторы [67] подразделяют эмульгирующие вещества на следующие 4 группы:

1. Простые неорганические электролиты. Например, если в воде растворить небольшое количество тиоцианата калия (KCNS) получится временная разбавленная эмульсия типа «нефть в воде» или гидрозоль. Устойчивость у нее обуславливается не наличием в ней эмульгаторов, а образованием двойного электрического слоя на водной стороне межфазной поверхности.

2. Эмульгаторы, образованные высоким содержанием поверхностно-активных веществ (мыла и детергенты). С помощью их могут быть получены очень устойчивые эмульсии за счет наличия в этих соединениях гидрофильных и гидрофобных групп. Дифильные молекулы хорошо адсорбируются на границах раздела фаз, повышая устойчивость эмульсий.

3. Высокомолекулярные соединения. (протеины, каучук, смолы, крахмал, синтетические полимеры). В их состав входит большое количество гидрофильных и гидрофобных групп, которые также довольно хорошо адсорбируются на границе раздела фаз.

4. Тонкоизмельченные нерастворимые порошки. Принцип их действия заключается в том, что со всех сторон частички порошка обволакивают глобулу воды и образуют бронирующую оболочку, не давая каплям слипнуться

В настоящее время было установлено, что весомый вклад в устойчивость и образование водонефтяных эмульсий вносит наличие сульфида железа [108]. Образование сульфида железа происходит при извлекании нефти из пласта и обуславливается процессом коррозии нефтедобывающего оборудования и наличием сероводорода, и серы в тяжелых нефтяных фракциях. При закачке воды в нефтяной пласт нефтедобывающее оборудование подвергается коррозии, за счет наличия в воде растворенного кислорода, в связи с чем вода насыщается ионами железа, которая благополучно вступает в реакцию с сероводородом и серой, содержащийся в тяжелых нефтяных фракциях. Также коррозию нефтедобывающего оборудования вызывает процедура обработки призабойной зоны пласта соляной кислотой [120].

$$Fe + H_2S = FeS\downarrow + H_2\uparrow$$

$$Fe^{2+} + 2S = FeS\downarrow$$

Частицы сульфида железа имеются гидрофильные и гидрофобные участки, которые способны адсорбироваться на границах раздела фаз смолисто-асфальтеновых веществ, парафинов и нафтеновых кислот, что приводит к существенному вкладу в устойчивость водонефтяных эмульсий [121]. Ситуация осложняется при работе с высоковязкими нефтями устойчивость которой обусловлена повышенными показателями плотности и вязкости, также при достижении концентрации сульфида железа более 200 г/т в сочетании с коллоидными частицами сульфида железа диаметром от 0,1 до 10 мкм происходит увеличение динамической вязкости, повышая устойчивость водонефтяной эмульсии. Сочетание вышеперечисленных факторов приводит к образованию высокоустойчивых эмульсий для деструкции, которой будет затрачено большое количество времени.

Образование сульфида железа зависит от нескольких факторов: концентрация сероводорода и ионов железа, процента обводненности скважины и самым важным фактором является величина pH пластовой воды.

При величине pH менее 3 сульфид железа не способен образоваться. Самые первые зарождения коллоидных частиц FeS замечаются при достижении pH 3.5.

Стандартное значение pH пластовой воды варьируется от 5 до7, именно при таких значениях достигается максимальная устойчивость эмульсии обратного типа в/н, весь образованный сульфид железа переходит в нефть. При достижении pH больше 7 частицы становятся более гидрофильными происходит замедление перехода сульфида железа в нефтяную фазу, особенно это заметно в сочетании с неионогенным деэмульгатором [122, 123].

Стоит отметить, что наличие любых механических примесей в водонефтяной смеси увеличивают устойчивость эмульсии [124-126]. Это такие соединения как: глина, песок, остатки горных пород, они могут образовывать бронирующие адсорбционные слои как с нефтью, так и с пластовой водой, приводящие к сложности дальнейшего отделения водной фазы от нефтяной.

Исследование состава водонефтяной эмульсии, включая наличие механических примесей помогает узнать причины устойчивости водонефтяных нефтяных. Это необходимо, чтобы в дальнейшем подобрать условия воздействия на водонефтяную эмульсию для успешного разделения и получения обезвоженной нефти.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, РЕАГЕНТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика объектов и используемые реагенты

Объекты исследования

В представленной работе все исследования проводились на реальных пробах водонефтяных эмульсий месторождений Ханты-Мансийского автономного округа – ХМАО-Югры, предоставленных лабораторию исследования свойств пластовых флюидов на базе «Научно-аналитического центра рационального недропользования им. В.И. Шпильмана». Полученные образцы представляют собой эмульсии, образовавшиеся в результате добычи нефти, и были собраны в специальные пробоотборники для последующего детального изучения.

Обратные водонефтяные эмульсии, образованные от высоковязкой нафтеновой нефти (образцы 2.1, 2.2, 2.3) были получены после прохождения через блок электрического разделения водонефтяной смеси и после неудачного процесса были предоставлены в испытательную химико-аналитическую лабораторию для установления ее химического состава.

Были исследованы образцы множественных водонефтяных эмульсий, образованные легкими нефтями, парафинового основания (образцы 1.1-1.6), которые стабилизированы высоким содержанием механических примесей. Полученные пробы также были отобраны на месторождениях ХМАО-Югры. Основной задачей являлось подбор способа разделения и определение типа эмульсии.

Анализируемые пробы водонефтяных эмульсий 2.1-2.3 являются эмульсиям обратного типа. Высокая стабильность эмульсионных систем, которые образуются из высоковязкой нафтеновой нефти, объясняется наличием в составе повышенного содержания природных эмульгаторов и стабилизаторов. К ним относятся асфальтены, смолы, высокомолекулярные соединения, а также механические примеси. Стабильность эмульсий данного типа во многом обусловлена присутствием насыщенных углеводородов, прежде всего полициклических соединений (нафтенового ряда), при добыче нефти из скважины полициклические

соединения склоны к окислению в связи с перепадами давления и температуры. В результате могут образовываться нафтеновые кислоты и их соли, которые также выступают природными эмульгаторами. Высокая агрегативная устойчивость эмульсий достигается за счёт образования прочных структурных связей между данными соединениями и прочими компонентами, входящие в состав нефти.

Анализируемые пробы водонефтяных эмульсий 1.1-1.6 относятся к эмульсиям множественного типа. Стабильность эмульсий, образованных из лёгких нефтей парафинового типа, в значительной мере определяется присутствием механических включений и микрокристаллических парафинов. Данные компоненты способны адсорбироваться на поверхности дисперсной фазы, которые в свою очередь формируют структурно-механические барьеры, затрудняющие разрушение эмульсий. Механические примеси попадают в нефть в процессе добычи, когда вместе с нефтью из пласта поднимаются частицы глины, песка, горных пород и сульфида железа, образующегося в результате коррозии оборудования. Поскольку такие эмульсии формируются из легких нефтей с преобладанием низкокипящих фракций, важно подобрать условия разрушения, которые не приведут к изменению химического состава нефти из-за испарения легких компонентов.

В качестве реагентов для проведения процедуры разрушения водонефтяных эмульсий и исследования отделенных фаз применялись следующие реактивы:

- Толуол марки х.ч. по ГОСТ 5789-78.
- Бензол марки х.ч. по ГОСТ 5955-75.
- Изопропанол марки х.ч. по ГОСТ 9805-84.
- Деэмульгаторы различных марок.

2.2 Методы исследования состава нефтесодержащих пластовых жидкостей

Определение содержания воды

Определение содержания воды методом Дина-Старка.

Для анализа содержания воды в образцах водонефтяных эмульсий использовались два разных метода. Первый из них – метод Дина-Старка, который выполняется в соответствии с требованиями ГОСТ 2477-2014 [127]. Этот способ широко применяется в нефтяной промышленности благодаря своей точности, простоте и надежности.

Процедура измерения содержания воды с использованием аппарата АКОВ включает несколько этапов. Сначала анализируемый образец эмульсии тщательно перемешивают для обеспечения однородности, после чего отбирают пробу и помещают её в специальную колбу. Колба подключается к обратному холодильнику, и начинается процесс нагрева. В качестве растворителя используется толуол, который добавляется в колбу вместе с образцом. При нагреве до температуры выше 100 °С, вода, содержащаяся в эмульсии, испаряется вместе с растворителем.

Пары воды и толуола поступают в холодильник, где конденсируются. Вода, как более тяжелый компонент, скапливается в специальной ловушке, а растворитель (толуол) возвращается обратно в колбу для повторного использования. Это позволяет точно определить объем воды, содержащейся в пробе, и исключить потери растворителя.

Определение содержания воды методом Карла-Фишера.

Для количественного определения воды в пробах товарной нефти применяли метод Карла Фишера с использованием автоматического титратора «Titrando 852» (Metrohm, Швейцария). Данное оборудование предназначено для анализа влагосодержания в жидких, твёрдых и газообразных веществах и широко востребовано в лабораторной практике благодаря высокой точности и универсальности.

Лабораторные исследования по определению воды в анализируемых пробах проводили согласно руководству по эксплуатации прибора.

Для предотвращения воздействия влаги воздуха виалы до использования выдерживали в эксикаторе. После завершения титрования приступали к следующему определению.

Процедура выполнения измерений включала следующие этапы:

- отбор аликвоты пробы в виалу проводили непосредственно исходя из руководства по эксплуатации прибора;
- герметизация виалы и размещение её в измерительную ячейку автосемплера;
- ввод в программе PC Control параметров эксперимента: номер позиции виалы в автосемплере, температура, масса навески;
- установка трех пустых герметичных виал для определения содержания влаги в воздухе (холостой опыт);
- запуск измерения кнопкой Start – прибор автоматически переходит в режим кондиционирования, после чего начинается титрование.

Метод Карла Фишера обеспечивает высокую точность и воспроизводимость результатов, что делает его надежных способом определения воды в сложных многокомпонентных системах, включая нефтепродукты.

Определение плотности и динамической вязкости

Измерения плотности и вязкости образцов водонефтяных эмульсий и товарной нефти выполняли на автоматическом вискозиметре SVM 3001 (Anton Paar, Австрия) в соответствии с ГОСТ 33-2016 [128]. Прибор предназначен для совместного определения динамической и кинематической вязкости, а также плотности жидкостей. Его конструкция объединяет измерительные ячейки для вязкости и плотности, электронный термостат, блок сбора и обработки данных, дисплей и панель управления.

Принцип измерения вязкости основан на регистрации частоты вращения внутреннего ротора, помещённого в цилиндр (внешний ротор) с исследуемой жидкостью. Вращение ротора инициируется магнитным полем постоянного магнита; возникающие при этом вихревые токи в медном корпусе внешнего ротора позволяют фиксировать частоту вращения внутреннего элемента.

Принцип измерения плотности базируется на определении резонансной частоты колебаний U-образной трубки из боросиликатного стекла, заполненной анализируемым образцом.

Методика работы на вискозиметре включает следующие этапы:

- проверка подключения прибора, наличия промывочных жидкостей (толуол, изопропанол), целостности трубок и состояния осушающего реагента (кассета должна быть открыта);
- гомогенизация образцов, отбор проб в виалы объёмом 50 см³, герметизация крышками с прокладками и размещение на автосемплере;
- очистка системы через программное обеспечение (режим Cleaning);
- выбор в ПО метода измерений в зависимости от типа образца, установка температуры анализа и идентификация пробы;
- запуск измерения кнопкой «Старт» (прибор автоматически выполняет цикл);
- повторное измерение того же образца из другой виалы.

Обработка результатов заключается в расчёте средних значений плотности и вязкости по двум последовательным определениям и оценке погрешности.

Определение молекулярной массы углеводородной фазы

Определение молекулярной массы проводили с использованием установки для криоскопического определения молекулярной массы Крион-1 и блока регулирования температуры погружного циркуляционного Ь01Ь серии мастер.

Принцип действия основан на измерении депрессии температуры – разницы температур кристаллизации чистого растворителя и анализируемого образца, растворенного в растворителе.

Ход эксперимента:

1) Подготовка весов и установки КРИОН-1 к работе выполняют в соответствии с их руководством по эксплуатации.

2) Включают криостат и задают значение установки равным 0 °С. Ожидают выхода криостата на режим.

3) Приготовление растворов.

Приготовление раствора пробы ведут в двух параллельных измерениях и следующей последовательности. Взвешивают пустую чистую колбу с закрытой пробкой, и записывают полученный результат (m_1). Добавляют в нее

приблизительно 0,3 $см^3$ пробы, закрывают, снова взвешивают и записывают результат (m_2). Добавляют в колбу приблизительно 13 $см^3$ бензола, закрывают, взвешивают и записывают результат (m_3).

Встряхивают колбу в течение минуты, отбирают 4 $см^3$ раствора и переливают его в чистую виалу. Виалу плотно закрывают крышкой. Рассчитывают массу пробы как $G_1=m_2 – m_1$; массу бензола как $G_2=m_3 – m_2$.

! Бензол, используемый для приготовления растворов и в качестве чистого растворителя, должен быть одним и тем же.

! Бензол обладает высокой летучестью и гигроскопичностью, соответственно во время приготовления растворов и определения температуры кристаллизации все емкости, содержащие бензол, необходимо держать герметично закрытыми.

4) В чистую виалу добавить 4 $см^3$ бензола и выполнить измерение температуры кристаллизации растворителя, нажав и удержав кнопку. В чистую виалу добавить 4 $см^3$ пробы и выполнить измерение температуры кристаллизации приготовленного раствора, нажав и удержав кнопку. По окончанию измерения вывести на дисплей и записать значение депрессии температуры, нажав кнопку. Если полученное значение депрессии температуры меньше 0,3 °С или больше 0,8 °С, то растворы пробы готовят повторно, пропорционально скорректировав навеску пробы так, чтобы значение депрессии температуры приблизилось к значению 0,5°С. После чего заново выполнить измерение. Повторить измерение температуры кристаллизации раствора испытуемого вещества для оставшегося раствора пробы. Установить защитную виалу на датчик температуры установки КРИОН-1 и выключить установку.

Определение группового состава (Sara-анализ)

Методика исследования:

Для проведения анализа использовалась стабильная (нелетучая) фракция нефти с температурой кипения выше 260 °С, полученная в результате перегонки исходных проб. Эта фракция была выбрана из-за её устойчивости к испарению и способности сохранять свои свойства при дальнейших исследованиях.

Выделение асфальтенов осуществлялось по исследовательской методике, основанной на схеме, описанной в ГОСТ 11851-2018. В качестве растворителя-осадителя применялся н-пентан, который заменил фракцию н.к.-50 °С, указанную в стандарте. Для этого пробу нефти смешивали с н-пентаном в пропорции 30 мл растворителя на 1 грамм нефти. Полученный раствор нагревали на водяной бане при температуре 50-55 °С в экстракционном аппарате, оснащенном обратным холодильником. Процесс кипячения продолжался 30 минут, после чего раствор оставляли для отстаивания в герметично закрытой колбе без доступа света на 1 час.

Мальтеновый раствор после отделения асфальтенов фильтровали через фильтр «синяя лента». Фильтр с осадком переносили в аппарат Сокслета и промывали асфальтены н-пентаном до исчезновения люминесценции в УФ-свете (365 нм) для удаления соосажденных смол и парафинов.

Затем растворитель заменяли на хлороформ и экстрагировали асфальтены до прозрачности смываемого растворителя. Основную часть хлороформа отгоняли, остаток переносили в предварительно взвешенный бюкс и высушивали до постоянной массы при 110 °С в сушильном шкафу.

Массовую долю асфальтенов рассчитывали в процентах от исходной навески нефти с учетом доли отгона фракции н.к.-260 °С, удаленной на этапе пробоподготовки.

Мальтеновый раствор объединяли с отмывным раствором и выпаривали н-пентан в сушильном шкафу при 70 °С до постоянной массы.

Разделение мальтенов на насыщенные углеводороды, ароматические соединения и смолы выполняли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле (Merk, 63-200 мкм). Навеску мальтенов наносили на стеклянную колонку (210 × 7 мм) при соотношении адсорбент : образец не менее 100 : 1; высота слоя силикагеля составляла 180 мм.

Элюирование проводили растворителями возрастающей полярности:

- смесь петролейного эфира и бензола (85:15) – для выделения парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов;

- смесь изопропанола и бензола (50:50) – для десорбции смол (бензольных и спирт-бензольных).

Границы выхода фракций контролировали по люминесценции в УФ-свете (365 нм) и визуально. Появление слабой голубой, переходящей в фиолетовую люминесценции соответствовало насыщенным и ароматическим углеводородам. Смена фиолетовой люминесценции на молочно-желтую фиксировала границу между ароматическими соединениями и бензольными смолами. В видимом свете переход смол определяли по изменению окраски элюата от желтой до темно-коричневой.

Собранные фракции переносили в предварительно взвешенные бюксы и упаривали досуха в сушильном шкафу: насыщенные и ароматические углеводороды – при 70 °С, смолы – при 110 °С. После достижения постоянной массы остатка рассчитывали массовую долю каждой фракции (в % от исходной навески нефти) с учетом доли отгона фракции н.к. – 260 °С, удаленной на стадии пробоподготовки. Контроль качества хроматографического разделения проводили с помощью хромато-масс-спектрометрического анализа.

Определение фракционного состава нефти

Определение фракционного состава по Энглеру

Методика измерений:

Для анализа фракционного состава методом Энглера использовался автоматический анализатор фракционного состава Diana Anton Paar (Австрия). Сущность метода заключается в проведении процесса однократной дистилляции образца нефти. Анализ выполняется в соответствии с требованиями ГОСТ 2177-99 метод Б. Температура нагрева пробы достигает 335 °С. Объем нефти для проведения анализа варьируется в пределах от 100 до 125 миллилитров. Время анализа может составлять от 30 до 60 минут. Продолжительность процесса зависит от физико-химических свойств и состава исследуемой нефти, которые влияют на скорость испарения.

Начальная температура кипения нефти является ключевым параметрам при использовании данного метода, так как данный показатель устанавливает

оптимальный температурный диапазон для воздействия на водонефтяную эмульсию. Благодаря полученному значение можно минимизировать потери низкокипящих фракций, которые могут испаряться при неправильно выбранных рабочих условиях.

Определение фракционного состава методом имитированной дистилляции:

Методика измерения:

Фракционный состав методом имитированной дистилляции определялся с использованием хроматографического комплекса «Кристалл 5000,2», Хроматек (Россия) с пламенно ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой.

В качестве методической базы для проведения исследований была выбрана программа, соответствующая стандарту ASTM 7169 [129], а также экспериментально оптимизированные условия анализа, разработанные в рамках собственных исследований. Для хроматографического разделения компонентов применялась стальная колонка марки J&W DB-HT Sim Dis, имеющая следующие параметры: длина 5 метров, внутренний диаметр 0,53 мм и толщина слоя неподвижной фазы 0,10 мкм. Условия анализа включали программируемый температурный режим: начальная температура 35 °С с изотермической выдержкой в течение 0,1 минуты, затем нагрев со скоростью 10 °С в минуту до достижения 400 °С, после чего следовала финальная изотермическая стадия продолжительностью 10 минут.

Для испарения пробы использовался программируемый испаритель, который нагревался от 40 до 425 °С со скоростью 25 °С в минуту. Температура пламенно-ионизационного детектора поддерживалась на уровне 425 °С. В качестве газа-носителя применялся гелий, подаваемый в режиме постоянного потока со скоростью 10 мл в минуту. Проба вводилась в колонку методом «on-column» (прямое введение в колонку) в виде раствора на основе сероуглерода.

Обработка полученных данных проводилась с использованием специализированного программного обеспечения «Хроматэк Аналитик 3.1» и «Хроматэк Дистилляция». Эти программы позволяют не только анализировать

хроматограммы, но и проводить расчеты, связанные с определением фракционного состава и других характеристик исследуемых образцов.

Определение молекулярного состава нефти

Методика исследования:

Для анализа фракций парафино-нафтеновых (насыщенных) и ароматических соединений использовался хромато-масс-спектрометрический комплекс. Концентрация анализируемых соединений составляла 10-15 мг/см³ в растворах н-гексана (для насыщенных углеводородов) и дихлорметана (для ароматических соединений). В качестве оборудования применялся газовый хроматограф Trace 1310 с колонкой TG-5MS (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм; неподвижная фаза – 5% фенил + 95% диметилполисилоксан), соединенный с трехквадрупольным масс-спектрометрическим детектором TSQ 8000 EVO производства Thermo Fisher Scientific (США).

Анализ выполняли на хромато-масс-спектрометре при следующих условиях: начальная температура колонки 60 °C (выдержка 1 мин), нагрев до 300 °C со скоростью 4 °C/мин (финальная изотерма 40 мин); температура инжектора 310 °C, температура трансферной линии 300 °C, температура источника ионизации 200 °C; задержка включения источника (solvent delay) 4 мин; газ-носитель – гелий (1 мл/мин); объем пробы – 0,5 мкл для насыщенных углеводородов и 1 мкл для ароматических соединений, ввод с делением потока (split ratio 10); ионизация электронным ударом (70 эВ), скорость сканирования 0,2 с/скан.Сбор и обработка данных осуществлялись с использованием программного обеспечения Xcalibur 4.0. Для идентификации пиков отдельных компонентов и расчета молекулярных параметров применялись данные из опубликованных справочников, научной литературы и руководств по биомаркерному анализу нефтей.

Масс-спектрометрический анализ проводился в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM – selected ion monitoring). Для фракции насыщенных углеводородов регистрировались ионы с m/z 177, 191, 217, 218, 253, а для фракции ароматических соединений – m/z 142, 156, 170, 178, 184, 192, 198, 231, 253. Эти значения m/z были выбраны на основе характеристических ионов,

соответствующих основным классам соединений. Площади пиков определялись путем интегрирования на масс-фрагментограммах соответствующих ионов. На основе этих данных рассчитывались молекулярные параметры, используемые в нефтегазопоисковой геохимии.

В работе применяли программный комплекс Xcalibur 4.0 для количественной обработки хроматографических данных. Полученные значения площадей пиков служили основой для расчёта молекулярных соотношений. Указанные индексы находят применение в геохимической практике при определении происхождения нефтяного сырья, оценке его зрелости и сопоставлении нефтей из разных пластов.

2.3 Аппаратурное и методическое обеспечение экспериментальных процедур

В данном разделе приведены сведения о лабораторном оборудовании и методах, применявшихся для экспериментального подбора и разработки способов разрушения водонефтяных эмульсий различных типов.

В работе были использованы:

- стандартное лабораторное оборудование: центрифуги для разделения фаз под действием центробежной силы, ультразвуковые ванны (кавитационное разрушение эмульсий), водяные бани (термостатирование), металлические сосуды для высокотемпературных, нагревательные кожухи и ленты для равномерного термостатирования проб;
- оригинальные устройства, разработанные в ходе исследований: лабораторное устройство для деструкции эмульсий, сочетающее несколько методов воздействия и комплекс для разделения водонефтяных смесей, оптимизирующий процесс разделения водонефтяных смесей в лабораторных условиях.

После детального анализа устойчивой водонефтяной эмульсии, образованной от высоковязкой нафтеновой нефти, была предложена комбинированная методика разрушения, которая учитывает все ключевые факторы стабильности, исследуемой эмульсионной системы. Применение разработанной

методики, позволяет получить углеводородную фазу с остаточным содержанием воды менее 1 %, что соответствует принятым нормативам качества нефти, а также позволяет проводить весь перечень аналитических определений с минимальными искажениями результатов.

Разработанные устройства значительно оптимизируют процедуру пробоподготовки водонефтяных эмульсий в лабораторных условиях за счёт сочетания термического, механического и химического воздействия в едином, непрерывном полуавтоматического цикле. Комплексный подход обеспечивает эффективную пробоподготовку даже высокостабильных образцов при минимальных временных затратах и минимальным вовлечением оператора, что повышает эффективность труда химиков-аналитиков, а также повышает экологичность процедуры разделения.

Метод многократного центрифугирования

Разрушение водонефтяной эмульсии с использованием центрифуги марки и Liston C 2203 (ООО «Листон», Россия). осуществлялось в лабораторных условиях при температуре комнатной температуре.

Процедура проведения эксперимента с применением центрифуги:

- образец водонефтяной эмульсии объемом 40 мл помещали в специальную пробирку объемом 50 мл, пробирку плотно закрывали крышкой, чтобы избежать утечки или испарения содержимого в процессе анализа;
- пробирку размещали в отсеке для центрифугирования. Далее крышку центрифуги закрывали, обеспечивая безопасность и стабильность работы прибора;
- На панели управления центрифуги устанавливали необходимые параметры для проведения эксперимента. Эти параметры включали скорость вращения (1800 об/мин), продолжительность центрифугирования (60 мин) и другие настройки, которые зависели от целей исследования. После тщательной проверки всех установок запускали центрифугу, начиная процесс разделения компонентов эмульсии под действием центробежной силы.

Объем отделившей водной фазы определяли визуальным путем.

Метод с применением ультразвукового воздействия

Разрушение водонефтяной эмульсии с использованием ультразвуковой ванны «Сапфир» Россия.

Процедура проведения эксперимента с применением ультразвуковой ванны:

- образец водонефтяной эмульсии объемом 100 мл помещали в химический стакан объемом 250 мл;
- стакан помещали и фиксировали в ультразвуковой ванне, высота воды в должна быть выше уровня образца эмульсии в стакане;
- на панели управления ультразвуковой ванны устанавливали необходимы параметры для проведения эксперимента. Эти параметры включали в себя мощность (35 кГц), продолжительность ультразвукового воздействия (60 и 120 минут) и другие параметры.

Объем отделившейся водной фазы определяли визуально.

Метод температурного воздействия

Термическое воздействие на образцы осуществляли с использованием водяной бани «LOIP» (Россия) в открытых и закрытых сосудах.

Процедура проведения эксперимента в негерметичной системе:

В химический стакан вместимостью 250 мл помещали 100 мл исследуемой эмульсии, фиксировали его и погружали в баню так, чтобы уровень воды в термостате превышал уровень жидкости в стакане. На панели управления задавали требуемую температуру; продолжительность выдержки составляла 24 или 48 часов в зависимости от задач эксперимента. Количество выделившейся водной фазы определяли визуально по изменению объёма. Объем отделившейся водной фазы определяли визуально.

Процедура проведения эксперимента в герметичной системе:

Образец эмульсии объёмом 700 мл заливали в специальный металлический сосуд и герметично закрывали. Для равномерного прогрева сосуд плотно обматывали нагревательной лентой. В замкнутом пространстве рост температуры сопровождался повышением давления, которое служило дополнительным дестабилизирующим фактором. Объём отделившейся воды рассчитывали по

разности между исходным объемом эмульсии и объемом отделившейся нефтяной фазы. Такая схема позволяет оценивать влияние на устойчивость эмульсии как температурного режима, так и повышенного давления.

Таким образом, метод позволяет изучать влияние не только температуры, но и давления на стабильность эмульсий.

***Выбор оптимальной температуры*:**

Для каждого типа эмульсии определяли температурный режим, обеспечивающий максимальное расслоение. В полипропиленовые пробирки вместимостью 50 мл помещали по 40 мл эмульсии, выдерживали при различных температурах и визуально фиксировали количество выделившейся воды. По результатам серии экспериментов устанавливали оптимальные значения температуры для каждого исследованного образца.

Метод с применением деэмульгаторов

В анализируемые образцы водонефтяных эмульсий были добавлены несколько видов деэмульгаторов: различных концентраций.

Далее проводился подбор оптимального объема каждого из представленных деэмульгаторов. В качестве испытуемого образца была выбрана эмульсия, образованная от высоковязкой нафтеновой нефти, обладающая высокой устойчивостью и сопротивлению ко всем видам физического воздействия. Для определения оптимального объема деэмульгатора был проведен ряд экспериментов. Эмульсию объемом 40 см³, которую разливали по отдельным пробиркам добавляли оптимально подобранный деэмульгатор «Диссолван 4411» на основе окиси этилена и пропилена в метаноле в различных концентрациях: 0, 1250, 2500, 2800, 5000 и 10000 г/т.

После добавления деэмульгатора все образцы подвергались процессу разрушения эмульсии методом термического воздействия в негерметичной системе при оптимальной подобранной температуре. В ходе экспериментов тщательно отслеживалась эффективность разрушения эмульсии путем измерения объема отделившейся воды в зависимости от количества, введенного деэмульгатора.

Метод определения частичной адсорбции смолисто-асфальтеновых веществ реагентом осушителем

Для оценки возможности адсорбции смолисто-асфальтеновых компонентов на хлориде кальция был проведён дополнительный эксперимент. Исходная гипотеза основывалась на том, что ионы Ca^{2+}, обладающие высокой поляризующей способностью, могут взаимодействовать с полярными гетероатомными группами смол и асфальтенов, способствуя их частичному осаждению или переходу в водную фазу.

Сравнительный анализ группового состава нефти до и после обработки реагентом выполняли методом тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием на анализаторе IATROSCAN MK-6S с автоматическим споттером (SES GmbH (Ltd) Analysesysteme, Германия). Процедура проведения анализа и интерпретация полученных хроматограмм соответствовали требованиям стандарта IP 469/01, регламентирующего количественное определение четырёх основных групп углеводородов:

- насыщенные (алкановые и циклоалкановые) углеводороды;
- ароматические соединения (моно- и полициклические);
- полярная фракция I (смолы);
- полярная фракция II (асфальтены).

Указанный метод применим для нефтяных остатков, вакуумных газойлей, битумов и других продуктов переработки, характеризующихся температурой 5 %-ного отгона не ниже 300 °C при атмосферной перегонке.

Перед выполнением основного эксперимента проводили калибровку прибора с использованием стандартных образцов. Подготовленные хроматографические планшеты активировали, наносили пробы автоматическим споттером, обеспечивающим воспроизводимость объёма и позиции нанесения, затем осуществляли разделение в системе растворителей согласно методике IP 469/01.

Полученные хроматограммы обрабатывали с использованием встроенного программного обеспечения, позволяющего рассчитывать массовую долю каждой компонентной группы на основе площадей пиков с учётом индивидуальных

коэффициентов чувствительности детектора. Сравнение составов исходной и обработанной нефти дало возможность количественно оценить адсорбционную активность хлорида кальция по отношению к полярным компонентам.

ГЛАВА 3. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ДЕСТАБИЛИЗАЦИИ УСТОЙЧИВЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ЗАДАЧАХ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА НЕФТИ

3.1 Определение структуры устойчивых водонефтяных эмульсий

Образцы эмульсий 1.1-1.6 представляют собой жидкость светло-коричневого оттенка с сиропообразной консистенцией. Их структура неоднородна и содержит включения в виде нефтяных сгустков и водных фрагментов, которые исчезают при тщательном перемешивании. Образцы 2.1-2.3 имеют цветовую гамму от светло до темно-коричневого, отличаются однородной структурой без видимого разделения на водную и нефтяную фазы. Их вязкость сравнима с густотой меда.

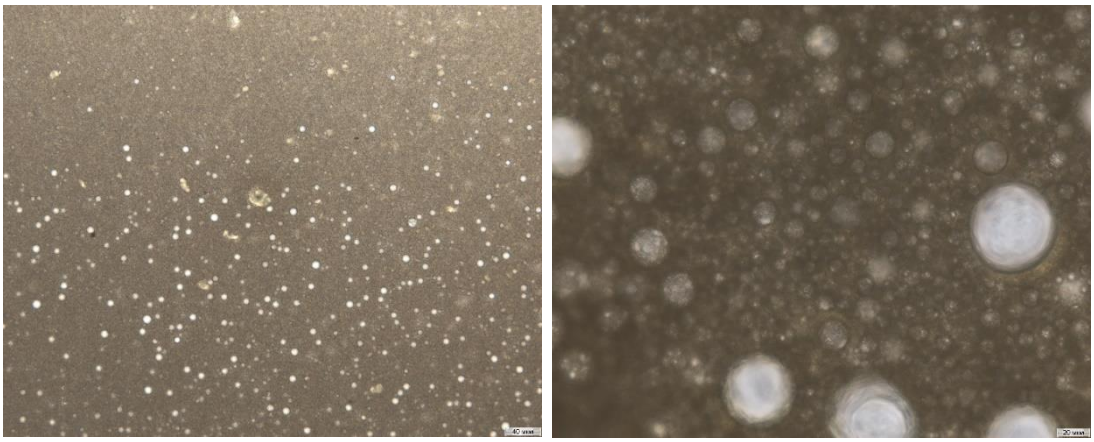
Для определения типа водонефтяных эмульсий использовался метод встряхивания. Суть метода заключается в погружении капли анализируемых эмульсий в пробирку с водой и последующим интенсивном встряхиванием. Если капля растворяется в воде, это указывает на то, что дисперсионной средой является вода, и эмульсия относится к прямому типу («нефть в воде»). В случае, если капля не растворяется, а всплывает на поверхность, это свидетельствует об обратном типе эмульсии («вода в нефти»). Исследуемые образцы (2.1-2.3) не растворились в воде, а всплыли, что подтверждает их принадлежность к обратному типу. Образцы 1.1-1.6 растворились и предположительно относятся к эмульсиям прямого типа.

Дополнительно для подтверждения типа эмульсии использовался метод с фильтровальной бумагой. Капля эмульсии наносилась на бумагу и, если она растекалась, а вокруг происходило впитывание влаги, это указывало на прямой тип. Однако исследуемые образцы 2.1-2.3 не проявили таких свойств, что еще раз подтвердило их обратный тип.

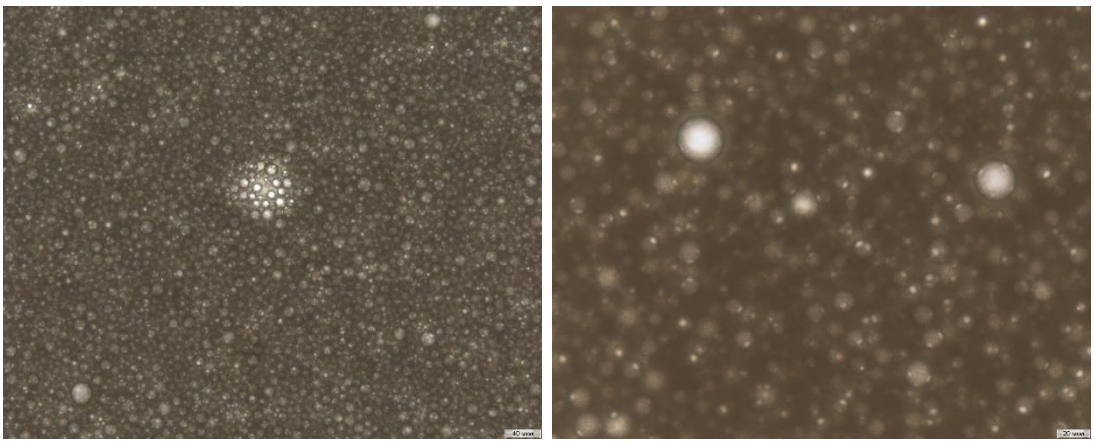
Для более детального изучения структуры эмульсий было проведено микроскопическое исследование. На рисунке 3.1 представлены микрофотографии образцов 1.1 (а), 1.2 (б), 2.1 (в) и 2.2 (г). Из изображений видно, что дисперсионной средой является нефть, которая имеет цвет от светло- до темно-коричневого. Внутри этой среды равномерно распределены капли воды, выступающие в роли

дисперсной фазы. Это подтверждает, что структура эмульсий соответствует обратному типу, где вода распределена в нефтяной среде.

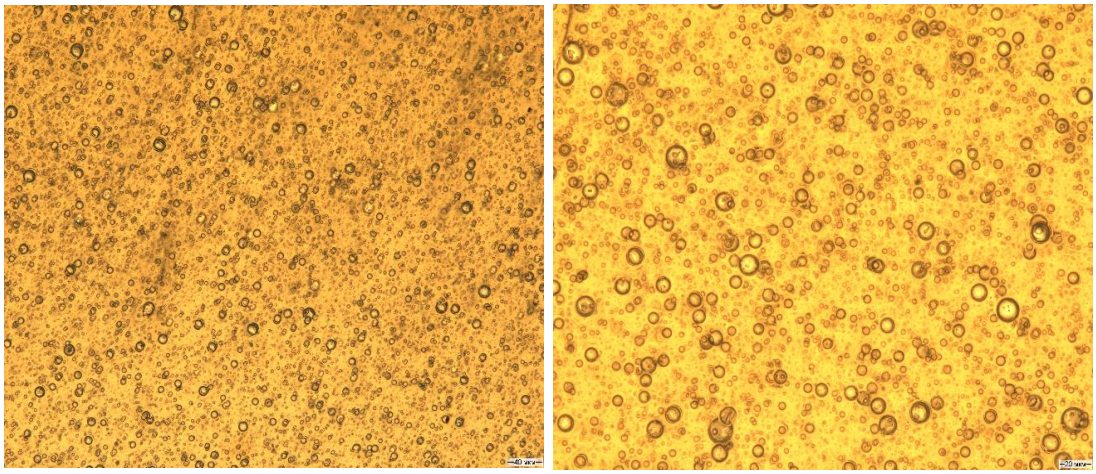
а)



б)



в)



г)

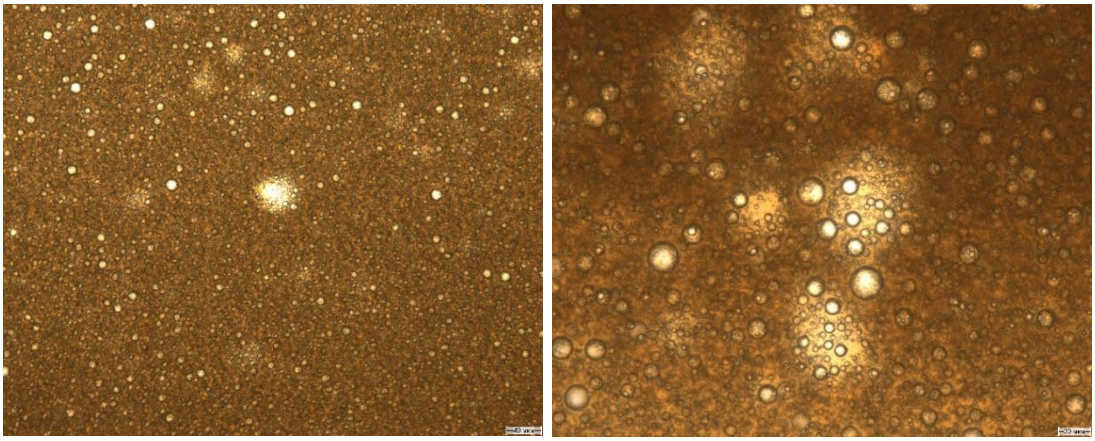


Рисунок 3.1 – Микрофотографии водонефтяных эмульсий: а) образец водонефтяной эмульсии 1.1, образованный от легкой нефти при увеличении 200^x и 400^x; б) образец водонефтяной эмульсии 1.4, образованный от легкой нефти при увеличении 200^x и 400^x; в) образец водонефтяной эмульсии 2.1, образованный от высоковязкой нафтеновой нефти при увеличении 200^x и 400^x; г) образец водонефтяной эмульсии 2.2, образованный от высоковязкой нафтеновой нефти при увеличении 200^x и 400^x

На основании визуального исследования микрофотографий, представленных на рисунке 3.1 (а, б), можно сделать вывод о сложной полимодальной структуре исследуемых эмульсии 1.1 и 1.4. Полученные изображения свидетельствуют о формировании многоуровневой дисперсной системы с выраженной гетерогенностью фазового состава. Из этого следует что характер образцов водонефтяных эмульсий 1.1-1.6 не прямой, а множественный, тип вода/нефть в воде. Дисперсионная среда – вода, дисперсная фаза – вода в нефти (конгломераты, визуально напоминающие множественные пузырьки).

Особое внимание заслуживают образцы эмульсий 2.1-2.3. Анализируемые образцы образованы от высоковязкой нафтеновой нефти и стабилизированы повышенным содержанием природных эмульгаторов. Это подтверждается визуальным осмотром, эмульсии представлены в виде однородной жидкости. Капли воды распределены в дисперсной среде равномерно и из-за повышенной вязкости нефти самостоятельно не сливаются в более крупные капли.

Характеристики исследуемых образцов водонефтяных эмульсий до и после разделения представленны в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристики исследуемых образцов водонефтяных эмульсий

Параметры водонефтяных эмульсий									
Наименование показателей	Водонефтяные эмульсии множественного типа, образованные легкими нефтями						Водонефтяные эмульсии обратного типа, образованные высоковязкими нефтями		
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	2.1	2.2	2.3
Содержание воды, % (ГОСТ 2477)	>80	>80	>80	>80	>80	>80	5,00 ± 0,35	40,0 ± 2,8	6,70 ± 0,47
Плотность при 20 °С, г/см^3 (ГОСТ 33)	1,1329 ± 0,0001	0,9957 ± 0,0002	0,9778 ± 0,0003	0,9769 ± 0,0003	0,9742 ± 0,0003	1,0066 ± 0,0001	-	0,9768 ± 0,0003	-
Механические примеси, % (ГОСТ 6370-2018)	3,60 ± 0,02	4,00 ± 0,02	3,80 ± 0,02	3,70 ± 0,02	2,70 ± 0,01	3,10 ± 0,02	-	-	-
Параметры отделенной нефти									
Асфальтены, %	0,18± 0,02	0,25± 0,02	0,50± 0,03	0,39± 0,02	0,53± 0,03	0,80± 0,04	0,50± 0,03	0,30± 0,02	1,40± 0,06
Смолы, %	6,7±0,3	6,8±0,3	8,4±0,4	6,2±0,3	8,4±0,4	9,7±0,5	11,6±0,6	14,2±0,7	20,4±1,0
Парафины, %	2,20± 0,11	2,40± 0,12	2,80± 0,14	2,30± 0,102	2,60± 0,13	2,05± 0,13	0,06± 0,01	0,04± 0,01	0,42± 0,02
Насыщенные углеводороды (нафтены), %	22,9± 1,1	24,9± 1,2	27,6± 1,4	24,7± 1,2	29,2± 1,5	24,6± 1,2	48,2± 2,4	24,8± 1,2	36,5 1,8±
Ароматические углеводороды, %	20,7± 1,0	18,8± 0,9	21,7± 1,1	19,9± 1,0	22,7± 1,1	20,6± 1,0	24,9± 1,2	43,7± 2,2	31,2± 1,6
Плотность при 20 °С, г/см^3 (ГОСТ 33)	0,8324 ± 0,0010	0,8316 ± 0,0010	0,8395 ± 0,0010	0,8365 ± 0,0010	0,8320 ± 0,0010	0,8321 ± 0,0010	0,9277 ± 0,0005	0,9558 ± 0,0004	0,9215 ± 0,0005
Динамическая вязкость, мПа*с (ГОСТ 33)	4,97 ± 0,10	4,63 ± 0,10	5,74 ± 0,12	5,33 ± 0,11	4,64 ± 0,10	4,67 ± 0,10	136,7 ± 2,9	1943± 41	303,0 ± 6,0
Молекулярная масса, г/моль (руководство по эксплуатации)	180 ± 16	187 ± 16	192 ± 17	192 ± 17	194 ± 17	176 ± 15	322 ± 29	424 ± 38	336 ± 30

Исходя из данных, представленных в таблице 3.1 видно, что образцы 1.1-1.6 представляют собой высококонцентрированные дисперсные системы с объемной долей воды более 80%. Дисперсионной средой является легкая нефть (плотность 0,831-0,840 г/см³), характеризующаяся низкой динамической вязкостью (4,6-5,7

мПа·с) и незначительным содержанием природных эмульгаторов и стабилизаторов смолисто-асфальтеновых компонентов (суммарно не более 10,5%). Углеводородный состав данных нефтей представлен преимущественно насыщенными и ароматическими углеводородами (совокупная доля 43-52%). Отличительной особенностью является присутствие механических примесей в количестве 2,7-4,0%, что может дополнительно влиять на агрегативную устойчивость эмульсионной системы.

Образцы 2.1-2.3 характеризуются разнообразным содержанием дисперсной фазы в диапазоне от 5 до 40 мас.%, что типично для эмульсий данного морфологического типа. Дисперсионная среда представлена тяжелой нефтью (плотность 0,921-0,956 г/см³) с высокой динамической вязкостью (от 137 до 1943 мПа·с), обусловленной повышенным содержанием высокомолекулярных полярных компонентов: смол (11,6-20,4%), асфальтенов (0,3-1,4%) и нафтеновых углеводородов. Низкое содержание углеводородов парафинового основания (менее 0,04-0,42%) свидетельствует о том, что стабилизация эмульсии достигается преимущественно за счет структурирования адсорбционных слоев на границе раздела фаз.

Исследуемые образцы охватывают два принципиально разных типа эмульсий: высокообводненные эмульсии на основе легких маловязких нефтей, а также менее обводненные, но более стабильные эмульсии на основе тяжелых высоковязких нефтей с высоким содержанием природных эмульгаторов и стабилизаторов (смол, асфальтенов и нафтеновых углеводородов).

3.2 Оценка агретивной устойчивости исследуемых проб эмульсий

В таблице 3.2 приведено исследование устойчивости водонефтяных эмульсий, который проводился методом отстаивания на протяжении 30 суток с момента поступления образцов в лабораторию.

Таблица 3.2 – Тест на устойчивость испытуемых образцов методом длительного отстаивания без деэмульгатора и с введением деэмульгатора

№ образца	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	2.1	2.2	2.3
Видимые признаки расслоения фаз									
Отстаивание	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Отстаивание с деэмульгатором	+	+	+	+	+	+	+	отс.	+

отс. – отсутствуют видимые признаки расслоения фаз

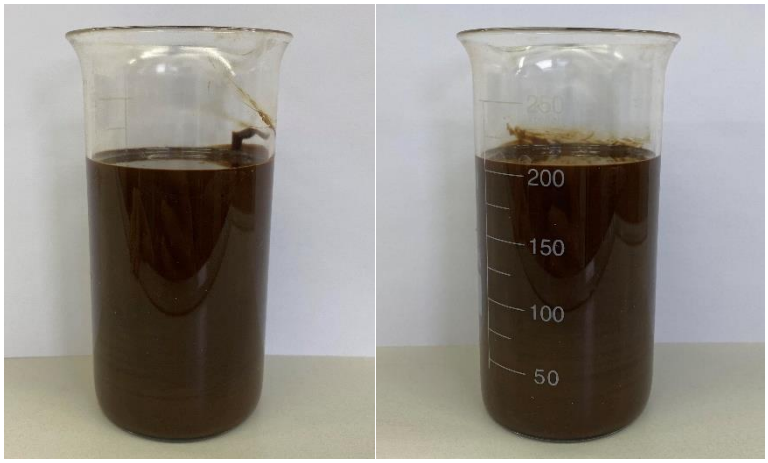
Результаты, приведенные в таблице 3.2 показали, что ни один из образцов не подвергся расслоению на отдельные фазы, что свидетельствует о их высокой стабильности. Для более детального анализа тест был продолжен: из каждого образца были взяты аликвоты, в которые добавили неионогенный деэмульгатор «Диссолван 4411». После добавления деэмульгатора образцы снова отстаивались в течение 30 суток.

В ходе эксперимента было отмечено, что в образцах 1.1-1.6 появились незначительные формирования нефти и воды, неравномерно распределенные по всему объему эмульсии. Однако полного разделения на водную и нефтяную фазу не произошло, что подтверждает сохранение устойчивости. В образцах 2.1 и 2.3, где исходное содержание воды составляло 5,0 % и 6,7 % соответственно, на дне емкости образовался небольшой водный слой. Введение деэмульгатора не вызвало заметных изменений в образце 2.2 (40,0 %), что свидетельствует о высокой устойчивости данной системы. Для остальных эмульсий эффект также оказался слабо выраженным, за исключением нескольких маловодных проб, в которых зафиксировано неполное расслоение.

3.3 Влияние различных способов обработки на устойчивость водонефтяных эмульсий

Для дальнейших экспериментов по выбору оптимального способа пробоподготовки устойчивых водонефтяных эмульсий в качестве эталонного выбран образец 2.2, который продемонстрировал наибольшую устойчивость среди всех исследованных водонефтяных эмульсий (рисунок 3.2). Этот образец характеризовался максимальной агрегативной и седиментативной устойчивостью,

что подтверждено результатами тестов с деэмульгаторами и термическим воздействием. В ходе планирования эксперимента сформировалась гипотеза о том, что если удастся подобрать эффективный метод разрушения для высокоустойчивого образца эмульсии, то разработанный подход с высокой вероятностью окажется применимым и для менее устойчивых эмульсий. Таким образом, эталонный образец служил не только объектом изучения, но и инструментом для оценки универсальности предлагаемых методов, для сравнения параллельно аналогичным воздействиям подвергался образец множественной эмульсии 1.1. Сравнение необходимо для того, чтобы узнать какие минимальные условия требуются для разделения эмульсии образованной от легкой нефти в сравнении с выбранным эталонным образцом.



а) б)

Рисунок 3.2 – Образец водонефтяной эмульсии 2.2:
а) после 30 суток отстаивания б) после 30 суток отстаивания с добавлением деэмульгатора

На начальном этапе определяли исходное содержание воды в анализируемой эмульсии. Эти данные позволили рассчитать объём водной фазы, который должен выделиться при полном разрушении системы. Дополнительно измеряли плотность и вязкость образцов эти параметры учитывали при выборе режимов пробоподготовки, поскольку их повышенные значения усложняют подбор эффективных условий разделения.

Пробы отбирали в полипропиленовые ёмкости вместимостью 50 см³, после чего подвергали различным лабораторным способам разделения. На каждом этапе

визуально фиксировали объёмы отделившихся водной и нефтяной фаз. Для уточнения степени разделения дополнительно определяли остаточное содержание воды в углеводородной фазе по ГОСТ 2477-2014, что позволило количественно оценить эффективность каждого испытанного метода.

Во всех экспериментах использовали исходный объём эмульсии 40 см³. Согласно расчётам, при полном разрушении образца 2.2 должно выделиться 16 см³ водной фазы.

3.3.1 Анализ эффективности физических и химических методов при пробоподготовке устойчивых эмульсий к анализу

Многократное центрифугирование

Влияние центробежных сил на устойчивость водонефтяных эмульсий оценивали в серии экспериментов. Гомогенизированные и термостатированные при комнатной температуре образцы помещали в полипропиленовые пробирки и подвергали многократному центрифугированию. Режим обработки: 1800 об/мин, продолжительность каждого цикла составила 60 мин, общее число циклов составляло пять. По окончании испытаний визуальных признаков расслоения на водную и нефтяную фазы не наблюдали. Как показано на рисунке 3.3, даже после пяти циклов центрифугирования исследуемая эмульсия сохраняла устойчивость.



Рисунок 3.3 – Образец эмульсии 2.2 после многократного центрифугирования

Термическое воздействие

Для изучения влияния термического воздействия на стабильность водонефтяных эмульсий были проведены эксперименты при температуре 100 ℃ при двух различных условиях: в открытой и герметичной системах. Продолжительность составляла 24 и 48 часов. В открытой системе исследуемый образец помещался в водяную баню, где поддерживалась постоянная температура при помощи термостата. В закрытой системе образец находился в специальном металлическом сосуде, который также подвергался термостатированию для обеспечения равномерного нагрева с использованием нагревательной ленты.

После первых 24 часов эксперимента визуальных признаков расслоения эмульсии на водную и нефтяную фазы зафиксировано не было. Это свидетельствовало о высоком сопротивлении к термическому воздействию у исследуемого образца. Для более детального анализа было принято решение продлить эксперимент еще на 24 часа, чтобы проверить, произойдут ли изменения при более длительном воздействии. Однако по истечении 48 часов разделения фаз также не наблюдалось, что подтвердило повышенную устойчивость эмульсии к термическому воздействию даже в экстремальных условиях.

Для эксперимента в закрытой системе анализируемый образец объемом 700 $см^3$ помещался в металлический сосуд объем 2 $дм^3$, сосуд герметично закрывался и оборачивался нагревательной лентой. Вследствие того, что система была герметична при повышении температуры происходило нагнетание давление, которое могло бы повлиять на процесс разрушения исследуемой водонефтяной эмульсии. Однако после 24 и 48 часов видимых признаков расслоения эмульсии не наблюдалось.

Ультразвуковое воздействие

Для оценки устойчивости эмульсии к ультразвуковому воздействию были проведены эксперименты, в ходе которых образец подвергался обработке ультразвуком с частотой 35 кГц в ультразвуковой ванне. Продолжительность воздействия составила 60 и 120 минут. После первого этапа, длившегося 60 минут, визуальных признаков расслоения эмульсии на водную и нефтяную фазы

обнаружено не было. Это свидетельствовало о высокой устойчивости образца к ультразвуковому воздействию.

Для усиления эффекта эксперимент был продлен еще на 60 минут, но уже в сочетании с термостатированием при температуре 60 °С. Комбинированное воздействие ультразвука и нагрева также не привело к видимому разделению фаз. Как показано на рисунке 3.4 образец сохранил свою стабильность, что подтвердило его устойчивость к различным видам физического воздействия, включая ультразвуковую обработку и термическое воздействие.



Рисунок 3.4 – Образец эмульсии 2.2 после ультразвукового воздействия

Введение деэмульгатора

Для достижения разрушения водонефтяной эмульсии, образованной высоковязкой нефтью, был использован деэмульгатор марки «Диссолван 4411», дозировкой 2500 г/т, 5000 г/т и 10000 г/т. Отстаивание с деэмульгатором проводилось в течение 24 и 48 ч после чего визуально оценивался объем отделившейся водной и нефтяной фазы. После проведения серии экспериментов видимого расслаивания на водную и нефтяную обнаружено не было, что говорит об высокой устойчивости анализируемого образца к химическому воздействию.

Выбор деэмульгатора проводился с учетом следующих характеристик:

- однородность и нефтерастворимость;
- легкодоступность и рентабельность;

- отсутствие влияния на химический состав нефти;
- соответствие температуре застывания климатических условий нефтяного региона.

Результаты лабораторных экспериментов свидетельствуют о высокой стабильности эмульсии к традиционным методам разрушения, такие как ультразвук, нагрев и действие деэмульгаторов.

Следовательно, для её дестабилизации требуются более сложные рабочие параметры и способы обработки, например, совместное применение нескольких физико-химических воздействий или усиление режимных параметров (температура, давление).

3.3.2 Повышение эффективности пробоподготовки путем комбинированного физико-химического воздействия на устойчивую эмульсию

Термическое воздействие в негерметичной системе в комбинации с деэмульгатором «Диссолван 4411»

Эксперимент проводили при 100 °C в течение 120 минут с добавлением реагента. Визуальный контроль по окончании выдержки не выявил разделения фаз, что свидетельствовало о недостаточной эффективности выбранной концентрации и температурного режима.

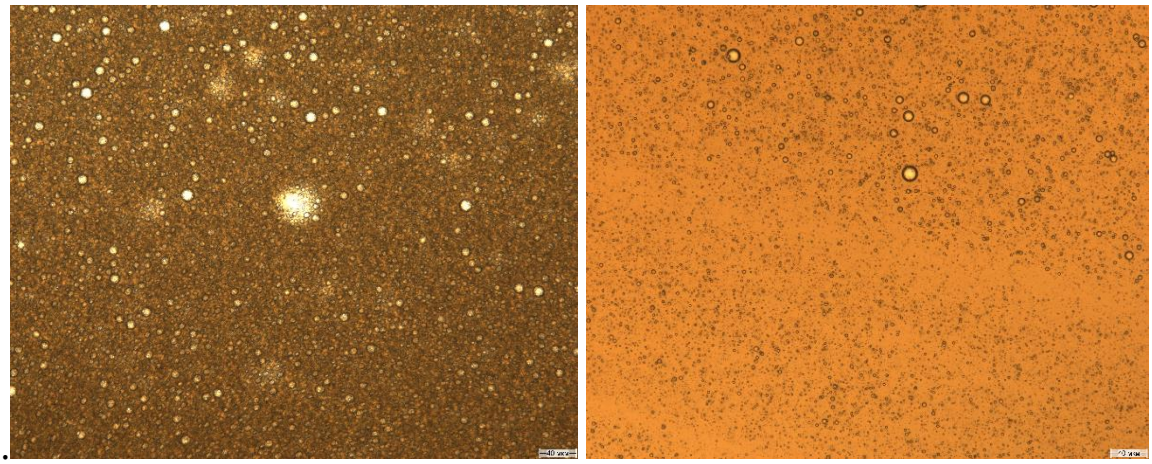
Для интенсификации процесса концентрацию деэмульгатора увеличили вдвое, а продолжительность термостатирования продлили. Контроль состояния образцов выполняли с интервалом 60 минут. Первые признаки расслоения зафиксированы через 60 минут после изменения условий, что подтверждает начало дестабилизации эмульсионной системы (рисунок 3.5).

Рисунок 3.5 подтверждает, что увеличение концентрации деэмульгатора и продолжительности термостатирования способствует началу разделения фаз. Для завершения процесса требуется дополнительная оптимизация режимов: например, повышение температуры или введение дополнительных методов воздействия.



Рисунок 3.5 – Образец 2.2 после термического воздействия с добавлением деэмульгатора

По завершении эксперимента зафиксировано выделение водной фазы объёмом около 10 см³, что соответствует частичному разрушению исходной эмульсии. Микроскопические данные (рисунок 3.6) подтверждают наличие диспергированных водных капель в нефтяной среде, что указывает на сохранение стабильных микроэмульсионных структур.



а) б)

Рисунок 3.6 – Микрофотографии эмульсии образца 2.2:
а) до разрушения; б) после разрушения

Высокое остаточное содержание воды (>10 %) в образце 2.2 делает полученную углеводородную фазу непригодной для дальнейшего анализа, поскольку такой уровень обводненности искажает результаты определения физико-химических характеристик.

Термическое воздействие в герметичной системе в комбинации с деэмульгатором «Диссолван 4411»

В ходе экспериментальных исследований был апробирован комбинированный способ разрушения водонефтяных эмульсий, образованных высоковязкими нефтями.

В качестве химического реагента выступал деэмульгатор «Диссолван 4411», продолжительность термостатирования составила 120 минут. После указанного времени наблюдалось четкое отслоение водной и нефтяной фазы, остаточное содержание воды в нефтяной фазе составило около 15 %, что указывает на частичное разрушение эмульсионной системы. Дальнейшее увеличение времени термостатирования и повышение дозировки деэмульгатора не улучшают показатели разделения.

Ультразвуковое воздействие в комбинации с деэмульгатором «Диссолван 4411»

Методика исследования включала применение ультразвуковой обработки в сочетании с химическим реагентом – деэмульгатором «Диссолван 4411». Процесс проводился при температуре 70 °С, а общая продолжительность воздействия ультразвука составила 120 минут. В результате эксперимента было зафиксировано расслоение нефтяной эмульсии, что свидетельствует о ее частичном разрушении. Остаточное содержание воды в нефтяной фазе составило 17,5 %. Дополнительные испытания показали, что увеличение времени ультразвукового воздействия и повышение дозировки деэмульгатора не приводят к значительному улучшению результата. Это указывает на то, что оптимальные параметры обработки были достигнуты в ходе основного эксперимента, а дальнейшие изменения не способствуют более полному разрушению эмульсионной системы.

Многократное центрифугирование в комбинации с деэмульгатором «Диссолван 4411»

Методика исследования включала в себя применения многократного центрифугирования в сочетании химическим реагентом – деэмульгатор «Диссолван 4411». В комплексе с деэмульгатором цикл центрифугирования

повторяли 5 раз в течение 60 минут при рабочем режиме 1800 об/мин. Применение данного физико-химического способа к расслоению водной и нефтяной фазы не привело.

В таблице 3.3 представлены результаты физико-химического разрушения анализируемой пробы, исходя из которых можно сделать следующие выводы о влиянии комбинированных методов обработки эмульсионной системы:

Таблица 3.3 – Результаты физико-химического воздействия на образец эмульсии 2.2

Определяемые показатели	***Способ воздействия***		
	Термическое воздействие в открытой системе	Ультразвуковое воздействие	Термическое воздействие в закрытой системе
$V_{эмульсии}$, $см^3$	40	40	700
Содержание воды, %	40,0±2,8	40,0±2,8	40,0±2,8
$V_{отделившейся\ воды}$, $см^3$	10	7	175
$V_{отделившейся\ нефти}$, $см^3$	30	30	525
Остаточное содержание воды, %	15,0±1,1	17,5±1,2	15,0±1,1

Термическая обработка в открытой и герметичной системах демонстрирует схожую эффективность. Однако использование герметичной системы оказалось менее практичным из-за ряда технологических сложностей.

Основные недостатки метода с герметичным сосудом:

- необходимость применения металлической емкости, требующей большего объема эмульсии для проведения опытов;
- обязательное использование нагревательной ленты, что усложняет процесс и делает его менее удобным в сравнении с открытой системой.

Результаты исследований показали, что комбинированные методы не обеспечивают полного разрушения эмульсионной системы, о чем свидетельствует остаточное содержание воды в нефтяной фазе. После чего было принято решение о комбинировании различных методов обработки на следующем этапе эксперимента.

Термическое и ультразвуковое воздействие в комбинации с деэмульгатором «Диссолван 4411»

Важным этапом проведения эксперимента было предварительное термостатирование образца эмульсии перед добавлением деэмульгатора. Процесс длился 30 минут и необходим для снижения плотности и вязкости эмульсионной системы. Уменьшение этих параметров создает условия для эффективного взаимодействия деэмульгатора с эмульсией, что способствует ускорению процесса разделения фаз.

После предварительного нагрева образца проводилось последовательное термическое и ультразвуковое воздействие с введением деэмульгатора в течение 60 минут. В результате эксперимента визуально было зафиксировано отделение водной фазы от нефтяной, что подтверждает эффективность выбранного метода. На рисунке 3.7 наглядно показан процесс разделения фаз, который стал возможен благодаря комплексному подходу.

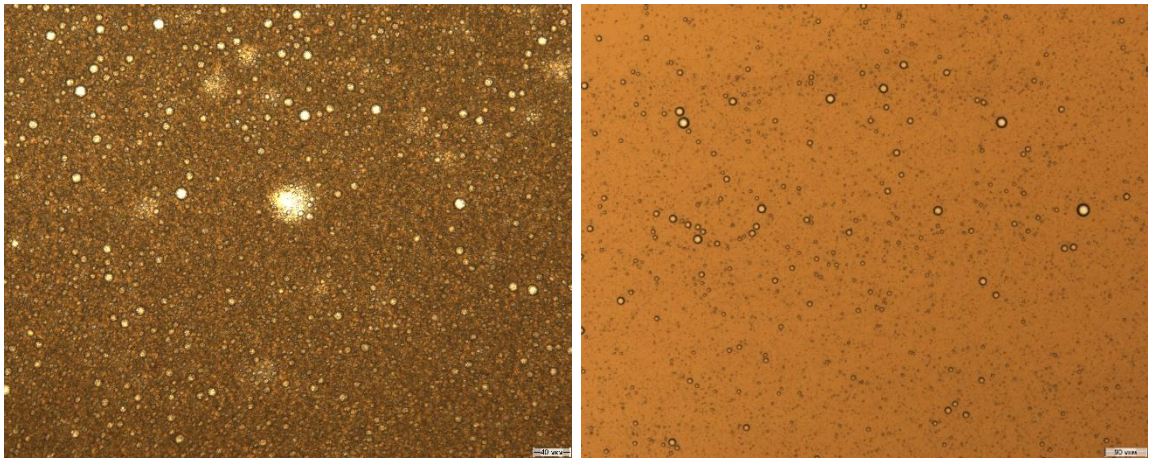


Рисунок 3.7 – Образец 2.2 после термического и ультразвукового воздействия в сочетании с деэмульгатором

В результате проведенного эксперимента объем отделившейся водной фазы составил около 12,5 см³. Остаточное содержание воды в нефтяной фазе после завершения процесса разрушения эмульсии составило 6,7 %. Эти данные

подтверждаются микрофотографиями, сделанными до и после проведения процедуры разрушения, которые представлены на рисунке 3.8.

Сравнение изображений до и после комбинированного воздействия демонстрирует уменьшение в структуре эмульсии капель воды. После проведения процедуры разрушения на микрофотографиях видно четкое разделение фаз, что свидетельствует об успешности примененного метода.



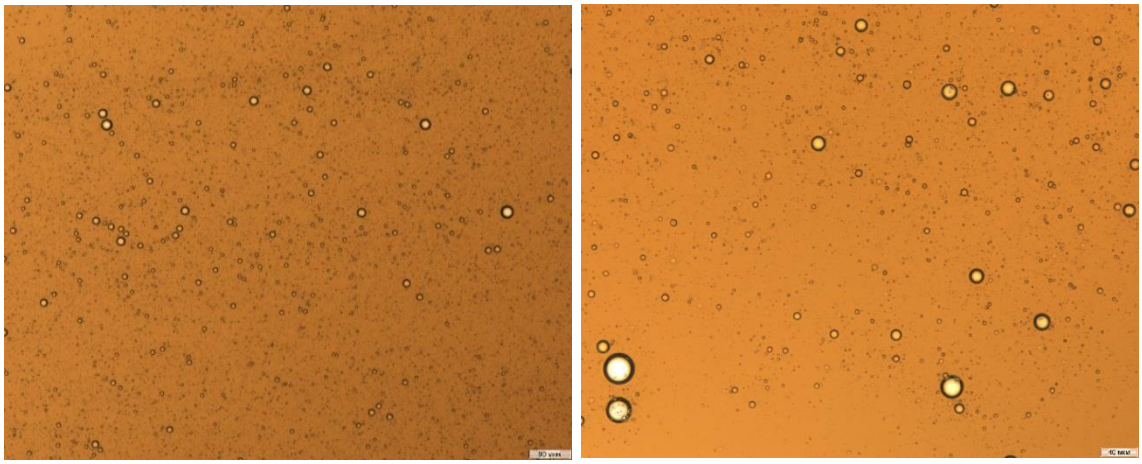
а) б)

Рисунок 3.8 – Микрофотография образца 2.2:

а) до разрушения; б) после разрушения

Продление времени термической обработки и ультразвукового воздействия не привело к увеличению объема отделенной водной фазы. Была выдвинута гипотеза, что процесс разрушения эмульсии завершился, но из-за высокой вязкости дисперсионной среды процесс коалесценции капель займет неопределенное количество времени.

Для проверки данной гипотезы образец с эмульсией оставили отстаиваться на срок 24 часа. В течение этого периода происходило постепенное осаждение остаточных водных включений под действием гравитационных сил. По окончании заданного времени были выполнены контрольные микрофотографии, которые расположены на рисунке 3.9, зафиксировавшие состояние системы после отстаивания.



а) б)

Рисунок 3.9 – Микрофотографии образца 2.2:

а) до отстаивания; б) после отстаивания

Полученные изображения демонстрируют, что более мелкие капли воды начали собираться в более крупные, однако вязкость среды играет ключевую роль, которая замедляет процесс седиментации. В свою очередь комбинированное воздействие с последующим отстаиванием является эффективным способом разрушения устойчивых эмульсионных систем. Результаты по разделению водонефтяных смесей различными воздействиями приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты разделения водонефтяных смесей при различных воздействиях

№	Способ воздействия	Продолжительность воздействия	Остаточное содержание воды, %	
			Образец № 2.2	Образец № 1.1
1	Отстаивание	30 дней	40,0±2,8	82,0±5,8
2	Температура (открытая система)	48 часов		
3	Ультразвук	120 минут		
4	Центрифугирование	300 минут		
5	Температура (герметичная система)	48 часов		
6	Введение деэмульгатора	48 часов		
7	Отстаивание + деэмульгатор	30 дней		
8	Температура + деэмульгатор (открытая система)	120 минут	15,0±1,1	<1
9	Температура + деэмульгатор (герметичная система)	120 минут		
10	Ультразвук + деэмульгатор	120 минут	17,5±1,2	<1
11	Центрифугирование + деэмульгатор	300 минут	40,0±2,8	82,0±5,8
12	Температура + ультразвук + деэмульгатор	180 минут	6,7±0,5	<1

Применение физических методов воздействия не обеспечило расслоения водонефтяной эмульсии. Обработка системы деэмульгаторами в широком диапазоне концентраций также не приводила к достижению требуемого эффекта фазоразделения.

Анализ комбинированных методов воздействия выявил их ограниченную применимость для образца 2.2. Так, термохимическая обработка снизила содержание воды до 15%, а ультразвуковая – до 17,5%, тогда как образец 1.1 в обоих случаях был обезвожен до следовых количеств (менее 1%).

Полученные данные свидетельствуют о частичной дестабилизации эмульсии, особенно в образце 2.2, где остаточная водная фаза превышает пороговое значение 1%. Превышение данного уровня указывает на присутствие в углеводородной среде диспергированной воды, термодинамически склонной к коалесценции. Однако высокая вязкость дисперсионной среды существенно замедляет кинетику массопереноса и слияния глобул, что может занять несвойственно данному процессу большую продолжительность.

В свою очередь при ультразвуковой кавитации в сочетании с термохимическим воздействием было достигнуто содержание воды 6,7%. Это связано с тем кавитационное воздействие ускоряет процесс коалесценции по всему объему углеводородной фазы.

Для достижения полного разделения множественных эмульсий легких нефтей требовался температурный режим в интервале 50-60 °C.

Таким образом, подбор эффективного воздействия, которое бы приводило к разделению водонефтяных смесей является времязатратным процессом, который не всегда приводит к разрушению водонефтяной эмульсии с получением обезвоженной углеводородной фазы.

Применение осушающего реагента для обезвоживания нефтяного слоя

Для ускорения процесса обезвоживания нефтяной фазы был применен химический метод осушения с использованием безводного хлорида кальция ($CaCl_2$) в качестве осушающего реагента. Экспериментальная установка представляла собой колонку, заполненную осушителем на 2/3 объема. Через этот слой

пропускали нефтяную фазу с остаточным содержанием воды (6,7 %) в течение 2,5 часов. Как показано на рисунке 3.10 результаты показали высокую эффективность применения осушающего реагента, так как остаточное содержание воды после обработки составило менее 1 %. Микроскопическое исследование подтвердило значительное снижение содержания воды.

Рисунок 3.10 – Микрофотографии образца 2.2 после прохождения через безводный $CaCl_2$

В результате проведенных экспериментов был успешно разрушен устойчивый образец водонефтяной эмульсии. Применение комбинации различных воздействий позволило достичь содержания воды в нефтяной фазе менее 1% [132].

3.4 Разработка лабораторного способа пробоподготовки устойчивых промысловых водонефтяных эмульсий

3.4.1 Выбор рабочих параметров для проведения процедуры пробоподготовки

Температура

Температура термостатирования является одним из определяющих параметров, влияющих на эффективность разрушения водонефтяных эмульсий. Экспериментально подтверждено, что для каждого типа эмульсии оптимальный температурный режим зависит от природы исходной нефти. Для образца 2.2 в качестве рабочей температуры выбрано 100 °C. Данное значение обосновано начальной температурой кипения отделённой нефти (184 °C), что свидетельствует

об отсутствии низкокипящих фракций в её составе. Повышение температуры выше 100 °С нецелесообразно, поскольку может привести к накоплению избыточного давления, вспениванию образца и термической деструкции ценных компонентов.

Продолжительность

Экспериментальные данные показали, что затрачиваемое время, при котором происходит частичное разрушение эмульсии с использованием термического и ультразвукового воздействия, составляет 120 минут. Сокращение времени термического и ультразвукового воздействия уменьшает объем отделившейся водной фазы. Увеличение продолжительности термического и ультразвукового воздействия не приводит к отделению большего объема водной фазы.

Полученные данные свидетельствуют, что в зависимости от природы эмульсии временные промежутки для достижения полного или частичного разрушения могут значительно отличаться от заявленных 120 минут. На данный показатель влияет:

1. Полное разрушение наименее устойчивых эмульсий менее чем за 120 минут.

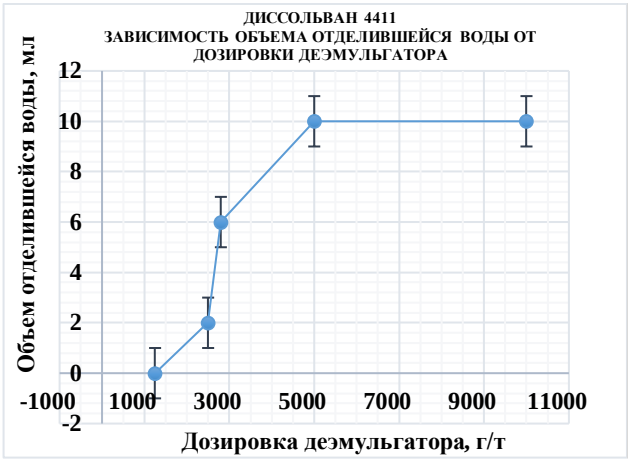
2. Наличие образцов с повышенной устойчивостью, которые требуют других подходов или воздействий при разрушении.

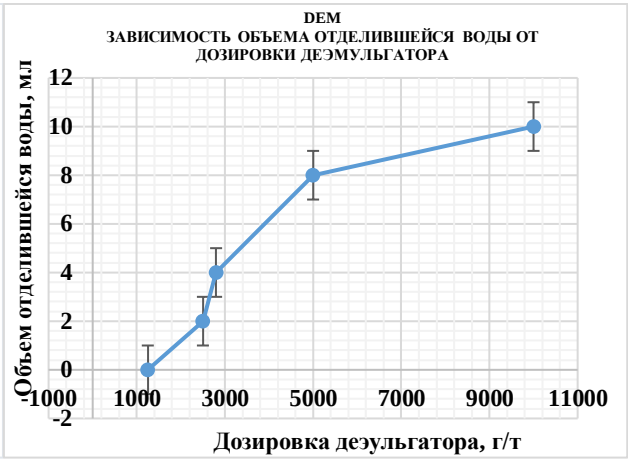
Дозировка деэмульгатора

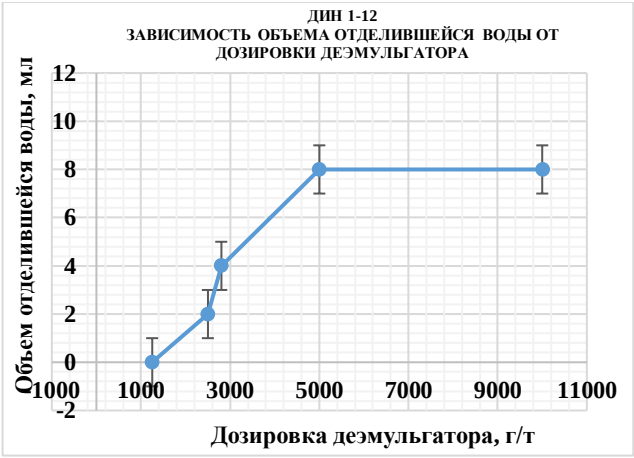
Для определения наиболее эффективного деэмульгатора и его дозировки был проведен следующий эксперимент: образец эмульсии 2.2 объемом 40 $см^3$ отбирали в пробирки, далее в пробы вводили деэмульгаторы различной марки и состава, создавая концентрацию 0, 1250, 2500, 2800, 5000, 10000 г/т. Затем все исследуемые образцы подвергали разрушению с применением термического воздействия в течение 60 минут при температуре в водяной бане 100 °С. После визуально оценивали объем отделившей водной фазы. В ходе испытаний была подобрана оптимальная концентрация деэмульгатора 5000 г/т. На рисунке 3.11 показаны графики зависимости объема отделившейся воды от концентрации всех испытуемых деэмульгаторов.

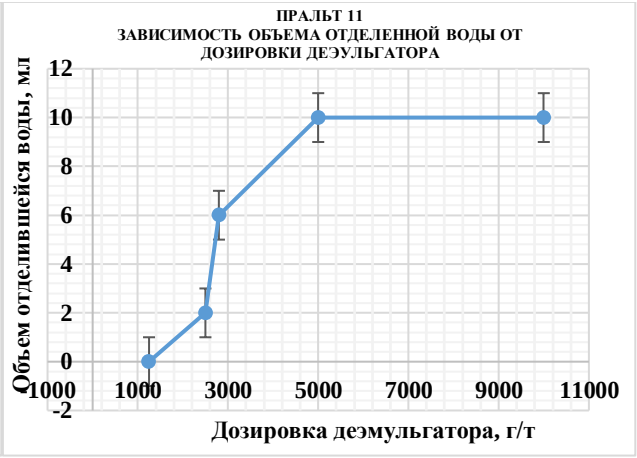
В сравнительных испытаниях были оценены следующие коммерческие составы:

- деэмульгатор «DEM», состоящий из неионогенных поверхностно активных веществ (оксиэтилированные алкилфенолы, спирты и аминокислоты) и сополимеров оксида этилена и пропилена;
- деэмульгатор «ДИН 1-12», состоящий из оксиэтилированных алкилфенолов и спиртов, а также сополимеров окиси этилена и пропилена;
- деэмульгатор «Пральт-11», состоящий из оксиэтилированных алкилфенолов и спиртов, а также сополимеров окиси этилена и пропилена;
- деэмульгатор «Сондем 4411», состоящий из оксиэтилированных алкилфенолов и оксиэтилированных жирных спиртов, а также окиси этилена и пропилена;
- деэмульгатор «Диссолван 4411», состоящий из оксиэтилированных алкилфенолов и оксиэтилированных жирных спиртов, а также окиси этилена и пропилена.









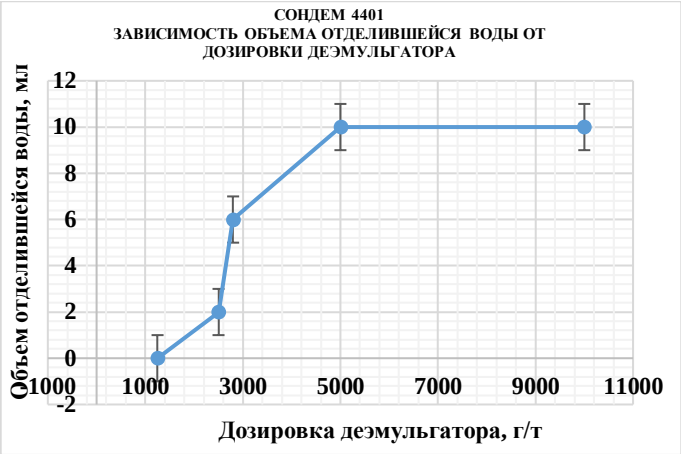


Рисунок 3.11 – Графики зависимости объема отделившейся воды от дозировки деэмульгатора

Из графиков, представленных на рисунке 3.11, видно, что концентрация 5000 г/т является оптимальной, а концентрации ниже 3000 г/т являются практически неэффективными для всех марок деэмульгатора.

При превышении 5000 г/т кривые выходят на плато, и дальнейшее увеличение концентрации нецелесообразно. Три деэмульгатора показали себя одинаково при оптимальной концентрации 5000 г/т, было отделено 10 $см^3$, что является оптимальным показателем при термическом воздействии присутствии демэмульгатора с данным типом устойчивой эмульсии.

Подбор осушающего реагента

Реагентом осушителем должно выступать вещество, которое не только поглощает остаточное содержание воды, но и проявляет инертность (отсутствует частичная адсорбция смолисто-асфальтеновых веществ), а также не изменяет химический состав нефти.

Для выбранного в качестве реагента-осушителя – хлорида кальция, предварительно была оценена возможность частичного адсорбирования смолисто-асфальтеновых веществ из нефти, что могло бы отразиться на результатах последующих аналитических исследований нефти.

Для этого был проведен эксперимент на модельном образце нефти, из которой предварительно была отогнана фракция, выкипающая при температуре ниже 300 °С. Были проанализированы образцы до и после прохождения через слой реагента-осушителя. Расчет массовой концентраций для каждой группы

углеводородов проводился при помощи программного обеспечения прибора. Данные расчеты приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Групповой состав модельной нефти до и после прохождения через слой $CaCl_2$ по результатам ТСХ-ПИД анализа, % отн.

Наименование образца	**Наименование углеводородной группы**			
	Насыщенные	*Ароматические*	*Полярные I (смолы)*	*Полярные II (асфальтены)*
Модельная нефть до прохождения через слой $CaCl_2$	45±5	47±8	7,3±0,6	0,962±0,029
Модельная нефть после прохождения через слой $CaCl_2$	47±5	45±7	7,9±0,7	0,978±0,030

**данные представлены в относительных (%) единицах после нормализации, т. е. сумма всех площадей пиков была взята за 100 % и высчитано относительное содержание отдельных компонентов.*

Благодаря полученным данным можно сделать вывод о целесообразности применения хлорида кальция как реагента-осушителя, вследствие отсутствия влияния на химический состав нефти и отсутствия частичной адсорбции САВ [135].

Для подготовки хлорида кальция необходимо провести отбор гранул осушителя через сито с диаметром пор не менее 0,5 мм, после произвести обезвоживание в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 120 минут. Подготовленный хлорид кальция собрать в тару и убрать в эксикатор для дальнейшего использования. Применение альтернативных реагентов осушителей (оксид алюминия и силикагель) недопустимы, по причине влияния на химический состав нефти, посредством частичной адсорбции на себе смолисто-асфальтеновых веществ, что отрицательно отразится на дальнейшем определении группового состава нефти.

3.4.2 Комбинированный способ пробоподготовки устойчивых водонефтяных эмульсий для подготовки проб к анализу

На основе проведенных исследований разработана многоэтапная методика разрушения эмульсий, где высоковязкая нафтеновая нефть является дисперсной средой. В процессе эксперимента были определены наилучшие рабочие параметры и подобрана комбинация проверенных методов. Важным условием для успешного разрушения водонефтяной смеси является предварительный подогрев как самой эмульсии, так и применяемого деэмульгатора.

Эксперимент проводился в открытом сосуде вместимостью 50 $см^3$, куда загружали исследуемую водонефтяную эмульсию. Образец выдерживали на водяной бане при температуре 100 °С в течение 30 минут, после чего добавляли деэмульгатор «Диссолван 4411» дозировкой 5000 г/т. Далее смесь прогревали при той же температуре еще 60 минут. Затем сосуд перемещали в ультразвуковую ванну, предварительно нагретую до 70 °С, где выдерживали 30 минут. В результате произошло расслоение эмульсии на воду и нефть.

Количественный анализ показал, что содержание остаточной воды в нефтяной фазе достигло 6,7%, что является недопустимым (рекомендуемое значение менее 1%) для последующего изучения физико-химических характеристик, группового и фракционного состава нефти. Для удаления остаточного содержания воды в нефтяной фазе до рекомендуемых значений использовалась адсорбционная колонка, частично заполненная безводным $CaCl_2$ (2/3 от ее объема). Через данный фильтрующий слой пропустили 300 $см^3$ высоковязкой нефти с исходной концентрацией воды 6,4%. Процесс продолжался в течение 8 часов, после чего остаточное содержание воды снизилось до 0,5%.

Экспериментально подтверждено, что прогрев колонки значительно ускоряет процесс обезвоживания. Для этого применялся метод продувки нагретым воздухом, что позволило сократить время обработки до 2,5 часов. При разработке специализированного термостатирующего устройства может дополнительно повысить эффективность метода, обеспечив многократное ускорение фильтрации.

Разработанная методика разрушения эмульсии привела к получению обезвоженной нефти. Микрофотографии, представленные на рис. 3.12, показывают, что предложенная методика разрушения эмульсии практически полностью обезвоживает исследуемую нефть. Остаточное содержание воды, которое можно обнаружить на микроскопических снимках, соответствует 0.5 % по данным количественного определения содержания воды методом Дина-Старка. Микрофотографии до и после разрушения образца эмульсии 2.2 с разработанной методикой представлены на рисунке 3.12 [133].

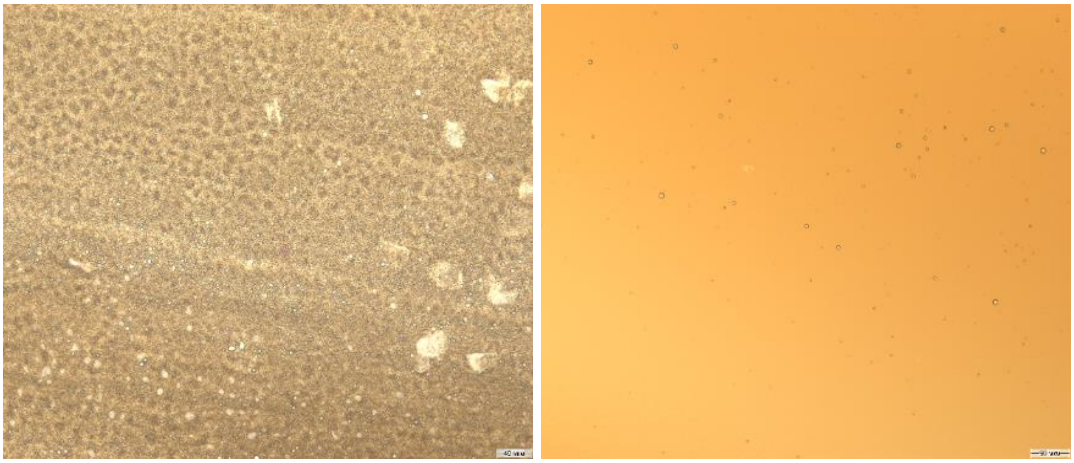


Рисунок 3.12 – Микрофографии образца 2.2 до и после разрушения

ГЛАВА 4. АППАРАТУРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОЦЕДУРЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ

4.1 Описание оригинальных установок и материалов, разработанных в ходе проведения исследования

После проведения серии лабораторных испытаний было принято решение оптимизировать процесс разделения водонефтяных эмульсий, путем разработки оригинального лабораторного устройства для деструкции эмульсий и комплекса для разделения водонефтяных смесей, которые предназначены конкретно для разрушения эмульсий любого типа в лабораторных условиях.

По итогам проведения экспертной оценки заявки на полезную модель и на изобретение было определено, что предложенные объекты относятся к категории изобретений, охраняемых патентным правом. Экспертиза подтвердила, что заявленная полезная модель и изобретение соответствует всем установленным критериям патентоспособности. Сущность разработок были описаны в документах заявки с достаточной степенью детализации, что позволяет специалистам в данной области осуществить их на практике.

Кроме того, в ходе экспертизы по существу, проведенной в соответствии с положениями статьи 1390 Гражданского кодекса Российской Федерации (введенного в действие Федеральным законом № 35-ФЗ от 12 марта 2014 года, далее – Кодекс), была проанализирована уточненная заявителем формула полезной модели. Экспертиза установила, что заявленная полезная модель и изобретение отвечает требованиям статьи 1349 Кодекса, а также условиям патентоспособности, предусмотренным статьей 1351 Кодекса. Документы заявки соответствуют критерию достаточности раскрытия сущности полезной модели и изобретения, что регламентируется пунктом 2 статьи 1376 Кодекса.

Таким образом, проведенная экспертиза подтвердила, что заявленная полезная модель и изобретение обладает новизной, промышленной применимостью и соответствует всем нормативным требованиям, предъявляемым к объектам патентного права. Это послужило основанием для принятия

положительного решения о выдаче патентов, что обеспечивает правовую защиту разработки и признание ее уникальности в рамках действующего законодательства.

4.1.1 Описание лабораторного устройства для разрушения эмульсий

Лабораторное устройство для деструкции водонефтяных эмульсий состоит и двух основных блоков, обеспечивающих эффективное разделение фаз (см. рисунок 4.2). Основным компонентом является нагревательный блок 1, в который предварительно помещается образец эмульсии, смешанный с деэмульгатором. Для обеспечения равномерного нагрева блок оборачивается нагревательной лентой или кожухом 2. Процесс нагрева осуществляется постепенно, после чего система поддерживает постоянную температуру. В случае необходимости для усиления эффекта может быть использован ультразвуковой преобразователь, способствующий более интенсивному разрушению эмульсии.

Термостатирование должно быть постоянным, так как отделенная нефть могут обладать высокой вязкостью, что требует стабильных условий для эффективного разделения. Оптимальная температура разрушения эмульсии находится в диапазоне от 70 до 100 °C, однако этот показатель может варьироваться в зависимости от типа нефти, от которой образована эмульсия. В некоторых случаях температура может быть ниже оптимальной, если в нефтяной фазе присутствуют низкокипящие фракции, которые могут испаряться при более высоких температурах.

На рисунке 4.1 показано, что в процессе нагрева происходит частичное или полное разрушение водонефтяной эмульсии, в результате чего в нижней части сосуда собирается водный слой, который визуально фиксируется. Для сбора отделенной водной фазы используется фторопластовый кран 3, через который вода поступает в переходник 4. Далее, открывая кран 9, вода направляется в приемную бутыль для воды 10. После того как весь объем водной фазы перелит из нагревательного блока в бутыль, краны 3 и 9 перекрываются.



Рисунок 4.1 – Сбор водной фазы в нижней части сосуда

Важным элементом устройства является переходник 4, который соединяется с нагревательным блоком через шлиф 5. Этот компонент позволяет объединить устройство в один непрерывный механизм.

Также установка включает обезвоживающий блок 7, в который помещается осушающий реагент 8. Этот реагент способен поглощать остаточную влагу, не изменяя химический состав нефти. При открытии кранов 3 и 6 нефтяная фаза через переходник 4 поступает в обезвоживающий блок, где проходит этап дополнительного обезвоживания через слой осушающего реагента. После этого очищенная нефть собирается в приемную бутыль для нефти 11.

Количество реагента подбирается таким образом, чтобы процесс обезвоживания занимал минимальное время, но при этом обеспечивал высокую степень очистки нефти от остаточного содержания воды [130, 131]. Рисунок 4.2 иллюстрирует схему разработанного лабораторного устройства.

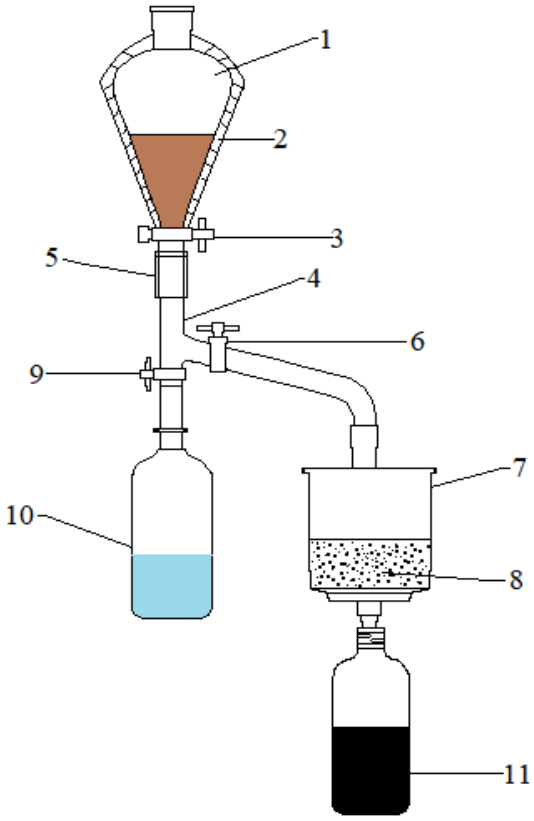


Рисунок 4.2 – Лабораторное устройство для разрушения эмульсий: 1-нагревательный блок; 2-нагревательный кожух; 3-фторопластовый кран; 4-переходник; 5-шлиф для соединения нагревательного блока и переходника; 6-фторопластовый кран для подачи нефти; 7-обезвоживающий блок; 8-осушающий реагент; 9-фторопластовый кран для подачи воды; 10-бутыль для сбора воды; 11-бутыль для сбора нефти

Технические характеристики лабораторной установки:

Основные технические характеристики устройсва для разрушения эмульсий приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1– Характеристики лабораторного устройства для разрушения эмульсий

	Наименование показателей	**Ед.изм**	**Значение показателей**
1	Нагревательный блок	$см^3$	h=250 мм; d=75 мм; V=1100 $см^3$
2	Обезвоживающий блок	$см^3$	h=100 мм; d=80 мм; V=500 $см^3$
3	Переходник	-	Оснащен шлифом для соединения с нагревательным блоком
4	Приемные бутыли	$см^3$	Объем выбирается на усмотрение испытательной химико-аналитической лаборатории

4.1.2 Описание комплекса для разделения водонефтяных смесей

После проведения ряда экспериментов были выявлены ряд недостатков, которые связаны применением боросиликатного стекла в качестве основного материала для изготовления установки.

В связи с этим был разработан новый лабораторный комплекс для разделения водонефтяных смесей, который учитывает недостатки предыдущей установки и показан на рисунке 4.3.

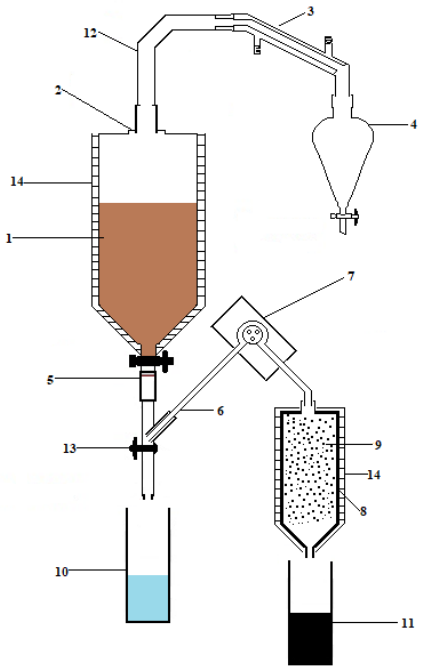


Рисунок 4.3 – Схематичное изображения комплекса для разделения водонефтяных смесей

1-металлический сосуд; 2-отверстие для подключения прямого холодильника; 3-прямой холодильник; 4-ловушка для низкокипящих фракций; 5-переходник с краном; 6-трубка от перистальтического насоса; 7-перистальтический насос; 8-сосуд-фильтр; 9-осушающий реагент; 10-сосуд-приемник для водной фазы; 11-сосуд-приемник для углеводородной фазы; 12-переходник; 13-кран для сбора водной фазы; 14-нагревательный элемент.

Конструкция комплекса для разделения водонефтяных смесей

Лабораторный комплекс для разделения водонефтяных смесей состоит из двух основных взаимосвязанных блоков: нагревательного и осушающего.

Нагревательный блок

Основным элементом лабораторного комплекса является нагревательный блок, представленный на рисунке 4.4, который выполнен из нержавеющей стали. Его конструкция включает:

- *Переходник для подключения прямого или обратного холодильника*. Он находится в верхней части нагревательного блока и обеспечивает сбор конденсата, образующегося в процессе нагрева, включая воду и низкокипящие фракции.
- *Переходник с кранами для сбора отделенной воды*. В нижней части нагревательного блока находится система кранов, которая необходима для слива отделенной воды.
- *Кран для подачи углеводородной фазы*. Этот кран предназначен для подачи отделенной углеводородной фазы в осушающий блок.
- *Нагревательное керамическое кольцо*. Необходимо для программируемого нагрева и термостатирования образца внутри нагревательного блока.

Отделенную нефтяную фазу направляют в осушающий сосуд посредством перистальтического насоса, работающего в автоматическом режиме с заранее установленной скоростью. Насос настроен таким образом, чтобы с заданной скоростью перекачивать углеводородную фазу в осушающий блок, исключая необходимость ручного управления.



Рисунок 4.4 – Вид нагревательного блока из нержавеющей стали

Осушающий блок.

Осушающий блок представляет собой сосуд, также выполненный из нержавеющей стали представлен на рисунке 4.5:

- верхняя часть сосуда оснащена переходником, предназначенным для соединения с перистальтическим насосом. Это обеспечивает стабильный и равномерный поток углеводородной фазы в осушающий блок.
- наполнение осушающего сосуда происходи специальным реагентом, который эффективно поглощает остаточную воду, не изменяя на химический состав углеводородной фазы.

Рекомендуемым реагентом для наполнения является безводный хлорид кальция. В ходе экспериментов было установлено, что использование данного реагента не вызывает изменений в химическом составе углеводородной фазы. В отличие от него, такие осушающие вещества, как мелкодисперсный силикагель и оксид алюминия, вносят нежелательные изменения в состав нефти, сорбируя на себе смолисто-асфальтеновые вещества, что делает их менее предпочтительными.

- нижняя часть осушающего сосуда оснащена сеткой и специальным отверстием для сбора обезвоженной углеводородной фазы. Такая конструкция обеспечивает удобство в эксплуатации и минимизирует попадание осушающего реагента в бутыль для нефти.



Рисунок 4.5 – Осушающий блок из нержавеющей стали

Принцип работы комплекса

Углеводородная фаза, отделенная в нагревательном блоке, автоматически при заданной скорости перекачивается в осушающий блок при помощи перистальтического насоса. Внутри она проходит через слой безводного хлорида кальция, который эффективно удаляет остаточную влагу. В результате на выходе из осушающего сосуда формируется чистая, полностью осушенная углеводородная фаза, готовая к дальнейшему использованию.

На рисунке 4.6 показана конструкция установки, которая обеспечивает не только высокую эффективность работы, но и удобство эксплуатации, минимизируя ручное вмешательство и снижая риск повреждений.



Рисунок 4.6 – Рабочий образец лабораторного комплекса для разделения водонефтяных смесей

Выбор нержавеющей стали в качестве основного конструкционного материала для лабораторного комплекса обусловлен рядом преимуществ:

1. Доступность и технологичность. Материал широко представлен на рынке в различных толщинах, формах и исполнениях. Обработка нержавеющей стали не требует специализированного оборудования, а большое количество производственных предприятий предлагает услуги по изготовлению деталей по техническому заданию, что обеспечивает экономическую эффективность и сокращение сроков изготовления.

2. Механическая прочность и износостойкость. Высокая прочность и устойчивость к повреждениям делают сталь безопасным материалом для работы с горючими жидкостями (включая водонефтяные эмульсии), минимизируя риск нарушения герметичности или разрушения сосуда в процессе эксплуатации.

3. Совместимость с нагревательными элементами. Сталь выдерживает значительные температурные нагрузки, что позволяет использовать различные типы нагревателей и обеспечивать их плотное прилегание к поверхности сосуда для максимальной эффективности теплопередачи.

4. Высокая теплопроводность. По сравнению с боросиликатным стеклом, нержавеющая сталь обеспечивает более быстрое и равномерное распределение тепла по объёму сосуда, что положительно сказывается на эффективности термической деструкции водонефтяных эмульсий.

4.2 Совершенствование процесса пробоподготовки промысловых водонефтяных эмульсий с применением разработанного лабораторного устройства

В ходе научного исследования была разработана и апробирована методика разрушения водонефтяных эмульсий с применением разработанного лабораторного устройства [130,135]. Для апробации лабораторного устройства были отобраны образцы 2.2 и 1.1.

Экспериментальная часть заключалась в следующем, образцы эмульсии объемом 700 $см^3$ были помещены в лабораторное устройство, где подвергались комбинированному методу разрушения и обезвоживанию нефти. При этом происходил контроль параметров (температура и продолжительность

воздействия), а также фиксировались результаты отделения фаз. Указанные характеристики приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Физико-химические характеристики до и после пробоподготовки с применением лабораторного устройства

№	Шифр	Содержание воды, %	Плотность, г/см^3	Кинематическая вязкость, мм^2/с	Динамическая вязкость, мПа*с
Физико-химические характеристики до пробоподготовки					
1	№2.2	40,0±2,8	0,9768±0,0003	2737	2673±56
2	№1.1	82,0±5,8	0,9772±0,0003	71	69,7±1,5
Физико-химические характеристики после пробоподготовки					
1	№2.2	0,20±0,16	0,9558±0,0004	2033	1942±41
2	№1.1	0,60±0,16	0,8324±0,0010	6	4,9±0,1

Анализ экспериментальных данных демонстрирует высокую эффективность разработанного лабораторного устройства для разделения водонефтяных эмульсий. Полученные результаты свидетельствуют о том, что устройство позволяет достигать степени обезвоживания углеводородной фазы до значений менее 1%, что соответствует требованиям для проведения последующих лабораторных исследований выделенных компонентов.

Главными преимуществами применения устройства являются:

- совмещение физических и химических способов разрушения, объединенные в одном непрерывном технологическом цикле;
- эффективная работа с образцами эмульсий разной степени устойчивости и обводненности;
- простота конструктивной сборки, относительно низкая себестоимость и возможность применения в любых испытательных химико-аналитических лабораториях;
- исключение потерь и изменения химического состава образца;
- уменьшение необходимости постояннного присутствия оператора, возможность программируемого режима разрушения;
- возможность дооснащения дополнительными составляющими с перспективой полной автоматизацией процесса.

Однако, при работе с водонефтяными эмульсиями, в которых диссперсной средой выступает легкая нефть, возникает ряд технологических сложностей. Основаня проблема заключается в необходимости тщательного подбора температурного режима, вследствие возможности улетучивания низкокипящих фракций и изменения химического состава нефти.

4.3 Совершенствование процесса пробоподготовки промысловых водонефтяных эмульсий с применением разработанного лабораторного комплекса

После проведения ряда экспериментов были выявлены ряд недостатков при применении разработанного лабораторного устройства, которые связаны с материалом, из которого оно было изготовлено. К недостаткам можно отнести следующее:

1. *Низкая прочность.* Боросиликатное стекло – хрупкий материал, что особенно критично для нагревательного сосуда объемом не менее трех литров. При эксплуатации и очистке сосуд легко повреждается, что приводит к появлению сколов и нарушению целостности. Это влечет дополнительные затраты на замену поврежденных частей.

2. *Неравномерная теплопроводность.* При использовании нагревательного элемента и, если он неплотно прилегает к сосуду, выявлена неравномерная передача тепла по всей площади нагревательного сосуда, что может негативно влиять на процесс разрушения эмульсий.

3. *Сложность изготовления нестандартной формы.* Так как конструкция нагревательного сосуда требует нестандартной формы с переходниками, приобретение готового изделия невозможно. Для создания такого сосуда приходится обращаться в стеклодувные мастерские, что увеличивает сроки производства, усложняет процесс получения и значительно повышает затраты.

4. *Проблемы с подбором нагревательного элемента.* Подбор подходящего нагревательного элемента оказался затруднительным. Наиболее подходящим вариантом оказался нагревательный кожух, используемый в

лабораторной практике. Однако его необходимо изготавливать на заказ под конкретные размеры сосуда, что приводит к дополнительным сложностям и затратам. Использование нагревательной ленты оказалось нецелесообразным из-за трудностей в эксплуатации, а нагревательные керамические кольца из-за риска повреждения сосуда оказались неподходящими.

5. *Низкая безопасность.* Хрупкость боросиликатного стекла представляет собой серьезную угрозу безопасности. При потере целостности сосуда во время эксплуатации или обслуживания возрастает риск травм. Учитывая, что работа с установкой предполагает использование водонефтяных эмульсий, содержащих горючие компоненты, нарушение целостности нагревательного сосуда может спровоцировать пожар в лаборатории.

Еще одним недостатком данного устройства является самопроизвольный перенос отделенной нефтяной фазы из нагревательного в обезвоживающий блок без постоянного термостатирования, что в свою очередь, увеличивает временные затраты при проведении разделения и очистки водонефтяных смесей.

В связи с этим был разработан новый оригинальный комплекс для разделения водонефтяных смесей, в котором основным материалом выступает нержавеющая сталь, который учитывает недостатки предыдущей установки (рисунок 4.3 и 4.6) [122,123].

Проведенная серия экспериментов с двумя типами водонефтяных эмульсий продемонстрировала стабильную работу комплекса. Полученные нефтяные фракции характеризовались остаточным содержанием воды менее 1%. Для оценки повторяемости процесса было выполнено 9 циклов обработки каждого образца, и во всех случаях эффективность обезвоживания составила 99%.

Выбор рабочих параметров разработанного комплекса для разделения водонефтяных смесей

Рабочими параметрами при эксплуатации разработанного лабораторного комплекса являются: температура проведения эксперимента, при которой будет достигаться максимальный объем отделившейся воды при минимальных временных затратах, рабочий режим перистальтического насоса, при котором

будет достигаться эффективная доочистка от воды при оптимальной скорости прохождении отделенной углеводородной фазы через сосуд с реагентом осушителем.

а) температура проведения эксперимента

Для выбора оптимальной температуры проведения эксперимента все испытуемые образцы поочередно были погружены в сосуд из нержавеющей стали и подвергались термостатированию в присутствии деэмульгатора при температурах 40, 60, 80, 100 °С в течение 60 мин. Далее были определены: степень разрушения водонефтяной смеси и остаточное содержание воды в углеводородной фазе. Все измерения выполнены в условиях повторяемости и воспроизводимости. Для каждой температуры проводили четыре последовательных испытания с усреднением полученных результатов. Результаты приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Выбор рабочей температуры для проведения процедуры разделения водонефтяных смесей

	Образец 2.2				**Образец 1.1**			
Температура, °С	40	60	80	100	40	60	80	100
Среднее остаточное содержание воды, %	40,0±2,8	27,5±1,9	9,4±0,7	9,2±0,7	3,0±0,2	3,0±0,2	-	-

Анализ таблицы 4.3 указывает на то, что оптимальная температура для проведения процедуры разделения образца №2.2 80 °С и 100 °С соответственно, за 60 минут удалось получить углеводородную фазу с остаточным содержание воды 9,4 % и 9,2 %. Более длительное термостатирование при оптимальной температуре к увеличению объема отделившейся водной фазы не приводит. Стоит отметить, что при работе с образцами, в которых дисперсионной средой выступают высоковязкие углеводороды, рекомендуется нагрев и термостатирование при 80-100 °С.

При проведении процедуры разделения образца №1.1 было достаточно произвести нагрев и термостатирование при 40-60 °С в течение 60 минут удалось получить отделенную углеводородную фазу с остаточным содержанием воды 3 %. Из-за наличия в дисперсионной среде низкокипящих углеводородов

нецелесообразно производить нагрев свыше 60 °С, так как происходит их дистилляция.

б) рабочий режим перистальтического насоса

Для успешной доочистки отделенной углеводородной фазы от воды необходимо подобрать оптимальный рабочий режим перистальтического насоса (от 3000 мл/час до 40000 мл/час). Ключевым критерием является: умеренное прохождения углеводородной фазы через сосуд с осушающим реагентом, при котором остаточное содержании воды в углеводородной фазе будет минимальным. Режим работы более 10000 мл/час рассматривать не целесообразно из-за создания большого избыточного давления в сосуде с осушающим реагентом. Полученное избыточное давление слишком быстро проталкивает углеводородную фазу через слой осушающего реагента, что в свою очередь не будет приводить к эффективной доочистке испытуемого образца от воды.

Для определения оптимального рабочего режима был выбран наиболее устойчивый образец водонефтяной эмульсии. Образец 2.2 с содержанием воды 9.4 % при помощи перистальтического насоса переносили из металлического сосуда в сосуд с осушающим реагентом (хлоридом кальция). Далее проводили контроль скорости получения углеводородной фазы после прохождения через сосуд с осушающим реагентом, а также измеряли остаточного содержания воды проводили по ГОСТ 2477-2014. Результаты приведены в таблице 4.4. Погрешность измерений рассчитана для доверительной вероятности Р = 0,95.

Таблица 4.4 – Выбор рабочего режима перистальтического насоса

Рабочий режим насоса, мл/час	**3000**	**5000**	**8000**	**10000**
Скорость получения углеводородной фазы, мл/мин	50	90	>100	>100
Среднее остаточное содержание воды, %	0,80±0,14	1,80 ± 0,14	5,4±0,4	7,2±0,5

Исходя из данных, представленных в таблице 4.4 видно, что рабочим режимом перистальтического насоса является 3000 мл/час. При применении данного режима остаточное содержание воды составляет 0,80 %, что является положительным результатом для проведения дальнейших лабораторных

испытаний оценки качества. Увеличение скорости рабочего режима приводит к неполной очистке от воды, что позволяет в зависимости от целей эксперимента увеличить скорость получения углеводородной фазы.

Опытным путем установлено, что чем меньше скорость перистальтического насоса, тем более глубокого обезвоживания можно достичь. Это связано с более длительным взаимодействием свободной воды, которая находится в углеводородной фазе с гранулами хлорида кальция, вследствие чего происходит ее практически полная адсорбция.

Ключевым преимуществом нового комплекса является не только его способность полностью воспроизводить результаты, полученные на разработанном лабораторном устройстве, но и наличие ряда инновационных улучшений. В их числе – практически полная автоматизация процесса, более практичный и износостойкий материал, а также сокращение времени, необходимого для разрушения водонефтяных эмульсий. Это делает комплекс более эффективным, удобным в эксплуатации и перспективным для дальнейшего внедрения в лабораторную практику [136,137]

Таким образом, предлагается использовать разработанный лабораторный комплекс, который создан с учетом всех выявленных недостатков существующего лабораторного устройства, что позволило значительно упростить и оптимизировать процесс разделения водонефтяных смесей в лабораторных условиях.

Сравнение временных затрат при использовании лабораторного комплекса и стандартных лабораторных методов приведено в таблице 4.5. Оценка выполнена без учета времени, затрачиваемого на визуальный осмотр, очистку от механических примесей и измерение исходного содержания воды.

Таблица 4.5 – Сравнение эффективности применения лабораторного комплекса со стандартными методами обезвоживания

Способ пробоподготовки	**Исходное содержание воды, %**	**Остаточное содержание воды, %**	**Временные затраты**
1	*2*	*3*	*4*
Лабораторный комплекс	40,0±2,8	0,80±0,14	120 минут

Продолжение таблицы 4.5

1	*2*	*3*	*4*
Отстаивание	40,0±2,8	40,0±2,8	30 суток
Отстаивание с деэмульгатором	40,0±2,8	40,0±2,8	30 суток
Ультразвуковое воздействие	40,0±2,8	40,0±2,8	120 минут
Многократное центрифугирование	40,0±2,8	40,0±2,8	300 минут
Термическое воздействие	40,0±2,8	40,0±2,8	48 часов
Термическое воздействие в сочетании с деэмульгатором	40,0±2,8	15,0±1,1	120 минут
Ультразвуковое воздействие в сочетании с деэмульгатором	40,0±2,8	17,5±1,2	120 минут
Многократное центрифугирование в сочетании с деэмульгатором	40,0±2,8	40,0±2,8	300 минут
Термическое и ультразвуковое воздействии в сочетании с деэмульгатором	40,0±2,8	6,7±0,5	180 минут

Разработанный лабораторный комплекс, основанный на комбинации термического, химического воздействия и адсорбционной сушки, обеспечивает максимальную степень обезвоживания устойчивой водонефтяной эмульсии (остаточное содержание воды 0,8% за 120 минут). В отличие от традиционных методов (отстаивание, ультразвук, центрифугирование), показавших нулевую эффективность, а также от комбинаций методов, где остаточное содержание воды варьировалось от 6,7 до 17,5 %. Это подтверждает синергетический эффект предложенного подхода и его эффективность.

4.4 Оценка метрологических характеристик лабораторной установки

Эффективность работы лабораторного устройства после подбора всех рабочих параметров оценивали по степени обезвоживания проб, рассчитывая процент отделенной воды от ее начального содержания для каждого эксперимента., который был рассчитан по формуле:

$$100 - \left(\frac{\omega_1 * 100\%}{\omega_2}\right) \quad (2),$$

где ω_1 – содержание воды в пробе после разрушения;

ω_2 – содержание воды в пробе до разрушения.

Результаты разрушения образцов водонефтяной эмульсии 2.2 и 1.1. указанный в таблице 4.6, за исходное и остаточное содержание воды были приняты результаты 2 параллельных измерений.

Таблица 4.6 – Результаты серии последовательных параллельных экспериментов образцов водонефтяной эмульсии

№ образца	**п/п**	**Исходное содержание воды, %**	**Остаточное содержание воды, %**	**Степень деэмульсации, %**
2.2	1	39,6 ± 2,8	0,20 ± 0,14	99,5
	2	40,0 ± 2,8	0,20 ± 0,14	99,5
	3	40,0 ± 2,8	0,20 ± 0,14	99,4
	4	39,9 ± 2,8	0,30 ± 0,21	99,2
	5	39,9 ± 2,8	0,20 ± 0,14	99,4
	6	40,1 ± 2,8	0,20 ± 0,14	99,4
	7	40,5 ± 2,8	0,20 ± 0,14	99,4
	8	40,0 ± 2,8	0,30 ± 0,21	99,3
1.1	1	84,7 ± 6,0	0,60± 0,42	99,3
	2	84,2 ± 6,0	0,60 ± 0,42	99,3
	3	84,8 ± 6,0	0,60 ± 0,42	99,4
	4	84,3 ± 6,0	0,80 ± 0,58	99,3
	5	84,6 ± 6,0	0,60 ± 0,42	99,0
	6	84,2 ± 6,0	0,60 ± 0,42	99,4
	7	84,5 ± 6,0	0,60 ± 0,40	99,3
	8	84,8 ± 6,0	0,60 ± 0,42	99,3

Для образцов №2.2 и №1.1 степень обезвоживания составила 99,3-99,5% и 99,0-99,4%, соответственно. Метрологическую оценку (повторяемость и внутрилабораторную прецизионность) проводили по данным 8 серий параллельных измерений. Статистический анализ подтвердил однородность выборочных дисперсий по критерию Кохрена ($p>0,05$) и отсутствие аномальных значений по критерию Граббса [134]. Метрологические характеристики определения процента отделенной указаны в таблице 4.7 [135].

Таблица 4.7 – Метрологические характеристики лабораторной установки

Метрологическая характеристика	Номер образца	
	2.2	1.1
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости ($\sigma_{r_л}$), %	7,2	9,9
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение ($\sigma_{R_л}$), %	13,8	19,7

4.5 Влияние температурного режима пробоподготовки на химический состав, отделенной углеводородной фазы эмульсий, образованных легкими нефтями

Для анализа влияния температурного режима на химический состав углеводородной фазы при процессе деэмульсации был отобран образец промысловой водонефтяной эмульсии, образованной от легкой нефти типа «вода в нефти в воде» (В/Н/В). Деэмульсация проводилась термохимическим методом, заключающимся в обработке пробы реагентом-деэмульгатором с последующим термостатированием в течение 60 минут при четырех различных температурах: 40, 60, 80 и 100 °С.

Для каждой полученной после разделения фаз углеводородной пробы был проведен комплексный анализ, включающий: определение стандартных физико-химических характеристик, исследование фракционного состава методом имитированной дистилляции, анализ компонентного состава методом газовой хроматографии. Данные физико-химических характеристик отделенных углеводородных фаз при разном температурном режиме деэмульсации приведены в таблице 4.8.

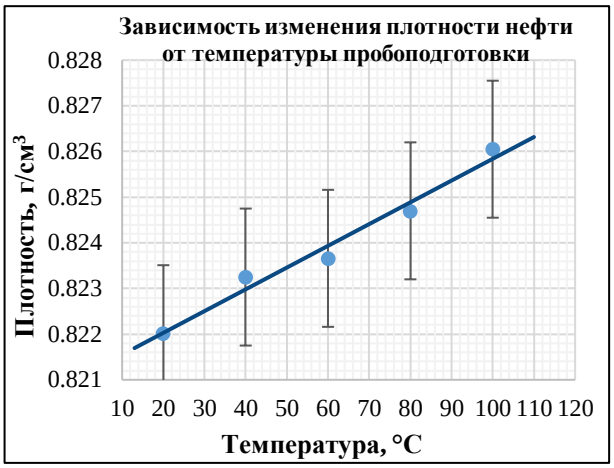
Таблица 4.8 – Физико-химические характеристики после пробоподготовки эмульсии при различных температурных режимах

Анализируемые параметры	**Температура пробоподготовки, °С**				
	20 (исходный)	40	60	80	100
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Молекулярная масса, г/моль	191 ± 17	201 ± 18	204 ± 18	218 ± 19	229 ± 20

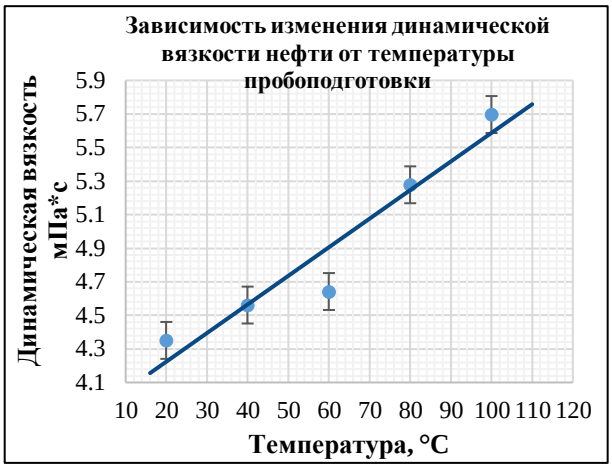
Продолжение таблицы 4.8

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Плотность при 20 °С, г/см^3	0,8220± 0,0015	0,8232± 0,0016	0,8237± 0,0016	0,8247± 0,0018	0,8260± 0,0020
Динамическая вязкость, мПа*с	4,35 ± 0,09	4,46 ± 0,09	4,54 ± 0,10	5,28 ± 0,11	5,70 ± 0,12
Кинематическая вязкость, мм^2/с	5,001	5,386	5,514	6,329	6,810

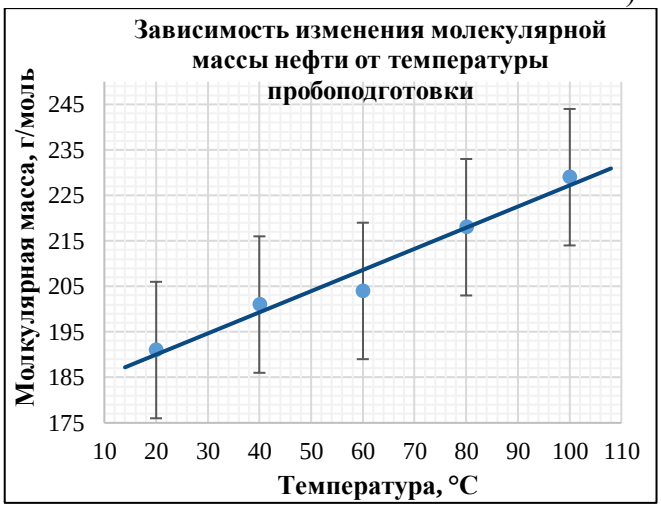
Согласно, экспериментальным данным, приведенным в таблице 4.8, было установлено существенное влияние температурного режима на процесс разрушения эмульсионных систем, образованных от легких нефтей. Изменение химического состава влечет за собой увеличение средней молекулярной массы, повышение плотности и вязкости углеводородной фаз.



а)



б)



в)

Рисунок 4.7 – Кривые зависимости физико-химических характеристик от температурного режима: а) зависимость изменения молекулярной массы; б) зависимость изменения плотности; в) зависимость изменения динамической вязкости

Экспериментальные данные, представленные на рисунке 4.7 (а, б, в), подтверждают наличие корреляции между повышением температуры деэмульсации и изменением физико-химических показателей отделённой нефтяной фазы.

При температурах 40 и 60 °С полученные значения практически не отличаются от исходных характеристик образца. Более того, результаты обоих режимов лежат в пределах взаимной погрешности измерений, что позволяет считать их статистически неразличимыми. Исключение составляет динамическая вязкость, где расхождения незначительно превышают допустимый предел.

При 80 °С отдельные показатели, хотя и находятся в зоне взаимной погрешности, демонстрируют заметное отклонение от исходных значений. Это отклонение выражено слабее, чем при 100 °С, однако данный температурный режим уже нельзя считать щадящим – он вызывает начальные необратимые изменения химического состава пробы. Детальный анализ группового состава по числу атомов углерода (таблица 4.9) позволил выявить следующие изменения.

Таблица 4.9 – Групповой состав отделенной нефти в зависимости от температурной обработки

Группа компонентов, % масс	**Температура обработки, °С**				
	20 °С (исходный)	**40 °С**	**60 °С**	**80 °С**	**100 °С**
C_1	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
C_2	0,005 ± 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
C_3	0,280 ± 0,014	0,220 ± 0,011	0,201 ± 0,010	0,067 ± 0,003	0,037 ± 0,002
C_4	1,46 ± 0,07	1,30 ± 0,07	1,14 ± 0,06	0,53 ± 0,03	0,35 ± 0,02
C_5	3,86 ± 0,19	3,45 ± 0,17	3,36 ± 0,17	2,15 ± 0,11	1,68 ± 0,08
C_6	5,69 ± 0,28	5,49 ± 0,27	5,32 ± 0,27	4,40 ± 0,22	3,93 ± 0,20
C_7	6,34 ± 0,32	6,37 ± 0,32	6,24 ± 0,31	5,92 ± 0,30	5,67 ± 0,28
C_8*	4,45 ± 0,22	4,55 ± 0,23	4,49 ± 0,22	4,43 ± 0,22	4,40 ± 0,22
C_9	5,51 ± 0,28	5,61 ± 0,28	5,65 ± 0,28	5,86 ± 0,29	5,99 ± 0,30
C_{10}	4,83 ± 0,24	4,97 ± 0,25	5,02 ± 0,25	5,17 ± 0,26	5,29 ± 0,26
C_{11}	4,14 ± 0,21	4,37 ± 0,22	4,43 ± 0,22	4,58 ± 0,23	4,66 ± 0,23
C_{12}	3,86 ± 0,19	4,01 ± 0,20	4,10 ± 0,21	4,20 ± 0,21	4,24 ± 0,21
C_{13}	4,00 ± 0,20	4,27 ± 0,21	4,23 ± 0,21	4,48 ± 0,22	4,59 ± 0,23
C_{14}	4,03 ± 0,20	4,17 ± 0,21	4,22 ± 0,2	4,37 ± 0,22	4,46 ± 0,22
C_{15}	3,64 ± 0,18	3,84 ± 0,19	3,84 ± 0,19	4,04 ± 0,20	4,09 ± 0,20

Согласно данным, представленным в таблице 4.9, установлена принципиальная зависимость между температурой обработки эмульсии и

содержанием в отделенной нефтяной фазе суммы короткоцепочечных углеводородов состава C_1-C_8 (состоящие из н-алканов, изоалканов, циклоалканов и аренов). Проведенный анализ показывает, что увеличение температуры деэмульсации приводит к значимому снижению концентрации низкомолекулярных фракций.

При этом обработка при температурах 40 и 60 °С вызывает незначительное уменьшение доли легких углеводородов, тогда как в интервале 80-100 °С фиксируется резкое, двукратное и более, снижение их содержания. Полученные результаты демонстрируют, что для сохранения группового состава нефти температурный режим дестабилизации эмульсионных систем, дисперсионной средой в которой выступают легкие нефти не должен превышать 50-60 °С.

Изменение группового состава по числу атомов углерода под воздействием температуры представлено на рисунке 4.8, который наглядно подтверждает выявленную закономерность.

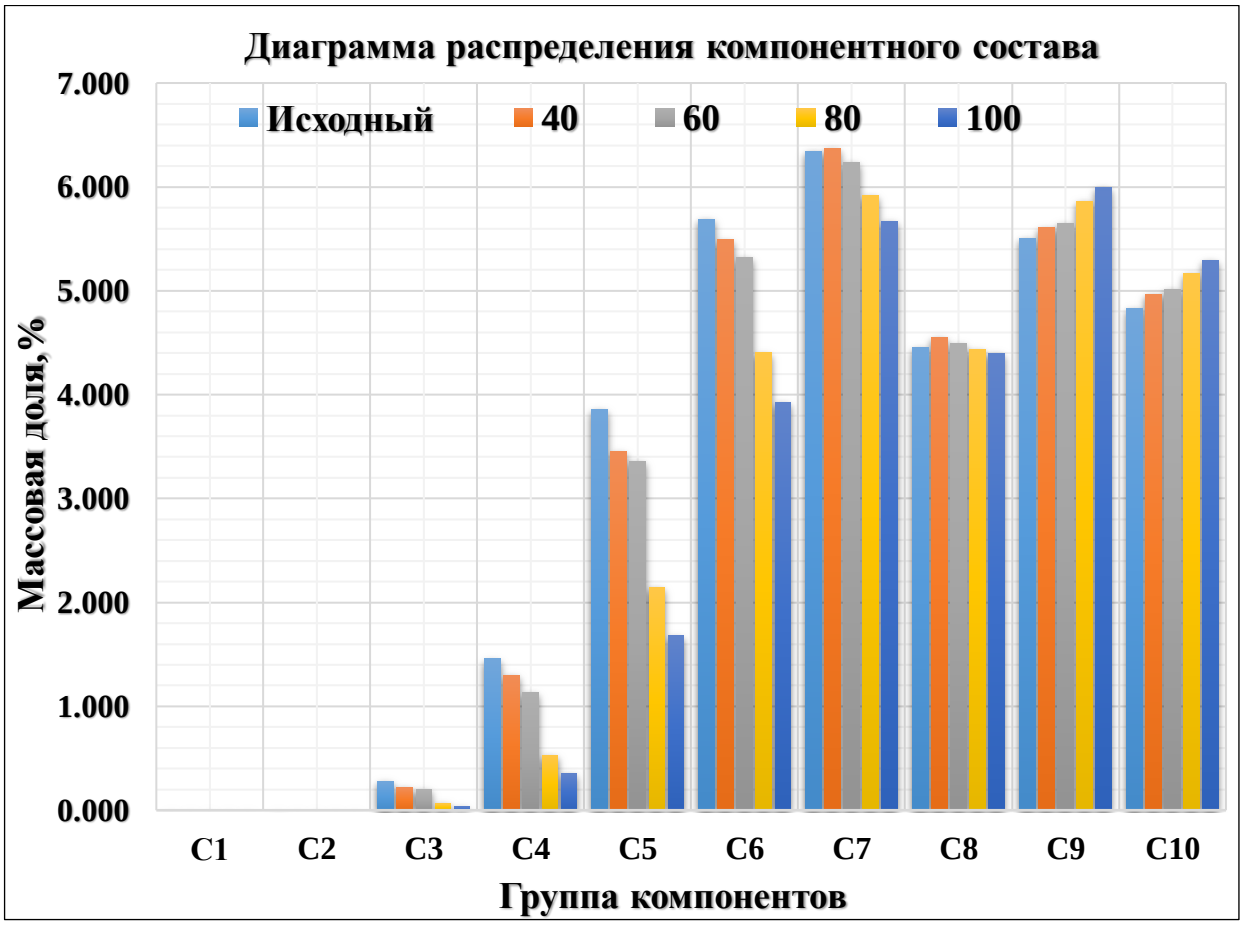


Рисунок 4.8 – Сравнительная диаграмма группового состава нефти по числу атомов углерода при разной температурной обработке

Данные фракционного состава, полученные методом имитированной дистилляции представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Результаты определение фракционного состава (распределение отгона по температурам кипения)

Отгон, % масс.	**Температура кипения, °С при температурном режиме обработки, °С**				
	20 (исходный)	40	60	80	100
0	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
0,5	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
5	36,1 ± 0,7	39,5 ± 0,8	44,2 ± 0,9	68,7 ± 1,4	71,8 ± 1,4
10	71,8 ± 1,4	75,0 ± 1,5	79,3 ± 1,6	98,4 ± 2,0	100,9 ± 2,0
15	98,4 ± 2,0	103,7 ± 2,1	109,5 ± 2,2	118,9 ± 2,4	125,7 ± 2,5
20	126,1±2,5	128,1 ± 2,6	130,1 ± 2,6	142,4 ± 2,8	150,8 ± 3,0
25	144,0 ± 2,9	151,8 ± 3,0	155,4 ± 3,1	162,3 ± 3,2	167,9 ± 3,4
30	165,4 ± 3,3	174,8 ± 3,5	178,0 ± 3,6	185,4 ± 3,7	192,6 ± 3,9
35	193,7 ± 3,9	199,7 ± 4,0	202,6 ± 4,1	209,4 ± 4,2	215,8 ± 4,3
40	217,3 ± 4,3	224,0 ± 4,5	226,8 ± 4,5	231,6 ± 4,6	235,3 ± 4,7
45	241,7 ± 4,8	247,2 ± 4,9	249,6 ± 5,0	253,6 ± 5,1	255,9 ± 5,1
50	265,0 ± 5,3	270,0 ± 5,4	271,0 ± 5,4	273,0 ± 5,5	277,3 ± 5,5

Полученные данные свидетельствуют о статистически значимом изменении фракционного состава отделенной нефтяной фазы, при высокотемпературной обработке эмульсионной системы. Установлено, что прогрессивное снижение массовой доли низкомолекулярных углеводородов, вызванное их испарением и дистилляцией в процессе деэмульсации, приводит к относительному увеличению концентрации высокомолекулярных компонентов.

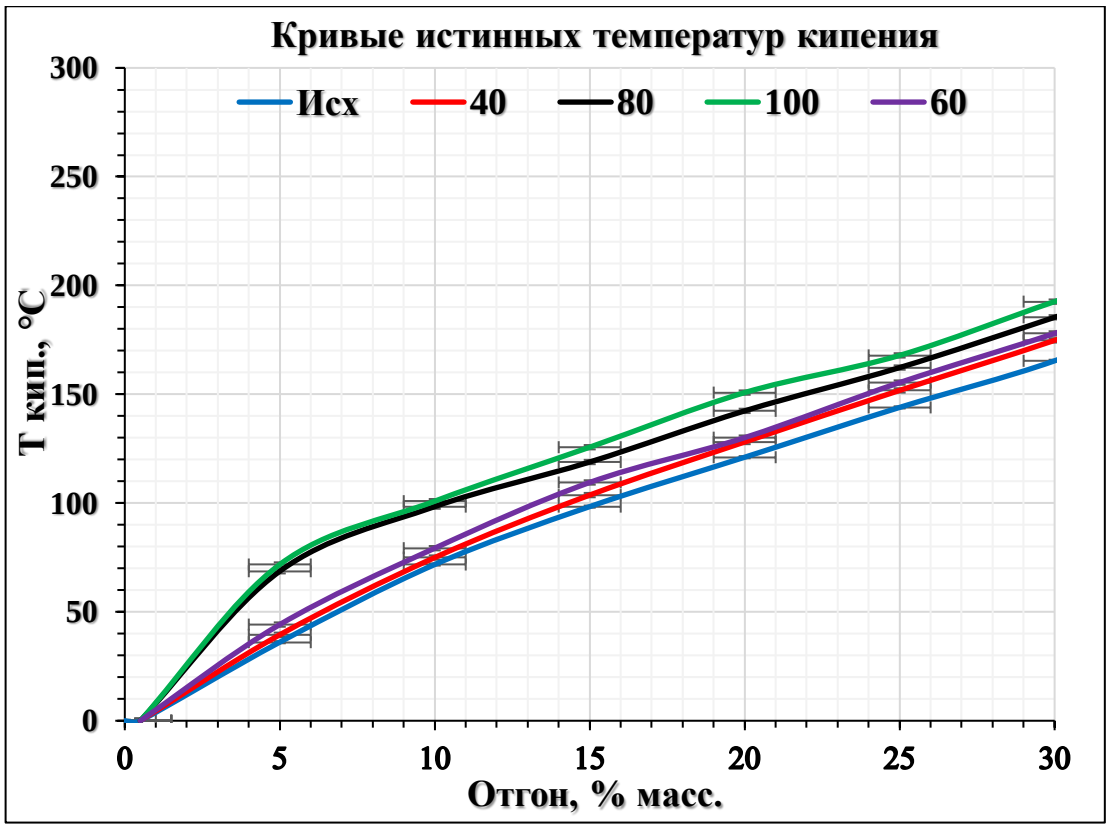


Рисунок 4.9 – Зависимость температуры перегонки (ИТК) от процента отгона образцов нефти

Анализ данных, представленных на рисунке 4.9, позволяет проследить зависимость температуры перегонки от степени отгона фракций (до 50%) для образцов нефти, подвергнутых деэмульсации при различных температурных режимах. На диаграмме отчетливо фиксируется смещение кривых истинных температур кипения (ИТК) в область более высоких значений по мере увеличения температуры обработки.

Наиболее значительное изменение фракционного состава наблюдается у образцов, обработанных при 80 и 100 °С. Их кривые ИТК статистически достоверно отклоняются от общей выборки, особенно в начальной области перегонки (до 20% отгона). Это напрямую связано с потерей низкомолекулярных углеводородов в процессе высокотемпературной деэмульсации, что приводит к относительному увеличению доли тяжелых компонентов и, как следствие, к повышению температур кипения легких фракций.

Кривые для образцов, обработанных при 40 и 60 °С, демонстрируют незначительное смещение относительно контрольного значения. Однако на фоне

выраженных изменений, вызванных высокотемпературным воздействием, эти отклонения можно считать статистически несущественными и лежащими в области погрешности эксперимента. Данное наблюдение подтверждает вывод о существовании температурного порога 60 °С, превышение которого приводит к необратимому изменению фракционного состава нефти.

Проведенный комплекс экспериментальных исследований, направленный на установление влияния температурного режима дестабилизации водонефтяных эмульсий, сформированных на основе легких нефтей, выявил существенные изменения химического состава и физико-химических характеристик отделенной углеводородной фазы. Установлено, что повышение температуры обработки приводит к следующим значимым изменениям:

1) Наблюдается линейная зависимость увеличения значений плотности, кинематической вязкости и средней молекулярной массы от температуры термохимической обработки.

2) Происходит прогрессирующее снижение массовой доли короткоцепочечных н-алканов вследствие их дистилляции и испарения в процессе деэмульсации (отклонение от исходного содержания суммы компонентов C_1-C_8 достигает 28 %).

3) Снижение концентрации низкомолекулярных углеводородов приводит к смещению кривой ИТК в область более высоких значений и снижению выхода легких фракций.

Таким образом, для водонефтяных эмульсионных систем, дисперсионной средой в которых выступают легкие нефти, с целью сохранения и корректного определения физико-химических и товарных свойств углеводородной фазы, рекомендуется строго ограничивать температурный режим дестабилизации пределом в 60 °С.

Альтернативным решением для деэмульсации устойчивых водонефтяных систем, не поддающихся низкотемпературному разрушению, является разработка технологий и способов, исключающих нагрев свыше 60 °С.

Чтобы минимизировать потери легких фракций рекомендуется использование специально разработанного герметичного оборудования для разделение водонефтяных смесей, оснащенного системами конденсации паров низкокипящих фракций, позволяющее достичь требуемой степени разделения фаз без изменения химического состава углеводородной фазы [138].

ГЛАВА 5. МЕТОДИКА ТЕРМОАДСОРБЦИОННОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ УСТОЙЧИВЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НЕФТИ

В процессе добычи и сбора нефти часто образуются устойчивые водонефтяные эмульсии, характеризующиеся высокой стабильностью и наличием прочных структурно-механических барьеров на границе раздела фаз. Прямой анализ такой эмульсии без предварительной подготовки недопустим, так как вода, соли и механические примеси, распределенные в объеме нефти, искажают результаты измерений.

Для достижения дестабилизации эмульсионных систем применяются различные способы (термические, химические, механические), которые направлены на коалесценцию дисперсной фазы и достижение фазового разделения, гарантирующего отсутствие потерь легких фракций и полноту извлечения водной фазы для последующего анализа.

Объектом исследования являются пробы сырой нефти, отобранные на различных месторождениях, поступающие в лабораторию в естественном эмульсионном состоянии. Настоящие методические рекомендации предназначены для разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий с целью последующего количественного определения физико-химических показателей сырой нефти.

Метод пробоподготовки основан на комплексном разрушении водонефтяной эмульсии путем последовательного или одновременного применения термического, химического и адсорбционного воздействия в условиях специализированного лабораторного комплекса.

Реализация метода осуществляется с использованием специализированного лабораторного комплекса для разделения водонефтяных эмульсий, который конструктивно объединяет:

- термостатированный блок с программируемым нагревом;
- прямой холодильник для улавливания легких фракций;
- автоматический насос для переноса нефти между блоками;
- осушающий блок, заполненный гранулированным хлоридом кальция;

- приемные бутыли для нефти и пластовой воды.

При поступлении пробы водонефтяной эмульсии в лабораторию выполняется следующий **алгоритм действий**:

Этап 1. Прием и визуальный осмотр пробы.

1. Зафиксировать сопроводительную документацию (номер скважины, дата отбора, условия хранения).

2. Оценить температуру пробы при поступлении (должна соответствовать условиям транспортировки).

3. Провести визуальный осмотр пробы в стеклянной таре (цилиндр или бутыль из бесцветного стекла):

- отметить цвет, прозрачность нефтяной фазы;
- зафиксировать наличие и характер отстоя (вода на дне, механические примеси);
- определить наличие сгустков воды по всему объему;
- оценить наличие промежуточного эмульсионного слоя (зоны, где разделение фаз не произошло).

Этап 2. Отбор пробы.

1. Тщательно перемешать исходную пробу (механическое встряхивание или использование лабораторной мешалки) для равномерного распределения фаз перед отбором аликвот.

2. Отобрать необходимое количество пробы для проведения тестов на устойчивость.

Этап 3. Тест на устойчивость.

Тест 1. Отстаивание без реагентов в течение 24 часов.

- Поместить 100 см³ эмульсии в мерный цилиндр с притертой пробкой.
- Термостатировать образец при температуре 20-25 °C в течение 24 часов.
- Зафиксировать объем выделившейся водной фазы (нижний слой) через 1, 3, 6 и 24 часа.

Тест 2. Отстаивание с деэмульгатором в течение 24 часов.

- В мерный цилиндр с 100 см³ эмульсии добавить деэмульгатор в рабочей концентрации (согласно паспорту реагента).
- Тщательно перемешать, термостатировать при 20-25 °С в течение 24 часов.
- Зафиксировать объем выделившейся вод через 1, 3, 6 и 24 часа.

Тест 3. Измерение исходного содержания воды.

- Отобрать пробу исходной эмульсии (без отстаивания).
- Определить массовую долю воды методом Дина и Старка (ГОСТ 2477 или аналогичным до и после теста на устойчивость).

Этап 4. Определение дополнительных параметров.

- Определить вязкость кинематическую исходной эмульсии (опционно).
- Оценить содержание механических примесей (ориентировочно, визуально по осадку или ГОСТ 6370).
- Зафиксировать плотность нефти.

Этап 5. Классификация водонефтяных эмульсий по степени устойчивости.

На основании полученных данных водонефтяную эмульсию можно отнести к одному из 5 классов. Классификация водонефтяных эмульсий приведена в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Классификация водонефтяных эмульсий по степени устойчивости

Класс	**Степень устойчивости**	**Визуальные признаки**	**Эффективность отстоя, %**		**Вязкость при 20 °С, мПа·**	**Мех. примеси**	**Рекомендуемый метод пробоподготовки**
			Тест 1	**Тест 2**			
1	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***	***7***	***8***
1	Очень низкая	Быстрое расслоение, крупные капли воды оседают сразу	> 80%	-	< 15 (маловязкая эмульсия)	отсутствуют	Простой отстой или нагрев
2	Низкая	Видимые капли воды, мутный слой нефти, небольшой отстой за 1-2 часа	> 80%	-	15-80 (средняя вязкость)	незначительное количество	Нагрев + отстой

Продолжение таблицы 5.1

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
3*	Средняя	Равномерная мутность, видны отдельные сгустки по всему объему, отстой появляется через 3-6 ч	20-50%	> 80%	80-300 (повышенная вязкость)	до 0,5%	Деэмульгатор + нагрев
4*	Высокая	Частично однородная масса, сгустки воды наблюдаются в некоторых частях, отстоя практически нет за 24 ч	< 20%	50-80%	300-1500 (высокая вязкость)	мехпримеси 0,5-2%, возможно наличие АСПО**	Деэмульгатор + нагрев + центрифугирование + ультразвук (или комплекс)
5*	Очень высокая	Однородная масса без признаков расслоения, сгустки воды не видны, гомогенность сохраняется после нагрева, изменение цвета жидкости	< 5%	< 50%	> 1500 (очень высокая вязкость, иногда нетекучие)	> 2%, высокое содержание АСПО**	Комплексный подход (термохимическое воздействие + адсорбционная осушка $CaCl_2$ в специализированном комплексе)

**рекомендуется применение комплекса для разделения водонефтяных смесей*

***АСПО асфальтосмолопарафинистые отложения*

На основании присвоенного класса устойчивости выбирается метод подготовки:

Классы 1-2: рекомендуется термостатирование при 40-60 °С в течение 1-4 часов, после чего провести слив отделившейся водной фазы, визуально оценить степень разрушения эмульсионной системы и провести контрольное измерение остаточного содержания воды.

Класс 3*: рекомендуется нагрев с добавлением деэмульгатора и последующим отстоем, после чего провести слив отстоявшейся воды, визуально оценить степень разрушения эмульсионной системы и провести контрольное измерение остаточного содержания воды (для ускорения процесса обязательное применение лабораторного комплекса).

Классы 4-5*: для получения обезвоженной нефти рекомендуется применение специализированного лабораторного комплекса, включающего нагрев, введение деэмульгатора, гравитационное разделение и финальную адсорбционную осушку хлоридом кальция.

Ограничения применения метода в зависимости от природы нефти

Эффективность и допустимость применения настоящей методики с использованием специализированного лабораторного комплекса с термохимическим воздействием и адсорбционной осушкой зависят от природы нефти, образующей эмульсию. Основным лимитирующим фактором является температурный режим обработки, превышение которого может привести к неконтролируемым потерям низкомолекулярных углеводородов и, как следствие, к искажению результатов последующего анализа. Основные ограничения применения метода, зависящие от типа нефти представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Ограничение температурного режима в зависимости от типа нефти

Тип нефти	**Плотность, г/см³**	**Содержание фракций, выкипающих до 200 °C**	**Особенности эмульсии**	**Ограничения по температуре**	**Риски при превышении температурного порога**
Легкая	< 0,870	> 25%	Низкая стабильность, требует осторожного нагрева	Максимальная температура нагрева не более 40-60 °C	Потери легких углеводородов, искажение фракционного состава, завышение физико-химических характеристик
Средняя	0,870-0,920	15-25%	Устойчивость изменчива (зависит от состава), требуется подбор температуры	Допустимый диапазон 60-80 °C	Умеренные потери, недостоверность температуры начала кипения
Тяжелая (высоко вязкая)	> 0,920	< 15%	Высокая стабильность, требует интенсивного нагрева для снижения вязкости	Допустимый нагрев до 80-90 °C	Потери легких фракций минимальны, риск термической деструкции (коксования) при перегреве

Исходя из вышеперечисленных данных рекомендуются следующие условия пробоподготовки:

- на всех этапах пробоподготовки система должна быть герметична или оснащена прямым или обратным холодильником для конденсации паров легких углеводородов;
- нагрев пробы должен проводиться под контролем термометра или термодатчика с точностью ±2 °C. Превышение установленного температурного порога для данного типа нефти не допускается;
- для каждой партии проб с неизвестными свойствами рекомендуется предварительно определить плотность, вязкость (при возможности фракционный состав нефти методом имитированной дистилляции) для корректного выбора температуры режима;
- нагрев эмульсий, образованных от легкой нефти на открытых плитках или в незакрытых сосудах не допускается.

Устройство и принцип работы лабораторного комплекса для разделения водонефтяных смесей

Комплекс предназначен для пробоподготовки любой нефти, поступившей в виде устойчивых водонефтяных эмульсий (включая классы 4-5 по классификации эмульсий по степени устойчивости), с целью получения обезвоженной нефти для дальнейшего аналитического контроля. Комплекс полностью герметичен и оснащен прямым холодильником, что позволяет избегать потерь легких фракций во время процедуры разделения.

Конструкция лабораторного комплекса приведена в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Конструктивные элементы и функции лабораторного комплекса

Блок	Функция	Режим работы
Нагревательный	Прием и нагрев пробы эмульсии; обеспечение заданного температурного режима с точностью ±1 °C	Полуавтоматический (программируемый)
Холодильник прямой	Конденсация паров легких углеводородов при нагреве; возврат конденсата в систему	Пассивный (постоянно включен)
Осушающий	Глубокая осушение обезвоженной нефти путем фильтрации через слой гранулированного $CaCl_2$	Полуавтоматический (перенос нефти м/у блоками за счет насоса)
Блок сбора продуктов	Раздельный прием обезвоженной нефти и пластовой воды	Ручной

Процесс пробоподготовки в комплексе осуществляется в следующей последовательности:

1) **Загрузка пробы:** поместить исходную эмульсию в нагревательный блок, после чего ввести деэмульгатор (дозировка 5000-10000 г/т), далее закрыть систему и установить на терморегуляторе рабочие параметры (температура, продолжительность нагрева) с учетом ограничений, обусловленных типом нефти.

Примечание: загрузку пробы можно провести, минуя этап проведения теста на устойчивость.

2) **Нагрев и термостатирование:** блок автоматически нагревает пробу до заданной температуры. Образующиеся пары низкокипящих углеводородов (в зависимости от типа холодильника) могут сконденсироваться в холодильнике и вернуться обратно в нагревательный блок, либо могут направиться в ловушку для низкокипящих фракций.

3) **Разделение фаз:** после окончания термостатирования проба отстаивается, а отделившаяся пластовая вода собирается в нижней части нагревательного блока после чего собирается в приемную-бутыль для пластовой воды.

4) **Адсорбционная сушка:** нефть, освобожденная от большей части воды при помощи перистальтического насоса с заданной скоростью, перекачивается в осушающий блок, заполненный специально подготовленным хлоридом кальция. Проходя через слой адсорбента, нефть очищается от остаточного содержания воды, где собирается в приемную-бутыль для нефти.

Подготовленная проба готова к дальнейшему аналитическому контролю. При необходимости отбирают пробу для контроля полноты обезвоживания (методом Дина-Старка или Карла-Фишера).

Отдельного внимания заслуживают водонефтяные эмульсии, которые не поддаются полному разрушению ни одним из известных методов и не укладываются в существующие классификации. Их характерная особенность – это образование множественных эмульсионных слоёв. Воздействие на такие системы приводит лишь к частичному выделению углеводородной фазы, после чего оставшиеся слои уплотняются, что существенно затрудняет дальнейшее разделение. Для подобных случаев требуются более интенсивные рабочие режимы пробоподготовки, однако более интенсивное воздействие неизбежно

сопровождается изменением исходного химического состава нефти, что необходимо учитывать перед началом процедуры пробоподготовки.

ГЛАВА 6. ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ УСТОЙЧИВЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПОВ «ЗЕЛЕНОЙ» АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В настоящее время аналитическая химия претерпевает фундаментальные изменения, связанные с необходимостью уменьшения экологического воздействия лабораторных методов. Концепции «зеленой» аналитической химии (Green Analytical Chemistry), «устойчивой» аналитической химии (Sustainable Analyticall Chemistry) и «белой» аналитической химии (White Analytical Chemistry) совмещаются с технологиями искусственного интеллекта, формируя новое направление – «умную» аналитическую химию (Smart Analytical Chemistry) [139]. Особое внимание уделяется пробоподготовке – этапу, на который приходится до 80 % затрат реактивов и образования отходов в аналитическом цикле. Для сложных объектов, таких как устойчивые водонефтяные эмульсии, стандартные методы разрушения зачастую многостадийны, требуют применения больших объемов токсичных растворителей и не предусматривают возврата материалов. Внедрение принципов зеленой пробоподготовки (Green Sample Preparation) позволяет не только снизить экологическую нагрузку, но и повысить эффективность, безопасность и экономичность лабораторных исследований [140, 141].

Существует 10 принципов «зеленой» пробоподготовки, представляющие систему критериев, направленные на оценку и улучшение характеристик метода:

1. *отсутствие пробоподготовки* (*in situ)*, который заключается в выполнении анализа вне лаборатории, минуя этап пробоподготовки;

2. *использование безопасных растворителей и реагентов,* который заключается в замене токсичных реагентов на более безопасные и биоразлагаемые;

3. *применение многоразовых и возобновляемых расходных материалов*, который заключается в снижении применения одноразовых расходных материалов и не возобновляемых реагентов;

4. *минимизация отходов*, который заключается в сокращении твердых, жидких и газообразных отходов;

5. *минимизация количества образца, реагентов и расходных материалов*, который заключается в работе с минимально возможными объемами анализируемого образца и реагентов;

6. *увеличение пропускной способности*, который заключается в повышении производительности за единицу времени;

7. *автоматизация процесса*, который заключается в отказе от последовательных операций и уменьшение ручного труда;

8. *уменьшение энергопотребления*, который заключается в применении более энергосберегающих технологий;

9. *интеграция процесса пробоподготовки в химический анализ*, который заключается на совмещении в одной стадии этапа пробоподготовки и последующего исследования;

10. *повышение безопасности оператора*, который заключается в исключении контакта с агрессивными веществами (пробами, реагентами).

В соответствии с указанными принципами существует аналитический инструмент AGREEprep [142], позволяющий оценить каждый критерий по шкале от 0 до 1 балла. На основе полученных значений рассчитывается средняя оценка, на основании которой формулируется вывод о соответствии метода пробоподготовки принципам «зеленой» химии. С использованием данного инструмента была проведена количественная оценка разработанной методики термоадсорбционной пробоподготовки к аналитическому контролю нефти (с применением лабораторного комплекса) в сопоставление со стандартными методами разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий по десяти принципам «зеленой» пробоподготовки, которая приведена в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Сравнительная характеристика разработанной методики и стандартных лабораторных методов по принципам «зеленой» пробоподготовки

№ принципа	Разработанная методика, балл	Стандартные методы, балл	Обоснование оценке
1	0	0	Исключение пробоподготовки невозможно
2	0,5	0,25	В разработанной методике органические растворители используются для промывки всей системы в герметичных условиях, после чего перегоняются для повторного использования. В стандартных методах применяется ряд различной лабораторной посуды, растворитель используется в больших объемах при постоянном контакте с оператором. Деэмульгатор применяется в обоих случаях, однако в разработанной методике его дозировка рассчитана в зависимости от класса эмульсии.
3	0,5	0	В разработанной методике, к применяемому осушителю $CaCl_2$ возможна частичная регенерация прокаливанием (возвращается в цикл), растворители для промывки перегоняются; оборудование многоразовое. В стандартных способах отходов и использованной посуды значительно больше.
4	0,5	0,25	В разработанной методике отделенная вода сливается отдельно с минимальным содержанием нефти, что упрощает процесс утилизации, отходами будут являться отработанный после многократных регенераций $CaCl_2$ и остатки нефтепродуктов после многократных перегонок растворителя. В стандартных способах происходят многократные переносы из одного сосуда в другой, используются одноразовые расходные материалы, большой объем загрязненных растворителей.
5	0,5	0	В разработанной методике объем пробы определен необходимостью представительности (≥ 1 л), объем промывочного растворителя фиксирован, в стандартных способах требуется больший объем пробы и используются большие объемы растворителя.
6	0,5	0,25	В разработанной методике процесс деэмульсации происходит в полуавтоматическом режиме, время обработки сокращено, вручную необходимо только загрузить пробу и слить отделенные фазы. В стандартных способах необходимы ручные переносы между различными сосудами, возрастает общее время пробоподготовки, повышается риск потерь и загрязнений.
7	0,5	0	В разработанной методике нагрев, отстой, слив воды и нефти, перекачка на адсорбционную сушку происходят в одном комплексе с элементами автоматизации. В стандартных способах нагрев происходит в одной колбе, отстаивание в делительной воронке, фильтрация в другой посуде, все стадии разделены, автоматизация отсутствует.
8	0,5	0,5	В разработанной методике нагрев идет до 95 °C, но наличие холодильника и ловушки позволяет вести процесс без потерь легких фракций, что снижает необходимость повторной обработки образца. В стандартном подходе либо используются менее интенсивные режимы (происходит неполное разрушение), либо процесс приходится повторять, увеличивая энергозатраты.
9	0,5	0,5	Оба метода после пробоподготовки направляют пробу на стандартные анализы по ГОСТ. Дополнительных операций не требуется.
10	0,5	0	В разработанной методике система герметична, холодильник улавливает пары, происходит автоматизированная подача пробы на осушение, минимальный контакт оператора с агрессивными средами. В стандартных способах происходит многократное открытое переливание, контакт с нагретыми парами, повышенный риск разливов и ожогов.
Среднее значение	0,45	0,17	-

Согласно количественной оценке по метрике AGREEprep разработанная методика пробоподготовки достигает среднего значения 0,45 баллов, что

соответствует среднему уровню «зеленой» пробоподготовки. В то же время стандартные способы характеризуется значением 0,17 баллов, что более чем в 2,5 раза ниже. К основным достоинствам методики относятся выполнение нескольких этапов в рамках одной операции, автоматизация, регенерация расходных материалов и минимальное вовлечение оператора. По всем экологическим и эргономическим показателям она значительно превосходит стандартные способы. Это согласуется с принципами устойчивых лабораторных практик, согласно которым даже небольшие изменения в организации работы позволяют существенно снизить углеродный след и затраты.

Учитывая сложность анализируемых образцов, которые представлены в виде устойчивых водонефтяных эмульсий приближение к соответствию принципам «зеленой» пробоподготовки является значимым результатом, поскольку в подобных системах экологическая оптимизация зачастую сталкивается с потерей эффективности разрушения эмульсии.

В таблице 6.2 представлена оценка эффективности производительности разработанной методики термоадсорбционной пробоподготовки устойчивых водонефтяных эмульсий в сравнении стандартным многостадийным подходом. Расчет производился за период от момента поступления пробы в аналитическую лабораторию до ее передачи в форме, удобной для проведения исследований физико-химических характеристик, компонентного и фракционного состава нефти. Учитываемые этапы включали: визуальный осмотр пробы, очистку от механических примесей, определение содержания воды, измерение плотности и вязкости, проведение процедуры разрушения, а также контрольное измерение остаточного содержания воды.

Таблица 6.2 – Сравнительная оценка повышения производительности стандартных способов пробоподготовки в сравнении разработанной методикой

	Временные затраты при текущих способах пробоподготовки, ч	**Временные затраты при использовании комплекса, ч**	**Повышение эффективности, ч**
Цикл пробоподготовки для 1 пробы	48	5	43 (90%)
Временные затраты одного сотрудника для 1 пробы	8	2	8 (75%)

Проведенная оценка временных затрат на пробоподготовку устойчивых водонефтяных эмульсий показывает, что стандартные многостадийные способы, предполагающие отстаивание с введением деэмульгатора и последовательное применение различных методов воздействия, характеризуется значительной длительностью. Общий цикл пробоподготовки для одной пробы может достигать 48 часов и более, при этом временные затраты одного химика-аналитика могут достигать 8 часов. Увеличение времени обусловлено необходимостью выполнения многостадийных операций, промежуточного контроля и длительного ожидания отделения фаз.

В свою очередь применение разработанной методики позволяет приступить к обработке пробы непосредственно после поступления, без предварительного отстаивания и оценки отделения фаз. Автоматизация этапов деэмульсации исключает промежуточные операции и сокращает участие химиков-аналитиков до минимума. В результате общее время цикла пробоподготовки сокращено до 5 часов (экономия 43 часа или 90 %), а трудозатраты сотрудника – до 2 часов (экономия 6 часов или 75 %).

Таким образом, разработанная методика является более «зеленой» и в большей степени соответствует современным требованиям «зеленой» аналитической химии, а также является более эффективной с точки зрения повышения производительности по сравнению с классическими многостадийными способами.

ГЛАВА 7. ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ И ОЦЕНКА ПРАВИЛЬНОСТИ РАЗРАБОТАННОЙ МЕТОДИКИ

Для оценки влияния остаточного содержания воды на результаты аналитических определений были проанализированы модельные пробы высоковязкой нефти с содержанием воды <0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 2.5 %, после чего были проанализированы три показателя: хлористые соли, динамическая вязкость и содержание ароматических углеводородов. Данные представлены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Результаты физико-химических показателей в зависимости от обводненности нефти

Наименование образца	**Остаточное содержание воды, %**	**Хлористые соли, мг/дм^3**	**Динамическая вязкость, мПа*с**	**Ароматические углеводороды, %**
Высоковязкая нефть	Модельная нефть с содержанием воды <0,1%	20±3	1939±40	43,7±1,2
	0,4	23±3	1943±41	43,6±1,2
	0,5	26±4	1945±44	43,5±1,2
	1,0	57±7	1967±48	43,0±1,1
	1,5	78±9	2012±49	42,2±1,1
	2,0	121±11	2036±51	41,5±1,1
	2,5	185±17	2060±54	40,5±1,0

При превышении остаточного содержания воды в пробе нефти свыше 1 % (мас.) происходит значительное искажение результатов аналитических определений. Данный эффект обусловлен присутствием воды, оказывающий прямое влияние на результаты физико-химического анализа. Хлористые соли, растворенные в остаточной пластовой воде, закономерно приводят к систематическому завышению результатов анализа. Показатель динамической вязкости также претерпевает систематическое завышение вследствие образования микроэмульсий типа «вода в масле», увеличивающих внутреннее трение системы. В свою очередь, массовая доля ароматических углеводородов демонстрирует систематическое занижение, что объясняется их частичной растворимостью в водной фазе, что в итоге приводит к ложным результатам анализа. Отсюда следует вывод, что чем ниже остаточное содержание воды в пробе, тем достовернее результаты аналитических определений.

Проверка правильности методики независимым методом

Так как в работе предлагается новая методика пробоподготовки, являющаяся лишь частью полного цикла анализа, оценка правильности с использованием независимого (референтного) метода проводилась путем параллельного анализа одного и того же образца нефти после пробоподготовки тремя способами: по разработанной методике термоадсорбционной пробоподготовки, по ГОСТ 54291-2010 и по ASTM D6352-19. Данное сравнение позволяет установить, вносит ли новая методика систематические отклонения по сравнению с уже аттестованными стандартными процедурами. Для этого для каждого образца нефти после соответствующей пробоподготовки определяли в соответствии с ГОСТ 54291-2010. Полученные результаты представлены в таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Результаты проверки правильности сравнением с результатами, полученными «независимым» методом» для образцов сырой нефти

Массовая доля углеводородов, %масс	**Пробоподготовка нефти по ГОСТ 54291-2010**	**Методика термоадсорбционной пробоподготовки нефти**	**Пробоподготовка по ASTM D6352 - 19**
	Температура выкипания, °С		
5	36,0±4,0	38,0±4,0	35,0±5,0
10	72,0±7,0	73,0±7,0	69,0±6,0
15	98±10	102±10	99±10
20	126±13	128±13	128±13
25	144±14	149±15	148±15
30	165±16	168±18	169±17

Таким образом, разработанная методика термоадсорбционной пробоподготовки обеспечивает получение данных фракционного состава нефти, практически не отличающийся от результатов, получаемых по действующим стандартным методами, а именно отечественному ГОСТ 54291-2010 и международному ASTM D6352-19. Важно отметить, что стандартные методы пробоподготовки разработаны для нефтей с содержанием воды не более 5% мас. и не распространяются на устойчивые водонефтяные эмульсии. Предложенная методика, в отличие от сравниваемых подходов позволяет корректно подготавливать к анализу не только пробы нефти с низкой обводненностью, но и эмульсионные системы с высоким исходным содержанием воды, сохраняя при этом совместимость результатов с традиционными методами. Отсутствие

статистически значимых расхождений подтверждает, что внедрение разработанной методики не вносит дополнительной систематической погрешности в определение фракционного состава, что позволяет использовать ее в рутинной аналитической практике наравне с аттестованными стандартными процедурами, но с существенным преимуществом – возможностью анализа устойчивых водонефтяных эмульсий без предварительного обезвоживания иными, менее эффективными способами.

Проверка правильности методики методом «введено-найдено»

Метод «введено-найдено» реализуется путем внесения известных количеств аналитов в реальную пробу до стадии пробоподготовки и последующего сравнения найденного содержания с ожидаемым (сумма фонового содержания и добавки). Данный подход позволяет выявить возможные потери аналитов на этапе пробоподготовки, а также оценить наличие систематической погрешности.

В анализируемую пробу высоковязкой нефти были внесены известные концентрации титана и никеля, после чего была проведена пробоподготовка по разработанной методике и определена концентрация методом ИСП-АЭС. Результаты приведены в таблице 7.3.

Таблица 7.3 – Результаты проверки правильности методом «введено-найдено»

Аналит	**Содержание, мг/дм^3**			**Среднее взвешенное двух дисперсий (S_r)**	**Критерий Стьюдента, $t_{эксп}$ (для n=6, P=0,95)**		**Оценка правильности**
	В пробе	**Введено**	**Найдено, $X_{ср}$**		**$t_{эксп}$**	**$t_{табл}$**	
Титан	28	20,0	45,9±2,3	2,20	2,24	2,57	Удов.
		40,0	71,1±3,6	3,50	2,11	2,57	Удов.
		60,0	85,6±4,3	4,15	1,37	2,57	Удов.
Никель	24	20,0	42,3±2,1	2,05	1,98	2,57	Удов.
		40,0	65,2±3,3	3,20	0,89	2,57	Удов.
		60,0	83,3±4,2	4,10	0,41	2,57	Удов.

Данные, представленные в таблице 7.3 показывают, что результаты, полученные после термоадсорбционной пробоподготовки при введении точно известного количества определяемого компонента, статистически значимо не отличаются от ожидаемых значений. Рассчитанные критерии Стьюдента ($t_{эксп}$) не превышают табличных при доверительной вероятности P=0,95. Следовательно,

разработанная методика не вносит систематической погрешности и обеспечивает правильные результаты аналитических определений.

Таким образом, разработанная методика термоадсорбционной пробоподготовки устойчивых водонефтяных эмульсий для последующего аналитического контроля нефти обладает рядом преимуществ по сравнению с существующими способами подготовки проб сырой нефти. Методика позволяет расширить область применения стандартизированных аналитических методов, включив в перечень анализируемых объектов устойчивые водонефтяные эмульсии, которые ранее не могли быть корректно подготовлены традиционными способами. Внедрение разработанной методики в практику испытательных химико-аналитических лабораторий обеспечивает получение достоверных аналитических данных при работе со сложными эмульсионными системами, сокращает продолжительность этапа пробоподготовки без потерь определяемых компонентов, снижает экологическую нагрузку за счет высокой степени автоматизации процесса, уменьшения расхода химических реагентов и сокращения объемов образования токсичных отходов, а также расширяет аппаратурное обеспечения процедуры пробоподготовки благодаря применению лабораторного комплекса. Совокупность указанных преимуществ позволяет рассматривать предложенную методику как перспективную альтернативу существующим способам, особенно в случаях, когда анализ устойчивых водонефтяных эмульсий стандартными методами затруднен или невозможен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В качестве основного этапа пробоподготовки нефти к физико-химическому анализу предложен новый способ термоадсорбционного обезвоживания сырой нефти, представляющих собой устойчивые водонефтяные эмульсии, который обеспечивает выделение углеводородной фазы с остаточным содержанием воды менее 1 % (мас.).

2. Изучено влияния нового термоадсорбционного способа пробоподготовки нефти на фракционный и компонентный состав, а также на физико-химические характеристики выделенной углеводородной фазы. Установлены закономерности изменения ее химического состава в зависимости от примененного температурного режима, приводящие к получению недостоверных результатов и сформулированы принципы выбора рабочего режима пробоподготовки, исключающего потерю низкокипящих углеводородов, изменение физико-химических свойств, а также искажение фракционного состава анализируемой нефти.

3. Разработана и внедрена в работу нефтехимической аналитической лаборатории «Методика термоадсорбционной пробоподготовки устойчивых водонефтяных эмульсий для аналитического контроля нефти».

4. Установлено, что на фоне достижения необходимой степени обезвоживания проб нефти, реализация нового способа пробоподготовки в сочетании с разработанным лабораторным комплексом повышает в более чем в 2,5 раза степень экологической безопасности и экономической эффективности работы лаборатории нефтехимии в соответствии с принципами «зеленой» пробоподготовки и «белой» аналитической химии за счет снижения удельного уровня потребления химических реактивов и объема образования токсичных отходов, а также значительного повышения производительности труда (до 75% экономии времени) химиков-аналитиков.

5. Установлено, что выбор эффективного способа пробоподготовки нефти напрямую влияет на количество определяемых показателей, а также на достоверность результатов химического анализа. Превышение допустимого уровня остаточного содержания воды в пробе нефти (более 1%) приводит к значительным искажениям результатов аналитических определений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитический контроль качества нефтепродуктов : сборник учебно-методических материалов для студентов всех направлений подготовки и специальностей / Амурский государственный университет, Кафедра химии и химической технологии ; составитель Т. А. Родина. – Благовещенск : АмГУ, 2024. – 53 с. – Текст : непосредственный.

2. Основы аналитической химии : учебник : в 2 т. / под редакцией Ю. А. Золотова. – 5-е изд., стер. – М. : Академия, 2012. – Т. 1. – 384 с. – ISBN 978-5-7695-9124-2. – Текст : непосредственный.

3. Armenta, S. Principal concepts and guidelines for GAC applied in sample preparation / S. Armenta, M. de la Guardia // Green Analytical Chemistry: current status and future perspectives in sample preparation / edited by M. Locatelli, S. Kaya. – Amsterdam : Elsevier, 2025. – P. 15–42. – DOI: 10.1016/B978-0-443-16122-3.00006-8.

4. ASTM D5291-10(2015) Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants. – West Conshohocken, PA : ASTM International, 2015. – 8 p. – Текст : непосредственный.

5. ГОСТ 34242-2017. Нефть и нефтепродукты. Определение никеля, ванадия и железа методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой : межгосударственный стандарт / Межгосударственный технический комитет по стандартизации МТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы», Открытое акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП»). – Москва : Стандартинформ, 2019. – 21 с. – Текст : непосредственный.

6. Гребнева-Балюк, О. Н. Многоэлементный анализ нефти методами АЭС-ИСП и МС-ИСП с использованием микроволновой пробоподготовки / О. Н. Гребнева-Балюк, И. В. Кубракова, О. А. Тютюнник, С. Ю. Лапшин, Д. В. Пряжников // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76, № 3. – С. 218–226. – DOI 10.31857/S004445022103004X. – Текст : непосредственный.

7. ГОСТ Р 53203-2022. Нефтепродукты. Определение серы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по длине волны :

национальный стандарт Российской Федерации / Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российский институт стандартизации» (ФГБУ «РСТ»), Технический комитет по стандартизации ТК 031 «Нефтяные топлива и смазочные материалы». – Москва : Российский институт стандартизации, 2022. – 28 с. – Текст : непосредственный.

8. IP 469:2001(R2006) Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection. – London : Energy Institute, 2006. – 6 p. – Текст : непосредственный.

9. ГОСТ 32269-2013. Битумы нефтяные. Метод разделения на четыре фракции : межгосударственный стандарт / Технический комитет по стандартизации ТК 160 «Продукция нефтехимического комплекса», Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ»). – Москва : Стандартинформ, 2016. – 20 с. – Текст : непосредственный.

10. ГОСТ 2177-99 (ИСО 3405-88) Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава : межгосударственный стандарт / Межгосударственный технический комитет по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы» (ВНИИ НП). – Москва : ФГБУ «РСТ», 2021. – 33 с. – Текст : непосредственный.

11. ASTM D7169–20e1. Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography / American Society for Testing and Materials. – West Conshohocken, PA : ASTM International, 2023. – 16 p. – Текст : непосредственный.

12. GB/T 18606-2017 «Газохроматографический метод определения биомаркеров в осадочных породах и сырой нефти» The test method for biomarkers in sediment and crude oil by GC-MS : национальный стандарт Китайской Народной Республики : утвержден 12.05.2017 : взамен GB/T 18606-2001 : введен 01.12.2017. – Пекин : China Standard Press, 2017. – 32 с. : ил. – Текст : русский, китайский.

13. ГОСТ EN 14078-2016. Нефтепродукты жидкие. Определение содержания метиловых эфиров жирных кислот (FAME) в средних дистиллятах методом инфракрасной спектрометрии : межгосударственный стандарт / Республиканское государственное предприятие «Казахстанский институт метрологии» (РГП «КазИнМетр»), Научно-производственное республиканское унитарное предприятие «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС). – Москва : Стандартинформ, 2018. – 18 с. – Текст : непосредственный.

14. ГОСТ 3900-2022. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности : межгосударственный стандарт / Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (АО «ВНИИ НП»). – Москва : ФГБУ «РСТ», 2023. – 139 с. – Текст : непосредственный.

15. ASTM D7042-21a. Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity) / American Society for Testing and Materials. – West Conshohocken, PA : ASTM International, 2021. – 14 p. – Текст : непосредственный.

16. ГОСТ Р 51947-2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии : национальный стандарт Российской Федерации / Технический комитет по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы» (ОАО «ВНИИНП»). – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2002. – 12 с. – Текст : непосредственный.

17. ГОСТ 1756-2000 (ИСО 3007-99). Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров : межгосударственный стандарт / Технический комитет ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы». – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2000. – 27 с. – Текст : непосредственный.

18. ГОСТ 31874-2012. Нефть сырая и нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров методом Рейда : межгосударственный стандарт / Открытое акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП»). – Москва : Стандартинформ, 2013. – 24 с. – Текст : непосредственный.

19. ГОСТ 20287-2023 (ISO 3016:2019). Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания : межгосударственный стандарт / Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российский институт стандартизации» (ФГБУ «Институт стандартизации»), Межгосударственный технический комитет по стандартизации МТК 031 «Нефтяные топлива и смазочные материалы». – Москва : ФГБУ «Институт стандартизации», 2024. – 17 с. – Текст : непосредственный.

20. ГОСТ 4333-2021 (ISO 2592:2017). Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле : межгосударственный стандарт / Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российский институт стандартизации» (ФГБУ «РСТ»), Межгосударственный технический комитет по стандартизации МТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы». – Москва : ФГБУ «РСТ», 2021. – 23 с. – Текст : непосредственный.

21. ГОСТ ISO 13736-2009. Нефтепродукты и другие жидкости. Определение температуры вспышки в закрытом тигле по методу Абеля : межгосударственный стандарт / Научно-производственное республиканское унитарное предприятие «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС). – Москва : Стандартинформ, 2018. – 23 с. – Текст : непосредственный..

22. ГОСТ ISO 2719-2017. Нефтепродукты и другие жидкости. Определение температуры вспышки. Методы с применением прибора Пенски-Мартенса с закрытым тиглем : межгосударственный стандарт / Научно-производственное республиканское унитарное предприятие «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС). – Москва : Стандартинформ, 2018. – 26 с. – Текст : непосредственный.

23. ГОСТ 21534-2021. Нефть. Методы определения содержания хлористых солей : межгосударственный стандарт / Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (АО «ВНИИ НП»). – Москва : ФГБУ «РСТ», 2021. – 33 с. – Текст : непосредственный.

24. Руководство по эксплуатации ТКЛШ 2.843.002 РИ: Определение молекулярной массы на установке для криоскопического определения

молекулярной массы КРИОН-1 / производитель Termex. – 2020. – 19 с. – Текст : непосредственный.

25. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия : национальный стандарт Российской Федерации / Институт проблем транспорта энергоресурсов (ИПТЭР), ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИНП»). – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2002. – 12 с. – Текст : непосредственный.

26. ГОСТ 11851-2018. Нефть. Методы определения парафинов : межгосударственный стандарт / Межгосударственный технический комитет по стандартизации МТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы», Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (АО «ВНИИ НП»). – Москва : Стандартинформ, 2018. – 21 с. – Текст : непосредственный.

27. ГОСТ 6370-2018. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей : межгосударственный стандарт / Межгосударственный технический комитет по стандартизации МТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы», Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (АО «ВНИИ НП»). – Москва : Стандартинформ, 2018. – 11 с. – Текст : непосредственный.

28. Фаррахов, И. Р. Способы разрушения эмульсий / И. Р. Фаррахов // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. – 2022. – № 11-1 (74). – С. 99–103. – DOI 10.24412/2500-1000-2022-11-1-99-103. – Текст : непосредственный.

29. Романова, Ю. Н. Исследование эффективности применения наноразмерных добавок совместно с ультразвуковым воздействием для разрушения гель-содержащей водонефтяной эмульсии / Ю. Н. Романова, Е. В. Юртов, Т. А. Марютина, Н. С. Мусина // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33, № 9 (219). – С. 61–63. – Текст : непосредственный.

30. Лекомцев, А. В. Обоснование технологии ультразвукового воздействия для разрушения стойких водонефтяных эмульсий / А. В. Лекомцев, В. А.

Мордвинов, Р. В. Дворецкас, И. Б. Степаненко, В. С. Баканеев, М. А. Силичев, К. В. Корнилов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332, № 5. – С. 101–109. – DOI 10.18799/24131830/2021/5/3186. – Текст : непосредственный.

31. Очилов, А. А. Оборудование для проведения процесса обезвоживания и обессоливания с использованием УЗВ / А. А. Очилов, К. А. Узакбаев, Б. З. Адизов // Universum: технические науки. – 2022. – № 12-3 (105). – С. 26–29. – Текст : непосредственный.

32. Luo, X. Recent advances in applications of power ultrasound for petroleum industry / X. Luo, H. Gong, Z. He, P. Zhang, L. He // Ultrasonics Sonochemistry. – 2021. – Vol. 150, Issue 3. – P. 1–13. – DOI: 10.1016/j.ultsonch.2021.01.002. – Текст : непосредственный.

33. Галиуллин, Э. А. Обезвоживание нефтешламов термомеханическим методом / Э. А. Галиуллин, Р. З. Фахрутдинов, Р. Джимасбе // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 8. – С. 40–43. – Текст : непосредственный.

34. Адизов, Б. З. Разделение устойчивых эмульсий в установке подготовки нефти с использованием деэмульгаторов различной природы и микроволнового излучения / Б. З. Адизов, Р. Ж. Эшметов, Д. С. Салиханова, Р. М. Усманов // Universum: химия и биология. – 2022. – № 7 (97). – DOI 10.32743/UniChem.2022.97.7.13895. – Текст : непосредственный.

35. Salih, W. K. Effect of ionic liquid molecular weight upon demulsification efficiency for crude oil emulsions using microwave heating technique / W. K. Salih // International Journal of Engineering Development and Research (IJEDR). – 2015. – Vol. 3, Issue 4. – P. 1–5. – Текст : непосредственный.

36. Kusumastuti, A. Emulsion liquid membrane for heavy metals removal: Emulsion breaking study / A. Kusumastuti, N. I. S. Anis, A. M. Syam, H. H. Wibowo // Jurnal Teknologi. – 2020. – Vol. 82, No. 5. – P. 51–57. – DOI: 10.11113/jurnalteknologi.v82.14725. – Текст : непосредственный.

37. Ермеев А. М. Теоретические представления о процессе криодеэмульгирования / А. М. Ермеев, А. А. Елпидинский // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 10. – С. 293-295. – Текст : непосредственный.

38. Ермеев, А. М. Теоретические представления о процессе криодеэмульгирования / А. М. Ермеев, А. А. Елпидинский // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 10. – С. 293–295. – Текст : непосредственный.

39. Способ разделения эмульсий : пат. 2664936 Рос. Федерация : МПК B01D 17/022, B01D 24/02, B01J 20/32 / Белов П. В., Ишков А. Д., Косяков А. В., Кулигин С. В., Демин М. В., Кирин М. П., Благов А. В., Сальников Е. П., Рововой В. В. ; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Воронежпеностекло». – № 2017124417 ; заявл. 11.07.2017 ; опубл. 23.08.2018, Бюл. № 24. – 7 с. – Текст : непосредственный.

40. Фаизов, А. А. Разделение водонефтяных эмульсий с использованием мембранных фильтров / А. А. Фаизов, В. О. Дряхлов, Д. Д. Фазуллин, Г. Г. Ягафарова, Д. И. Ягафарова // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 24. – С. 136–138. – Текст : непосредственный

41. Набиев, Р. Р. Влияние параметров униполярного коронного разряда на эффективность разделения водонефтяных эмульсий ацетатцеллюлозными мембранами / Р. Р. Набиев, В. О. Дряхлов, И. Г. Шайхиев, М. Ф. Галиханов, Д. Д. Фазуллин, И. Р. Низамеев // Мембраны и мембранные технологии. – 2022. – Т. 12, № 4. – С. 254–262. – DOI 10.31857/S221811722204006X. – Текст : непосредственный.

42. Муллаянов, А. И. Исследование процесса коалесценции капель эмульсии в неоднородном переменном электрическом поле при наличии межфазной асфальтеновой пленки на границе раздела масло–вода / А. И. Муллаянов, Р. Ш. Осипова, А. А. Мусин, Л. А. Ковалева // Письма в Журнал технической физики. – 2022. – Т. 48, № 2. – С. 3–5. – DOI 10.21883/PJTF.2022.02.51917.18768. – Текст : непосредственный.

43. Акберова, А. Ф. Интенсификация процесса разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий с использованием новых эффективных композиционных деэмульгаторов / А. Ф. Акберова // SOCAR Proceedings. – 2020. – № 1. – С. 69–74. – DOI 10.5510/OGP2020010042. – Текст : непосредственный.

44. Алмагамбетова, М. Ж. Исследование обезвоживающей способности композиции используемых в технологии подготовки нефти к переработке / М. Ж. Алмагамбетова, М. М. Жаксыгали // Вестник магистратуры. – 2016. – № 5 (56). – Т. II. – С. 7–11. – Текст : непосредственный.

45. Вахитова, А. К. Оценка деэмульгирующих свойств трехкомпонентных смесей на водонефтяной эмульсии НГДУ «Бавльнефть» / А. К. Вахитова, А. Н. Головач, А. А. Елпидинский // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 17. – С. 53–55. – Текст : непосредственный.

46. Сладовская, О. Ю. Современные реагенты-деэмульгаторы для разрушения водонефтяных эмульсий / О. Ю. Сладовская, С. И. Отажонов, Л. А. Галина, А. Г. Сладовский // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21, № 2. – С. 49–53. – Текст : непосредственный.

47. Губайдулин, Ф. Р. Технологии подготовки сверхвязкой нефти Татарстана / Ф. Р. Губайдулин, Р. З. Сахабутдинов, Т. Ф. Космачева, С. Н. Судькин, А. Н. Судькин. – Казань : Центр инновационных технологий, 2015. – 280 с. – ISBN 978-5-93962-730-6. – Текст : непосредственный.

48. Верховых, А. А. Интенсификация процесса обезвоживания нефти комплексным физическим воздействием / А. А. Верховых, А. М. Ермеев, А. А. Елпидинский // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 17. – С. 94–95. – Текст : непосредственный.

49. Сармурзина, Р. Г. Композиционные реагенты для разрушения сложных водонефтяных эмульсий месторождений Западного Казахстана / Р. Г. Сармурзина, У. С. Карабалин, Б. У. Акчулаков, Г. И. Бойко, Н. П. Любченко, Е. С. Панова // НефтеГазоХимия. – 2016. – № 4. – С. 45–50. – Текст : непосредственный.

50. Сатторов, М. О. Разрушение устойчивых водонефтяных эмульсий местных нефтей некоторых месторождений Узбекистана / М. О. Сатторов //

Вестник науки и образования. – 2020. – № 10-2 (88). – С. 18–20. – Текст : непосредственный.

51. Байков, И. Р. Оптимизация режима деэмульсации в промысловой подготовке нефти / И. Р. Байков, О. В. Смородова, С. В. Китаев, И. С. Ерилин // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2018. – № 5 (115). – С. 57–68. – DOI 10.17122/ntj-oil-2018-5-57-68. – Текст : непосредственный.

52. Курякова, Т. А. Выбор технологического режима снижения солей и воды в товарной нефти Оренбургского и Копанского нефтегазоконденсатных месторождений на основе анализа показателей работы технологической схемы / Т. А. Курякова, Л. В. Межуева, А. В. Быков // Современные наукоемкие технологии. – 2019. – № 2. – С. 94–99. – Текст : непосредственный.

53. Способ повышения эффективности композиционных деэмульгаторов на основе полиэфиров и блоксополимеров : пат. 2826496 Рос. Федерация : МПК C10G 33/04, C08L 71/00, B82B 3/00, B82Y 30/00 / Тронин Д. Е. ; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное объединение «Новые Технологии» (ООО НПО «Новые Технологии»). – № 2023103958 ; заявл. 20.02.2023 ; опубл. 11.09.2024, Бюл. № 26. – 15 с. – Текст : непосредственный.

54. Негматов, С. С. Research of physical and chemical properties of the developed composite demulsifier based on local and secondary raw materials for destruction of petroleum emulsion / С. С. Негматов, Н. С. Абед, Х. Ю. Кучкаров, М. И. Умаров, З. К. Бабаева // Современные тенденции развития химической технологии и промышленной экологии : материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.В. Негреева, Москва, 22–23 апреля 2021 г. – Москва : Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2021. – С. 123–127. – Текст : непосредственный.

55. Цыганов, Д. Г. Исследование формирования водонефтяных эмульсий Каменного и Ем-Еганского нефтяных месторождений Ханты-Мансийского автономного округа / Д. Г. Цыганов, Н. Ю. Башкирцева // Проблемы нефтедобычи,

нефтехимии, нефтепереработки и применения нефтепродуктов. – 2014. – № 6. – С. 242–246. – Текст : непосредственный.

56. Хрисониди, В. А. Современные методы разрушения водонефтяных эмульсий / В. А. Хрисониди, В. А. Струева // The scientific heritage. – 2020. – № 50. – С. 38–41. – Текст : непосредственный.

57. Хрисониди, В. А. Технологии разрушения эмульсий в системе подготовки нефти / В. А. Хрисониди, А. А. Пиндюрина, С. Р. Рахамова // The scientific heritage. – 2021. – № 71. – С. 14–17. – Текст : непосредственный.

58. Al-Sabagh, A. M. Demulsification efficiency of some novel styrene/maleic anhydride ester copolymers / A. M. Al-Sabagh, M. R. Noor El-Din, R. E. Morsi, M. Z. Elsabee // Journal of Applied Polymer Science. – 2008. – Vol. 108, iss. 4. – P. 2301–2311. – DOI: 10.1002/app.27124. – Текст : непосредственный.

59. Гуреев, А. А. Разделение водонефтяных эмульсий : учебное пособие / А. А. Гуреев, А. Ю. Абызгильдин, В. М. Капустин. – Москва : ГУП Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2002. – 95 с. – Текст : непосредственный.

60. Miri light crude water-in-oil emulsions characterization – Rheological behaviour, stability and amount of emulsions formed / S. F. Wong, [et al.] // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. – Vol. 165. – P. 59. – DOI: 10.1016/j.petrol.2018.02.013. – Текст : э непосредственный.

61. Антонова, Е. О. Основы нефтегазового дела : учебное пособие / Е. О. Антонова, Г. В. Крылов, А. Д. Прохоров. – Москва : ООО «Недра-Бизнесцентр», 2003. – 95 с. – Текст : непосредственный.

62. Баранов, В. Я. Изучение свойств эмульсий : учебное пособие / В. Я. Баранов, В. И. Фролов. – Москва : ФГУП «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. – 19 с. – Текст : непосредственный.

63. Зимон, А. Д. Коллоидная химия / А. Д. Зимон. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва : Агар, 2003. – 319 с. – ISBN 5-89218-151-0. – Текст : непосредственный.

64. Позднышев, Г. Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий / Г. Н. Позднышев. – Москва : Недра, 1982. – 214 с. – Текст : непосредственный.

65. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – 3-е изд., перераб. и доп. – Санкт-Петербург : Химия, 1995. – 318 с. – Текст : непосредственный.

66. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – 3-е изд. – Москва : Высшая школа, 2004. – 225 с. – Текст : непосредственный.

67. Левченко, Д. Н. Технологии обессоливания нефтей на промысловых предприятиях / Д. Н. Левченко, Н. В. Бергштейн, Н. М. Николаева. – Москва : Химия, 1985. – 168 с. – Текст : непосредственный.

68. Тронов, В. П. Деэмульсация нефти в нефтепроводах / В. П. Тронов, В. И. Грайфер, У. Г. Саттаров. – Казань, 1970. – 155 с. – Текст : непосредственный.

69. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия : учебник для студентов сельскохозяйственных специальностей высших учебных заведений / Р. А. Хмельницкий. – Москва : Высшая школа, 1988. – 343 с. – Текст : непосредственный.

70. Равич-Щербо, М. И. Физическая и коллоидная химия / М. И. Равич-Щербо, В. В. Новиков. – Москва : Высшая школа, 1975. – 257 с. – Текст : непосредственный.

71. Гельфман, М. И. Коллоидная химия / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. – 5-е изд. – Санкт-Петербург : Лань, 2010. – 336 с. – Текст : непосредственный.

72. Савченков, Л. А. Химическая технология промысловой подготовки нефти : учебное пособие / Л. А. Савченков. – Тюмень : ТюмГНГУ, 2001. – 180 с. – ISBN 978-5-9961-0325-6. – Текст : непосредственный.

73. Формирование структуры водонефтяных эмульсий / А. И. Леонтьева, Н. Н. Балабаева, К. В. Брянкин [и др.] // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2017. – Т. 23, № 4. – С. 635–640. – DOI: 10.17277/vestnik.2017.04.pp.635-640. – Текст : непосредственный.

74. Классификация нефтей Западного Казахстана по свойствам водонефтяной эмульсии / Н. А. Шугаепов, Н. М. Ахметов, М. Ф. Турдиев [и др.] // The scientific heritage. – 2019. – № 40. – С. 44–47. – Текст : электронный.

75. Кудишова, Л. А. Приготовление и разрушение эмульсий физическими и комбинированными методами / Л. А. Кудишова, С. К. Мясников // The scientific heritage. – 2019. – № 40. – С. 1–6. – Текст : непосредственный.

76. Тяжелая нефть как эмульсия: состав, структура и реологические свойства / Н. М. Задымова, З. Н. Скворцова, В. Ю. Траскин [и др.] // Коллоидный журнал. – 2016. – Т. 78, № 6. – С. 675–687. – Текст : непосредственный.

77. Wong, S. F. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions / S. F. Wong, J. S. Lim, S. S. Dol // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2015. – Vol. 135. – P. 498–504. – DOI: 10.1016/j.petrol.2015.10.006. – Текст : непосредственный.

78. Маркин, А. Н. Нефтепромысловая химия: практическое руководство по борьбе с образованием солей / А. Н. Маркин, Р. Э. Низамов, С. В. Суховерхов. – Владивосток : Дальнаука, 2011. – 294 с. – Текст : непосредственный.

79. Kokal, S. Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review / S. Kokal // SPE Production & Facilities. – 2005. – Vol. 20, № 01. – P. 1–13. – DOI: 10.2118/77497-PA. – Текст : э непосредственный.

80. Сумм, Б. Д. Основы коллоидной химии : учебное пособие для студентов высших учебных заведений / Б. Д. Сумм. – 3-е изд., стер. – Москва : Академия, 2009. – 240 с. – Текст : непосредственный.

81. К вопросу разрушения стабильных водонефтяных эмульсий / А. А. Волков, В. Д. Балашова, О. Ю. Коновальчук [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2013. – № 5. – С. 40–42. – Текст : непосредственный.

82. Королева, М. Ю. Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения / М. Ю. Королева, Е. В. Юртов // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 1. – С. 21–43. – Текст : непосредственный.

83. Феофилактова, О. В. Системный подход к моделированию эмульсионных функциональных пищевых продуктов высокой биодоступности / О. В.

Феофилактова // Индустрия питания. – 2020. – Т. 5, № 4. – С. 45–51. – DOI: 10.29141/2500-1922-2020-5-4-7. – Текст : непосредственный.

84. Дворецкас, Р. В. Разрушение стойких водонефтяных эмульсий ультразвуковым методом / Р. В. Дворецкас, Д. В. Курагин // Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых. – 2015. – № 1. – С. 107–110. – Текст : непосредственный.

85. Гусейнов, Г. Г. Применение наножидкостей в нефтяной промышленности / Г. Г. Гусейнов, Н. К. Абакаров // Неделя науки – 2021 : сборник материалов 42-й итоговой научно-технической конференции преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов ДГТУ, Махачкала, 17–22 мая 2021 года. – Махачкала : Формат, 2021. – С. 252–253. – Текст : непосредственный.

86. Lee, J. Comprehensive review on heavy-oil emulsions: Colloid science and practical applications / J. Lee, T. Babadagli // Chemical Engineering Science. – 2020. – Vol. 228. – P. 115962. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115962. – Текст : непосредственный.

87. Fingas, M. Water-in-Oil Emulsions: Formation and Prediction / M. Fingas, B. Fieldhouse // Handbook of Oil Spill Science and Technology. – 2015. – P. 225–254. – DOI: 10.1007/B1111080932.0.8. – Текст : непосредственный.

88. Fingas, M. Water-in-oil emulsion formation: A review of physics and mathematical modelling / M. Fingas // Spill Science & Technology Bulletin. – 1995. – Vol. 2. – № 1. – P. 55–59. – Текст : непосредственный.

89. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids / A. A. Umar, I. B. M. Saaid, A. A. Sulaimon [et al.] // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. – Vol. 165. – P. 673–690. – Текст : непосредственный.

90. Кривошапкин, П. В. Основы коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебное пособие / П. В. Кривошапкин, Е. Ф. Кривошапкина, Е. А. Назарова, В. В. Сталюгин. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2019. – 138 с. – Текст : непосредственный.

91. Petersen, R. V. Emulsion science / R. V. Petersen // Academic Press Inc. – 1968. – 448 с. – DOI:10.1002/jps.2600570851. – Текст : непосредственный.

92. Механика и реология нефтяных дисперсных систем / Г. И. Келбалиев, С. Р. Расулов, Д. Б. Тагиев, Г. Р. Мустафаева. – Москва : Маска, 2017. – 462 с. – Текст : непосредственный.

93. оделирование нанотехнологических процессов образования и разрушения нефтяных эмульсий / А. Г. Рзаев, С. Р. Расулов, И. А. Абасова [и др.] // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2013. – № 5. – С. 54–58. – Текст : непосредственный.

94. Самушкова, Э. С. Причины образования водонефтяных эмульсий. Факторы стабильности / Э. С. Самушкова // Нефтяная провинция. – 2021. – № 1. – С. 170–181. – DOI: https://doi.org/10.25689/NP.2021.1.170-181. – Текст : непосредственный.

95. Моделирование степени обводненности скважины в нефтенасыщенном пласте / И. К. Бейсембетов, Б. К. Асилбеков, У. К. Жаппасбаев [и др.] // Вестник Казахстанско-Британского технического университета. – 2009. – Т. 10, № 3. – С. 54. – Текст : непосредственный.

96. Исследования процессов разрушения устойчивых эмульсий и коалесценции капель жидкости / Б. С. Сажин, М. П. Тюрин, Р. А. Сафонов [и др.] // Экологические и ресурсосберегающие технологии легкой и текстильной промышленности. – 2006. – С. 109. – Текст : непосредственный.

97. Уравнения для описания кинетической устойчивости эмульсий типа вода в масле и вязкости эмульсий / С. Н. Бабаев, И. М. Колесников, С. И. Колесников [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 8. – С. 16–20. – Текст : непосредственный.

98. Ахметкалиев, Р. Б. Фактор устойчивости и разрушение эмульсии / Р. Б. Ахметкалиев // Вестник НИА РК. – 2008. – № 1. – С. 63–69. – Текст : непосредственный.

99. Муродов, Б. К. Разрушения стойких водонефтяных эмульсий с помощью бинарных композиций ПАВ / Б. К. Муродов, Х. Б. Дустов, М. О. Сатторов //

Universum: технические науки. – 2021. – Т. 93, № 12-5. – С. 5–8. – Текст : непосредственный.

100. Формирование эмульсий в парафинистых и высокосмолистых нефтях / Н. В. Юдина, Н. А. Небогина, Ю. В. Лоскутова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27, № 1. – С. 99–104. – DOI: 10.15372/KhUR20190114. – Текст : непосредственный.

101. Моделирование нанотехнологических процессов образования и разрушения нефтяных эмульсий / А. Г. Рзаев, С. Р. Расулов, И. А. Абасова // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2013. – № 5. – С. 54–58. – Текст : непосредственный.

102. Hazrati, N. Demulsification of water in crude oil emulsion using long chain imidazolium ionic liquids and optimization of parameters / N. Hazrati, A. A. M. Beigi, M. Abdouss // Fuel. – 2018. – Vol. 229. – С. 126–134. – Текст : непосредственный.

103. The resolution of water-in-crude oil emulsions by the addition of low molar mass demulsifiers / R. Aveyard, B. P. Binks, P. D. I. Fletcher [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 1990. – Vol. 139, № 1. – С. 128–138. – DOI: https://doi.org/10.1016/0021-9797(90)90450-3. – Текст : непосредственный.

104. Al-Sabagh, A. M. The relevance HLB of surfactants on the stability of asphalt emulsion / A. M. Al-Sabagh // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2002. – Vol. 204, № 1-3. – С. 73–83. – Текст : непосредственный.

105. Abdel-Azim, A. A. A. Polyoxyalkylenated amines for breaking water-in-oil emulsions: effect of structural variations on the demulsification efficiency / A. A. A. Abdel-Azim, N. N. Zaki, N. E. S. Maysour // Polymers for Advanced Technologies. – 1998. – Vol. 9, № 2. – P. 159–166. – DOI: 10.1002/(SICI)1099-1581(199802)9:2<159::AID-PAT757>3.0.CO;2-K. – Текст : непосредственный.

106. Zaki, N. N. Propylene oxide-ethylene oxide block copolymers as demulsifiers for water-in-oil emulsions, I. Effect of molecular weight and hydrophilic-lipophylic balance on the demulsification efficiency / N. N. Zaki, M. E. Abdel-Raouf, A. A. A.

Abdel-Azim // Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly. – 1996. – Vol. 127, № 6. – С. 621–629. – Текст : непосредственный.

107. Synthesis and study of a new type of nonanionic demulsifier for chemical flooding emulsion demulsification / L. Wei, L. Zhang, M. Chao [et al.] // ACS omega. – 2021. – Vol. 6, № 27. – С. 17709–17719. – Текст : непосредственный.

108. Небогина, Н. А. Влияние степени обводненности нефти и минерализации водной фазы водонефтяных эмульсий на структуру природных нефтяных эмульгаторов / Н. А. Небогина, И. В. Прозорова, Н. В. Юдина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – № 12. – С. 10–15. – Текст : непосредственный.

109. Влияние природных поверхностно-активных веществ на стабилизацию водонефтяных эмульсий / Н. А. Небогина, И. В. Прозорова, Ю. В. Савиных [и др.] // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50, № 2. – С. 168–173. – Текст : непосредственный.

110. Десяткин, А. А. Использование комбинированного метода разрушения нефтяных эмульсий Самотлорского месторождения / А. А. Десяткин, З. А. Юлтимирова, Г. Р. Мухаметшина // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15, № 2. – С. 59–61. – Текст : непосредственный.

111. Гурбанов, Г. Р. О. Исследование эффективности композиционных деэмульгаторов для разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий / Г. Р. О. Гурбанов, Г. А. Кызы // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2020. – № 2. – С. 41–46. – DOI: 10.24411/0131-4270-2020-10209. – Текст : непосредственный.

112. Очилов, А. А. Тяжелые нефти Узбекистана и их устойчивые водонефтяные эмульсии / А. А. Очилов, С. А. Абдурахимов, Б. З. Адизов // Universum: технические науки. – 2019. – Т. 66, № 9. – С. 77–80. – Текст : непосредственный.

113. Очилов, А. А. Получение натриевой соли сульфированного экстракционного хлопкового масла для разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий, образованных из тяжелых нефтей / А. А. Очилов, С. А. Абдурахимов, Б.

3. Адизов // Universum: технические науки. – 2019. – Т. 67, № 10-2. – С. 9–12. – Текст : непосредственный.

114. Study on Demulsification Technology of Heavy Oil Blended in Xinjiang Oilfield / J. Zou, Y. Patiguli, J. Chen, A. Alimila [et al.] // Processes. – 2023. – Vol. 11, № 2. – P. 409. – DOI: 10.3390/pr11020409. – Текст : непосредственный.

115. Demulsification of crude oil emulsions using some new water-soluble Schiff base surfactant blends / A. M. Atta, A. A. Abdel-Rahman, S. M. Elsaeed [et al.] // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2009. – Vol. 30, № 5. – P. 725–736. – DOI: 10.1080/01932690802548403. – Текст : непосредственный.

116. Formulation of demulsifiers from locally sourced raw materials for treatment of a typical Nigerian crude oil emulsion / A. D. I. Sulaiman, S. Abdulsalam, A. O. Francis [et al.] // SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition, Lagos, Nigeria, 4–6 August 2015. – DOI: 10.2118/178377-MS. – Текст : непосредственный.

117. Gerard, P. C. Crude oil vanadium and nickel content can predict emulsification tendency / P. C. Gerard, J. F. Robert // 1997 International Oil Spill Conference. – 1997. – P. 310–314. – Текст : непосредственный.

118. Lee, R. F. Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions / R. F. Lee // Spill Science & Technology Bulletin. – 1999. – Vol. 5, № 2. – P. 117–126. – Текст : непосредственный.

119. Попова, Г. Г. Влияние группового состава углеводородов нефтяного шлама на эффективность его разделения и переработки / Г. Г. Попова, К. Е. Северин, В. Т. Панюшкин // Евразийский Союз Ученых. – 2014. – № 6. – С. 108–109. – Текст : непосредственный.

120. Зайцев, Д. А. Выделение асфальтенов на месторождениях как способ снижения отложений на стенках трубопроводов / Д. А. Зайцев, Л. А. Щацкая // Проектирование и эксплуатация нефтегазопроводов и нефтегазохранилищ. – С. 296–299. – Текст : непосредственный.

121. Оценка влияния pH пластовой воды на стабильность водонефтяных эмульсий / С. С. Косицына, Л. С. Баталина, Ф. А. Бурюкин [и др.] // Южно-

Сибирский научный вестник. – 2019. – № 4 (28). – С. 195–199. – DOI: 10.25699/SSSB.2019.28.46374. – Текст : непосредственный.

122. Дедов, С. С. О внутренней коррозии трубопроводов – причинах, механизме и способах защиты / С. С. Дедов, В. А. Емельянов, С. П. Шапило // Опыт, актуальные проблемы и перспективы развития нефтегазового комплекса : материалы Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и ученых, посвященной 35-летию филиала ТИУ в г. Нижневартовске, Нижневартовск, 28 апреля 2016 года. – Тюмень : Тюменский индустриальный университет, 2016. – Т. 2. – С. 130–140. – Текст : непосредственный.

123. Майрамбаева, Р. Н. Разработка технологий повышения качества подготовки нефти и воды / Р. Н. Майрамбаева // Вестник магистратуры. – 2015. – Т. 1, № 6(45). – С. 33–35. – Текст : непосредственный.

124. Распределение и состав высокомолекулярных нефтяных компонентов в промежуточных слоях / Е. Е. Барская, Е. С. Охотникова, Ю. М. Ганеева [и др.] // Петролеомика. – 2022. – Т. 2, № 1. – С. 29–39. – DOI: 10.53392/27823857-2022-2-1-29. – Текст : непосредственный.

125. Горбунова, Ю. А. Состав высокомолекулярных компонентов межфазного слоя устойчивой водонефтяной эмульсии / Ю. А. Горбунова, Е. Е. Барская, Ю. М. Ганеева // Нефтепромысловая химия : материалы VIII Международной (XVI Всероссийской) научно-практической конференции, Москва, 24 июня 2021 года. – Москва : Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина, 2021. – С. 162–164. – Текст : непосредственный.

126. Оценка количественного содержания дисперсных частиц – как стабилизаторов нефтяной эмульсии (суспензии) / Р. Ф. Хамидуллин, Р. Х. Мингазов, М. Р. Хамиди [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 22. – С. 281–286. – Текст : непосредственный.

127. ГОСТ 2477-2014. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды : национальный стандарт Российской Федерации / Межгосударственный технический комитет по стандартизации МТК 31 «Нефтяные

топлива и смазочные материалы», Открытое акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИНП»). – Москва : Стандартинформ, 2018. – 12 с. – Текст : непосредственный.

128. ГОСТ 33-2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости : национальный стандарт Российской Федерации / Открытое акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП»), Межгосударственный технический комитет по стандартизации МТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы». – Москва : ФГБУ «РСТ», 2021. – 21 с. – Текст : непосредственный.

129. ASTM D6352-2019. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 °C to 700 °C by Gas Chromatography. – West Conshohocken, PA : ASTM International, 2019. – 6 p. – Текст : непосредственный.

130. Разработка вспомогательного оборудования для разрушения водонефтяных эмульсий / И. Р. Нигаметзянов, А. Н. Нигаметзянова, И. А. Шестаков [и др.] // Нефтяная столица : сборник материалов Седьмого международного молодежного научно-практического форума, Ханты-Мансийск, 03–04 апреля 2024 года. – Ханты-Мансийск : Центр научно-технических решений, 2024. – С. 224–228. – Текст : непосредственный.

131. Лабораторное устройство для деструкции эмульсии : пат. 222413 Рос. Федерация : МПК B01D 17/04 / И. Р. Нигаметзянов, Э. А. Вторушина, А. Н. Нигаметзянова [и др.] ; патентообладатель Автономное учреждение Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана». – № 2023122203 ; заявл. 26.08.2023 ; опубл. 25.12.2023, Бюл. № 36. – 9 с. – Текст : непосредственный.

132. Разработка оптимального способа деструкции эмульсии высоковязкой нефти из Покурской Свиты на территории ХМАО – ЮГРЫ / И. Р. Нигаметзянов, Э. А. Вторушина, А. Н. Нигаметзянова [и др.] // Нефтяная столица : сборник

материалов Шестого международного молодежного научно-практического форума, Нижневартовск, 22–23 марта 2023 года. – Москва : Центр научно-технических решений, 2023. – С. 142–145. – Текст : непосредственный.

133. Нигаметзянов, И. Р. Разработка лабораторного способа разрушения устойчивой водонефтяной эмульсии на примере высоковязкой нафтеновой нефти месторождений Ханты-Мансийского автономного округа / И. Р. Нигаметзянов, Э. А. Вторушина, А. Н. Нигаметзянова, В. М. Муратова // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2024. – Т. 17, № 1. – С. 126–137. – Текст : непосредственный.

134. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки : рекомендации по межгосударственной стандартизации / Федеральное государственное унитарное предприятие «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»). – Москва : Стандартинформ, 2012. – 78 с. – Текст : непосредственный.

135. Нигаметзянов, И. Р. Разработка лабораторной установки для разрушения водонефтяных эмульсий / И. Р. Нигаметзянов, Э. А. Вторушина, А. Н. Нигаметзянова [и др.] // Аналитика и контроль. – 2024. – Т. 28, № 2. – С. 117–125. – DOI 10.15826/analitika.2024.28.2.005. – Текст : непосредственный.

136. Нигаметзянов, И. Р. Совершенствование процесса разделения водонефтяных смесей в лабораторных условиях / И. Р. Нигаметзянов, А. В. Нехорошева, С. В. Нехорошев // Аналитика и контроль. – 2025. – Т. 29, № 4. – С. 368–377. – DOI 10.15826/analitika.2025.29.4.008. – Текст : непосредственный.

137. Комплекс для разделения водонефтяных смесей : пат. 2851577 Рос. Федерация : МПК B01D 17/04, C10G 33/00 / И. Р. Нигаметзянов, С. В. Нехорошев, А. Н. Нигаметзянова [и др.] ; патентообладатель Нигаметзянов Ильнар Ринатович. – № 2024129379 ; заявл. 12.07.2024 ; опубл. 25.11.2025, Бюл. № 33. – 7 с. – Текст : непосредственный.

138. Нигаметзянов, И. Р. Влияние температурного режима дестабилизации эмульсионных систем, образованных от легких нефтей на химический состав отделенной углеводородной фазы / И. Р. Нигаметзянов, А. В. Нехорошева, С. В. Нехорошев // Аналитика и контроль. – 2026. – Т. 30, № 1. – С. 93-100. – DOI: 10.15826/analitika.2026.30.1.009. – Текст : непосредственный.

139. Hussain, C. M. Smart analytical chemistry: Integrating green, sustainable, white and AI-driven approaches in modern analysis / C. M. Hussain, G. Hussain, R. Keçili // Trends in Analytical Chemistry. – 2025. – Vol. 191. – P. 118295. – DOI: 10.1016/j.trac.2025.118295. – Текст : непосредственный.

140. Psillakis, E. Towards sustainable analytical chemistry / E. Psillakis // Trends in Analytical Chemistry. – 2025. – Vol. 191. – P. 118296. – DOI:10.1016/j.trac.2025.118296. – Текст : непосредственный.

141. Freese, T. The relevance of sustainable laboratory practices / T. Freese, N. Elzinga, M. Heinemann, M. M. Lerch, B. L. Feringa // RSC Sustainability. – 2024. – Vol. 2. – P. 1300–1336. – DOI: 10.1039/d4su00056k. – Текст : непосредственный.

142 Esteve-Turrillas, F. A. Green extraction techniques in green analytical chemistry: A 2019–2023 up-date / F. A. Esteve-Turrillas, S. Garrigues, M. de la Guardia // Trends in Analytical Chemistry. – 2023. – Vol. 168. – P. 117317. – DOI: 10.1016/j.trac.2023.117317. – Текст : э непосредственный.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ В ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ОРГАНИЗАЦИИ

Российская Федерация
Ханты-Мансийский автономный округ - Югра
(Тюменская область)
автономное учреждение Ханты-Мансийского автономного округа - Югры
«Научно-аналитический центр рационального недропользования
им. В.И. Шпильмана»

ИНН 8601002737, КПП 860101001
628007 г. Ханты-Мансийск
ул. Студенческая, 2
телефон/факс (3467) 35-33-02, 32-62-91
E-mail: info@nacrn.hmao.ru

625026 г. Тюмень
ул. Малыгина 75, а/я 286
телефон/факс(3452) 40-47-10, 40-01-91
E-mail: crru@crru.ru:

УТВЕРЖДАЮ
Директор
АУ «НАЦ РН им. В.И. Шпильмана»
_____ А.Г. Копытов
22 июня 2026 г.

АКТ
внедрения результатов диссертационной работы
Нигаметзянова Ильнара Ринатовича
«Разработка способа пробоподготовки устойчивых водонефтяных эмульсий к физико-химическому анализу нефти»

Настоящий акт подтверждает внедрение результатов диссертационного исследования Нигаметзянова Ильнара Ринатовича. В лаборатории исследования свойств пластовых флюидов успешно опробована и внедрена методика термоадсорбционной пробоподготовки устойчивых водонефтяных эмульсий для аналитического контроля нефти. Применение данной методики для пробоподготовки нефтей, осложнённых устойчивыми водонефтяными эмульсиями, позволило улучшить качество последующего анализа физических свойств и химического состава.

В процессе добычи нефти часто образуются устойчивые водонефтяные эмульсии, характеризующиеся высокой стабильностью и наличием прочных структурно-механических барьеров на границе раздела фаз. Прямой анализ такой эмульсии без предварительной подготовки недопустим, так как вода, соли и механические примеси, распределенные в объеме нефти, искажают результаты измерений.

Разработанная методика пробоподготовки применяется для разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий различных типов. Использование предлагаемой методики обеспечивает эффективное разделение фаз с сохранением легких углеводородных фракций и достижением высокой степени извлечения водной фазы. Дополнительно следует отметить, что предлагаемая методика отличается простотой реализации и не требует значительных материальных и временных затрат.

Заведующий лабораторией
исследования свойств пластовых флюидов — В.М. Муратова

Заведующий отделением
по сбору, хранению и исследованию керна — Д.Е. Добровольский

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. МЕТОДИКА ТЕРМОАДСОРБЦИОННОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ УСТОЙЧИВЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НЕФТИ

Автономное учреждение Ханты-Мансийского автономного округа – Югры
«Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана»

СОГЛАСОВАНО	УТВЕРЖДАЮ
Заведующий отделением	Директор
Д.Е. Добровольский_____	А.Г. Конытов_____
«_____» _____ 2026 г.	«_____» _____ 2026 г.

МЕТОДИКА
ТЕРМОАДСОРБЦИОННОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ
УСТОЙЧИВЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ
ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НЕФТИ

Ханты-Мансийск, 2026

1 Разработана: Автономное учреждение Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана»

2 Разработчики: Нигаметзянов И.Р, Муратова В.М., Шестаков И.А., Нехорошев С.В., Нехорошева А.В.

3 Юридический адрес: Российская Федерация, 628011, Ханты-Мансийский Автономный округ - Югра, г. Ханты-Мансийск, ул. Студенческая 2.

Телефон: (3467) 35-33-02

E-mail: info@nacrn.hmao.ru

4 Руководитель: Директор Копытов А.Г.

5 УТВЕРЖДЕНА И ВВЕДЕНА В ДЕЙСТВИЕ:

Наименование организации сокращенное: АУ «НАЦРН им. В.И. Шпильмана» от «30» марта 2026 г Приказ № _____

6 Дата введения «30» марта 2026 г

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика **преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации**