

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

УДК 622.276.8

На правах рукописи

ПАНОВА ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНА

**Разработка и применение композиционных реагентов для разрушения
водонефтяных эмульсий и подготовки пластовых вод для повторного
технологического применения**

6D073900 - Нефтехимия

Диссертация на соискание
степени доктора философии (PhD)

Научный консультант:
д.х.н., профессор Бойко Г.И.
Зарубежный научный
консультант:
PhD, ассоц. профессор
Эрве М. (Франция)

Республика Казахстан
Алматы, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Современные проблемы высокой обводненности добываемой нефти	14
1.2 Физико-химические основы образования и устойчивости водонефтяных эмульсий	15
1.3 Методы разрушения нефтяных эмульсий.....	20
1.3.1 Физические методы деэмульсации	20
1.3.2 Биодеэмульсация	22
1.3.3 Химическая деэмульсация.....	23
1.4 Современные эффективные деэмульгаторы	26
1.5 Требования к качеству пластовой воды при повторном технологическом использовании	30
1.5 Очистка попутно добываемой воды для повторного технологического использования	30
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	34
2.1 Объекты и материалы исследования	34
2.2 Методика определения содержания воды в нефти	35
2.3 Методика определения плотности нефти	35
2.4 Методика определения содержания асфальтенов, парафинов и смол в нефти	35
2.5 Методика определения механических примесей в нефти	35
2.6 Способ приготовления композиционных реагентов	36
2.7 Методика приготовления активированных сплавов Rau-85	36
2.8 Методика приготовления сплава алюминия активированного сплавами Розе и Вуда	36
2.9 Метод ИК спектроскопии	37
2.10 Метод ЯМР спектроскопии	37
2.11 Метод термического анализа	37
2.12 УФ-спектрофотометрический метод определения критической концентрации мицеллообразования	38
2.13 Метод микроскопических исследований	38
2.14 Тест на деэмульсацию (Bottle Test)	38
2.15 Спектрометрическое определение катионов металлов в пластовой воде	39
2.16 Методика определения содержания хлористых солей в нефти ...	39
2.17 Методика определения содержания нефти в воде	40
2.18 Методика определения общего содержания солей в пластовой воде	40

3	РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	41
3.1	Характеристика исследуемых водонефтяных эмульсий	41
3.1.1	Физико-химические свойства водонефтяных эмульсий месторождений Казахстана	41
3.1.2	Состав нефтяной фазы как фактор стабилизации водонефтяных эмульсий	42
3.1.3	Свойства пластовых вод и их влияние на устойчивость водонефтяных эмульсий	44
3.2	Разработка и сравнительная характеристика композиционных деэмульгаторов.....	46
3.3	Исследование физико-химических свойств композиционного деэмульгатора КНТУ-14.....	50
3.3.1	Структурная характеристика исходных компонентов и композиционного деэмульгатора КНТУ-14	51
3.3.2	Сравнительный термоанализ компонентов и композиции КНТУ-14	57
3.3.3	Критическая концентрация мицеллообразования	59
3.3.4	Микроскопическое исследование динамики разрушения межфазных пленок	61
3.3.5	Физико-химические характеристики растворов деэмульгаторов..	62
3.4	Сравнительная оценка разработанных композиционных деэмульгаторов и промышленных реагентов на водонефтяных эмульсиях месторождений Казахстана.....	63
3.4.1	Сравнение эффективности деэмульсации на водонефтяной эмульсии месторождения Ботахан (скв. № 150).....	64
3.4.2	Оценка эффективности деэмульгаторов на водонефтяной эмульсии месторождения Ботахан (скв. № 121).....	68
3.4.3	Деэмульсация водонефтяной эмульсии месторождения Узень (скв. № 5857).....	71
3.4.4	Деэмульсация водонефтяной эмульсии месторождения Салтанат Балгимбаев (РВС № 1).....	73
3.4.5	Деэмульсация водонефтяной эмульсии Кисымбай (скв. № 34)...	77
3.4.6	Деэмульсация водонефтяной эмульсии месторождения Каражанбас	80
3.4.7	Сравнительный анализ эффективности композиционных и промышленных деэмульгаторов.....	82
3.4.8	Термоаналитическое подтверждение результатов деэмульсации реагентом КНТУ-14	83
3.5	Оценка эффективности обессоливания нефти после деэмульсации	85
3.6	Очистка пластовых вод для повторного технологического применения	86
3.7	Разработка метода реагентной очистки воды активированными сплавами алюминия.....	88

3.8	Технологическая реализуемость применения деэмульгатора КНГУ-14 в стандартной схеме подготовки нефти	98
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	103

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:
ГОСТ 7.12-93 — Межгосударственный стандарт. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 2477-65 — Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.

ГОСТ 3900-85 — Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.

ГОСТ 11851-85 — Нефть. Метод определения парафина.

ГОСТ 10577-78 — Нефтепродукты. Метод определения содержания механических примесей.

ГОСТ 21534-76 — Нефть и нефтепродукты. Метод определения хлоридов.

ГОСТ 17.1.4.01-80 — Охрана природы. Гидросфера. Методы измерения массовой концентрации нефтепродуктов в водах.

ГОСТ 18164-72 — Вода питьевая. Метод определения сухого остатка.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ПАВ- поверхностно-активные вещества
Н/В- нефть в воде
В/Н- вода в нефти
ГЛБ- гидрофильно-липофильный баланс
ПЭГ- полиэтилен гликоль
АСПО- асфальтено- смолистые парафиновые отложения
ИК-спектроскопия- инфракрасная спектроскопия
ЯМР- спектроскопия- спектроскопия ядерного магнитного резонанса
ДТА - дифференциально-термический анализ
ППД - поддержание пластового давления
ЭАВ - энергоаккумулирующие вещества
АСА - активированные сплавы алюминия

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научной проблемы и ее актуальности

На современном этапе развития нефтегазовой отрасли особое внимание уделяется повышению эффективности подготовки нефти на промыслах, что связано с ростом обводненности добываемой продукции на зрелых нефтяных месторождениях. По мере истощения запасов легкой нефти и перехода месторождений на поздние стадии разработки доля пластовой воды в продукции скважин существенно увеличивается и в ряде случаев достигает 90–98 %, что приводит к образованию устойчивых водонефтяных эмульсий и значительным объемам попутно добываемой воды.

Наличие устойчивых эмульсий типа «вода в нефти» осложняет процессы сбора, транспортировки и подготовки нефти, увеличивает гидравлическое сопротивление трубопроводов, способствует развитию коррозии оборудования и повышает нагрузку на системы промысловой подготовки.

Устойчивость водонефтяных эмульсий во многом обусловлена присутствием природных поверхностно-активных компонентов нефти - асфальтенов, смол и кислых соединений, которые адсорбируются на границе раздела фаз нефть-вода и формируют прочные межфазные пленки. В связи с этим эффективное разрушение таких эмульсий является одной из ключевых задач промысловой подготовки нефти.

Наиболее распространенным способом разрушения водонефтяных эмульсий является химическая деэмульсация с применением поверхностно-активных реагентов - деэмульгаторов. Однако эффективность индивидуальных реагентов часто ограничена сложным составом нефтей и высокой устойчивостью межфазных пленок, что обуславливает необходимость разработки более эффективных композиционных реагентных систем.

В этих условиях разработка научно обоснованных композиционных деэмульгаторов, способных обеспечить эффективную деэмульсацию без термической обработки, и методов глубокой очистки попутных вод для систем поддержания пластового давления (ППД) является приоритетной научно-технической задачей.

Основание и исходные данные для разработки темы

Основу для разработки темы составляют современные представления о механизмах формирования и стабилизации водонефтяных эмульсий, а также данные о составе и межфазной активности природных поверхностно-активных компонентов нефти - асфальтенов, смол и кислотных соединений. Существенное значение имеют результаты исследований, посвященных химической и

комбинированной деэмульсации нефтяных эмульсий и процессам очистки попутно добываемой воды.

В качестве исходных данных использованы результаты анализа научной литературы, а также экспериментальные материалы по физико-химическим свойствам водонефтяных эмульсий месторождений Казахстана. К ним относятся характеристики пластовых вод, показатели межфазного натяжения, реологические параметры эмульсий и данные по эффективности различных реагентов при разрушении эмульсий и снижении остаточного содержания нефти в водной фазе.

Совокупность этих данных позволила обосновать направление разработки технологически адаптированных композиционных деэмульгаторов и определить подходы к повышению эффективности очистки попутно добываемой воды для ее повторного использования в технологических процессах нефтедобычи.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы по теме

Несмотря на значительное количество исследований, посвященных разрушению водонефтяных эмульсий, многие вопросы, связанные с повышением эффективности деэмульсации для нефтей сложного состава, остаются недостаточно изученными. Особенно ограничено количество работ, направленных на адаптацию деэмульгирующих реагентов к конкретным условиям зрелых нефтяных месторождений, характеризующихся высокой обводненностью продукции, повышенной минерализацией пластовых вод и значительным содержанием природных поверхностно-активных компонентов нефти. Недостаточно изучено влияние состава нефти, свойств пластовой воды, температуры и межфазных характеристик системы на эффективность разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий. Кроме того, существующие реагенты не всегда обеспечивают стабильные результаты при обработке эмульсий, стабилизированных асфальтенами, смолами и твердыми частицами.

Отдельного внимания требует проблема очистки попутно добываемой воды, образующейся в значительных объемах при добыче нефти. Эффективность очистки во многом определяется качеством первичной деэмульсации, однако вопросы взаимосвязи процессов разрушения эмульсий и последующей очистки водной фазы изучены недостаточно.

В связи с этим разработка эффективных композиционных деэмульгаторов, адаптированных к физико-химическим свойствам водонефтяных эмульсий, а также исследование процессов очистки попутно добываемой воды для ее повторного использования в технологических циклах представляют собой актуальную научно-техническую задачу.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки

Научно-технический уровень и значимость работы определяются:

-выявлением синергетических эффектов в композиции КНТУ-14, обеспечивающих эффективное разрушение структурно-механического барьера на границе «нефть–вода»;

- обоснованием механизма низкотемпературной деэмульсации (25 °С), позволяющего исключить затраты на подогрев;

- разработкой специализированных рецептур, адаптированных к специфике трудноразрушаемых эмульсий АО «Эмбаунайгаз», АО «Озенмунайгаз»;

- созданием комплексного подхода, интегрирующего химическую подготовку нефти с последующей многоступенчатой очисткой воды для ее повторного использования в системах ППД.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации

Результаты исследования подтверждены с использованием современного аналитического оборудования, обеспечивающего высокую точность и воспроизводимость измерений. Погрешность измерений контролировалась в соответствии с требованиями действующих стандартов ГОСТ и методических рекомендаций.

В работе использованы современные физико-химические методы исследования, включая ИК-спектроскопия на приборе Bruker Alpha II, ЯМР-спектроскопию, УФ-спектрофотометрический анализ, термогравиметрический анализ (ТГА-ДТА), атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) на спектрометре PerkinElmer Optima 8000, также проводились лабораторные испытания эффективности деэмульгаторов (Bottle Test).

Актуальность темы исследования

Современное состояние нефтедобывающей отрасли Республики Казахстан характеризуется переходом большинства крупных месторождений (Узень, Ботахан, Каражанбас и др.) на позднюю стадию разработки. Этот этап сопровождается прогрессирующим ростом обводненности продукции (до 80–90 %), что приводит к формированию экстремально устойчивых водонефтяных эмульсий.

Научная и практическая актуальность работы обусловлена следующими факторами:

- сложность состава сырья: наличие в нефтях Западного Казахстана значительных концентраций асфальтенов, смол и парафинов в сочетании со сверхвысокой минерализацией пластовых вод (до 320 г/л) создает на границе раздела фаз сверхпрочные бронирующие слои. Это делает традиционные промышленные деэмульгаторы малоэффективными и требует неоправданно высоких дозировок реагентов и температур нагрева разрушаемых водонефтяных эмульсий;

- энергоэффективность и экология: в условиях глобального тренда на снижение углеродного следа и энергопотребления, разработка реагентов для деэмульсации без термической обработки является критически важной задачей.

Это позволяет значительно снизить затраты на подогрев продукции скважин и сократить выбросы продуктов сгорания топлива в атмосферу;

- замкнутый цикл водопользования: эффективность подготовки нефти напрямую коррелирует с качеством попутно добываемой воды. Учитывая дефицит водных ресурсов, разработка методов глубокой очистки пластовых вод для их повторной закачки в пласт (системы ППД) является стратегической задачей для рационального природопользования в нефтедобыче.

Таким образом, разработка научно обоснованных композиционных реагентов и инновационных методов реагентной доочистки вод на основе активированных алюминиевых сплавов представляет собой актуальную научно-техническую задачу, решение которой имеет важное значение для нефтегазового комплекса Республики Казахстан.

Научная новизна исследования

Впервые установлены закономерности агрегативной устойчивости водонефтяных эмульсий месторождений Западного Казахстана, которые обусловлены высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов, парафинов в нефти, а также высокой минерализацией пластовых вод.

Впервые установлено, что высокая деэмульгирующая эффективность композиционных реагентов КНТУ на основе Рандем-2208 и ПАВ серии Tween обусловлена формированием супрамолекулярной организации системы за счет нековалентных взаимодействий, что приводит к синергетическому снижению ККМ, повышению межфазной активности и обеспечивает эффективную деэмульсацию аномально устойчивых водонефтяных эмульсий при пониженных температурах.

Выявлено, что использование разработанных реагентов позволяет параллельно с глубоким обезвоживанием водонефтяных эмульсий осуществлять обессоливание водной и нефтяной фаз до требований I группы качества, что позволяет уменьшать коррозионную активность.

Впервые разработан метод реагентной доочистки пластовых вод с использованием активированных алюминиевых сплавов, обеспечивающий удаление нефтепродуктов и ионов кальция, натрия, магния, железа.

Связь диссертации с исследовательскими и государственными программами

Диссертационная работа выполнена в рамках научно-исследовательских проектов, направленных на разработку технологий повышения эффективности подготовки нефти и решения экологических задач нефтегазовой отрасли.

Отдельные этапы работы выполнены в рамках следующих научно-исследовательских и хозяйственных договоров:

- «Научно-техническое обоснование инноваций химического кластера в области создания новых материалов и технологий для повышения эффективности и экологической устойчивости промышленного производства», проект № 2018/BR053630, договор № 259 от 28.03.2018 г.

- «Водородная энергетика активированных сплавов металлов в решении сложных экологических проблем», проект № 2018/АР0513541, договор № 110 от 05.03.2018 г.

- «Услуги по определению возможности применения способов удаления асфальтено-смоло-парафиновых отложений (АСПО) нефти в прудах дополнительного отстоя ТОО «АНПЗ»», договор № 943-17 от августа 2017 г.

- «Разработка способа химического разрушения донных отложений в мазутных резервуарах ТОО «ПНХЗ»», договор № 15146.06 от 30.03.2017 г.

- «Проведение экспериментальных лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний метода термохимического воздействия активированными сплавами на объектах нефтедобычи АО «Эмбаунайгаз»», договор № 888-105 от 20.07.2015 г.

- «Создание химических систем для нефтедобывающей и нефтетранспортирующей отрасли», проект № 753 МОН ГФ 13.15, договор № 544 от 07.04.2015 г.

- «Исследование нового способа обезвоживания и обессоливания нефти на установке подготовки нефти месторождения АО «Эмбаунайгаз»» Договор № 525-105 от 17.04.2014 г.

Полученные в диссертации результаты использованы при выполнении указанных научно-исследовательских работ и разработке технологических решений для подготовки нефти и очистки попутно добываемой воды.

Цель исследования

Научное обоснование и экспериментальное подтверждение возможности получения высокоэффективных композиционных деэмульгаторов для аномально стойких водонефтяных эмульсий на основе промышленно производимых реагентов, а также методов глубокой очистки пластовых вод месторождений Казахстана.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Провести системный анализ физико-химических факторов агрегативной устойчивости водонефтяных эмульсий ряда месторождений Казахстана, включая исследование группового состава нефтей, ионного состава пластовых вод и структуры межфазных бронирующих слоев;

2. Обосновать и разработать составы композиционных деэмульгаторов на основе неионогенных ПАВ, обеспечивающих синергетический эффект при разрушении устойчивых эмульсий различного типа стабилизации и выявить закономерности взаимодействия их компонентов с использованием методов спектроскопии;

3. Провести сравнительную оценку эффективности разработанных реагентов серии КНТУ и промышленно применяемых деэмульгаторов в широком диапазоне температур и дозировок для обоснования возможности реализации энергосберегающих режимов подготовки нефти;

4. Разработать и исследовать метод глубокой реагентной очистки пластовых вод с использованием активированных алюминиевых сплавов,

обеспечивающий их соответствие нормативным требованиям для повторного технологического применения в системах ППД.

Объектами исследования являются:

Природные водонефтяные эмульсии и пластовая вода месторождений Ботахан, Кисымбай, Салтанат Балгимбаев, Узень и Каражанбас, а также пробы воды прудов дополнительного отстоя ТОО «АНПЗ».

Предмет исследования:

Физико-химические закономерности разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий при применении композиционных деэмульгирующих реагентов и повышения эффективности очистки попутно добываемой воды.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установлены закономерности агрегативной устойчивости водонефтяных эмульсий, обусловленные синергизмом смолисто-асфальтеновой стабилизации, сверхвысокой минерализации (до 320 г/л) и нейтрального рН пластовых вод, что обеспечивает формирование высокопрочных межфазных слоев и ингибирование процессов коалесценции.

2. Разработан и научно обоснован состав и технологическая эффективность серии композиционных деэмульгаторов КНТУ на основе Рандем-2208 и Tween-85, Tween-80, Tween-20. Установлено, что повышение деэмульгирующей активности обусловлено синергетическим эффектом, связанным с формированием супрамолекулярной организации системы за счёт нековалентных взаимодействий, приводящих к образованию смешанных мицеллярных структур и коадсорбции компонентов на границе раздела фаз, что обеспечивает эффективное разрушение устойчивых межфазных пленок, глубокое обезвоживание нефти в диапазоне 25–60 °С и снижение удельного расхода реагента до 80 ppm, что в 2–4 раза ниже по сравнению с промышленными аналогами (Рандем-2208, Диссолван).

3. Разработан реагентный метод очистки пластовых вод активированными алюминиевыми сплавами, основанный на синергии процессов коагуляции и сорбции. Метод обеспечивает удаление нефтепродуктов до следовых значений и сопутствующее снижение содержания ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe и Mn для повторного технологического использования воды.

Апробация работы. Материалы диссертации были доложены и обсуждены на 8-ой международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в процессах сбора, подготовки и транспортировки нефти и газа. Проектирование, строительство, эксплуатация и автоматизация производственных объектов-2019», (2019, Краснодар), международных научно-практических конференциях Сатпаевские чтения «Инновационные технологии – ключ к успешному решению фундаментальных и прикладных задач в рудном и нефтегазовом секторах экономики РК» (2019, Алматы), «Инновационные решения традиционных проблем: инженерия и технологии» (2018, Алматы), «Роль и место молодых ученых в реализации новой экономической политики Казахстана» (2015, Алматы).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 12 изданиях, из которых 3 статьи в международных научных изданиях с процентилями 56 и 31, входящих в базы данных Scopus; 1 публикация в издании, рекомендованном КОКСНВО МНиВО РК, 4 публикаций в материалах международных и республиканских научных конференций, 2 публикации, опубликованные в других научных журналах и изданиях, 2 патента.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа включает нормативные ссылки, перечень обозначений и сокращений, введение, три главы, заключение и список использованных источников. Общий объем работы составляет 112 страниц и включает в себя 38 таблиц и 19 рисунков. В список использованных источников вошли 124 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Современные проблемы высокой обводненности добываемой нефти

Республика Казахстан входит в число ведущих нефтедобывающих стран, на ее долю приходится примерно 1,93 % мирового объема добычи сырой нефти. В связи со специфическими особенностями тяжелой нефти нефтяная промышленность Казахстана нуждается в эффективных методах разделения эмульсий типа «вода в нефти» [1]. В ряде зрелых нефтяных месторождений при развитии водонапорных процессов и значительном истощении нефтеносных зон доля пластовой воды в продукции возрастает до экстремально высоких значений (~96–99 %), что ведет к увеличению объемов попутно добываемой воды и повышенной нагрузке на систему сбора и подготовки добываемой продукции [2]. В Казахстане значительная часть сырья для внутренней переработки формируется за счет зрелых месторождений: по оценке отраслевого аналитического обзора [3], зрелые месторождения обеспечили почти 100 % сырой нефти, переработанной на НПЗ Казахстана за период январь–октябрь 2024 г. При этом для ряда крупнейших зрелых объектов характерна крайне высокая обводненность добываемой продукции. Так, для горизонтов месторождений Кумколь, Восточный Кумколь приводятся текущие значения обводненности 94.9–98.8% [2]. Для месторождения Узень [4] отмечается высокая обводненность порядка 90 % на поздней стадии разработки вследствие длительного заводнения.

В современной литературе [5-7] подчеркивается, что образование водонефтяных эмульсий, возникающих уже на стадиях добычи и транспорта, оказывает серьезное влияние на эксплуатационные процессы. Устойчивые эмульсии «вода-в-нефти» приводят к увеличению затрат на перекачку, повышению рисков коррозии и эрозии трубопроводов и оборудования, ухудшают качество поступающей нефти и усложняют процессы обезвоживания и обессоливания на пунктах подготовки.

В литературе [8, 9] показано, что присутствие дисперсной воды в нефтяной фазе изменяет реологические характеристики потока, увеличивает гидравлическое сопротивление и энергозатраты на перекачку, особенно при транспортировке тяжелых и высокопарафинистых нефтей, а также повышает вероятность образования отложений в трубопроводах.

Высокая обводненность также усиливает коррозионные и эрозионно-коррозионные риски в системе сбора и транспорта. В многофазных потоках вода является электролитом, а соли, растворенные газы и примеси формируют условия для коррозии металла, при этом гидродинамика может дополнительно ускорять локальные повреждения. Работы [10, 11] по коррозии в многофазных нефтегазовых потоках подчеркивают, что состав водной фазы, минерализация и режим течения существенно влияют на интенсивность коррозионных процессов в системе сбора и транспорта. Следовательно, рост обводненности продукции приводит к комплексному усложнению условий эксплуатации промысловых

систем, где физико-химические свойства эмульсий напрямую влияют на долговечность оборудования.

Эти проблемы затрагивают не только технологическую оптимизацию нефтепромысловых процессов, но и экономические и экологические аспекты функционирования отрасли.

В этих условиях эффективность промысловой подготовки нефти во многом определяется способностью управлять межфазными взаимодействиями и разрушать устойчивые адсорбционные пленки природных стабилизаторов на границе нефть- вода. Это обуславливает актуальность разработки и применения высокоэффективных деэмульгаторов, способных дестабилизировать водонефтяные эмульсии различной природы и обеспечивать требуемые показатели обезвоживания и обессоливания нефти.

1.2 Физико-химические основы образования и устойчивости водонефтяных эмульсий

В процессе добычи нефти продукция скважин, как правило, поступает в виде водонефтяных эмульсий, что придает особую значимость вопросам их образования и устойчивости в нефтепромысловой практике (особенно при добыче высоковязких и/или обводненных нефтей, когда возрастает роль природных стабилизаторов и дисперсности системы) [12].

Формирование и устойчивость водонефтяных эмульсий определяются совокупностью процессов диспергирования капель и их коалесценции, а наблюдаемая стабильность является результатом их динамического баланса [5, с. 1–2; 13]. Водонефтяные эмульсии относятся к многофазным дисперсным системам, в которых одна жидкость распределена в другой в виде мелкодисперсных капель (дисперсная фаза), тогда как вторая жидкость образует непрерывную дисперсионную среду [14].

Образование эмульсий может быть обусловлено рядом факторов, включая движение нефти через пористую среду пласта, воздействие сдвиговых напряжений в дросселирующих устройствах, перепады давления, возникающие при закачке, а также целенаправленное введение воды или химических реагентов в ходе мероприятий по увеличению нефтеотдачи пластов [15, 16].

С физико-химической точки зрения формирование эмульсии связано с затратами энергии, поскольку при диспергировании одной фазы в другой значительно увеличивается межфазная поверхность. Вследствие этого нефтяные эмульсии являются термодинамически неустойчивыми системами и стремятся к снижению свободной энергии: при столкновениях мелкие капли коалесцируют, образуя более крупные, что в конечном итоге приводит к разделению системы на две отдельные фазы. Однако при наличии на границе раздела нефть-вода защитного барьера, препятствующего коалесценции капель (адсорбционный

слой поверхностно-активных веществ (ПАВ), твердые частицы, прочная межфазная пленка), такие системы могут сохранять кинетическую устойчивость, при которой фазовое разделение протекает крайне медленно (за счет роста энергии дренажа тонкой пленки и/или увеличения упруго-вязких характеристик межфазного слоя) [17]. Устойчивость и межфазные свойства водонефтяных эмульсий в значительной степени определяются как составом сырой нефти, так и условиями внешней среды. На стабильность существенное влияние оказывают поверхностно-активные компоненты нефти - асфальтены, смолы, кислотные компоненты/их соли, а также такие параметры, как температура, рН среды, интенсивность перемешивания и распределение размеров капель, которые в совокупности контролируют степень стабильности эмульсионной системы [18,19].

Среди указанных факторов определяющую роль в стабилизации эмульсий играют тяжелые высокомолекулярные компоненты нефти – асфальтены и смолы [20,21]. Асфальтены – наиболее полярные и высокомолекулярные компоненты сырой нефти, хорошо растворяются в ароматических растворителях и практически нерастворимы в парафиновых растворителях. Их сложная молекулярная архитектура включает конденсированные полициклические ароматические фрагменты, алифатические заместители и разнообразные полярные функциональные группы (аминные, гидроксильные, карбоксильные, серосодержащие), что обуславливает их выраженную межфазную активность. Молекулы асфальтенов адсорбируются на границе раздела нефть-вода посредством водородных связей, образуя сшитые сети с другими асфальтенами, смолами и кислыми компонентами [22].

В работе Yang и соавт. [23] показано, что ключевую роль в стабилизации эмульсий типа вода в нефти играет определенная фракция асфальтенов, обладающая повышенной межфазной активностью, обозначенная как межфазно-активные асфальтены. Схожие выводы были получены и в исследовании Ma и соавт. [24], подтвердившем значимость данной подфракции в формировании устойчивых межфазных пленок.

Структура асфальтенов (гетероатомы, количество ароматических колец и алкильные боковые цепи) оказывает существенное влияние на их агрегативное поведение в системе [25]. Молекулы асфальтенов сильно конденсированы и относительно богаты нежелательными гетероатомами и металлами, что приводит к стойкой самоагрегации [26]. Амфифильная структура молекул асфальтенов позволяет им вести себя как ПАВ, обеспечивая взаимодействие как с неполярной нефтяной фазой, так и с полярной водной фазой [27]. Как отмечается [28], увеличение длины и числа алифатических цепей в структуре асфальтенов приводит к снижению их молекулярной полярности, что уменьшает их поверхностную активность и способность закрепляться на границе раздела

фаз. В результате формируются менее прочные межфазные пленки, чувствительные к механическим и термическим воздействиям. Напротив, асфальтены с высокой полярностью обладают выраженной склонностью к межмолекулярному взаимодействию и агрегации, что может ограничивать их эффективную диффузию и адсорбцию на межфазной границе.

Оптимальные условия стабилизации эмульсий реализуются при умеренной полярности и достаточной степени диспергирования асфальтенов, когда молекулы способны адсорбироваться на границе нефть-вода, реорганизовываться и формировать плотную, упруго-эластичную межфазную пленку, препятствующую коалесценции капель. При этом определяющее значение имеет не только концентрация асфальтенов, но и их агрегатное состояние [27, с. 8–9]. Следовательно, дестабилизация эмульсий может быть инициирована путем воздействия на полярность и степень агрегации асфальтенов, включая изменение условий их растворимости в нефтяной фазе. Такой подход рассматривается как один из эффективных механизмов ослабления межфазной адсорбционной пленки [29].

Смолы - еще один природный компонент нефти с межфазной активностью; они представляют собой полярные молекулы, включающие ароматические кольца, алифатические боковые цепи и различные гетероатомы (N, O, S), что отражается в их способности взаимодействовать с другими поверхностно-активными фракциями и модифицировать (как усиливать, так и ослаблять) межфазные пленки в зависимости от состава системы [30]. Смолы структурно близки к асфальтенам, однако характеризуются меньшей степенью ароматической конденсации и меньшим содержанием полициклических ароматических фрагментов [31]. Подобно асфальтенам, они содержат как гидрофильные, так и гидрофобные структурные элементы, что определяет их выраженную межфазную активность. Согласно данным [32, 33], введение смол способно изменять межфазные свойства системы и в ряде случаев приводить к снижению стабильности эмульсий, первоначально стабилизированных асфальтенами, например, за счет перераспределения полярных фракций и изменения плотности упаковки адсорбционного слоя. Адсорбция смол на границе нефть- вода, как правило, протекает быстрее и может быть более обратимой по сравнению с асфальтенами; их быстрое накопление на межфазной границе формирует первичный межфазный слой, который далее может служить платформой для последующей, более медленной перестройки и закрепления на границе более тяжелых полярно-ароматических компонентов (в т.ч. асфальтенов), отвечающих за рост прочности межфазной пленки [34]. Эффект смол не универсален и зависит от соотношения смолы/асфальтены, природы смол, растворителя/нефти, наличия кислот и твердых частиц, условий температуры и сдвига. В работе Сао и соавт. [35] показано, что водонефтяные

эмульсии типа вода в нефти, содержащей смолы, характеризуются пониженным межфазным натяжением, повышенной межфазной вязкостью и большей устойчивостью по сравнению с системами, стабилизированными исключительно асфальтенами.

При снижении температуры ниже температуры начала кристаллизации растворенные парафиновые углеводороды переходят в кристаллическое состояние. Образующиеся мелкодисперсные кристаллы могут формировать в нефтяной фазе пространственную (сетчатую) структуру, повышая вязкость и вязкоупругость системы, что замедляет миграцию и столкновения водных капель и, как следствие, снижает скорость коалесценции и фазового разделения [36]. Одновременно часть кристаллов парафинов способна адсорбироваться на границе нефть- вода и действовать по механизму стабилизации Пикеринга: они укрепляют межфазный слой, создают физический барьер дренажу межкапельной пленки и повышают механическую прочность адсорбционной пленки, что дополнительно увеличивает устойчивость водонефтяных эмульсий [37-39]. Показано также [40], что вклад парафинов в устойчивость эмульсий существенно зависит от температуры испытания и содержания парафинов: при приближении к области кристаллизации наблюдается усиление структурирования и рост устойчивости, тогда как при более высоких температурах доминируют иные механизмы межфазной стабилизации.

Кислотные соединения в сырой нефти, включая нафтеновые, карбоновые и ароматические циклические кислоты, также вносят существенный вклад в стабилизацию водонефтяных эмульсий, накапливаясь на границе раздела фаз за счет полярности и кислотно-основных взаимодействий, зависящих от pH [41,42]. Исследования взаимодействий асфальтенов с кислотными компонентами нефти [43, 44] показывают, что эти вещества способны совместно адсорбироваться на границе нефть- вода и усиливать устойчивость эмульсий за счет комплексных межмолекулярных взаимодействий. В коллоидных системах асфальтеновые молекулы склонны к агрегации через π - π - взаимодействие ароматических колец и образованию водородных связей между функциональными группами, что способствует формированию структурированных межфазных слоев на поверхности капель. Эти эффекты усиливаются в присутствии кислых соединений, таких как нафтеновые кислоты, которые дополняют асфальтеновую адсорбционную сеть и повышают механическую прочность адсорбционной пленки, препятствуя коалесценции водных фаз.

Баланс между кислотными соединениями и адсорбцией асфальтенов имеет решающее значение для определения структурной прочности межфазных пленок [15, с. 9]. В ряде исследований показано, что низкие концентрации органических кислот повышают жесткость асфальтеновых межфазных пленок. Однако при более высоких концентрациях кислот возможна конкурентная адсорбция между кислотами и асфальтенами, что приводит к более гибкому межфазному слою и снижению стабильности эмульсии.

Твердые частицы, присутствующие в нефти и пластовой воде, включая глинистые минералы, частицы диоксида кремния (SiO_2), карбонатные фрагменты и металлосодержащие соединения, играют значимую роль в стабилизации водонефтяных эмульсий. Экспериментальные исследования показывают, что присутствие мелких твердых частиц значительно увеличивает устойчивость водонефтяных эмульсий, замедляет процессы коалесценции и седиментации и снижает эффективность деэмульгаторов. Это объясняется тем, что такие частицы адсорбируются на границе раздела нефть-вода, взаимодействуют с асфальтенами и образуют плотные Пикеринг-эмульсии - высокоустойчивые дисперсные системы, которые создают физический барьер между каплями и увеличивают энергию, необходимую для разрушения межфазной пленки [15, с. 9; 45].

Как отмечается в [12, с. 2–4] стабильность нефтяных эмульсий определяется совокупным влиянием химического состава системы и эксплуатационных условий. Температура, рН воды, размер капель и интенсивность перемешивания - дополнительно модулируют эти взаимодействия, влияя на прочность пленки, заряд капель и скорость диффузии.

Существенное влияние на стабильность водонефтяных эмульсий оказывает рН водной фазы [46]. В ряде систем снижение рН может способствовать повышению устойчивости водонефтяных эмульсий за счет изменения степени ионизации кислотных компонентов и характера ассоциативных взаимодействий на интерфейсе, тогда как при повышении рН возможен переход к более подвижным межфазным слоям и облегчение коалесценции; однако направление и величина эффекта зависят от природы нефти, кислот/солей и соотношения стабилизаторов [47].

Размер и распределение диспергированных капель играют важную роль в определении реологических свойств и общей стабильности эмульсии. Эмульсии, состоящие из более мелких капель с узким распределением по размерам, обладают более высокой вязкостью, что повышает сопротивление коалесценции и замедляет фазовое разделение. В [48] отмечается, что малые однородные капли увеличивают площадь поверхности для адсорбции стабилизатора, тогда как изменения рН или температуры могут либо усиливать, либо ослаблять межфазные пленки.

Таким образом сочетание химических и физических механизмов стабилизации приводит к формированию высокоустойчивых эмульсий, что обуславливает необходимость комплексных стратегий деэмульсификации, ориентированных на одновременное воздействие на различные механизмы межфазной стабилизации.

1.3 Методы разрушения нефтяных эмульсий

Современные подходы к деэмульсации исходят из того, что устойчивость водонефтяных эмульсий обусловлена комплексом факторов, включающим межфазную адсорбцию природных стабилизаторов (асфальтены, смолы, кислые компоненты), присутствие твердых частиц и/или кристаллизующихся парафинов, а также условия течения и тепло-массообмена. Следовательно, практические решения в промышленной подготовке нефти обычно направлены на управляемое ослабление межфазной пленки и ускорение коалесценции диспергированных капель воды (реже – капель нефти) с использованием физических, химических и комбинированных воздействий.

В актуальных обзорах [49, 50] методы деэмульсации часто классифицируют на физические, химические и биологические. При этом подчеркивая доминирующую роль химической деэмульсации в промышленной практике и растущий интерес к гибридным схемам: тепловое воздействие + реагент; электрическое поле + реагент; ультразвук + реагент и т.п.

1.3.1 Физические методы деэмульсации

Физические методы деэмульсации включают механическую, термическую, электрическую, мембранную, ультразвуковую деэмульсацию.

Механические методы основаны на использовании гравитационных или инерционных сил для разделения фаз и укрупнения капель дисперсной фазы. Базовой операцией промышленной подготовки остается гравитационное отстаивание (в том числе в отстойниках и сепараторах), а также центрифугирование для ускоренного разделения. Однако эффективность чисто механического разделения резко снижается для высокодисперсных и/или высоковязких эмульсий, где скорость седиментации и коалесценции ограничена вязкостью нефтяной фазы и прочностью межфазной пленки [29, с. 4; 51]. Поэтому механическое отстаивание чаще рассматривают как фоновый элемент схемы подготовки, эффективность которого усиливают нагревом, вводом деэмульгаторов и/или применением внешних полей.

Термическая деэмульсация применяется для снижения вязкости нефтяной фазы, ускорения диффузии и дренажа межкапельной пленки, а также для частичного ослабления структурированных межфазных слоев. Этот метод обычно подразделяют на традиционный (конвективный) нагрев и микроволновую обработку. Показано [52], что применение микроволнового излучения в ряде систем повышает эффективность деэмульсации (в том числе отмечалось увеличение на 25,3 %), сокращает время обработки и энергопотребление. При мощности 800–900 Вт и времени воздействия 150–200 с описано быстрое разделение эмульсий типа В/Н, при этом микроволновая обработка обеспечивает более высокую скорость фазового разделения по сравнению с традиционным нагревом [53].

Практически важно, что нагрев часто дает максимальный эффект в составе термохимических режимов, где температура подбирается с учетом вязкости нефти, механизма межфазной стабилизации и особенностей взаимодействия системы с деэмульгатором. В современных работах подчеркивается, что оптимизация температуры должна учитывать тип нефти, механизм стабилизации и взаимодействие с деэмульгатором, включая возможное изменение мицеллярной активности и межфазной реологии с температурой [54, 55].

Электрические методы деэмульсации основаны на применении электрических полей, индуцирующих поляризацию и деформацию диспергированных капель, их сближение и последующую коалесценцию, что приводит к ускоренному разделению фаз нефти и воды. К преимуществам электрического воздействия относят отсутствие необходимости постоянного расхода реагентов и возможность интенсификации коалесценции за счет внешнего поля. При этом следует различать электростатическую коалесценцию/электродегидратацию, традиционно применяемую для обезвоживания нефти (Н/В), и электрохимические подходы типа электрокоагуляции, чаще используемые при очистке вод и разделении В/Н эмульсий. В общем случае под действием поля происходит перераспределение зарядов и снижение эффективного электростатического барьера между каплями, что способствует их укрупнению и более эффективному фазовому разделению [56-58]. Эффективность метода существенно зависит от типа эмульсии, электропроводности водной фазы, содержания воды, минерализации, а также от параметров поля и гидродинамики потока.

Мембранные технологии рассматриваются как перспективный способ разделения нефтеводных систем, характеризующийся высокой селективностью и сравнительно низким энергопотреблением. В таких процессах разделение определяется не проталкиванием капель через поры, а селективной проницаемостью мембраны для смачивающей фазы и удержанием/коалесценцией несмачивающей дисперсной фазы; перепад давления обеспечивает транспорт преимущественно непрерывной фазы через мембрану и снижает концентрацию дисперсной фазы в фильтрате [59].

Показано, что покрытия из наносфер SiO_2 могут обеспечивать высокую эффективность разделения эмульсий типа нефть в воде даже в условиях высокой кислотности и минерализации (эффективность до 98 %). Полученные результаты свидетельствуют о значительной устойчивости покрытий к органическому загрязнению и их способности сохранять функциональную активность в агрессивных среда [60].

Мембраны на основе полидиметилсилоксана также получили широкое распространение благодаря низкой поверхностной энергии, способствующей эффективному разделению нефтеводных систем и реализации

самоочищающихся эффектов [61]. Созданные нановолокнистые структуры с гидрофильным полиакрилонитрильным (ПАН) сердечником и оболочкой из полидиметилсилоксана (ПДМС) реализуют комбинированный механизм действия: водная фаза проходит через ПАН-матрицу, тогда как капли нефти скользят по гидрофобной ПДМС-поверхности. Подобная архитектура типа «ядро- оболочка» обеспечивает практически полное извлечение воды и выраженные антифоулинговые свойства, объединяя процессы укрупнения капель и их эффективного удаления при деэмульсации [62]. Несмотря на свои преимущества, загрязнение мембраны остается основной проблемой, снижая поток и срок службы, а также увеличивая затраты на техническое обслуживание.

Ультразвуковая деэмульсация основана на воздействии акустических волн, приводящих к эффектам кавитации, акустическим потокам и локальному микроперемешиванию, что может снижать эффективную вязкость системы, ускорять сближение и коалесценцию водных капель и облегчать разделение фаз. К преимуществам ультразвукового воздействия по сравнению с реагентными методами относят отсутствие постоянного расхода деэмульгаторов и отсутствие побочных химических продуктов [63]. Импульсный ультразвук может повышать эффективность укрупнения капель воды и ускорять разделение [64]. В работе Antes и соавт. [65] показано, что для эмульсий В/Н тяжелой нефти (содержание воды 12–50 %) эффективное разделение достигалось при частотах 25–45 кГц, тогда как при частотах выше 45 кГц существенных изменений характеристик эмульсий не наблюдалось; процесс осуществлялся без введения химических реагентов. Также подтверждена роль интенсивности и пространственного распределения акустического поля: при амплитуде 100 % и продолжительности воздействия 15 мин степень разделения достигала 93 %, причем максимальная эффективность наблюдалась в зонах с высокой акустической плотностью энергии [66]. Несмотря на экологичность и потенциальную энергоэффективность, промышленное внедрение ультразвука сдерживается стоимостью и габаритами оборудования, а также необходимостью технологической настройки режимов под конкретные промысловые условия.

1.3.2 Биодеэмульсация

Биодеэмульсация рассматривается как один из методов разрушения водонефтяных эмульсий наряду с физическими и химическими подходами [16, с. 7]. Биодеэмульсация основана на применении биодеэмульгаторов — биологических поверхностно-активных веществ, способных дестабилизировать эмульсии сырой нефти. К преимуществам биодеэмульгаторов относят их потенциальную экологическую безопасность, биodeградируемость и отсутствие вторичного загрязнения окружающей среды. Они также функциональны в жестких условиях эксплуатации и адаптируются к эмульсиям различного и

сложного состава сырой нефти. Сообщается также о возможности частичной регенерации или повторного использования биосурфактантов, однако данный эффект существенно зависит от природы продуцирующего микроорганизма и условий технологического процесса [67]. Несмотря на указанные преимущества, биологическая деэмульсация имеет ряд ограничений и настоящее время остаётся недостаточно зрелым для широкого промышленного применения [29, с. 13].

Кроме того, эффективность биодеэмульгаторов чувствительна к изменению состава эмульсии и параметров среды, что затрудняет обеспечение стабильных результатов при эксплуатации в промысловых условиях.

1.3.3 Химическая деэмульсация

Принцип химической деэмульсации заключается во внедрении деэмульгаторов, которые конкурируют с природными стабилизаторами за место на границе раздела фаз, вытесняя их из адсорбционного слоя [68, 69]. В условиях промысла химическая деэмульсация является основным методом, поскольку позволяет адаптировать структуру реагента к конкретным свойствам нефти, воды и механизма межфазной стабилизации. По данным обзора [16, с. 8] производство деэмульгаторов составляет приблизительно 40 % мирового рынка нефтепромысловых химических реагентов.

Деэмульгаторы или поверхностно-активные вещества представляют собой органические соединения, состоящие из двух частей: полярной, обладающей сродством к водной фазе (гидрофильной), и неполярной, обладающей сродством к нефтяной фазе (гидрофобной) [70]

Химическую деэмульсацию можно представить как двухэтапный процесс, включающий флокуляцию и коалесценцию, как показано на рисунке 1 [71]. Флокуляция ослабляет силы отталкивания, поддерживающие стабильность эмульсии, позволяя каплям сближаться. Впоследствии происходит коалесценция, когда две или более капли сливаются, образуя более крупные, менее стабильные капли, что в конечном итоге приводит к необратимому разделению фаз.

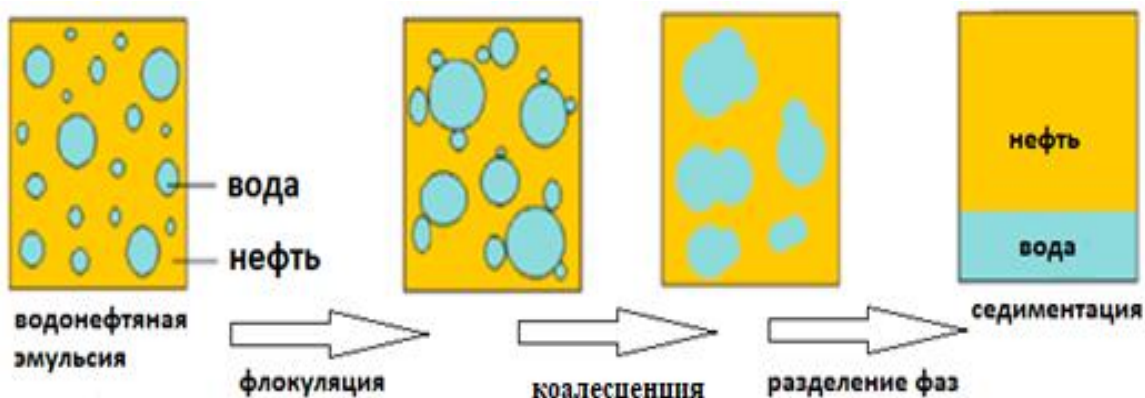


Рисунок 1- Схема процесса химической деэмульсации

Механизм деэмульсации, обусловленный взаимодействием деэмульгаторов с асфальтенами и смолами (рисунок 2), основан на конкурентной адсорбции на границе раздела нефть-вода.

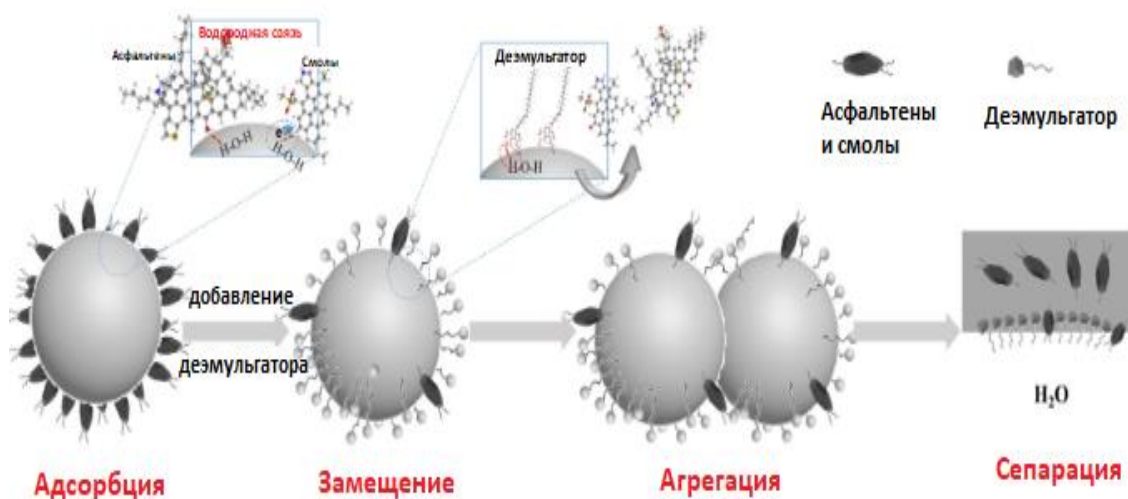


Рисунок 2- Схема механизма деэмульсации с помощью деэмульгатора

Благодаря амфифильной структуре молекулы деэмульгатора быстро закрепляются на межфазной границе, частично вытесняя природные стабилизаторы и изменяя состав и структуру межфазной пленки. Это приводит к разуплотнению адсорбционного слоя, снижению межфазной упругости/вязкости, изменению распределения зарядов и, как следствие, к снижению энергетического барьера коалесценции. Ослабление барьера коалесценции приводит к интенсификации процессов столкновения и слияния капель воды. При последующем укрупнении глобул гравитационные силы начинают доминировать над факторами стабилизации, что обуславливает эффективное седиментационное разделение фаз [72].

В современных обзорах подчеркивается, что промышленно наиболее распространены неионогенные и комбинированные композиции ПАВ, а ключевой задачей является достижение баланса между быстрым захватом интерфейса, снижением межфазной упругости/вязкости, разрушением межфазной сетки асфальтенов/смола/кислотных компонентов и предотвращением повторной стабилизации при перемешивании.

Практическая эффективность реагента определяется не только его химической природой, но и режимом ввода (точка дозирования, интенсивность смешения, время контакта), температурой, солевым составом и рН водной фазы, а также наличием твердых частиц и парафинов. Поэтому в литературе [71, с. 16] все чаще подчеркивают необходимость инженерной настройки деэмульсации. Подбор дозировки и температуры без учета межфазной реологии и состава стабилизаторов приводит к нестабильным результатам и перерасходу реагента.

Отдельное направление последних лет - разработка новых классов реагентов (в т.ч. ионных жидкостей и функционализированных ПАВ) с целью более направленного воздействия на межфазные слои и повышения эффективности на трудных эмульсиях (высоковязкие нефти, высокая минерализация воды, наличие тонкодисперсных частиц). При этом обзоры отмечают [73], что даже для новых реагентных систем ключевым остается вопрос технологической совместимости: токсичность, стоимость, устойчивость к солям и температуре, а также поведение в реальных многокомпонентных потоках.

Сравнительный анализ преимуществ и недостатков методов деэмульсации представлены в таблице 1.

Таблица 1- Обзор преимуществ и недостатков различных методов деэмульсации [74]

Метод деэмульсации	Преимущества	Недостатки
1	2	3
Электрический	- отсутствие химического загрязнения эмульсий; - экологическая совместимость; - меньшее энергопотребление по сравнению с традиционным нагревом и центрифугированием.	- ограничение применения для эмульсий типа В/Н с низким содержанием воды; - возможное вторичное образование капель.
	- селективный нагрев дисперсной фазы.	применение химического деэмульгатора.

Продолжение таблицы 1

1	2	3
	<ul style="list-style-type: none"> - снижение энергозатрат по сравнению с традиционным нагревом. - отсутствие химического загрязнения эмульсий. - нет необходимости в высоком электрическом напряжении. 	
Мембранный	<ul style="list-style-type: none"> - возможность разделения капель микро- и субмикронного размера. - отсутствие химического загрязнения эмульсий. - высокая эффективность удаления нефти. - меньшие энергозатраты по сравнению с термической обработкой. 	<ul style="list-style-type: none"> - поляризация концентрации. - необходимость периодической очистки. - использование кислотных или щелочных растворов для очистки может быть опасным. - высокая стоимость при масштабировании.
Биологический	<ul style="list-style-type: none"> - экологическая совместимость. - биodeградируемость. - уникальные свойства. 	Возможная чувствительность к эксплуатационным условиям.
Химический	<ul style="list-style-type: none"> - возможность подбора структуры деэмульгатора под конкретную эмульсию. - быстрое разделение. 	<ul style="list-style-type: none"> - химическое загрязнение эмульсий. - потенциальный риск для человека и окружающей среды. - возможное ухудшение последующих процессов деэмульсации. - высокая стоимость реагентов.

Таким образом, эффективность фазового разделения определяется обоснованным выбором метода деэмульсации и условий его реализации. В промышленной практике наибольшее распространение получили термохимические и комбинированные схемы, поскольку они обеспечивают одновременное снижение вязкости, ослабление межфазной пленки и интенсификацию коалесценции. Современные исследования направлены на оптимизацию гибридных режимов и реагентных композиций для повышения скорости разделения, снижения расхода реагентов и обеспечения устойчивого результата в широком диапазоне технологических условий.

1.4 Современные эффективные деэмульгаторы

Как было показано выше, химическая деэмульсация в настоящее время остается доминирующим и наиболее технологически гибким методом разрушения водонефтяных эмульсий в нефтепромышленной практике.

Эффективность химических реагентов определяется их способностью модифицировать межфазные адсорбционные слои, вытеснять природные стабилизаторы (асфальтены, смолы, кислые соединения) и снижать энергетический барьер коалесценции.

Деэмульгаторы относятся к классу ПАВ, обладающих амфифильной структурой и содержащих гидрофильные и гидрофобные фрагменты. Их поведение в системе во многом определяется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ), который характеризует относительное сродство молекулы к водной или нефтяной фазе [75]. ПАВ с высокими значениями ГЛБ (обычно >10) проявляют повышенное сродство к водной фазе, тогда как соединения с низким ГЛБ (<10) преимущественно распределяются в нефтяной фазе. Показано, что ГЛБ, длина углеводородной цепи, архитектура макромолекулы и соотношение гидрофильных/гидрофобных блоков существенно влияют на эффективность разрушения эмульсий, что определяет необходимость целенаправленного подбора структуры реагента под конкретный тип эмульсионной системы.

Как правило, деэмульгаторы подразделяются на следующие группы: неионогенные, ионогенные (катионные и анионные), также функциональные композиционные и магнитные системы. Выбор конкретного деэмульгатора или их комбинации осуществляется после анализа ряда факторов, включая стоимость и требования безопасности.

Анионные деэмульгаторы, представленные натриевыми солями жирных кислот (RCOONa), алкилсульфонатами и алкилнафталенсульфонатами, относятся к классу ПАВ, реализующих деэмульгирующее действие за счет наличия анионных функциональных групп. Механизм их действия связан с изменением межфазного заряда и снижением электростатического барьера коалесценции диспергированных капель. Это приводит к ослаблению устойчивости межфазной пленки и ускорению фазового разделения. К преимуществам данной группы относятся сравнительно низкая стоимость и технологическая доступность. Эффективность анионных реагентов удовлетворительна в системах с низкой и умеренной минерализацией. Вместе с тем их применение ограничено необходимостью повышенных дозировок (как правило, свыше 100 мг/л), снижением активности при высокой минерализации и ограниченной эффективностью в эмульсиях типа Н/В [76, 77].

Катионные деэмульгаторы (четвертичные аммониевые соли, полиэфирные поликватерниумы) действуют за счет нейтрализации отрицательно заряженных поверхностей капель и снижения электростатического отталкивания. Дополнительно возможны водородные взаимодействия с компонентами межфазной пленки, что способствует ее структурной перестройке. Наиболее высокая эффективность данной группы проявляется в эмульсиях типа Н/В.

Для полиэфирных поликватерниумов степень обезвоживания составляет 80,6 %. Типичные показатели разделения составляют 80–90 % при дозировках 50–100 мг/л. Однако их активность в В/Н системах ограничена, а потенциальная токсичность требует оценки при промышленном внедрении [78].

Неионогенные сополимеры на основе оксидов пропилена и этилена (ПО–ЭО), представленные структурами типа ЭО–ПО–ЭО и ПО–ЭО–ПО, являются наиболее распространёнными промышленными деэмульгаторами. Механизм их действия основан преимущественно на конкурентной адсорбции и вытеснении природных стабилизаторов с межфазной поверхности, а также на формировании стерических препятствий для повторной адсорбции асфальтенов. Эффективность регулируется соотношением ЭО/ПО; разветвлённые структуры демонстрируют более выраженную межфазную активность. Для высокоэтокселированных типов характерны дозировки 20–50 мг/л, тогда как для систем с повышенной долей ПО – свыше 100 мг/л [79, 80].

Сополимеры типа ЭО–ПДМС–ЭО и ПО–ПДМС–ПО содержат гидрофобный силоксановый остов с полярными фрагментами на концах цепи. Гидрофобная ПДМС-матрица обеспечивает интенсивное разрушение межфазной структуры за счет снижения прочности асфальтеновой пленки. Такие реагенты эффективны для различных типов эмульсий и применяются при дозировках 30–80 мг/л [71, с. 17]. При чрезмерной длине силоксановой цепи возможен обратный стабилизирующий эффект, а стоимость данных соединений выше по сравнению с классическими ПО–ЭО-сополимерами.

Этилцеллюлозные полимеры с β-глюкозным остовом характеризуются выраженной амфифильностью и способностью проникать в асфальтеновые межфазные пленки. Механизм их действия связан с нарушением пространственно сшитой структуры межфазного слоя. В ряде исследований разрушение пленки наблюдалось в течение ~20 секунд при концентрациях около 50 мг/л [81]. Ограничением является недостаточность данных по применению в системах с высокой минерализацией и повышенной вязкостью.

Дендримерные деэмульгаторы (полиамидные дендримеры) обладают разветвленной архитектурой, позволяющей эффективно проникать в межфазную пленку. Концевые функциональные группы способны формировать межкапельные «мостики», ускоряя агрегацию. Типичные дозировки составляют 20–40 мг/л [82]. Ограничениями являются сложность синтеза и замедленная диффузия при повышенных концентрациях.

Магнитные композиции на основе функционализированных наночастиц Fe₃O₄–ЕС, NH₂-MNPs и M-mANP действуют за счет адсорбции частиц на границе нефть- вода и формирования межкапельных связей. После коалесценции частицы могут быть удалены внешним магнитным полем. В лабораторных условиях степень разделения может превышать 98 % в течение 2 минут и

достигать 99,7 % при оптимальной загрузке [83]. Однако промышленное применение ограничивается высокой стоимостью, сложностью синтеза и неполной регенерацией частиц.

Современная тенденция заключается в разработке композиционных деэмульгаторов, обеспечивающих синергетический эффект. В отличие от индивидуальных соединений, композиции сочетают компоненты с различной скоростью диффузии, различным ГЛБ и механизмами адсорбции. В работе [84] были исследованы композиции в соотношении 1:1:1:1 (Dissolvan-4411, Alkan, ND-12 и госсиполовая смола – состав А1), а также в соотношении 3:1 ND-12 и госсиполовая смола – состав А2. Полученные результаты показали, что композиция А2 обладает наибольшим деэмульгирующим эффектом: при температуре 50 °С она эффективно разрушает устойчивые водонефтяные эмульсии и снижает остаточное содержание воды до минимальных значений.

Преимущества применения композиционных деэмульгаторов подтверждены также в работе. Авторы экспериментально оценили эффективность четырех недорогих химических реагентов с различной растворимостью в воде в качестве потенциальных деэмульгаторов для эмульсий тяжелой нефти, как по отдельности, так и в сочетании. Используемые реагенты в порядке убывания водорастворимости в воде были следующими: полиэтиленгликоль-400 (ПЭГ) > полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат (Tween-80) > линейная алкилбензолсульфоновая кислота > н-октиламин. Было достигнуто полное разрушение эмульсий. При этом синергетический эффект взаимодействия двух деэмульгаторов обеспечил значительно более высокую эффективность по сравнению с их индивидуальным применением, что позволило снизить расход реагентов и энергозатраты, необходимые для полного разделения фаз [85].

Проведенный анализ современных подходов к химической деэмульсации показывает, что эффективность индивидуальных реагентов во многом определяется соотношением их гидрофильных и липофильных фрагментов, скоростью диффузии к интерфейсу и способностью взаимодействовать с природными стабилизаторами межфазной пленки. Экспериментальная оценка неионогенных ПАВ различной структуры демонстрирует зависимость деэмульгирующей активности от их гидрофильно-липофильной характеристики: более гидрофильные соединения обеспечивают быстрое концентрирование в межфазном слое, однако могут проявлять ограниченную способность к разрушению плотных асфальтеново-смолистых слоев, тогда как более липофильные компоненты обладают высокой аффиностью к нефтяной фазе и выраженной способностью к взаимодействию с асфальтенами.

Данное соотношение особенно значимо для высокообводненных систем, стабилизированных асфальтенами, смолами и кислотными компонентами, а

также эксплуатируемых в условиях повышенной минерализации пластовых вод, характерных для ряда месторождений Западного Казахстана. В таких эмульсиях межфазная пленка отличается повышенной упругостью и механической прочностью, что требует комплексного воздействия как на скорость захвата интерфейса, так и на структурную целостность адсорбционного слоя.

В этой связи повышение эффективности деэмульсации целесообразно связывать не с поиском единственного универсального реагента, а с разработкой композиционных систем, сочетающих компоненты с различной полярностью, скоростью диффузии и механизмами адсорбции. Такой подход позволяет целенаправленно регулировать эффективный гидрофильно-липофильный баланс системы и обеспечивать быстрое концентрирование в межфазном слое, вытеснение природных стабилизаторов, разуплотнение асфальтеново-смолистого адсорбционного слоя, снижение межфазной упругости и вязкости и предотвращение повторной стабилизации при перемешивании.

Таким образом, разработка композиционного деэмульгатора рассматривается как логически обоснованное продолжение анализа механизмов стабилизации водонефтяных эмульсий и направлена на повышение эффективности деэмульсации в условиях, характерных для исследуемых месторождений.

1.5 Требования к качеству пластовой воды при повторном технологическом использовании

Попутно добываемая вода рассматривается как один из крупнейших по объему побочных потоков нефтегазовой отрасли, особенно на зрелых месторождениях. Высокая доля водосодержащей продукции требует обязательной подготовки, очистки и управляемого обращения перед сбросом, реинжекцией или повторным использованием, что подтверждается в ряде обзорных работ [86-88]. Отмечается что, состав попутно добываемой пластовой воды существенно варьируется в зависимости от геологии, режима разработки и применяемых технологий добычи и повышения нефтеотдачи пласта. Поэтому на практике очистка почти всегда строится как многоступенчатая схема, в которой каждый технологический барьер обеспечивает селективное извлечение определенных категорий загрязнителей (свободная нефть и диспергированные капли, взвешенные частицы, растворенные органические компоненты, неорганические ионы/минерализация, бактерии и т.п.).

Качество пластовой воды после отделения нефтяной фазы напрямую связано с эффективностью разрушения водонефтяных эмульсий. Современные исследования показывают, что остаточное содержание нефти в водной фазе определяется устойчивостью межфазной пленки [71, с. 15].

Сохранение мелкодисперсных и коллоидных капель нефти в воде, вследствие неполной деэмульсации существенно усложняет последующие стадии ее очистки.

В практике подготовки воды к повторной закачке в пласт или использованию в технологических процессах основными контролируемыми показателями являются:

- содержание нефти и нефтепродуктов;
- концентрация взвешенных веществ;
- минерализация и ионный состав;
- содержание растворенных газов (CO_2 , H_2S);
- pH и коррозионная активность среды.

Для систем поддержания пластового давления критически важно ограничение остаточного содержания нефти и механических примесей, поскольку их присутствие может вызывать кольматацию порового пространства, снижение приемистости нагнетательных скважин и рост перепадов давления в призабойной зоне [46, с. 2]. В работе [89], отмечается, что даже относительно низкие концентрации диспергированной нефти способны приводить к формированию гидрофобных отложений и ухудшению фильтрационных характеристик коллектора при длительной эксплуатации.

Кроме того, высокое содержание растворенных солей и агрессивных компонентов (например, хлоридов, сульфатов, ионов железа) усиливает коррозионные процессы в системе трубопроводов и оборудования, что требует дополнительной химической обработки и контроля параметров воды [90].

Современные тенденции в области подготовки пластовой воды ориентированы на интеграцию механических, физико-химических и мембранных методов очистки для достижения нормативных показателей качества при минимальных эксплуатационных затратах [89, с. 2]. При этом подчеркивается, что эффективность очистки во многом определяется стадией первичной деэмульсации: чем выше степень разрушения межфазной пленки на этапе подготовки нефти, тем ниже нагрузка на системы доочистки воды.

Таким образом, требования к качеству пластовой воды следует рассматривать как функциональное продолжение процессов деэмульсации. Остаточная нефть в отделенной водной фазе является прямым следствием неполного разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий. Следовательно, разработка эффективных деэмульгирующих составов и оптимизация режимов разрушения эмульсий представляют собой ключевой элемент обеспечения нормативного качества воды для ее повторного технологического использования.

1.6 Очистка попутно добываемой воды для повторного технологического использования

С учетом цели повторного технологического применения (например, подготовка воды для заводнения/реинжекции, технические нужды) методы очистки включают функциональные блоки:

- первичное удаление свободной нефти и крупной взвеси,
- укрупнение и удаление тонкодисперсных капель и взвесей,
- доочистка растворенных органических веществ и/или солесодержащих компонентов,
- финишная стабилизация качества под требования конкретного применения (включая контроль микробиологии и коррозионных рисков).

На первичных стадиях широко применяются гравитационные аппараты, гидроциклоны и флотационные технологии, обеспечивающие удаление свободной нефти, газа и части взвешенных частиц и тем самым снижающие нагрузку на последующие ступени. В современных обзорах по флотации подчеркивается значимость выбора гидродинамики, дисперсности газа и режима коалесценции капель для повышения эффективности деойлинга [91].

Для удаления мелких эмульгированных капель и тонких взвесей используют коагуляцию/флокуляцию (химическую) либо электрокоагуляцию как реагентно-/электрохимически управляемый способ дестабилизации коллоидных систем. Данные методы обычно рассматриваются как усилители разделения перед фильтрацией/мембранами либо как самостоятельная ступень при высокой доле эмульгированной нефти [89, с. 2].

Мембранные технологии рассматриваются как перспективное направление за счет высокой селективности и возможности доведения качества воды до требований повторного использования. В корректной формулировке: мембрана работает как барьер, где одна фаза/компоненты проходят, а дисперсная нефть и/или частицы удерживаются, при этом ключевой практической проблемой остается загрязнение, требующее грамотной предочистки и регламентов промывки. Мембраны чаще всего эффективны именно в составе гибридной схемы.

Адсорбционные материалы (активированный уголь, цеолиты, сорбенты на основе оксидов металлов) применяются для снижения остаточных концентраций растворенных органических примесей и следов нефти после первичных ступеней и/или мембран, улучшая показатели качества воды для повторного применения [92].

Биологические технологии (биореакторы, биоактивные фильтры) используют естественные метаболические процессы микроорганизмов для расщепления широкого спектра органических загрязнителей, что делает ее экономически выгодной и экологически чистой альтернативой традиционным методам очистки. Биологическая очистка обладает рядом преимуществ, включая низкую стоимость эксплуатации, минимальное воздействие на окружающую

среду и способность справляться с низкими концентрациями загрязняющих веществ, с которыми традиционные физические и химические методы не справляются. Такие методы рассматриваются как экологически безопасные и интегрируемые с физико-химическими этапами очистки. Тем не менее необходимы дополнительные исследования для оценки долгосрочной предсказуемости, выбора оптимальных микроорганизмов для конкретных загрязняющих веществ и общей стабильности микробных сообществ в условиях реальной эксплуатации [93].

В целом современные публикации фиксируют рост интереса к комбинированным (гибридным) схемам, где механические/флотационные стадии обеспечивают удаление основной массы нефтепродуктов и снижение твердых загрязнений, коагуляция/электрокоагуляция - укрупнение и дестабилизацию эмульсий, мембраны и/или адсорбция - доочистку до требований повторного использования. Такой подход повышает устойчивость качества очищенной воды и может снижать суммарные эксплуатационные риски при изменчивом составе попутно добываемой воды.

Анализ литературы показал, что для устойчивых асфальтеново-смолистых эмульсий, характерных для высокообводненных и минерализованных систем, требуется комплексное воздействие на межфазную пленку. Перспективным направлением является разработка композиционных деэмульгаторов, сочетающих различные механизмы взаимодействия с природными стабилизаторами и обеспечивающих более полное разделение фаз. При этом эффективность первичной деэмульсации напрямую определяет качество отделенной водной фазы и снижает нагрузку на последующие стадии её очистки при повторном технологическом использовании.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты и материалы исследования

Полиоксиэтилентриолеатсорбитан (Tween-85) – янтарного цвета маслянистая жидкость со слабым характерным запахом. Брутто формула – $C_{100}H_{188}O_{28}$. Молекулярная масса (у.е.) – 1838,55, плотность – 1,033-1,13 г/см³. Растворяется в ДМФА, дизельном топливе, в смеси этих растворителей с бензолом или толуолом, ксилолом, фирмы «Sigma-Aldrich» использовалась без дальнейшей очистки.

Полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат (Tween-80) - вязкая жидкость желтого цвета. Брутто формула – $C_{32}H_{60}O_{10}$. Молекулярная масса (у.е.) – 1310, плотность – 1.08 г/см³. Растворяется в воде, маслах растительного и животного происхождения, хорошо растворяется в изопропиловом и этиловом спирте, бензоле. В минеральных маслах не растворяется. Фирмы «Sigma-Aldrich» использовался без дальнейшей очистки.

Полиоксиэтиленсорбитанмонолаурат (Tween-20) - вязкая маслянистая жидкость от светло-желтого до янтарного цвета со слабым характерным запахом. Брутто-формула: $C_{58}H_{114}O_{26}$. Молекулярная масса (у.е.): 1227,54, плотность-1,095–1,105 г/см³. Хорошо растворяется в воде, метаноле, этаноле, изопропиловом спирте, этилацетате и диоксане. Растворим в растительных маслах. В минеральных маслах и диэтиловом эфире практически не растворим. Как и в предыдущих случаях, реагент фирмы «Sigma-Aldrich» использовался без дальнейшей очистки.

Сплав алюминия, активированный металлами активаторами: индий, галлий, олово: Rau-85

Сплав Вуда легкоплавкий сплав, $t_{пл} = 60-68,5^{\circ}C$, $\rho = 9,720$ г/см³. Содержание металлов: олово-12,5%; кадмий-12,5%; свинец-25%; Висмут-50%.

Сплав Розе - легкоплавкий сплав, $t_{пл} = 94^{\circ}C$, $\rho = 7,6$ г/см³. Содержание металлов: олово-25%; свинец-25%; Висмут-50%.

Толуол фирмы «Aldrich» бесцветная летучая жидкость с резким запахом, $t_{кип} = 110,6^{\circ}C$, $d_4^{20} = 0,8669$, $\eta_D^{20} = 1,4969$. Очищали перегонкой при атмосферном давлении.

О-ксилол- бесцветная жидкость с резким неприятным запахом. Показатель преломления $n_D^{20} = 1,5071$, $t_{кип.} = 144^{\circ}C$.

Гексан - бесцветная жидкость со слабым запахом. Показатель преломления $n_D^{20} = 1,37506$, $t_{кип.} = 68,9^{\circ}C$. Очищали перегонкой при атмосферном давлении.

Гептан- бесцветная жидкость со слабым запахом, показатель преломления $n_D^{20} = 1,3879$, $t_{кип} = 98,4^{\circ}C$. Очищали перегонкой при атмосферном давлении.

Дейтерированный хлороформ ($CDCl_3$) производства фирмы «Sigma-Aldrich» для ЯМР спектроскопии.

2.2 Методика определения содержания воды в нефти

Массовую долю воды в нефти определяли в соответствии с ГОСТ 2477–65 [94]. Метод основан на отгонке воды из образца при нагревании в присутствии органического растворителя, не смешивающегося с водой (метод Дина–Старка). Образец нефти нагревали с растворителем до кипения, при этом вода совместно с парами растворителя переходила в паровую фазу, конденсировалась и накапливалась в градуированной ловушке. По объему отделившейся воды рассчитывали ее содержание в образце.

2.3 Методика определения плотности нефти

Плотность нефти определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 3900-85 [95]. Ареометр аккуратно погружали в исследуемый образец, после установления равновесия фиксировали показание по шкале прибора при температуре проведения испытания. Полученное значение приводили к стандартной температуре 20 °С с использованием соответствующих температурных поправок.

2.4 Методика определения содержания асфальтенов, парафинов и смол в нефти

Определение группового состава нефти (асфальтены, смолы и парафины) выполняли с применением сочетания методов экстракционного разделения и жидкостной хроматографии в соответствии с ГОСТ 11851–85 [96]. Подход основан на различиях в растворимости компонентов в органических растворителях и их способности к адсорбции на силикагеле.

Органическую часть образца обрабатывали гептаном при объемном соотношении нефть: растворитель 1:40, перемешивали и выдерживали в течение 15–16 часов для полного осаждения асфальтенов. В данных условиях углеводороды и смолы переходили в раствор, тогда как асфальтены выпадали в осадок. Осадок отделяли фильтрованием и дополнительно промывали свежим гептаном. Фильтр с асфальтенами высушивали при 80 °С до постоянной массы, после чего рассчитывали массовую долю асфальтенов относительно исходной навески.

Фильтрат, содержащий углеводороды и смолы, смешивали с силикагелем марки АСКГ в массовом соотношении 1:6 и выдерживали 6-8 часов для обеспечения адсорбционного равновесия. Полученную смесь помещали в бумажный патрон и устанавливали в экстрактор Соклет. Парафины экстрагировали гексаном до обесцвечивания растворителя. Затем смолы десорбировали спирто-эфирной смесью.

Растворители из полученных фракций удаляли отгонкой, а колбы с остатками сушили до постоянной массы. Содержание парафинов и смол определяли гравиметрически по разности масс пустой колбы и колбы с остатком, соотнося полученные значения с массой исходного образца.

2.5 Методика определения механических примесей в нефти

Определение содержания механических примесей проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 10577-78 [97]. Метод основан на фильтровании анализируемого продукта в бензине или толуоле, с последующей промывкой задержанного на фильтре осадка тем же растворителем. После этого осадок высушивали до постоянной массы и выполняли его взвешивание.

2.6 Способ приготовления композиционных реагентов

Композиционные деэмульгаторы готовили методом прямого смешения компонентов при комнатной температуре (20- 25 °С). В качестве активных веществ использовали промышленный неионогенный деэмульгатор - Рандем-2208 и сложные эфиры полиоксиэтиленсорбитана и жирных кислот (Tween-85, Tween-80 и Tween-20).

Компоненты дозировали в заданном массовом соотношении и перемешивали до получения однородного прозрачного раствора, не содержащего видимых взвешенных частиц, мути или осадка. В качестве растворителя применяли толуол, обеспечивающий стабильность и однородность системы [98].

2.7 Методика приготовления активированных сплавов Rau-85

Алюминий плавил в атмосфере инертного газа в алундовом тигле в муфельной печи при температуре 900 °С. В расплавленный алюминий добавляли металлы-активаторы индий, галлий, олово в необходимом количестве, перемешивали расплав кварцевым стержнем, затем расплав подали в трубку Вентури. Азот из стандартного баллона давлением 20 МПа через редуктор подавали в трубку Вентури с давлением на входе в трубку 0,4-0,6 МПа. Происходило распыление перегретого до 850-900 °С расплава газообразным азотом. Образующийся порошок активированного алюминия подавался в закрытую камеру, где рассеивали по классам дисперсности. Порошки упаковывали в полиэтиленовые емкости с герметично закручивающимися крышками.

Приготовление сплавов в виде слитков. Алюминий расплавляли в атмосфере инертного газа в алундовом тигле в муфельной печи при температуре 900°С, перемешивали расплав кварцевым стержнем. В расплавленный алюминий вводили активирующие добавки перемешивали для достижения однородности расплава. Содержимое тигля переливали в форму для приготовления слитка и быстро охлаждали. Затем проводили четырехкратное измельчение алюминиевого сплава с изменением просвета между щеками дробилки (мм): 1, 2, 5 и 10. Получили порошок следующего гранулометрического состава, (мм): 2,5- 3,7% ; 1,25 - 46,1%; 0,63 - 31,26% ; 0,35 - 17,96% ; 0,14 - 0,1% ; < 0,140- 0,84%.

2.8 Методика приготовления сплава алюминия, активированного сплавами Розе и Вуда

В муфельной печи проводили расплавление алюминия в алундовом тигле в атмосфере инертного газа при температуре 900 °С. В расплавленный алюминий

вводили сплав Розе или сплав Вуда в необходимом количестве и интенсивно перемешивали расплав кварцевым стержнем, выдерживали расплав в течение 30 мин в муфельной печи при температуре 900 °С. Затем повторно перемешивали для достижения однородности расплава. Содержимое тигля переливали в форму для приготовления слитка и быстро охлаждали. Содержание металлов-активаторов в активированных сплавах алюминия и их компонентный состав представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание металлов –активаторов в активированных сплавах алюминия и их компонентный состав

Марка сплава	Содержание металлов, %					
	Al	Ga	In	Sn	Сплав Розе	Сплав Вуда
Rau-85	85	5	5	5	-	-
Al:сплав Розе (90:10)	90	-	-	-	10	-
Al:сплав Вуда (90:10)	90	-	-	-	-	10

2.9 Метод ИК спектроскопии

ИК-спектры исходных компонентов и композиции регистрировали методом Фурье-преобразования инфракрасной спектроскопии (FTIR) на спектрометре Bruker Alpha II. Спектры записывали в средней инфракрасной области (4000–400 см⁻¹) при комнатной температуре. Спектральные данные использовали для идентификации функциональных групп и оценки межмолекулярных взаимодействий в системе.

2.10 Метод ЯМР спектроскопии

Измерения методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) проводили при температуре 25 °С на спектрометре JEOL JNM-ECA 400. Рабочие частоты прибора составляли 399,78 МГц для ядер ¹H и 100,53 МГц для ядер ¹³C. Все образцы были подготовлены в дейтерированном хлороформе (CDCl₃). Химические сдвиги (δ) определяли относительно сигналов остаточных протонов растворителя CDCl₃.

2.11 Метод термического анализа

С целью оценки термической стабильности, особенностей термодеструкции и подтверждения физической природы композиционного деэмульгатора был выполнен сравнительный термический анализ исходных компонентов и их композиции. Исследования проводили методами термогравиметрии (TG), дифференциальной термогравиметрии (DTG) и дифференциального термического анализа (DTA) на синхронном термоанализаторе. Измерения выполняли в инертной атмосфере азота в температурном диапазоне 20-600 °С при программируемом нагреве. Полученные

термоаналитические кривые использовали для определения стадий разложения, температурных интервалов потери массы и сравнительной оценки термостойкости исходных веществ и композиций.

2.12 УФ-спектрофотометрический метод определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ)

ККМ поверхностно-активных веществ определяли спектрофотометрическим методом в УФ-области. Метод основан на изменении оптических свойств раствора при переходе от молекулярно-дисперсного состояния к мицеллярному.

Растворы ПАВ с различной концентрацией, охватывающей область ниже и выше предполагаемой ККМ, предварительно термостатировали до установления равновесия. Измерения проводили на УФ-спектрофотометре в кварцевых кюветах с оптической длиной пути 1 см относительно холостого раствора.

Регистрировали оптическую плотность при выбранной длине волны, соответствующей максимуму поглощения или области наибольшей чувствительности спектра. По полученным данным строили зависимость оптической плотности от логарифма концентрации. Значение ККМ определяли по точке перегиба кривой, соответствующей изменению наклона графика. Метод применяли для подтверждения мицеллообразования и оценки поверхностно-активных свойств исследуемых систем.

2.13 Метод микроскопических исследований

Микроструктурные исследования образцов выполняли методом оптической микроскопии с использованием микроскопа MICROS 100 MCX. Наблюдения проводили в проходящем свете при различных увеличениях, выбираемых в зависимости от характера исследуемой структуры и размера дисперсных частиц.

Образцы предварительно подготавливали нанесением тонкого слоя исследуемого материала на предметное стекло. Полученные микрофотографии использовали для оценки морфологии дисперсной фазы, характера распределения частиц и визуального анализа структурных изменений в системе.

2.14 Тест на деэмульсацию (Bottle Test)

Эффективность деэмульгаторов оценивали методом bottle test. В качестве объекта исследования использовали природную водонефтяную эмульсию, которую дозировали в градуированные пробирки объемом 50 мл. В образцы вводили деэмульгатор в заданных концентрациях.

После перемешивания в течение 5 мин образцы термостатировали в водяной бане при температуре 60–80 °С в течение 1 ч. Степень деэмульсации оценивали по объёму выделившейся водной фазы. Степень деэмульсации рассчитывали по объёму отделившейся водной фазы по формуле:

$$WS (\text{vol.}\%) = V/V_0 * 100, \quad (1)$$

где WS- степень деэмульсации, %;

V- объем выделившейся воды, мл;

V₀ – объем взятой водонефтяной эмульсии, мл.

Полученные значения использовали для сравнительной оценки эффективности реагентов при различных дозировках и температурных условиях.

2.15 Спектрометрическое определение катионов металлов в пластовой воде

Количественный анализ катионов металлов в образцах пластовой воды выполняли методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре PerkinElmer модели ICP-AES 8000 [99].

Метод основан на регистрации характеристического излучения атомов и ионов элементов, возбужденных в высокотемпературной индуктивно связанной плазме. Интенсивность эмиссионных линий пропорциональна концентрации определяемых элементов в растворе.

Анализ проб проводили при следующих рабочих условиях прибора: расход плазмообразующего газа -15 л/мин, мощность ВЧ-генератора - 1300 Вт, вспомогательный газовый поток - 0,5 л/мин, скорость подачи раствора - 1,5 мл/мин; использовали распылительную камеру типа Скотта. Полученные спектры обрабатывали с использованием градуировочных зависимостей для расчёта концентраций металлов в пробах.

2.16 Методика определения содержания хлористых солей в нефти

Определение массовой концентрации хлористых солей в нефти проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 21534- 76 [100]. Метод основан на предварительном переводе солей из нефтяной фазы в водную при экстракции, после чего полученную водную вытяжку подвергали индикаторному титрованию.

Растворимые хлориды извлекали водой с переводом их в водную фазу. Полученную водную вытяжку анализировали методом аргентометрического титрования раствором нитрата серебра в присутствии индикатора. Количественное определение основано на реакции осаждения хлорид-ионов в виде малорастворимого хлорида серебра (AgCl). Содержание солей рассчитывали по объему израсходованного титранта.

2.17 Методика определения содержания нефти в воде

Концентрацию нефтепродуктов в водных пробах определяли экстракционно-спектрометрическим методом по ГОСТ 17.1.4.01–80 [101]. Метод основан на извлечении растворенных и эмульгированных углеводородов органическим растворителем с последующим количественным анализом экстракта.

Экстракцию проводили в делительной воронке с использованием органического растворителя, обладающего высокой растворяющей способностью по отношению к углеводородам. После фазового разделения органический слой отделяли, при необходимости осушали безводным сульфатом натрия и доводили до заданного объема.

Содержание нефтепродуктов в экстракте определяли по оптической плотности в УФ- или ИК-области спектра на калиброванном спектрометре. Концентрацию нефтепродуктов в исходной пробе рассчитывали по градуировочному графику с учетом объема пробы и коэффициента экстракции.

Метод применяли для оценки эффективности очистки вод и степени остаточного загрязнения после процессов деэмульсации.

2.18 Методика определения общего содержания солей в пластовой воде

Общее содержание солей в образцах пластовой воды определяли гравиметрическим методом по сухому остатку по ГОСТ 18164–72 [102], основанным на выпаривании заданного объема пробы и последующем взвешивании оставшегося остатка.

Предварительно фарфоровую (или стеклянную) чашку выпаривания высушивали до постоянной массы, охлаждали в эксикаторе и взвешивали на аналитических весах. В чашку вносили известный объем исследуемой воды и выпаривали на водяной бане или нагревательной плите до сухого состояния. Затем чашку с остатком досушивали в сушильном шкафу при 105 ± 2 °С до постоянной массы, охлаждали в эксикаторе и повторно взвешивали.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Характеристика исследуемых водонефтяных эмульсий

Комплексная характеристика эмульсионных систем является необходимым этапом установления механизмов их стабилизации. В целях системного анализа в настоящем разделе рассмотрены физико-химические свойства водонефтяных эмульсий, состав нефтяной фазы и свойства пластовых вод, формирующие условия межфазного равновесия и определяющие степень устойчивости дисперсной системы.

3.1.1 Физико-химические свойства водонефтяных эмульсий месторождений Казахстана

В качестве объектов исследования были использованы водонефтяные эмульсии месторождений Ботахан, Узень, Каражанбас, Алтыкуль, Жанаталап, Кисымбай и Салтанат Балгимбаев. Для характеристики исходных свойств образцов определялись плотность при 20 °С и степень обводненности [103]. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3- Физико-химическая характеристика водонефтяных эмульсий

Месторождение	Номер скважины	Плотность при 20 °С, г/см ³	Обводненность, %
Ботахан	150	0,918	63,0
	121	0,925	66,0
Узень	5857	0,955	60,0
Каражанбас	2193	0,955	37,8
	3817	0,967	22,2
Алтыкуль	36	0,912	4,0
Жанаталап	133	0,902	4,5
Кисымбай	34	0,960	32,4
Салтанат Балгимбаев	РВС №1	0,970	62,0

Анализ полученных данных показывает, что исследуемые водонефтяные эмульсии значительно отличаются по плотности и степени обводненности. Так, для месторождений Ботахан, Салтанат Балгимбаев и Узень характерна высокая степень обводненности 60-66 %, что соответствует поздней стадии разработки

пластов и высокому уровню обводнения продукции и согласуется с литературными данными о формировании устойчивых эмульсий при высоком содержании воды [104, 105]. Плотность эмульсий этих месторождений варьируется в пределах 0,918-0,970 г/см³. Для месторождения Каражанбас наблюдаются более низкие значения обводненности 22,2-37,8 %, однако плотность эмульсий достаточно высокая (0,955-0,967 г/см³), что объясняется принадлежностью данной нефти к классу тяжелых и повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов. Подобная зависимость плотности и устойчивости эмульсий от состава нефти отмечена и в современных исследованиях [106]. Аналогичная картина наблюдается для месторождения Кисымбай (скв. 34), где при плотности эмульсии 0,960 г/см³ степень обводненности составляет 32,4 %. Сочетание относительно высокой плотности с умеренным содержанием воды указывает на потенциальную склонность системы к образованию устойчивых эмульсий за счет структурообразующей роли тяжелых компонентов нефти. Водонефтяные эмульсии месторождений Алтыкуль и Жанаталап характеризуются низкой степенью обводненности (4,0 % и 4,5 % соответственно) и сравнительно меньшей плотностью (0,912 г/см³ и 0,902 г/см³). Низкое содержание водной фазы снижает суммарную площадь межфазной поверхности и вероятность формирования развитой капельной дисперсии, что уменьшает склонность данных систем к образованию устойчивых эмульсий и снижает технологическую сложность их подготовки.

3.1.2 Состав нефтяной фазы как фактор стабилизации водонефтяных эмульсий

Проведен анализ группового состава нефтяной фазы исследуемых водонефтяных эмульсий по ГОСТ 11851-85 (таблица 4). Знание группового состава позволяет определить тип стабилизаторов эмульсии, образующих оболочку вокруг капель воды, диспергированной в нефти и подобрать наиболее эффективный способ воздействия на эмульсию [107].

Таблица 4- Групповой состав нефти

Месторождение	Скважина	Содержание, масс.%				
		Смоли	Асфальтены	Парафины	Мех. примеси	(С+А)/ПУ
Ботакан	150	9,82	10,92	0,33	3,63	62,84
	121	5,55	5,76	0,25	0,78	45,24
Узень	5857	10,53	2,34	19,02	4,64	0,67
Каражанбас	2143	8,03	14,35	0,97	1,15	23,07
	3817	7,69	7,68	0,92	1,60	13,45
Кисымбай	34	9,96	10,38	0,53	2,67	38,37
Салтанат Балгимбаев	РВС №1	7,84	8,09	0,86	1,24	18,52

Полученные данные свидетельствуют о существенных различиях в групповом составе исследуемых нефтей, оказывающих определяющее влияние на механизм стабилизации водонефтяных эмульсий и характер формируемой межфазной пленки, что согласуется с результатами, приведенными в работе [108]. Для месторождений Ботахан (скв. № 150 и 121), Каражанбас (скв. № 2143 и 3817), Кисымбай (скв. № 34) и Салтанат Балгимбаев (РВС № 1) характерно преобладание смолисто-асфальтовых компонентов при низком содержании парафинов.

В зависимости от соотношения $(C+A)/ПУ$ стабилизаторы нефтяных эмульсий могут быть подразделены на следующие типы: асфальтовый ($(C+A)/ПУ \geq 1,0$); парафиновый ($(C+A)/ПУ \leq 1,0$); смешанный ($(C+A)/ПУ \approx 1,0$) [109,110]. Для скважины № 150 месторождения Ботахан суммарное содержание смол и асфальтенов достигает 20,74 мас.% при доле парафинов 0,33 мас.%, а показатель $(C+A)/ПУ$ составляет 62,84, что указывает на выраженное доминирование полярных высокомолекулярных соединений. Аналогичная тенденция прослеживается и для других исследуемых месторождений. Для месторождения Каражанбас содержание асфальтенов достигает 14,35 мас.%, что согласуется с ранее полученными данными по эмульсиям данного месторождения [111]. Косвенным подтверждением высокой роли ароматических и асфальтовых структур в нефтях данного месторождения являются данные, приведенные в патенте [112], где для АСПО месторождения Каражанбас наиболее эффективными признаны составы с повышенным содержанием ароматических углеводородных растворителей. В нефти месторождения Кисымбай суммарная доля смол и асфальтенов превышает 20 мас.%, а отношение $(C+A)/ПУ$ 13,45 и 38,37. Для образца месторождения Салтанат Балгимбаев при суммарном содержании смол и асфальтенов 15,93 мас.% и доле парафинов 0,86 мас.% показатель $(C+A)/ПУ$ равен 18,52, что также свидетельствует о преимущественно асфальтово-смолистом характере нефти.

Подобное соотношение компонентов указывает на высокую вероятность формирования прочных бронирующих межфазных пленок, стабилизируемых асфальтенами и смолами. Полярные фракции, адсорбируясь на границе раздела фаз, образуют структурированную оболочку вокруг капель воды, затрудняющую их коалесценцию и повышающую устойчивость эмульсии. Следовательно, нефти указанных месторождений относятся преимущественно к асфальтовому типу эмульсионной стабилизации и характеризуются повышенной склонностью к образованию устойчивых водонефтяных систем [113].

Иная картина наблюдается для месторождения Узень (скв. № 5857), где содержание парафинов достигает 19,02 мас.% при сравнительно низкой доле асфальтенов (2,34 мас.%) и значении показателя $(C+A)/ПУ$, равном 0,67. Низкое соотношение полярных компонентов к парафинам указывает на парафинистый характер нефти. В данном случае устойчивость эмульсий определяется не столько асфальтовой стабилизацией, сколько возможностью структурирования дисперсной среды за счет кристаллизации парафиновых углеводородов и повышения вязкости нефтяной фазы.

Таким образом, анализ группового состава позволяет выделить два принципиально различных типа нефтей: асфальтеново-смолистый и парафинистый. Различия в механизме стабилизации эмульсий обуславливают необходимость дифференцированного подхода к выбору деэмульгаторов. Для систем с высоким содержанием смол и асфальтенов требуется реагент, способный эффективно разрушать адсорбционные пленки полярных компонентов на межфазной границе, тогда как для парафинистых нефтей необходимо учитывать влияние кристаллизационных процессов и структурирования углеводородной матрицы.

3.1.3 Свойства пластовых вод и их влияние на устойчивость водонефтяных эмульсий

Проведен комплексный анализ физико-химических свойств пластовых вод ряда месторождений Западного Казахстана, результаты которого представлены в таблице 5 [103, с. 47]. Исследования выполнены с целью оценки влияния характеристик водной фазы на устойчивость водонефтяных эмульсий.

Таблица 5 - Результаты анализа пластовой воды ряда месторождений Западного Казахстана

Месторождение	Скважина	Плотность, г/см ³	pH	Содержание солей по сухому остатку, мг/л
Узень	5857	1,070	7,93	24800
Ботакан	150	1,170	6,71	300050
	121	1,150	6,86	267700
Каражанбас	2193	1,032	7,51	77400
	3817	1,013	7,82	48400
	897	1,028	7,71	61600
Жанаталап	131	1,160	6,87	320000
	9	1,170	7,12	322600
	133	1,170	6,81	299400
Алтыкуль	168	1,160	6,99	299400
Кисымбай	34	1,030	6,29	59600
Салтанат Балгимбаев	РВС № 1	1,140	6,5	224540

Согласно полученным данным, плотность пластовых вод варьируется в диапазоне 1,013-1,170 г/см³ при температуре 20 °С. По значению pH исследуемые воды относятся преимущественно к слабокислым и близким к нейтральным (pH = 6,29–7,93). Известно, что кислотность водной фазы оказывает влияние на состояние природных поверхностно-активных компонентов нефти, прежде всего асфальтенов и смол. В слабокислой и нейтральной среде полярные фракции нефти сохраняют ограниченную

ионизацию и способны эффективно адсорбироваться на границе раздела фаз, формируя прочные межфазные пленки. С учетом преобладания асфальтеново-смолистых компонентов в нефти, значения рН пластовых вод могут способствовать стабилизации водонефтяных эмульсий.

По уровню минерализации пластовые воды относятся к соленым и рассолам, с содержанием солей по сухому остатку от 24,8 до более 320 г/л. Высокая минерализация приводит к увеличению плотности водной фазы, снижению толщины диффузного электрического слоя на поверхности капель воды и, как следствие, способствует формированию устойчивых дисперсных систем [103, с. 47].

Для детального анализа ионного состава пластовых вод был использован метод ICP-AES. Результаты представлены в таблице 6 [107, с. 110].

Таблица 6- Ионный состав пластовой воды

Ионы	Содержание в воде ионов, мг/л			
	Ботахан		Кисымбай	Салтанат Балгимбаев
	Скв. № 150	Скв. № 121	Скв. № 34	РВС № 1
Ca ²⁺	4543,00	3380,00	7320,00	1320,00
Mg ²⁺	178,60	160,00	146,00	820,00
Na ⁺	104 400,00	101 800,00	109400,00	110900,00
K ⁺	702,50	640,00	790,00	530,00
Cl ⁻	109 807,68	101 773,38	110750,00	110 900,00
SO ₄ ²⁻	3,00	14,00	23,00	отс.
HCO ₃ ⁻	13,42	16,80	33,00	12,00

Полученные данные показывают, что пластовые воды месторождений Ботахан, Кисымбай и Салтанат Балгимбаев характеризуются сверхвысокой минерализацией и относятся к хлоридно-натриевому типу, поскольку в ионном составе доминируют Na⁺ и Cl⁻. Содержание SO₄²⁻ и HCO₃⁻ во всех пробах крайне низкое. На фоне близких значений Na⁺ и Cl⁻ различия между пробами определяются преимущественно концентрациями ионов жесткости: максимальное содержание Ca²⁺ зафиксировано для пластовой воды месторождения Кисымбай скв. №34 (7320 мг/л), тогда как вода месторождения Салтанат Балгимбаев РВС №1 отличается повышенным Mg²⁺ (820 мг/л).

В результате проведенных экспериментальных исследований установлена взаимосвязь между физико-химическими характеристиками нефтяной и водной фаз и устойчивостью водонефтяных эмульсий месторождений Западного Казахстана. Показано, что формирование трудноразрушаемых дисперсных систем обусловлено комплексным влиянием группового состава нефти, степени обводненности продукции и параметров пластовых вод.

Установлено, что нефти месторождений Ботахан, Кисымбай, Каражанбас и Салтанат Балгимбаев характеризуются асфальтеновым или асфальтеново-смолистым типом стабилизации эмульсий, что обуславливает их повышенную устойчивость. Для таких систем применение исключительно термических или универсальных деэмульгирующих методов оказывается недостаточным для достижения требуемой степени разрушения эмульсий, что подтверждается результатами экспериментальных испытаний.

Полученные данные обосновывают необходимость разработки композиционных деэмульгирующих реагентов, способных эффективно взаимодействовать с асфальтеново-смолистыми межфазными плёнками и обеспечивать направленное разрушение устойчивых водонефтяных систем.

3.2 Разработка и сравнительная характеристика композиционных деэмульгаторов

На основании результатов, представленных в разделе 3.1, установлено, что устойчивость водонефтяных эмульсий исследуемых месторождений определяется преимущественно асфальтеново-смолистым типом стабилизации и параметрами водной фазы (рН, минерализация). Указанные факторы предопределяют необходимость разработки деэмульгирующих систем, способных эффективно разрушать прочные межфазные адсорбционные пленки.

В настоящем разделе рассматриваются вопросы подбора компонентов и разработки композиционного деэмульгатора, а также экспериментальной оценки его эффективности в сравнении с индивидуальными реагентами. Для обоснованного выбора компонентов, создания композиции и определения ее исходного деэмульгирующего потенциала проведены испытания индивидуальных реагентов Рандем-2208, Tween-85, Tween-80 и Tween-20.

Экспериментальные исследования выполнены на водонефтяной эмульсии месторождения Ботахан (скв. № 150), характеризующейся высоким содержанием асфальтеново-смолистых компонентов. Испытания проводились в идентичных условиях: расход реагента - 300 ppm, температура ввода и отстоя - 60 °С. Результаты приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Зависимость степени обезвоживания водонефтяной эмульсии Ботахан (скв. № 150) от природы реагента

Марка реагента	Степень обезвоживания, % за время, мин							
	1	5	10	20	30	40	50	60
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tween -85	12,9	80,6	96,7	96,7	96,7	100,0	100,0	100,0

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tween -20	6,4	74,0	84,0	87,0	90,0	93,5	94,0	94,0
Tween -80	3,2	48,3	61,2	71,9	77,4	77,4	87,0	87,0
Рандем-2208	0	88,37	94,68	94,68	100,0	100,0	100,0	100,0
Диссолван 4795	0	90,0	90,0	90,0	90,0	96,7	96,7	96,7
расход реагента - 300 ppm.								

Анализ экспериментальных данных показал, что деэмульгирующая активность индивидуальных компонентов существенно различается. Наиболее высокую эффективность продемонстрировали Tween-85 и Рандем -2208. При этом Рандем-2208 обеспечивает более быстрое достижение полной степени обезвоживания (100 % через 30 минут), тогда как Tween-85 достигает аналогичного результата через 40 минут. Tween-20 и Tween-80 проявляют меньшую активность, достигая 94 % и 87 % обезвоживания соответственно за 60 минут.

Полученные результаты послужили основанием для разработки композиционных деэмульгирующих составов на основе промышленного реагента Рандем-2208 и неионогенных ПАВ (Tween-20, Tween-80 и Tween-85). В качестве растворителей использовали ароматические углеводороды (толуол и оксилон), обеспечивающие однородность системы и технологическую стабильность композиции.

Приготовление композиций осуществляли последовательным введением полисорбатов в Рандем-2208 с последующим растворением смеси в ароматическом углеводороде при комнатной температуре. Смешение проводили до получения однородного прозрачного раствора без признаков фазового разделения или выпадения осадка.

Составы и марки разработанных композиционных деэмульгаторов приведены в таблице 8 [103, с. 44].

Таблица 8- Составы и марки композиционных реагентов

Марка реагента	Компоненты композиционного деэмульгатора	Соотношение компонентов в смеси (по объему)
1	2	3
КНТУ-14	Рандем-2208: Tween-85	8:2

Продолжение таблицы 7

1	2	3
КНТУ-16	Диссолван 4795: Tween-20	1:1
КНТУ-17	Диссолван 4795: Tween-20	1:1
КНТУ-18/1	Рандем-2208: Tween-80	1:1
КНТУ-18/3	Рандем-2208: Tween-80	3:1
КНТУ-18/4	Рандем-2208: Tween-80	8:2
КНТУ-19/1	Рандем-2208: Tween-20	1:1
КНТУ-19/3	Рандем-2208: Tween-20	3:1
КНТУ-19/4	Рандем-2208: Tween-20	8:2

Исследования деэмульгирующей эффективности полученных составов, а также влияние расхода составов на деэмульгирующую эффективность проведены на водонефтяной эмульсии месторождения Ботахан (скв. №150) при 60 °С [103, с. 49]. Результаты представлены в таблицах 9 и 10.

Таблица 9- Деэмульгирующая эффективность составов на основе Tween-80 и Рандем-2208

Состав	Расход, ppm	Степень обезвоживания, % за время, мин							
		1	5	10	20	30	40	50	60
КНТУ-18/1	80	0	0	14,3	35,7	71,4	82,1	90,5	90,5
	175	0	28,5	35,7	71,4	71,4	85,7	85,7	92,8
	300	0	35,7	35,7	85,7	85,7	85,7	92,8	96,4
КНТУ-18/3	80	0	14,3	20,5	35,7	71,4	71,4	78,5	78,5
	175	0	20,5	35,7	71,4	85,7	92,8	92,8	92,8
	300	0	20,5	71,4	85,7	89,2	92,4	96,4	96,4
КНТУ-18/4	80	0	0	35,7	71,4	78,5	78,5	78,5	78,5
	175	0	14,3	20,5	64,4	71,4	85,7	92,8	92,8
	300	0	35,7	40,0	64,4	71,4	92,8	97,0	97,0

Анализ данных таблицы 9 показывает, что все исследованные композиционные составы на основе Tween-80 и Рандем-2208 обладают выраженной деэмульгирующей активностью, при этом эффективность процесса существенно зависит как от расхода реагента, так и от времени воздействия. При расходе композиции КНТУ-18/1- 175 ppm степень обезвоживания достигает 92,8

% за 60 минут, а при 300 ppm возрастает до 96,4 %. При минимальном расходе 80 ppm достигается 90,5 %, что указывает на высокую эффективность состава даже при пониженных дозировках.

Для состава КНТУ-18/3 характерен выраженный рост степени обезвоживания уже на ранних стадиях при расходе 300 ppm, за 10 минут достигается 71,4 %, а к 60 минутам 96,4 %. При снижении расхода до 80-175 ppm процесс протекает менее интенсивно, что свидетельствует о большей чувствительности данного состава к дозировке.

Состав КНТУ-18/4 характеризуется более плавным нарастанием степени обезвоживания на начальной стадии процесса, однако при увеличении расхода до 300 ppm достигается максимальная эффективность (до 97,0 % за 50-60 минут). Это указывает на хорошую деэмульгирующую способность, реализуемую преимущественно при повышенных концентрациях реагента.

Таблица 10- Деэмульгирующая эффективность составов на основе Tween-20 и Рандем-2208

Реагент	Расход, ppm	Степень обезвоживания, % за время, мин							
		1	5	10	20	30	40	50	60
КНТУ-19/1	80	0	0	0	0	14,2	42,8	50,0	57,1
	175	0	0	0	28,5	35,7	57,1	85,7	85,7
	300	0	28,5	28,5	35,7	57,1	57,1	85,7	92,8
КНТУ-19/3	80	0	0	0	0	0	14,2	21,4	42,8
	175	0	0	0	14,2	28,5	35,7	35,7	71,4
	300	0	0	0	14,2	35,7	71,4	85,7	85,7
КНТУ-19/4	80	0	0	0	0	0	7,1	14,2	50,0
	175	0	0	0	0	7,1	14,2	50,0	71,4
	300	0	0	7,1	14,2	57,1	64,2	71,4	85,7

Данные таблицы 10 свидетельствуют, что составы на основе Tween-20 и Рандем-2208 обеспечивают более медленное разрушение эмульсии по сравнению с системами на основе Tween-80, однако при увеличении расхода обеспечивают относительно высокую степень обезвоживания.

Наибольшая степень деэмульсации выявлена для КНТУ-19/1, которая при 300 ppm достигает 92,8 % обезвоживания за 60 минут. Составы КНТУ-19/4 и

КНТУ-19/3 показывают практически одинаковую активность и при 300 ppm обеспечивают до 85,7 % обезвоживания.

Сравнительный анализ смесей на основе Tween-20 и Tween-80 показал, что максимальных значений деэмульсации достичь не удалось. В связи с этим проведена следующая серия экспериментов, включающая композиции с Tween-85, результаты которых представлены в таблице 11. Испытания проводили при расходе реагента 175 ppm и температуре 25 и 60 °С.

Таблица 11- Влияние соотношения активных компонентов в композиции КНТУ-14 на эффективность деэмульсации

Состав	Содержание компонентов (масс.%)		Деэмульгирующая эффективность, %	
	Рандем-2208	Tween-85	25 °С	60 °С
1	10	0	0	94,7
2	9	1	96,4	99,1
3	8	2	100	100,0
4	7	3	97,9	98,7
5	6	4	90,3	97,3
6	0	10	0	69,4

Полученные данные показывают, что индивидуальные компоненты обладают ограниченной деэмульгирующей активностью. Так, при температуре 60 °С Рандем-2208 обеспечивает степень разделения фаз 94,7 %, тогда как Tween-85 - 69,4 %, а при 25 °С применение каждого из компонентов по отдельности не приводит к разрушению эмульсии.

В то же время изменение соотношения компонентов в композиции приводит к существенному повышению эффективности деэмульсации. Максимальное значение степени разделения фаз (100 %) достигается при соотношении Рандем-2208: Tween-85 = 8 : 2. Полученная зависимость эффективности деэмульсации от соотношения компонентов имеет выраженный максимум, что свидетельствует о синергетическом взаимодействии компонентов смеси. Вероятно, оптимальное соотношение компонентов обеспечивает наиболее эффективное взаимодействие реагента с межфазной адсорбционной пленкой, стабилизированной асфальтеново-смолистыми компонентами нефти, и способствует интенсификации процессов коалесценции водных капель.

Таким образом, по результатам проведенных экспериментов оптимальной признана композиция, содержащая 2 масс.% Tween-85 и 8 масс.% Рандем-2208. Разработанной композиции присвоено обозначение КНТУ-14.

3.3 Исследование физико-химических свойств композиционного деэмульгатора КНТУ-14

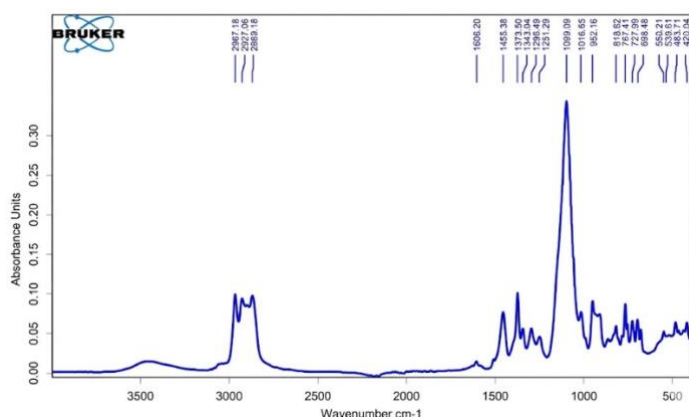
В результате исследований, представленных в разделе 3.2, экспериментально установлено, что разработанный композиционный деэмульгатор КНТУ-14 обеспечивает высокую эффективность разрушения водонефтяных эмульсий с асфальтовым типом стабилизации. Однако для обоснования выявленных закономерностей и объяснения причин повышенной деэмульгирующей активности разработанного состава необходимо проведение детального исследования его физико-химических характеристик. Целью настоящего раздела является исследование структурных, термических и коллоидно-химических свойств композиционного деэмульгатора КНТУ-14, а также установление взаимосвязи между его физико-химическими параметрами и деэмульгирующей эффективностью. Полученные результаты позволяют углубить понимание механизма действия композиционного деэмульгатора КНТУ-14 и послужат научным обоснованием его высокой эффективности при разрушении водонефтяных эмульсий тяжелых нефтей.

3.3.1 Структурная характеристика исходных компонентов и композиционного деэмульгатора КНТУ-14

Для подтверждения состава разработанного композиционного деэмульгатора КНТУ-14 и установления характера взаимодействия его компонентов проведен сравнительный анализ ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров исходных реагентов Рандем-2208 и Tween-85, а также их композиции КНТУ-14.

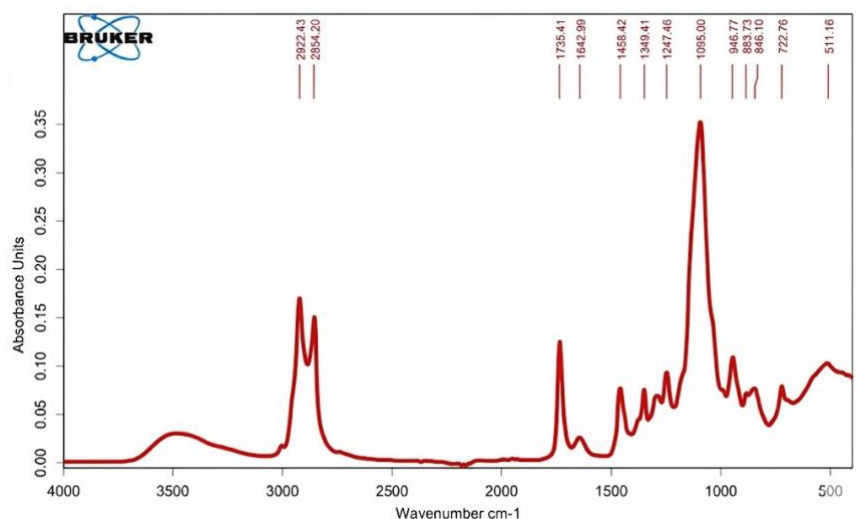
Комплексный подход позволил сопоставить функциональный состав, типы связей и проверить наличие/отсутствие химического взаимодействия между компонентами при формировании композиции.

Исследования методом ИК-спектроскопии выполнялись в средней области (4000- 400 cm^{-1}) на FTIR-спектрометре Bruker Alpha II. Полученные спектры представлены на рисунке 3.

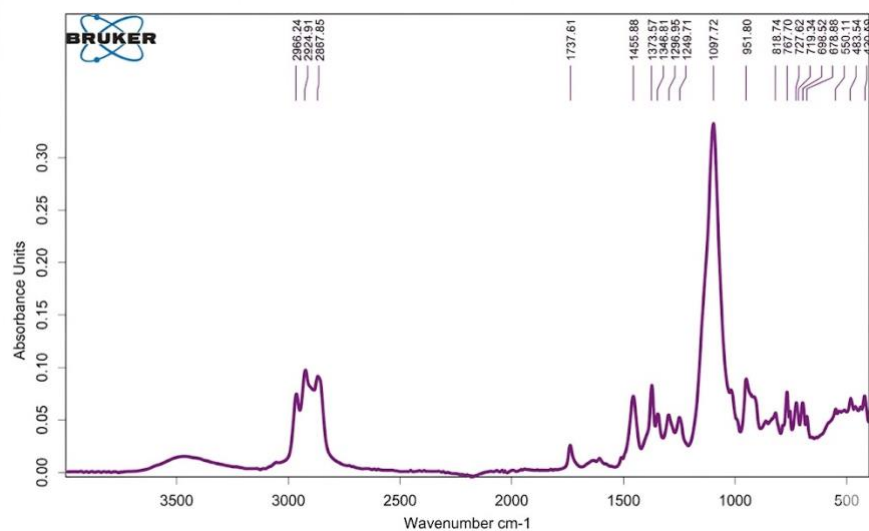


а)

Рисунок 3- ИК спектры а) Рандем- 2208; б) Tween- 85; в) КНТУ-14, лист 1



б)

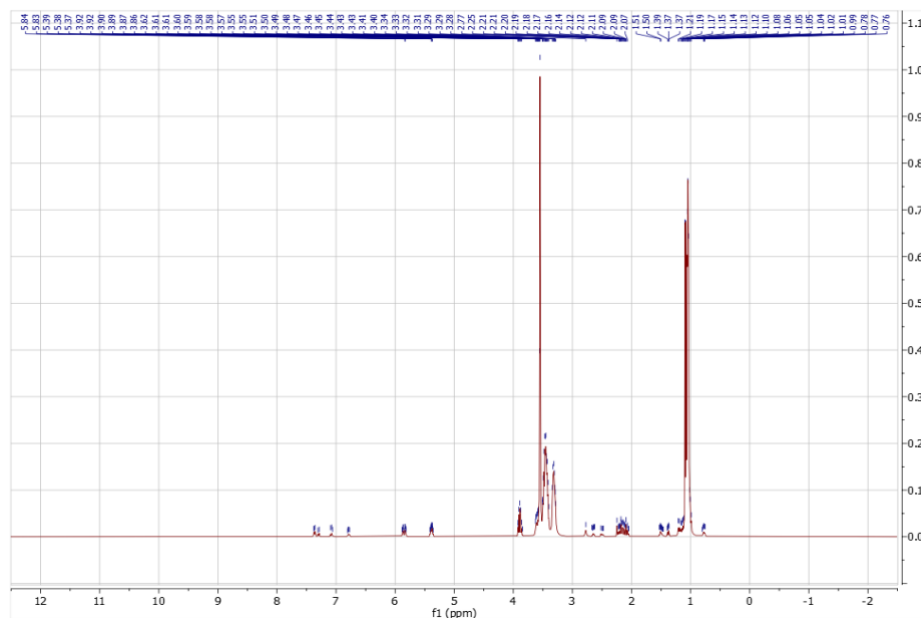


в)

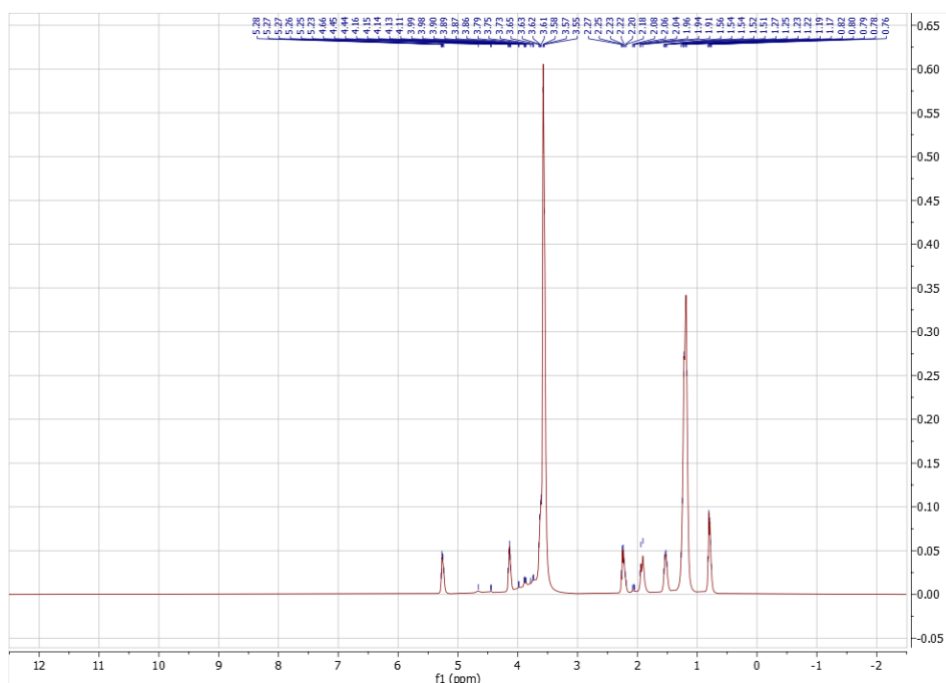
Рисунок 3, лист 2

ИК-спектры реагентов Рандем-2208 и Tween-85 (рисунок 3а, 3б) свидетельствуют о наличии в их составе функциональных групп сходного типа. В обоих спектрах фиксируется полоса в области $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям О–Н гидроксильных групп и/или водородносвязанной влагой. Полосы в диапазоне $2922\text{--}2854 \text{ см}^{-1}$ относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям алифатических $\text{--CH}_2\text{--}$ групп. Наиболее интенсивная зона спектра в области $\sim 1095 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связи --C--O--C-- полиоксиэтиленовых фрагментов. Отличительной особенностью спектра Tween-85 является наличие выраженной полосы при $\sim 1735 \text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы C=O сложноэфирного фрагмента. Данная полоса отсутствует в спектре Рандем-2208, что отражает различие их структурной организации. Полученные спектральные характеристики согласуются с литературными данными [114-117].

ИК-спектр композиционного реагента КНТУ-14 (рисунок 3в) содержит совокупность полос поглощения, характерных для обоих исходных компонентов, включая полосу при $\sim 1735 \text{ см}^{-1}$, соответствующую карбонильной группе $\text{C}=\text{O}$. Существенных смещений полос или появления новых полос поглощения в спектре композиции не наблюдается. Для установления характера формирования композиции исследование было дополнено анализом ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров исходных реагентов и деэмульгатора КНТУ-14 (рисунок 4,5).

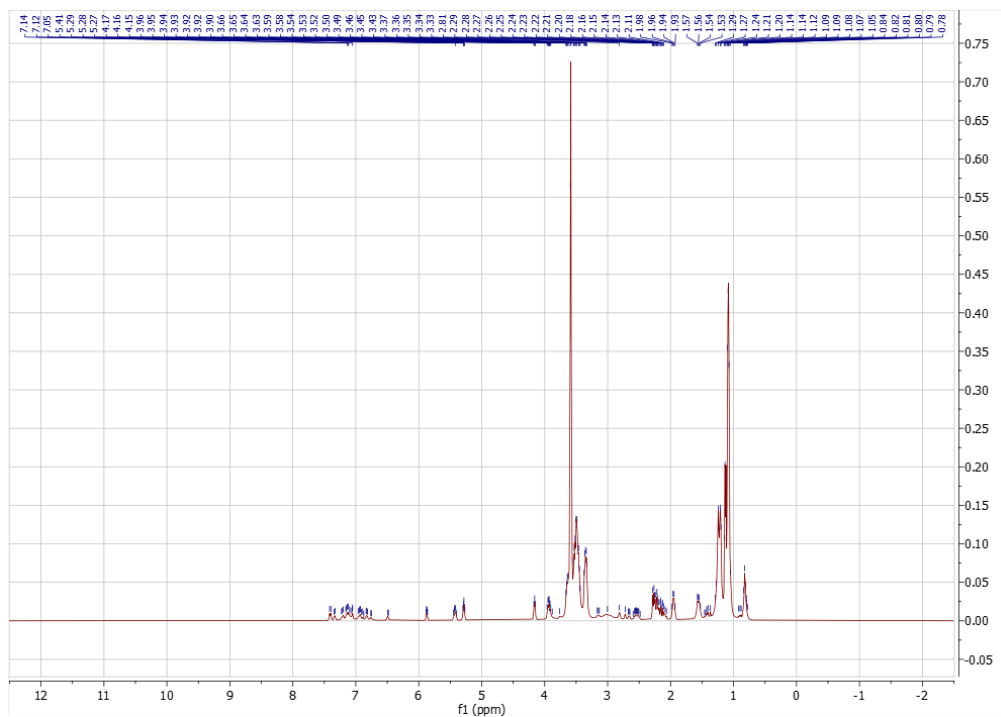


а)



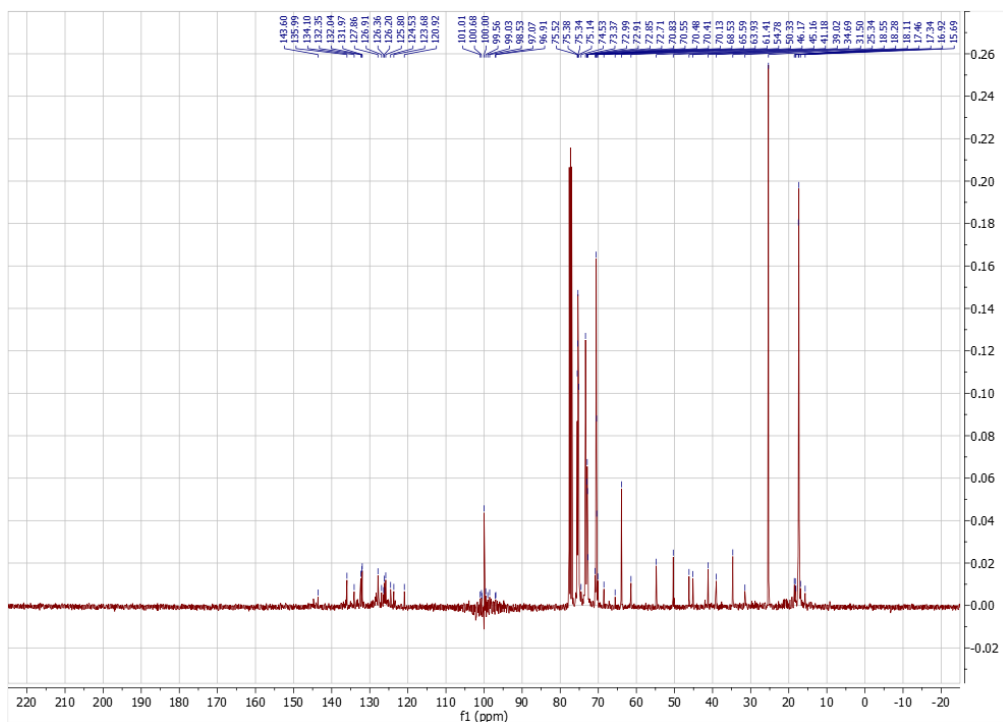
б)

Рисунок 4- ^1H ЯМР-спектр а) Рандем-2208; б) Tween-85; в) КНТУ-14,
лист 1



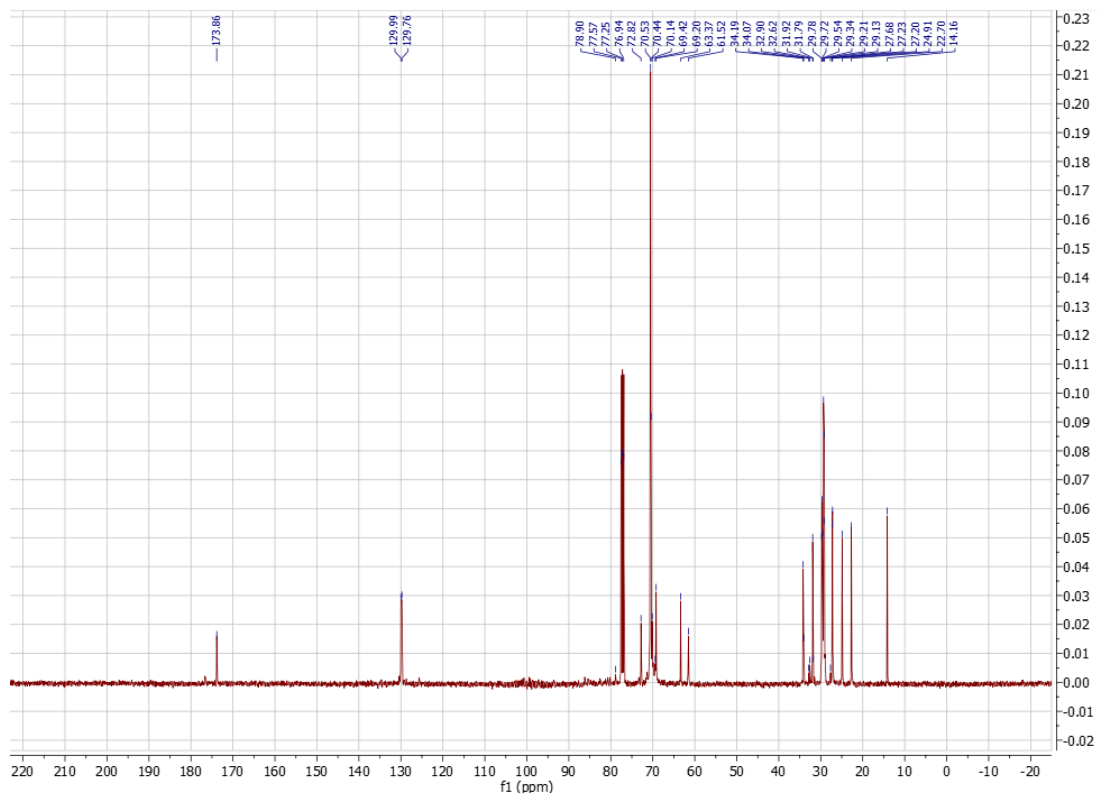
В

Рисунок 4, лист 2

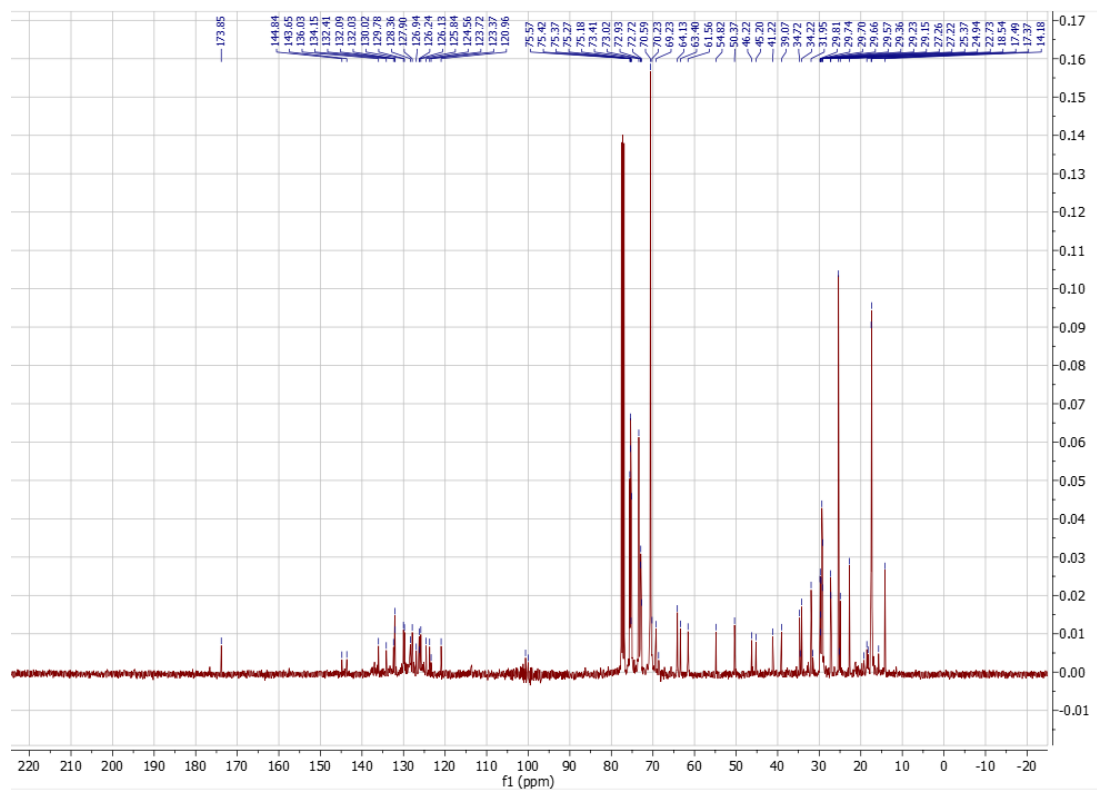


а)

Рисунок 5- ^{13}C ЯМР спектр а) Рандем-2208; б) Tween-85; в) КНТУ-14, лист 1



б)



в)

Рисунок 5, лист 2

В ^1H ЯМР-спектрах исходных реагентов и композиции КНТУ-14 наблюдается интенсивный мультиплет в области δ 3,55–3,70 ppm, соответствующий метиленовым протонам полиэтиленоксидных фрагментов ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$)_n. Сигналы в области δ 1,20–1,40 ppm относятся к метиленовым протонам длинных алифатических цепей. Данные по отнесению сигналов в спектрах подтверждены авторами [118].

Для уточнения отнесения сигналов протонов в спектре ЯМР ^1H были проведены исследования ^{13}C .

Сравнительный анализ ^{13}C ЯМР-спектров исходных реагентов (Рандем-2208 и Tween-85) и композиционного деэмульгатора КНТУ-14 позволяет установить структурные особенности компонентов и характер их взаимодействия в составе композиции.

Во всех исследованных образцах наблюдается интенсивная группа сигналов в области δ 69–74 ppm, соответствующая метиленовым атомам углерода полиэтиленоксидных фрагментов ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)_n. Наличие данной области сигналов подтверждает этоксилированную природу как исходных реагентов, так и композиции. Кроме того, во всех спектрах фиксируются сигналы в диапазоне δ 22–34 ppm, включая максимум около δ 29–30 ppm, относящиеся к метиленовым атомам углерода алифатических цепей, а также сигнал при δ 14–15 ppm, соответствующий терминальным метильным группам. Это свидетельствует о присутствии длинных углеводородных фрагментов во всех исследованных системах.

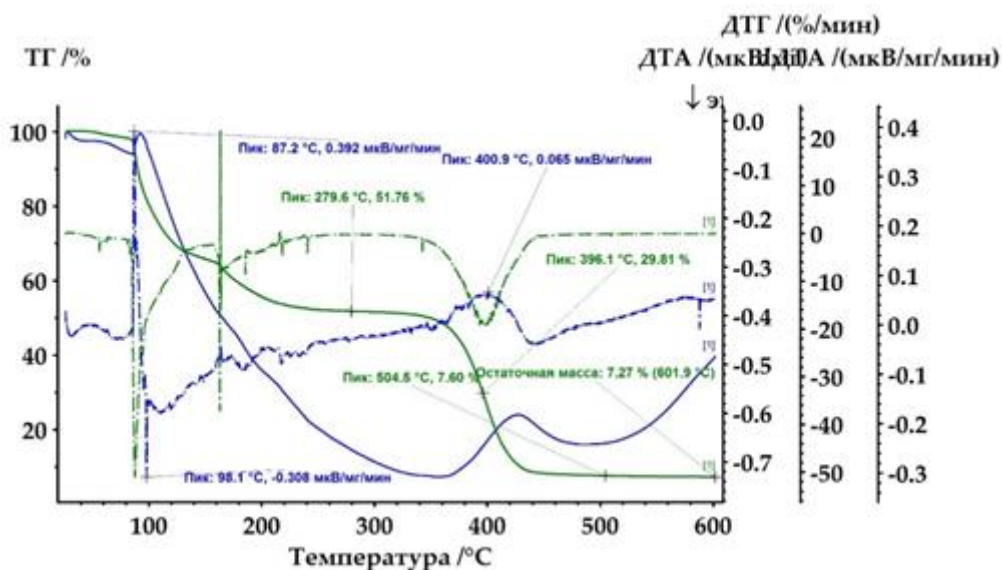
В спектре Рандем-2208 отсутствует сигнал в области δ 173–175 ppm, что указывает на отсутствие сложноэфирных карбонильных групп в его структуре. Структура Рандем-2208 характеризуется полиэтиленоксидными и алифатическими фрагментами без выраженного сложноэфирного карбонила.

В ^{13}C ЯМР-спектре Tween-85 присутствуют сигналы в диапазоне δ 127–132 ppm, относящиеся к алкеновым атомам углерода двойной связи ($-\text{C}=\text{C}-$) в остатке олеиновой кислоты. В области δ 173–175 ppm наблюдается сигнал сложноэфирного карбонила. Дополнительно в области δ 60–65 ppm фиксируются сигналы атомов углерода, связанных с кислородом в сорбитановом фрагменте и сложноэфирных связях. Наличие указанных сигналов отражает сложноэфирную и ненасыщенную природу Tween-85.

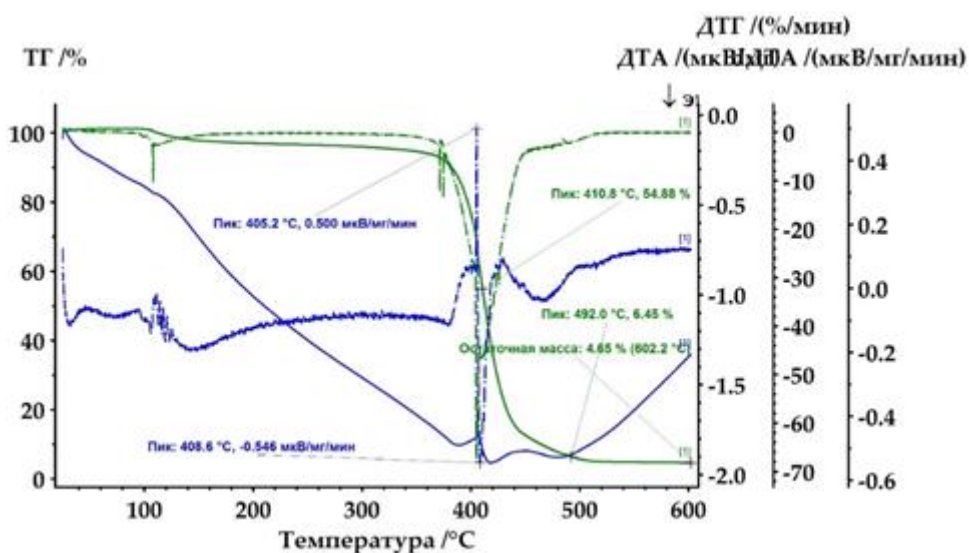
^{13}C ЯМР-спектр КНТУ-14 содержит совокупность сигналов, характерных для обоих исходных реагентов. В области δ 173–175 ppm наблюдается сигнал сложноэфирного карбонила, что указывает на присутствие компонента Tween-85 в составе композиции. Одновременно сохраняются сигналы полиэтиленоксидных фрагментов (δ 69–74 ppm) и алифатических цепей (δ 22–34 ppm, δ 14–15 ppm), характерные для обоих исходных реагентов. Слабые сигналы в области δ 125–135 ppm также присутствуют и могут быть отнесены к sp^2 -гибридизованным атомам углерода. Спектр КНТУ-14 содержит набор сигналов, совпадающих по химическим сдвигам с сигналами Рандем-2208 и Tween-85, без появления новых характеристических сигналов.

3.3.2 Сравнительный термический анализ компонентов и композиции КНТУ-14

Для оценки термостабильности, характера термодеструкции и подтверждения физической природы композиционного деэмульгатора КНТУ-14 проведен сравнительный термический анализ исходных реагентов Рандем-2208, Tween-85 и их композиции КНТУ-14. Исследования выполнялись методом TG/DTG/DTA на синхронном термоанализаторе в атмосфере азота в температурном интервале 20- 600 °С. Полученные термограммы представлены на рисунке 6.

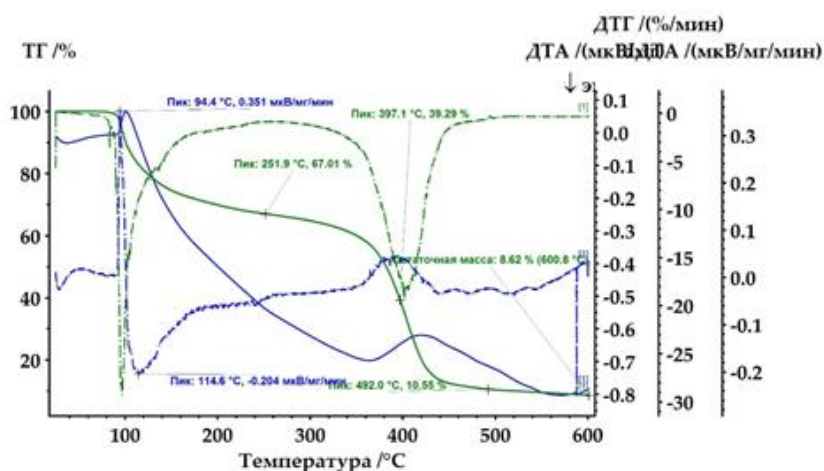


а)



б)

Рисунок 6- Термограммы а) Рандем-2208; б) Tween-85; в) КНТУ-14,
лист 1



в)

Рисунок 6, лист 2

Термогравиметрический анализ Рандем-2208 (рисунок 6а) выявил многостадийный характер термодеструкции, что характерно для неионогенных поверхностно-активных веществ. В области до 120 °С наблюдается удаление физически связанной влаги и следов летучих компонентов (тепловой эффект с максимумом 87- 98 °С). Основная потеря массы (51,76 %) протекает в интервале 150- 320 °С с максимумом скорости разложения при 279,6 °С и связана с деструкцией полиэфирных (эфирных) фрагментов молекулярной структуры. Вторая значимая стадия разложения (29,81 %) наблюдается в интервале 350- 430 °С (максимум 396,1 °С) и соответствует разрушению более термостойких органических фрагментов. Дополнительная потеря массы (7,6 %) в области 504,5 °С связана с деструкцией остаточных термостойких продуктов разложения. Остаточная масса при 601,9 °С составляет 7,27%, что указывает на наличие термостойкого остатка. Полученные результаты подтверждают достаточную термостабильность Рандем-2208 в диапазоне технологических температур промышленной деэмульсации.

Термогравиметрический анализ Tween-85 (рисунок 6б) выявил преимущественно одностадийный характер термодеструкции, типичный для полиоксиэтилированных неионогенных ПАВ. В области до 120 °С наблюдается незначительная потеря массы, обусловленная удалением физически связанной влаги. Основная стадия разложения протекает в интервале 330- 440 °С с максимумом скорости деструкции при 410,8 °С и потерей массы 54,88 %, что соответствует распаду полиоксиэтиленовых цепей и разрыву эфирных С–О–С связей. Дополнительная стадия разложения при 492 °С (6,45 %) связана с деструкцией остаточных углеродсодержащих продуктов. Остаточная масса при 602,2 °С составляет 4,65 %, которая обусловлена образованием термостойкого углеродистого остатка.

Термограмма КНТУ-14 (рисунок 6в) сочетает признаки обоих исходных компонентов и характеризуется выраженной многостадийностью. В интервале

до 120 °С наблюдается удаление адсорбированной влаги. В области 200- 300 °С с максимумом скорости разложения при 251,9 °С фиксируется стадия деструкции менее термостабильной органической части композиции. Основной максимум термодеструкции расположен в зоне 370- 420 °С (максимум 397,1 °С), что связано с разложением полиэфирных структур. При температурах выше 450 °С происходит деструкция карбонизированных остатков. Остаточная масса КНТУ-14 при 600 °С составляет около 8 %. Не наблюдается появления дополнительных термических эффектов, характерных для образования новых химически связанных фаз.

Таким образом, термический анализ показывает, что композиционный деэмульгатор КНТУ-14 представляет собой термостабильную физическую смесь неионогенных полиэфирных ПАВ, в которой сохраняются структурные особенности исходных компонентов, обеспечивающие сочетание гидрофильных и гидрофобных фрагментов и, как следствие, высокую межфазную активность реагента. Температуры начала интенсивной термодеструкции существенно превышают рабочие температуры процесса деэмульсации, что подтверждает термическую устойчивость композиции в реальных условиях эксплуатации.

3.3.3 Критическая концентрация мицеллообразования

Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) является важным этапом анализа коллоидно-химических свойств поверхностно-активных веществ, поскольку данный параметр характеризует способность молекул ПАВ к самоорганизации в растворе и образованию мицеллярных структур. Значение ККМ соответствует концентрации, при которой начинается интенсивное образование мицелл, а дальнейшее увеличение концентрации ПАВ сопровождается преимущественно ростом числа мицелл в объеме раствора.

В работе ККМ индивидуальных реагентов Рандем-2208, Tween-85 и композиционного деэмульгатора КНТУ-14 определяли УФ-спектрофотометрическим методом, основанным на изменении оптических свойств раствора ПАВ при переходе от мономолекулярного состояния к мицеллярному. Концентрация растворов варьировалась в диапазоне 0,009-1,0 масс.%. Для каждого раствора измеряли оптическую плотность при характерных длинах волн: 449,9 нм для Рандем-2208, 353,9 нм для Tween-85 и 380,9 нм для КНТУ-14. Значения ККМ определяли графически по излому на зависимостях оптической плотности от концентрации ПАВ приведены в таблице 12 [107, с. 109].

Таблица 12- Значения ККМ для индивидуальных реагентов и композиционного состава

Раствор ПАВ	ККМ, %
Рандем-2208	0,09-0,1
Tween-85	0,07-0,08
КНТУ-14	0,05-0,06

Анализ полученных данных показывает, что композиционный реагент КНТУ-14 характеризуется более низким значением ККМ по сравнению с индивидуальными компонентами. Снижение ККМ свидетельствует о повышенной склонности системы к самоорганизации и формированию смешанных мицеллярных структур при меньших концентрациях ПАВ.

Для оценки характера взаимодействия компонентов композиции использовано уравнение Клинта, позволяющее определить идеальную критическую концентрацию мицеллообразования бинарной системы:

$$1/C_i = \alpha_1/C_1 + \alpha_2/C_2 \quad (2)$$

где C_i - идеальная ККМ смеси;
 C_1 и C_2 - ККМ индивидуальных компонентов;
 α_1 и α_2 - доли в системе.

Поскольку Рандем-2208 представляет собой промышленный реагент сложного состава с неопределенной молярной массой, расчет выполнен по массовым долям компонентов композиции, что позволяет получить приближенную оценку характера взаимодействия компонентов.

Подставляя значения $C_1=0,095\%$ и $C_2=0,075\%$, получаем:

$$1/C_i = 0,80/0,95 + 0,20/0,75$$

$$1/C_i = 8,42 + 2,67 = 11,09$$

$$C_i = 0,09 \%$$

Таким образом, идеальная ККМ смеси составляет 0,09 %, тогда как экспериментально определенная ККМ (C_m) композиции КНТУ-14 составляет 0,05–0,06 %. Поскольку $C_m < C_i$, это свидетельствует об отрицательном отклонении системы от идеального поведения, что указывает на синергетическое взаимодействие компонентов смеси и более эффективное образование смешанных мицеллярных структур [119,120].

Согласно литературным данным, снижение ККМ часто коррелирует с повышением межфазной активности ПАВ и эффективностью их применения в процессах разрушения эмульсий, поскольку насыщение межфазной поверхности достигается при меньших дозировках реагента. Полученные результаты согласуются с данными деэмульсационных испытаний, где композиция КНТУ-14 обеспечивала высокую степень обезвоживания при сниженных расходах реагента. Таким образом, результаты определения ККМ и расчеты по уравнению Клинта демонстрируют повышенную межфазную активность композиции КНТУ-14 и подтверждают наличие синергетического эффекта, лежащего в основе ее высокой деэмульгирующей способности.

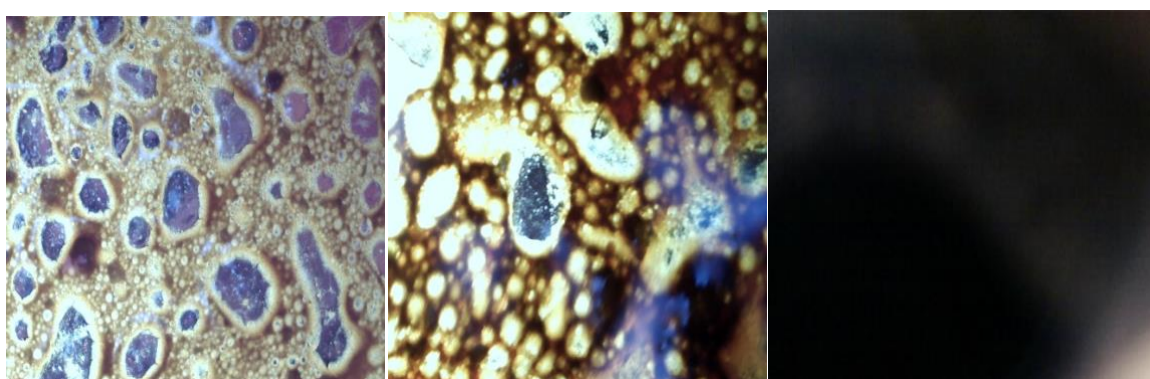
3.3.4 Микроскопическое исследование динамики разрушения межфазных пленок

С целью визуализации механизма деэмульгирующего действия композиционного реагента КНТУ-14 и изучения динамики разрушения

межфазных адсорбционных пленок проведено микроскопическое исследование процесса деэмульсации водонефтяных эмульсий месторождений Ботахан (скв. № 121 и № 150) и Кисымбай (скв. № 34).

Наблюдение за процессом деэмульсации осуществляли при температуре 25 °С с использованием оптического микроскопа MICROS 100 MCX при общем увеличении 400×, что позволяло визуализировать структуру водонефтяной эмульсии и изменение размеров дисперсных капель.

Исследованию подвергались исходные водонефтяные эмульсии месторождений Ботахан (скв. № 121, №150) и Кисымбай (скв. № 34), эмульсии в процессе воздействия деэмульгирующего реагента КНТУ-14, а также нефть после завершения процесса деэмульсации. Микроснимки приведены на рисунках 7- 9.

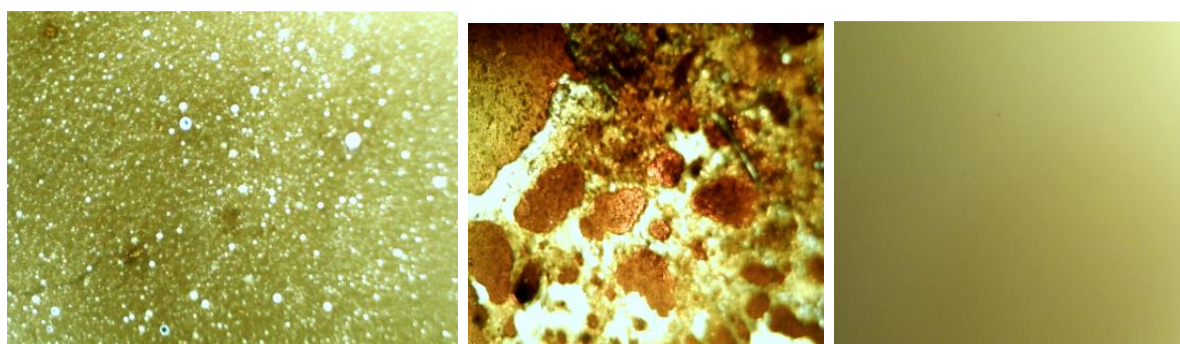


а)

б)

в)

Рисунок 7 - Микроснимки водонефтяной эмульсии месторождения Ботахан (скв. №121) а) водонефтяная эмульсия; б) водонефтяная эмульсия во время деэмульсации реагентом КНТУ-14; в) нефть после деэмульсации



а)

б)

в)

Рисунок 8 - Микроснимки водонефтяной эмульсии месторождения Ботахан (скв. №150) а) водонефтяная эмульсия; б) водонефтяная эмульсия во время деэмульсации реагентом КНТУ-14 (расход 80 ppm); в) нефть после деэмульсации

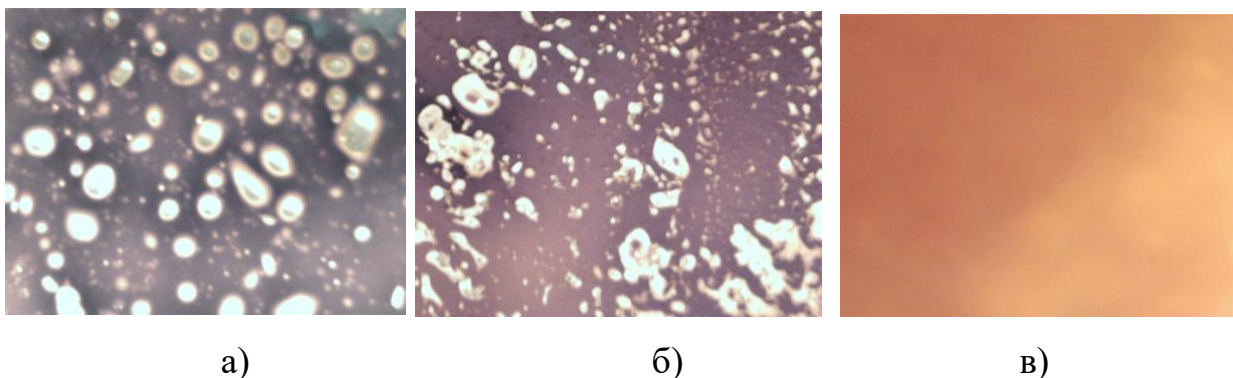


Рисунок 9 - Микроснимки водонефтяной эмульсии месторождения Кисымбай (скв. № 34) а) водонефтяная эмульсия; б) водонефтяная эмульсия во время деэмульсации реагентом КНТУ-14 (расход 80ppm); в) нефть после деэмульсации [121]

Анализ микроснимков исходных водонефтяных эмульсий показал, что для систем с высокой степенью обводненности характерно наличие диспергированных водных капель преимущественно сферической формы, равномерно распределенных в объеме нефтяной фазы. Отсутствие заметной деформации капель свидетельствует о наличии прочных межфазных адсорбционных пленок, стабилизированных асфальтеново-смолистыми компонентами нефти.

При введении композиционного деэмульгатора КНТУ-14 (расход 80 ppm) наблюдается резкое изменение морфологии водных капель. Капли теряют сферическую форму, подвергаются значительной деформации и склонны к слиянию с образованием крупных агломератов, что указывает на разрушение или существенное ослабление межфазных стабилизирующих оболочек. Данный эффект наблюдается для всех исследованных эмульсий, независимо от месторождения и номера скважины.

На завершающей стадии процесса деэмульсации микроскопический анализ нефти показывает отсутствие диспергированных водных капель, что подтверждает завершение коалесценции и эффективное разделение фаз. Полученные визуальные данные хорошо согласуются с результатами количественной оценки степени обезвоживания, приведенными в разделе 3.4.

Таким образом, микроскопическое исследование наглядно подтверждает, что деэмульгирующее действие композиционного реагента КНТУ-14 реализуется по механизму, основанному на снижении поверхностного натяжения на границе раздела фаз и разрушении бронирующих слоев вокруг капель воды. Совокупность полученных данных подтверждает высокую эффективность и направленный характер действия разработанного деэмульгатора.

3.3.5 Физико-химические характеристики растворов деэмульгаторов

Физико-химические характеристики разработанного композиционного деэмульгатора КНТУ-14 сопоставлены с промышленно применяемыми

Диссолван 4795, Диссолван 4908 и Рандем-2208. Результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13 - Сравнительная характеристика деэмульгаторов

Реагент	Показатели			
	Кинематическая вязкость при 25°C, мм ² /с	Плотность, г/см ³	pH	Страна-производитель
КНТУ-14	2,98	0,867	8,5	Казахстан
Диссолван 4795	7,81	0,864	8,3	Германия
Диссолван 4908	11,2	0,862	8,4	Германия
Рандем-2208	1,93	0,940	8,2	Япония

Анализ представленных данных показывает, что разработанный реагент КНТУ-14 характеризуется достаточно низкой кинематической вязкостью, существенно меньшей по сравнению с промышленными деэмульгаторами Диссолван 4795 и Диссолван 4908. Низкая вязкость реагента способствует его более равномерному распределению в объеме водонефтяной эмульсии, ускоряет диффузию активных компонентов к межфазной поверхности и повышает скорость разрушения устойчивых межфазных пленок.

Плотность раствора КНТУ-14 имеет близкие значения с промышленными деэмульгаторами, что указывает на отсутствие ограничений для его совместного применения в существующих технологических схемах подготовки нефти.

Значения pH исследуемых реагентов находятся в узком диапазоне (8,2-8,5), что позволяет исключить влияние кислотно-щелочных факторов на различия в деэмульгирующей активности.

Таким образом, экспериментально установлено, что разработанный композиционный деэмульгатор КНТУ-14 сочетает в себе сбалансированный комплекс физико-химических свойств и высокую деэмульгирующую эффективность. Совокупность низкой вязкости, оптимальной плотности и стабильных pH-характеристик подтверждает технологическое преимущество КНТУ-14 по сравнению с промышленными аналогами и обосновывает целесообразность его применения для подготовки нефти месторождений Западного Казахстана.

3.4 Сравнительная оценка разработанных композиционных деэмульгаторов и промышленных реагентов на водонефтяных эмульсиях месторождений Казахстана

Оценка эффективности новых композиционных деэмульгаторов в сравнении с промышленными, такими как Диссолван 4795, Диссолван 4908, Рандем-2208 осуществлена на водонефтяных эмульсиях месторождений

Казахстана, отличающихся по физико-химическим характеристикам нефти и пластовых вод.

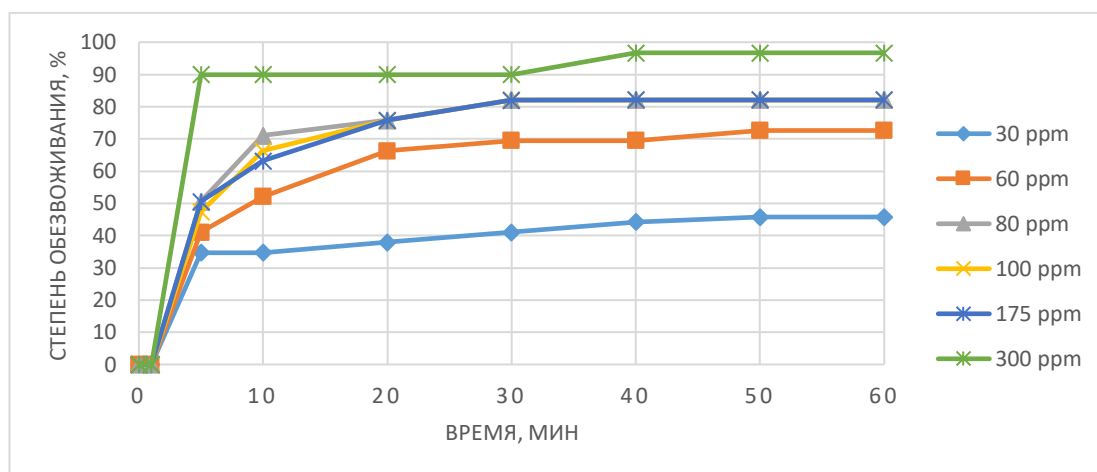
Проведенные исследования охватывают эмульсионные системы различной природы от относительно легкоразрушаемых (Кисимбай) до высокоустойчивых асфальтенового типа (Каражанбас), что позволило оценить универсальность действия разработанных композиций.

Исследования выполняли методом бутылочной пробы (Bottle test) при варьировании температуры от 25 до 80 °С и расхода реагента от 30 до 300 ppm, времени отстоя до 60 мин.

3.4.1 Сравнение эффективности деэмульсации на водонефтяной эмульсии месторождения Ботахан (скв. № 150)

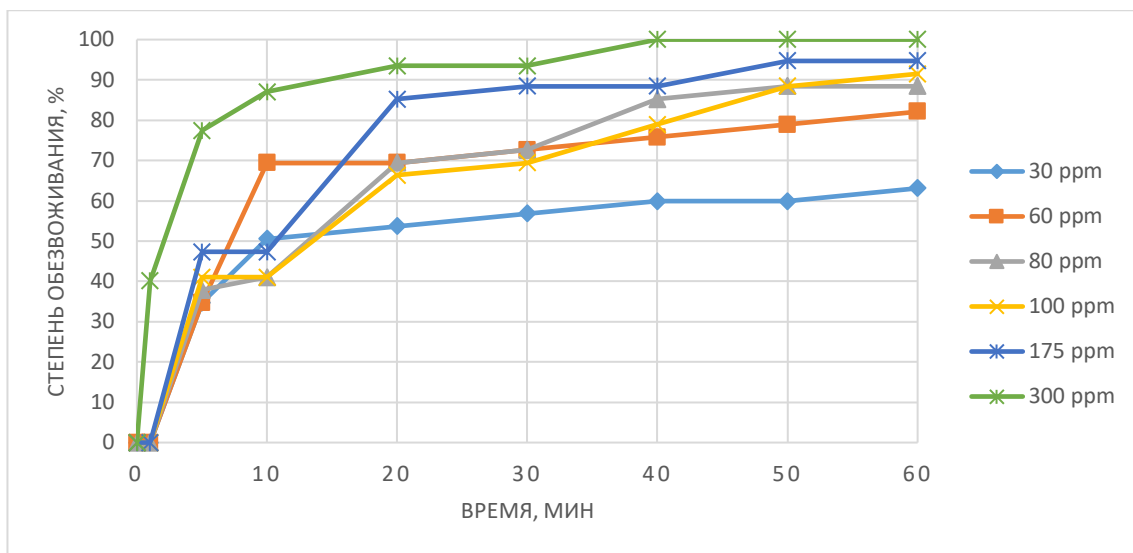
Оценка эффективности деэмульгаторов по разрушению водонефтяной эмульсии месторождения Ботахан (скв. № 150). Эффективность деэмульсации оценивалась по количеству выделившейся (отстоявшейся) воды за определенное время, остаточному содержанию воды, а также скорости процесса. Эмульсия данного месторождения относится к устойчивым системам, что подтверждается замедленной кинетикой разделения фаз и связанной с высоким содержанием асфальтено-смолистых компонентов в нефти, формирующих прочные межфазные адсорбционные пленки.

Зависимость степени обезвоживания водонефтяной эмульсии от расхода промышленных деэмульгаторов при температуре ввода и отстоя 60 °С представлена на рисунке 10.

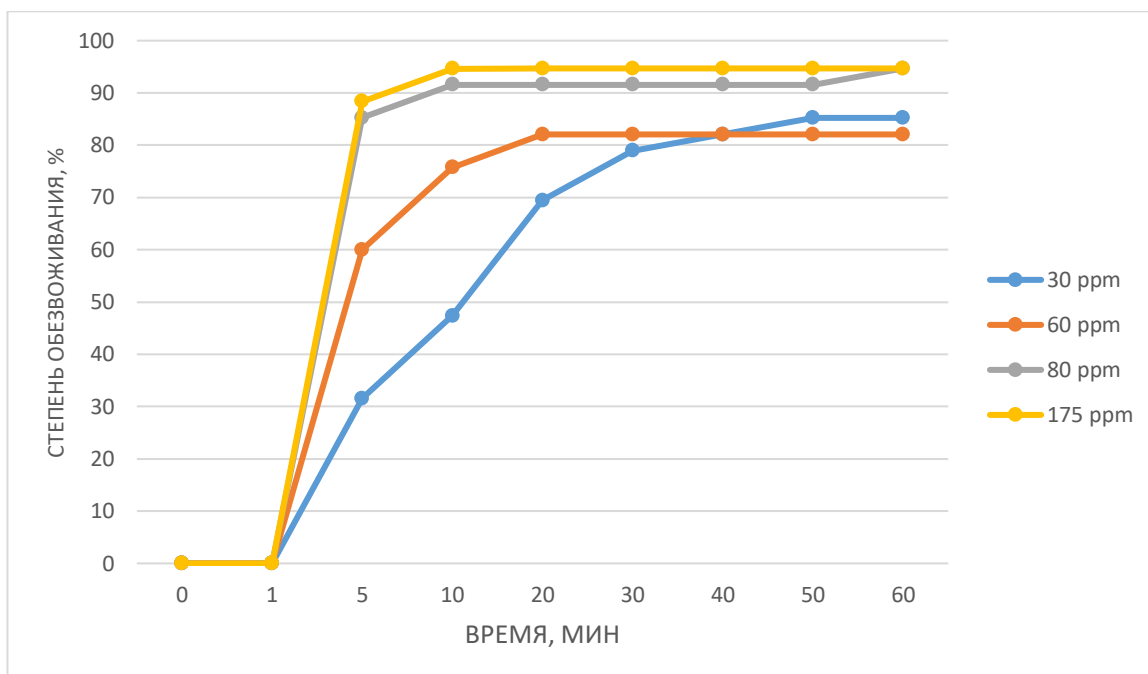


а)

Рисунок 10- Зависимость степени обезвоживания водонефтяной эмульсии месторождения Ботахан (скв. № 150) от расхода промышленных деэмульгаторов при 60 °С а) Диссолван 4795; б) Диссолван 4908; в) Рандем-2208, лист 1



б)



в)

Рисунок 10, лист 2

Как видно из рисунка 10, для всех исследованных реагентов наблюдается рост степени обезвоживания с увеличением дозировки, однако характер зависимостей свидетельствует о наличии предельной эффективности.

Диссолван 4795 (рисунок 10 а) демонстрирует наименее выраженную межфазную активность. При 30 и 60 ppm через 60 минут степень обезвоживания составляет лишь 45,76 и 72,59 % соответственно. Повышение дозировки до 150-175 ppm ускоряет процесс, однако приводит к выходу на плато 82,06 %, что указывает на сохранение устойчивой фракции эмульсии. Даже при 300 ppm полного разрушения системы не достигается (96,7%).

Диссолван 4908 (рисунок 10 б) характеризуется более высокой активностью, однако выраженный эффект также достигается лишь при повышенных дозировках. При 30 и 60 ppm эффективность составляет 63,1 и 82,1 % соответственно, при 80 и 100 ppm - 88,4 и 91,5 %, а при 175 ppm - 94,7 %. Полное разрушение эмульсии наблюдается только при 300 ppm, что снижает технологическую и экономическую целесообразность применения реагента.

Рандем-2208 (рисунок 10 в) проявляет высокую начальную скорость процесса, однако при 60 °С конечная степень обезвоживания стабилизируется на уровне 94,68 %, и даже при максимальных дозировках сохраняется остаточная обводненность порядка 5,3 %, что свидетельствует о наличии трудноразрушаемых межфазных структур.

Таким образом, для всех промышленных демульгаторов характерны зависимость эффективности от дозировки и наличие трудноразрушаемой остаточной фракции эмульсии, где глобулы воды (0,1–100 мкм) удерживаются в нефти прочными поверхностно-активными веществами (асфальтены, смолы), и требует применения интенсивных методов разрушения.

Для оценки влияния температуры на динамику процесса была исследована зависимость степени обезвоживания водонефтяной эмульсии Ботахан (скв. № 150) при температурах от 60 до 80 °С и расходе реагента 175 ppm (таблица 14).

Таблица 14 - Степень обезвоживания водонефтяной эмульсии Ботахан (скв. № 150) различными реагентами при различных температурах

Реагент	Температура °С	Степень деэмульсации, % в зависимости от времени, мин							
		1	5	10	20	30	40	50	60
Диссолван 4908	60	0	41,0	47,3	63,1	69,4	78,9	88,4	91,5
	70	0	47,3	47,3	85,2	88,4	88,4	94,7	94,7
	80	22,1	88,4	100	100	100	100	100	100
Диссолван 4795	60	0	50,49	71,01	75,75	82,06	82,06	82,06	82,06
	70	0	63,12	75,75	85,22	85,22	85,22	85,22	85,22
	80	0	63,12	78,9	82,06	84,9	85,22	85,22	88,37
Рандем- 2208	60	0	88,37	94,68	94,68	94,68	94,68	94,68	94,68
	70	0	90,01	94,68	97,80	97,80	97,80	97,80	100
	80	0	94,68	97,80	100	100	100	100	100

Анализ показывает, что повышение температуры ускоряет процесс и повышает конечную степень обезвоживания для всех реагентов, однако различия в кинетике сохраняются.

Диссолван 4908 при 60-70 °С действует медленно и за 60 минут обеспечивает не более 91,5 % обезвоживания, полное разделение достигается только при 80 °С.

Диссолван 4795 характеризуется ограниченной эффективностью во всем диапазоне температур (82-88 %). Рандем-2208 демонстрирует более высокую начальную активность, однако полное разрушение эмульсии достигается лишь при 70-80 °С.

Следовательно, действие промышленных реагентов в значительной степени связано с термическим ослаблением межфазных пленок, тогда как при 60 °С сохраняется устойчивая мелкодисперсная водная фракция.

Сравнительная оценка деэмульгирующей активности КНТУ-14 и промышленных деэмульгаторов при температурах 25 и 60 °С, расходе 80 и 175 ppm и времени отстоя 60 мин, представлена в таблице 15.

Таблица 15 - Степень обезвоживания водонефтяной эмульсии Ботахан (скв. №150) различными реагентами [107, с. 111]

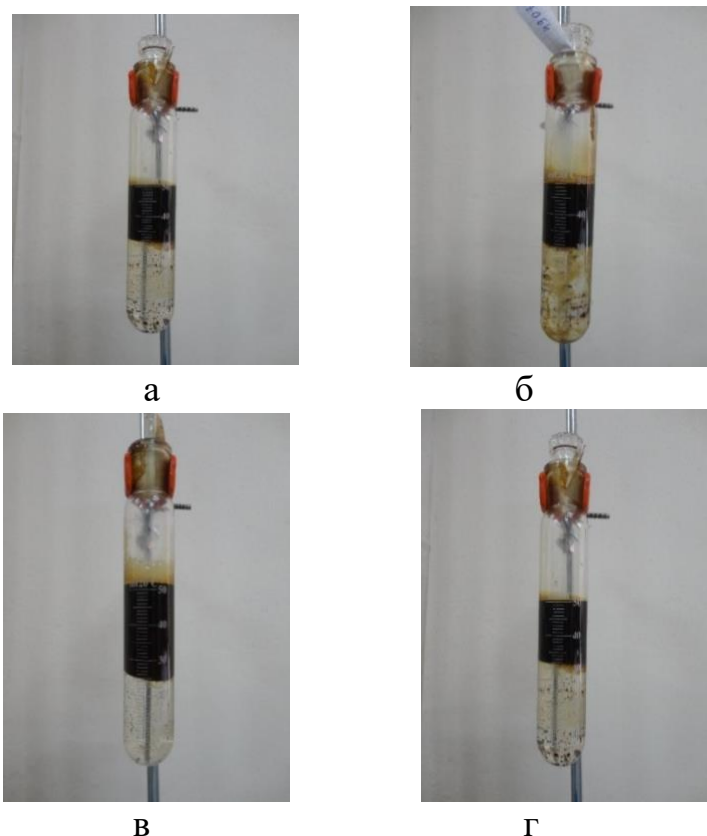
Реагент	Степень обезвоживания, %			
	25 °С		60 °С	
	80 ppm	175 ppm	80 ppm	175 ppm
КНТУ-14	100,0	100,0	100,0	100,0
Диссолван 4908	60,2	85,5	88,4	94,7
Диссолван 4795	55,6	75,4	82,06	82,06
Рандем-2208	0	0	94,68	94,68

Результаты таблицы 14 демонстрируют высокую деэмульгирующую способность КНТУ-14. В то время как индивидуальный реагент Рандем-2208 при 25 °С полностью теряет активность (0 %), композиционный состав КНТУ-14 обеспечивает полное разделение фаз (100 %) уже при минимальной дозировке 80 ppm.

Это подтверждает выдвинутую гипотезу о синергетическом взаимодействии компонентов, позволяющем эффективно разрушать асфальтеновые оболочки без интенсивного термического воздействия.

Полученные количественные результаты подтверждаются визуальными наблюдениями за состоянием фаз после проведения опытов.

На рисунке 11 представлено сравнительное изображение проб водонефтяной эмульсии месторождения Ботахан (скв. 150) после обработки различными реагентами.



а) Диссолван 4795; б) Диссолван 4908; в) Рандем-2208; г) КНТУ-14.

Рисунок 11 - Результаты деэмульсации водонефтяной эмульсии месторождения Ботахан (скв. 150) различными реагентами (визуальное сравнение)

Как видно из рисунка 11, использование промышленных деэмульгаторов (Диссолван 4795; Диссолван 4908; Рандем-2208) способствует образованию промежуточного слоя - мезофазы), что усложняет подготовку воды, тогда как применение КНТУ-14 дает более четкую границу раздела фаз и чистую дренажную воду, что наглядно подтверждает более высокую эффективность композиционного реагента.

Таким образом, эмульсия Ботахан скв. № 150 относится к устойчивым системам, для которых промышленные деэмульгаторы характеризуются температурной зависимостью, замедленной кинетикой и предельной степенью обезвоживания. Композиционный реагент КНТУ-14 обеспечивает полное разрушение эмульсии при 25-60 °С уже при 80 ppm, что указывает на более эффективный межфазный механизм действия, связанный с разрушением адсорбционных пленок и ускоренной коалесценцией водных капель.

3.4.2 Оценка эффективности деэмульгаторов на водонефтяной эмульсии месторождения Ботахан (скв. № 121)

Целью исследований являлась сравнительная оценка эффективности промышленных деэмульгаторов и разработанного композиционного реагента КНТУ-14 по разрушению водонефтяной эмульсии месторождения Ботахан (скв. №121).

Сравнительные результаты деэмульгирующей эффективности реагентов при температуре деэмульсации и отстоя 60 °С представлены в таблице 16.

Таблица 16- Степень обезвоживания водонефтяной эмульсии Ботахан (скв. № 121) промышленными реагентами при 60 °С

Реагент	Расход реагента, ppm	Степень обезвоживания, % за время, мин							
		1	5	10	20	30	40	50	60
Диссолван 4795	175	0	62,5	75,0	75,0	90,0	100	100	100
	300	0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
Диссолван 4908	175	62,5	80,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
	300	62,5	85,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
Рандем-2208	175	0	80,0	87,5	87,5	90,0	100	100	100
	300	63,1	82,5	89,3	95,1	100	100	100	100
Tween-85	175	72,5	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
	300	87,5	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0

Анализ данных таблицы 16 показывает выраженную зависимость процесса деэмульсации от природы и расхода реагента.

Диссолван 4795 при 175 ppm обеспечивает полное разделение фаз к 40 минуте, тогда как при 300 ppm эффективность снижается и стабилизируется на уровне 90 %.

Диссолван 4908 при обеих дозировках быстро достигает 90 % обезвоживания, однако полного разрушения эмульсии не обеспечивает.

Рандем-2208 демонстрирует наиболее высокую активность при 175-300 ppm достигается 100 % разделение фаз в течение 30- 40 минут.

Tween-85 проявляет быстрый начальный эффект, но дальнейшее разрушение эмульсии ограничивается уровнем 90 %.

Таким образом, при 60 °С полное разрушение эмульсии достигается только в отдельных режимах (Диссолван 4795 -175 ppm, Р-2208 - 175-300 ppm), тогда как остальные реагенты ограничиваются уровнем около 90 %.

Это подтверждает ограниченность действия традиционных деэмульгаторов и необходимость разработки более эффективных по межфазному механизму композиционных систем.

Для оценки эффективности композиционного деэмульгатора КНТУ-14 были проведены испытания при температуре 25 °С (таблица 17).

Таблица 17 - Влияние расхода КНТУ-14 на степень обезвоживания эмульсии Ботахан (скв. №121) при 25 °С

Концентрация, ppm	Время, с	Степень обезвоживания, %	Примечание
100	20	84,8	Промежуточный слой
150	24	87,8	Промежуточный слой
175	27	100	Нет промежуточного слоя
200	26	100	Нет промежуточного слоя
300	31	100	Нет промежуточного слоя

Результаты показали, что при концентрациях 100- 150 ppm наблюдается неполное разделение фаз и образование промежуточного слоя, что указывает на недостаточную межфазную активность при данных дозировках. Начиная с 175 ppm достигается 100 % обезвоживания без образования промежуточной фазы, что свидетельствует о полном разрушении эмульсионной структуры. Дальнейшее увеличение расхода не влияет на результат. Следовательно, оптимальной концентрацией КНТУ-14 для данной эмульсии является 175 ppm при 25 °С. Отсутствие промежуточного слоя при концентрациях ≥ 175 ppm свидетельствует о полном разрушении межфазных адсорбционных пленок и переходе системы из агрегативно устойчивого в коалесцирующее состояние.

Сравнительные результаты при температуре 25 °С приведены в таблице 18.

Таблица 18- Кинетика обезвоживания эмульсии Ботахан (скв. № 121) при 25 °С

Реагент	Расход реагента, ppm	Степень обезвоживания, % за время, мин							
		1	5	10	20	30	40	50	60
КНТУ-14	175	100	100	100	100	100	100	100	100
Диссолван 4795	175	0	87,5	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
Диссолван 4908	175	67,5	75,0	87,5	87,5	87,5	87,5	87,5	87,5

При комнатной температуре только КНТУ-14 обеспечил полное разрушение эмульсии, уже через 1 минуту степень обезвоживания составила 100 %. Тогда как Диссолван 4795 и Диссолван 4908 показали частичное разделение (90 и 87,5 % соответственно).

Для обобщения выявленных закономерностей и оценки температурной чувствительности реагентов проведено сопоставление конечной степени обезвоживания при 25 и 60 °С (таблица 19).

Таблица 19 - Степень обезвоживания эмульсии Ботахан (скв. № 121) в зависимости от температуры и типа реагента [107, с. 111]

Реагент	Степень обезвоживания, %			
	25 °С		60 °С	
	80 ppm	175 ppm	80 ppm	175 ppm
КНТУ-14	80,5	100,0	100,0	100,0
Диссолван 4908	63,1	87,5	85,5	90,0
Диссолван 4795	67,4	90,0	95,4	100,0
Рандем- 2208	0	0	96,2	100,0

Анализ показывает, что КНТУ-14 обеспечивает 100 % обезвоживания при обеих температурах (25 и 60 °С) уже при 175 ppm, что указывает на высокую межфазную активность и независимость эффективности от температурного фактора. Диссолван 4908 и Диссолван 4795 требуют нагрева до 60 °С для достижения высокой степени разделения. Рандем-2208 проявляет активность только при повышенной температуре.

Таким образом, в отличие от промышленных демульгаторов, композиционный реагент КНТУ-14 обеспечивает устойчивый межфазный механизм дестабилизации эмульсии. Это выражается в полном разрушении эмульсии как при 25 °С, так и 60 °С и быстром развитии коалесценции водной фазы, что подтверждает технологическую целесообразность его применения без обязательного термического усиления процесса.

3.4.3 Дезэмульсация водонефтяной эмульсии месторождения Узень (скв. № 5857)

В данном подразделе представлены результаты исследования разрушения водонефтяной эмульсии месторождения Узень (скв. № 5857). Особенностью данного объекта является высокое содержание парафиновых углеводородов (парафинистый тип стабилизации), что требует от дезэмульгатора способности не только разрушать адсорбционные слои ПАВ, но и эффективно

взаимодействовать с кристаллическими структурами парафинов на границе раздела фаз [103, с. 48].

Сравнительные результаты деэмульгирующей эффективности промышленных реагентов представлены в таблице 20.

Таблица 20 - Степень обезвоживания водонефтяной эмульсии Узень (скв. № 5857) промышленными реагентами при 80 °С

Реагент	Расход, ppm	Степень обезвоживания, % за время, мин							
		1	5	10	20	30	40	50	60
Диссолван 4908	80	0	84	86	91	91	93	93	96
	100	0	74	85	87	91	91	91	91
	150	0	67	72	76	79	81	81	83
Диссолван 4795	80	0	78	81	87	93	95	99	99
	100	0	70	84	93	93	93	95	95
	150	0	85	87	88	91	91	93	94
Рандем-2208	80	0	75	83	95	97	97	97	97
	100	0	74	87	89	90	92	93	94
	150	0	65	69	74	79	81	84	86

По результатам серии экспериментов можно сделать вывод, что реагенты Диссолван 4795 и Рандем-2208 по деэмульгирующей активности весьма близки. Максимальная степень деэмульсации 99 % для Диссолван 4795 и 97 % для Рандем- 2208 при расходе 80 ppm, температуре ввода и отстоя 80 °С в течение 60 минут. Наименьшая деэмульгирующая активность характерна для реагента Диссолван 4908, остаточное содержание воды составляет 4 % при расходе 80 ppm соответственно. Выявлена ограниченная возможность повышения степени деэмульсации [103, с. 48].

Следует отметить, что нефть месторождения Узень характеризуется повышенным содержанием парафиновых углеводородов, что обуславливает парафинистый тип стабилизации водонефтяных эмульсий. В таких системах устойчивость эмульсий может быть связана не только с присутствием природных поверхностно-активных компонентов нефти, но и с формированием структурированных парафиновых слоев на межфазной поверхности. Образование подобных структур затрудняет коалесценцию водных капель и снижает эффективность действия многих промышленных деэмульгаторов.

В связи с этим представляет интерес исследование эффективности композиционных деэмульгирующих реагентов, способных обеспечивать более эффективное разрушение межфазных структур и ускорение процессов коалесценции водной фазы. Для сопоставления эффективности разработанных композиционных реагентов была проведена серия экспериментов при одинаковых условиях (температура 80 °С, расход реагента 100 ppm). Полученные результаты представлены в таблице 21.

Таблица 21 - Степень обезвоживания водонефтяной эмульсии месторождения Узень (скв. №5857) композиционными реагентами при температуре 80 °С и расходе 100 ppm

Реагент	Степень обезвоживания, % за время, мин							
	1	5	10	20	30	40	50	60
КНТУ-17	0	66	77	82	90	94	94	97
КНТУ-16	0	86	99	99	99	99	100	100
КНТУ-14	0	98	98	100	100	100	100	100

Анализ данных показывает, что все исследованные композиционные реагенты обеспечивают высокую степень деэмульсации исследуемой эмульсии. Однако скорость разрушения эмульсии для различных составов различается.

Наиболее быстрым действием характеризуется реагент КНТУ-14, для которого полное разделение фаз достигается уже через 20 минут. Реагент КНТУ-16 обеспечивает сопоставимую степень обезвоживания, однако скорость процесса несколько ниже. Наименьшая скорость деэмульсации наблюдается для реагента КНТУ-17, для которого степень обезвоживания 90 % достигается только через 30 минут.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанные композиционные системы обладают высокой деэмульгирующей активностью и значительно превосходят промышленные реагенты по скорости разрушения эмульсий.

3.4.4 Деэмульсация водонефтяной эмульсии месторождения Салтанат Балгимбаев (РВС № 1)

На месторождении Салтанат Балгимбаев реализуется технология подготовки нефти, включающая использование резервуарного парка. На центральный пункт сбора (ЦПС) поступает нефть не только с самого месторождения Салтанат Балгимбаев, но и смесь с других месторождений (Жанаталап, Гран, Забурунье, Камышитовое), что усложняет процесс деэмульсации из-за разного компонентного состава. Для разрушения эмульсий применяются стальные вертикальные резервуары (РВС №1).

Приведены результаты оценки эффективности деэмульгаторов для водонефтяных эмульсий месторождения Салтанат Балгимбаев (РВС №1). Особенностью исследования объектов данного месторождения является выраженная стратификация (расслоение) эмульсии по высоте резервуара РВС № 1. В процессе длительного отстаивания в различных слоях резервуара формируются эмульсионные системы, отличающиеся по степени дисперсности, концентрации природных стабилизаторов и механических примесей. В связи с этим оценка эффективности проводилась дифференцированно для верхнего, среднего и нижнего слоев.

Результаты оценки степени обезвоживания водонефтяной эмульсии месторождения Салтанат Балгимбаев при температуре 60 °С после обработки реагентами представлен в таблице 22.

Таблица 22- Сравнительные результаты степени обезвоживания водонефтяной эмульсии месторождения Салтанат Балгимбаев (проба верхний слой РВС №1) при температуре 60 °С

Деэмульгатор	Степень обезвоживания, % за время, мин						
	5	10	20	30	40	50	60
Диссолван 4908, 300 ppm	29,6	51,8	74,1	81,5	88,9	88,9	100
Диссолван 4908, 80 ppm	29,6	66,7	74,1	81,5	81,5	88,8	88,8
КНТУ-14, 300 ppm	23,0	29,6	44,4	51,9	63,5	89,7	100
КНТУ-14, 80 ppm	0	50	84	91,7	100	100	100

Анализ данных таблицы 21 показывает, что верхний слой водонефтяной эмульсии месторождения Салтанат Балгимбаев (РВС № 1) демонстрирует более высокую деэмульсацию, по сравнению со средним и нижним слоями, что проявляется в достижении 100 % разделения фаз при умеренных дозировках реагентов.

КНТУ-14 при расходе 80 ppm демонстрирует наиболее благоприятную кинетику процесса и уже через 20 минут степень обезвоживания достигает 84 %, через 30 минут 91,7 %, а к 40 минуте обеспечивается 100 % разделение фаз, которое сохраняется далее. Это указывает на высокую межфазную активность композиции и эффективное разрушение стабилизирующих адсорбционных пленок при сравнительно низкой концентрации реагента.

При увеличении расхода КНТУ-14 до 300 ppm наблюдается замедление начальной стадии процесса (23- 44 % в первые 20 минут), однако к 60 минутам также достигается полное разделение фаз.

Диссолван 4908 показывает более медленную кинетику по сравнению с КНТУ-14. При 80 ppm максимальная степень обезвоживания через 60 минут составляет 88,8 %, что указывает на сохранение устойчивой дисперсной фазы. Только при повышении расхода до 300 ppm достигается 100 % разделение фаз, причем лишь к концу времени отстоя. Это свидетельствует о необходимости более высоких дозировок для достижения сопоставимого эффекта.

Далее аналогичные испытания проведены для среднего слоя водонефтяной эмульсии месторождения Салтанат Балгимбаев (РВС № 1) при температуре 60 °С, результаты представлены в таблице 23.

Таблица 23- Сравнительные результаты степени обезвоживания водонефтяной эмульсии месторождения Салтанат Балгимбаев (проба средний слой РВС №1) при температуре 60 °С после обработки реагентами

Деэмульгатор	Степень обезвоживания, % за время, мин						
	5	10	20	30	40	50	60
Диссолван 4908, 300 ppm	0	38,8	85,3	85,3	93,0	100	100
Диссолван 4908, 80 ppm	0	38,8	77,5	77,5	85,3	85,3	85,3
КНТУ-14, 300ppm	38,8	46,5	46,5	46,5	46,5	46,5	46,5
КНТУ-14, 80 ppm	23,3	31,0	38,7	38,7	46,5	62,0	62,0

Анализ экспериментальных данных показал, что наиболее эффективным реагентом является деэмульгатор Диссолван 4908 расход 300 ppm, степень обезвоживания после 50 минут отстоя составила 100%. При применении данного реагента при меньшем расходе эффективность снизилась и степень обезвоживания составила 85,3 %.

Композиционный реагент КНТУ-14 в данных условиях проявляет значительно более низкую эффективность. При дозировке 300 ppm процесс деэмульсации протекает медленно и после начального увеличения степени обезвоживания до 46,5 % дальнейшее разделение фаз практически не наблюдается, что указывает на сохранение устойчивой эмульсионной структуры. При дозировке 80 ppm максимальная степень обезвоживания составляет 62,0 %, достигаемая только к 50- 60 минуте отстоя. Вероятно, это связано с накоплением в среднем слое «стареющих» асфальтенов и мехпримесей, формирующих сверхпрочные бронирующие оболочки, для разрушения которых требуется иной гидрофильно-липофильный баланс реагента.

Далее испытания проведены для нижнего слоя, результаты представлены в таблице 24.

Таблица 24- Сравнительные результаты степени обезвоживания водонефтяной эмульсии месторождения Салтанат Балгимбаев (проба нижний слой РВС №1) при температуре 60 °С после обработки реагентами

Деэмульгатор	Степень обезвоживания, % за время, мин						
	5	10	20	30	40	50	60
Диссолван 4908, 300 ppm	0	71,5	78,6	80	85,7	85,7	85,7
Диссолван 4908, 80 ppm	0	57,1	71,4	78,6	78,6	85,7	85,7
КНТУ-14, 300ppm	0	42,9	42,9	42,9	50	50	50
КНТУ-14, 80 ppm	21,4	35,7	50	71,4	85,7	85,7	85,7

Проведенные экспериментальные исследования сравнительной эффективности реагентов для деэмульсации пробы водонефтяной эмульсии месторождения Салтанат Балгимбаев, отобранной с нижнего слоя РВС № 1, при 60 °С, приведенные в таблице 23 показали, что при использовании реагентов КНТУ-14 в количестве 80 ppm и Диссолвана 4908 в количестве 80 ppm и 300 ppm степень обезвоживания составила 85,7 %. При увеличении дозы реагента КНТУ-14 до 300 ppm степень обезвоживания снижается до 50 %.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что реагент КНТУ-14 эффективтивен при низких дозировках (80 ppm) для деэмульсации наиболее обводненных «свежих» слоев эмульсии (верхний слой). Однако наличие стратификации (разделения системы на отдельные уровни, слои) и накопление трудноразрушаемых структур в среднем слое РВС указывает на необходимость дифференцированного подхода к выбору дозировок или применения комбинированных схем обработки реагентами в зависимости от уровня отбора нефти из резервуара.

На рисунке 12 представлены фотографии проб водонефтяной эмульсии, отобранной из верхнего слоя, РВС № 1 после обработки деэмульгаторами КНТУ-14, Диссолван 4795 и Диссолван 4908 при температуре 60 °С.



а)



б)



в)

Рисунок 12 – Фотоснимки деэмульсации пробы водонефтяной эмульсии месторождения Салтанат Балгимбаев, отобранной из верхнего слоя, РВС № 1 после обработки реагентами при температуре 60 °С а) КНТУ-14; б) Диссолван 4795; в) Диссолван 4908

Можно заметить, что более эффективное разрушение эмульсионной системы наблюдается при использовании при применении композиционного реагента КНТУ-14, что согласуется с количественными данными по степени обезвоживания и подтверждает более высокую эффективность композиционного деэмульгатора.

3.4.5 Деэмульсация водонефтяной эмульсии Кисымбай (скв. № 34)

Результаты оценки эффективности композиционного деэмульгатора КНТУ-14 на водонефтяной эмульсии месторождения Кисымбай (скв. № 34) в сравнении с промышленными деэмульгаторами Диссолван 4795 и Диссолван 4908 приведены на рисунке 13 [121]. Деэмульсацию осуществляли при

температуре ввода и отстоя 60 °С и расходе 80 ppm. Эмульсионная система данного месторождения характеризуется умеренной устойчивостью, что позволяет оценить кинетические преимущества разработанного состава.

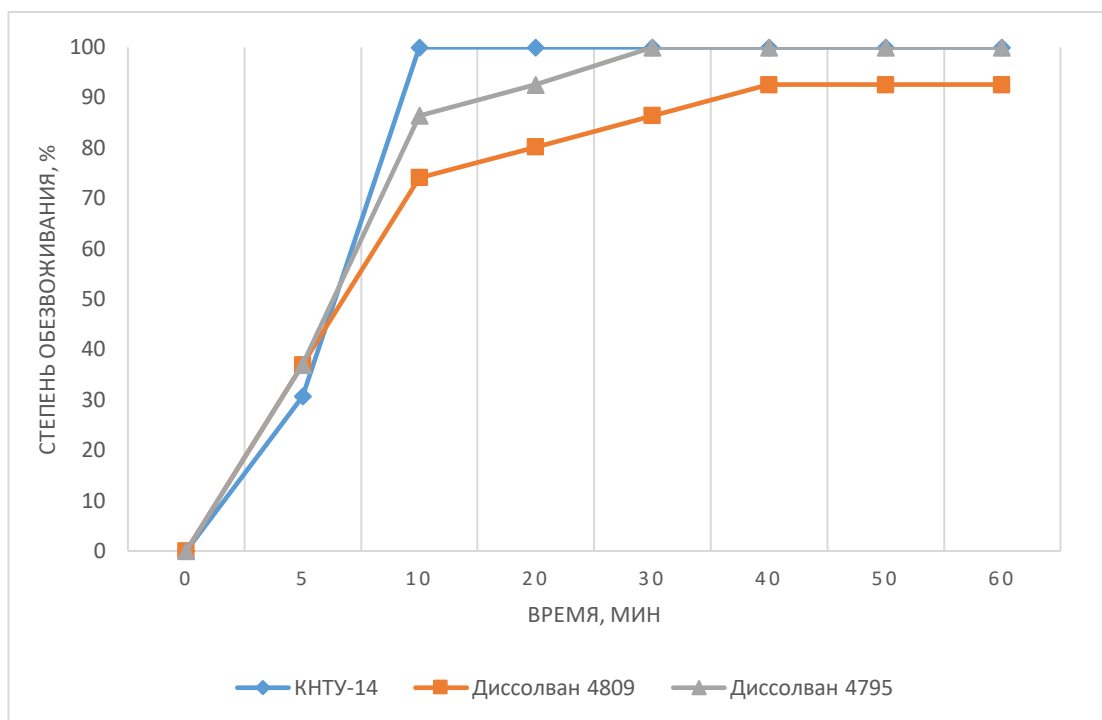


Рисунок 13- Зависимость эффективности деэмульсации водонефтяной эмульсии Кисымбай (скв. № 34) от природы реагента (температура ввода и отстоя 60 °С, расход реагента 80 ppm)

Экспериментальные данные показывают, что при указанных условиях наиболее высокой эффективностью характеризуются реагенты КНТУ-14 и Диссолван 4795, обеспечивающие полное разрушение эмульсии через 10 и 30 минут соответственно. Реагент Диссолван 4908 при расходе 80 ppm демонстрирует ограниченную эффективность, и максимальная степень обезвоживания составляет 92 % через 60 минут отстоя.

Для определения оптимальной дозировки КНТУ-14 и Диссолван 4795 проведены дополнительные исследования при варьировании расхода от 50 до 300 ppm (таблицы 25, 26).

Таблица 25- Степень обезвоживания водонефтяной эмульсии месторождения Кисымбай (скв. № 34) при температуре ввода и отстоя 60 °С реагентом КНТУ-14

Расход реагента, ppm	Степень обезвоживания, % за время, мин						
	5	10	20	30	40	50	60
1	2	3	4	5	6	7	8
300	80,2	92,6	92,6	100	100	100	100
175	85,7	92,6	100	100	100	100	100

Продолжение таблицы 25

1	2	3	4	5	6	7	8
80	88,3	100	100	100	100	100	100
70	87,4	93,6	93,6	93,6	93,6	93,6	93,6
60	81,1	87,4	87,4	93,6	93,6	93,6	93,6
50	80,2	86,4	86,4	86,4	86,4	86,4	92,5

Показано, что при расходе 80 ppm уже через 10 минут достигается 100 % обезвоживания, и далее результат сохраняется. Снижение дозировки ниже 80 ppm сопровождается уменьшением конечной степени обезвоживания, при 50 ppm через 60 минут степень деэмульсации составляет 92,5 %. Это указывает на достижение оптимальной концентрации межфазного насыщения при 80 ppm.

Таблица 26- Степень обезвоживания водонефтяной эмульсии месторождения Кисымбай (скв. № 34) при температуре ввода и отстоя 60 °С реагентом Диссолван 4795

Расход реагента, ppm	Степень обезвоживания, % за время, мин						
	5	10	20	30	40	50	60
300	24,7	43,2	62,5	67,9	74,1	74,1	74,1
175	43,2	86,4	86,4	86,4	86,4	89,5	89,5
80	37,0	86,4	92,6	100	100	100	100
70	87,3	93,6	93,6	93,6	93,6	93,6	93,6
60	62,4	81,1	87,4	87,4	87,4	93,6	93,6
50	80,2	86,4	86,4	86,4	86,4	92,5	92,5

Для Диссолван 4795 также наблюдается максимум эффективности при 80 ppm полное разрушение эмульсии достигается через 30 минут. При увеличении расхода до 175-300 ppm отмечается снижение конечной степени обезвоживания до 74- 89,5 %, что свидетельствует о негативном эффекте передозировки, вероятно связанном с частичной повторной стабилизацией межфазной поверхности. При пониженных дозировках 50- 60 ppm процесс также протекает менее полно, и остаточная обводненность составляет 6-7,5 %.

Таким образом, для эмульсии месторождения Кисымбай (скв. № 34) КНТУ-14 обеспечивает наиболее быструю и полную деэмульсацию при умеренной дозировке 80 ppm. Диссолван 4795 способен обеспечить полное разделение фаз, однако характеризуется более медленной кинетикой и

чувствительностью к передозировке. Диссолван 4908 уступает по эффективности и требует повышенного расхода реагента.

Полученные результаты указывают на то, что оптимальная дозировка 80 ppm соответствует достижению максимальной межфазной активности без избыточного насыщения поверхности, а разработанный реагент КНТУ-14 обладает преимуществом по кинетике процесса разрушения эмульсии.

3.4.6 Деэмульсация водонефтяной эмульсии месторождения Каражанбас

Оценка эффективности композиционного деэмульгатора КНТУ-14 на водонефтяной эмульсии месторождения Каражанбас в сравнении с промышленными реагентами [103, с. 48] при температуре ввода и отстоя 60 °С представлена в таблицах 27 и 28.

Таблица 27- Степень обезвоживания водонефтяной эмульсии месторождения Каражанбас скважина № 3817

Реагент	Расход, ppm	Степень обезвоживания % за время, мин						
		5	10	20	30	40	50	60
КНТУ-14	150	0	0	9,0	9,0	9,0	27,0	36,0
	80	0	0	18,0	36,0	36,0	54,1	54,1
Диссолван 4795	150	0	0	9,0	18,0	36,0	36,0	45,0
	80	0	18,0	36,0	54,0	54,0	54,0	54,0
Диссолван 4908	150	0	0	18,0	45,0	45,0	45,0	54,1
	80	0	18,0	72,1	90,1	90,1	90,1	90,1

Таблица 28- Степень обезвоживания водонефтяной эмульсии месторождения Каражанбас скважина № 2193

Реагент	Расход, ppm	Степень обезвоживания % за время, мин						
		5	10	20	30	40	50	60
1	2	3	4	5	6	7	8	9
КНТУ-14	150	0	0	5,3	21,2	31,7	37,0	37,0
	80	0	0	0	10,5	10,5	10,5	10,5
Диссолван 4795	150	0	0	5,3	10,5	15,9	21,1	21,1

Продолжение таблицы 28

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	80	0	10,5	21,2	31,7	31,7	42,3	42,3
Диссолван 4908	150	0	5,3	10,5	10,5	15,9	21,1	21,1
	80	0	0	31,7	31,7	42,3	52,9	52,9

Анализ полученных данных показывает, что эмульсии месторождения Каражанбас характеризуются высокой устойчивостью к действию деэмульгирующих реагентов. Наиболее высокую эффективность среди исследованных реагентов продемонстрировал Диссолван-4908, обеспечивший степень обезвоживания 90,1 % для эмульсии скважины № 3817 при расходе 80 ppm и времени отстоя 30 минут. Однако даже в этом случае полного разрушения эмульсии достигнуто не было.

Реагенты Диссолван-4795 и КНТУ-14 показали существенно более низкую эффективность. Максимальная степень обезвоживания для этих реагентов не превышала 54 %, при этом увеличение расхода реагента до 150 ppm не приводило к заметному росту эффективности процесса.

Дополнительные исследования, проведенные на эмульсии скважины №2193, подтвердили аналогичную тенденцию. Реагенты Диссолван-4795 и КНТУ-14 также проявили низкую деэмульгирующую активность, тогда как Диссолван-4908 обеспечивал степень обезвоживания не более 52,9 % при расходе 80 ppm.

Следует отметить, что термическая обработка без добавления деэмульгатора также не обеспечивала заметного разделения фаз, что свидетельствует о высокой агрегативной устойчивости исследуемых эмульсий.

Высокая устойчивость эмульсий месторождения Каражанбас может быть обусловлена повышенным содержанием асфальтенов и высокой вязкостью нефти данного месторождения. Как отмечено в литературном обзоре, асфальтены способны образовывать прочные адсорбционные структуры на границе раздела нефть- вода, формируя жесткие межфазные пленки, препятствующие коалесценции водных капель.

Кроме того, эмульсии месторождения Каражанбас характеризуются относительно низкой обводненностью (22- 38 %) по сравнению с другими исследованными системами. При низкой обводненности водные капли распределены в нефтяной фазе более дисперсно, что снижает вероятность их столкновения и замедляет процессы коалесценции. В результате такие эмульсии проявляют более высокую агрегативную устойчивость и хуже поддаются разрушению деэмульгирующими реагентами.

3.4.7 Сравнительный анализ эффективности композиционных и промышленных деэмульгаторов

Для обобщения результатов проведенных исследований выполнен сравнительный анализ эффективности разработанных композиционных и промышленно применяемых деэмульгаторов при разрушении водонефтяных эмульсий ряда месторождений Западного Казахстана [103, с. 49]. Полученные данные представлены в таблице 29.

Таблица 29- Подбор эффективных реагентов для водонефтяных эмульсий Западного Казахстана

Месторождение	Скважина	Марка реагента	Расход, ppm	Температура, °С	Степень деэмульсации, %
Узень	5857	КНТУ-16	100	80	100
		КНТУ-14	100	80	100
		КНТУ-17	100	80	97
		Диссолван 4795	80	80	99
		Рандем 2208	80	80	97
		Диссолван 4908	80	80	96
Ботахан	150	КНТУ-14	80	25, 60	100
		КНТУ-18/4	300	60	97
Ботахан	121	КНТУ-14	175	25, 60	100
		Диссолван 4795	175	60	100
Каражанбас	3817	Диссолван 4908	80	60	90
Салтанат Балгимбаев	РВС № 1 верхн. слой	КНТУ-14	80	60	100

Проведенные исследования позволили установить закономерность между типом стабилизации водонефтяных эмульсий и эффективностью применяемых деэмульгаторов. Показано, что для эмульсий с асфальтено-смолистым типом стабилизации (Ботахан, Кисымбай, Салтанат Балгимбаев) наибольшую эффективность демонстрирует композиционный реагент КНТУ-14, обеспечивающий быстрое разрушение межфазных адсорбционных пленок и интенсивную коалесценцию водных капель. В этих системах достигается полное разделение фаз при дозировках 80- 175 ppm, а в ряде случаев процесс деэмульсации может протекать без дополнительного нагрева, что значительно снижает энергозатраты на подготовку нефти.

Для эмульсии парафинистого типа стабилизации (месторождение Узень) высокая эффективность достигается как композиционными реагентами, так и промышленными деэмульгаторами при повышенной температуре, что связано с

термическим ослаблением парафиновых структур. В то же время для эмульсий с повышенным содержанием асфальтенов и высокой вязкостью нефти месторождения Каражанбас эффективность реагентов существенно снижается, что указывает на формирование более прочных межфазных структур.

Таким образом, результаты проведенных исследований подтверждают, что разработанный композиционный деэмульгатор КНТУ-14 обладает высокой межфазной активностью и обеспечивает эффективное разрушение водонефтяных эмульсий различных месторождений при пониженных дозировках. Это позволяет рассматривать его как перспективный реагент для повышения эффективности процессов промышленной подготовки нефти и снижения энергетических затрат на стадии деэмульсации.

3.4.8 Термоаналитическое подтверждение результатов деэмульсации реагентом КНТУ-14

С целью инструментального подтверждения эффективности разрушения водонефтяных эмульсий и оценки остаточного содержания диспергированной воды в нефти после деэмульсации проведены термоаналитические исследования исходных и обработанных образцов. В качестве метода использован дифференциально-термический анализ (ДТА), позволяющий идентифицировать наличие водной фазы по характерным эндотермическим эффектам в области ее кипения.

ДТА был применен для исследования исходных водонефтяных эмульсий месторождения Ботахан (скв. № 150 и № 121), Салтанат Балгимбаев (РВС № 1), а также нефти, полученной после деэмульсации реагентом КНТУ-14 при концентрации 80 ppm и температуре 25 °С. Сканирование термограмм осуществляли с 20 °С со скоростью нагрева 25 °С/мин.

На ДТА-термограмме исходной водонефтяной эмульсии месторождения Ботахан (скв. № 150) (рисунок 14 а) зафиксирован выраженный эндотермический эффект в области температур до 114 °С, соответствующий кипению основной массы диспергированной воды. В интервале 120-130 °С наблюдается дополнительный эндоэффект, указывающий на наличие более мелкодисперсной водной фазы, стабилизированной межфазными адсорбционными пленками. В то же время на термограмме нефти после деэмульсации реагентом КНТУ-14 (рисунок 14 б) при нагреве до 180 °С характерные пики, соответствующие кипению воды, отсутствуют, что свидетельствует о полном удалении водной фазы [107, с. 111].

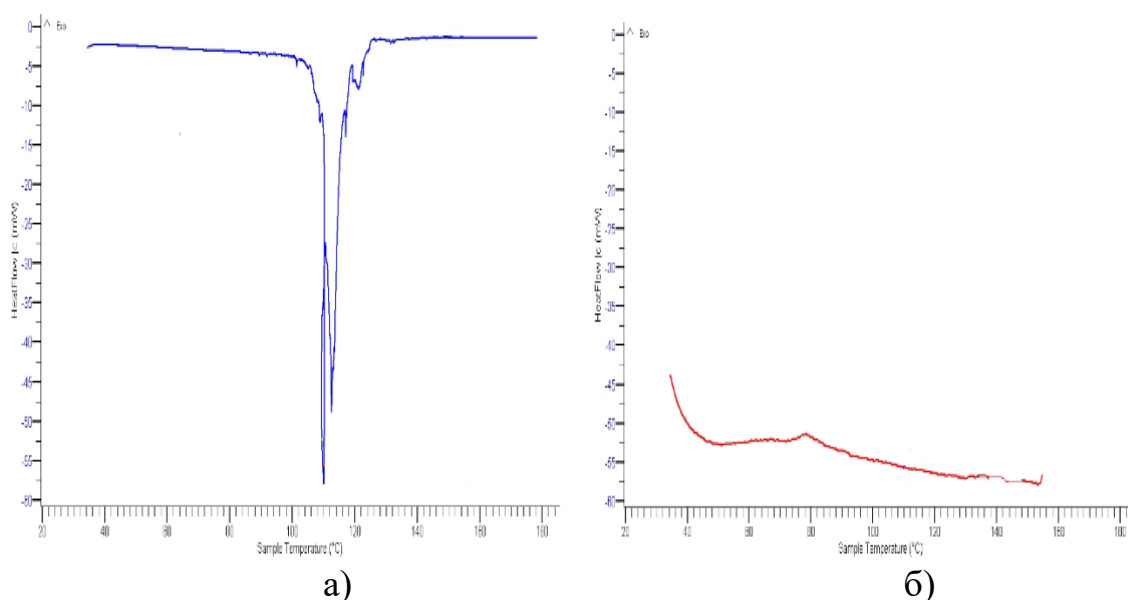


Рисунок 14- Термограммы водонефтяной эмульсии и нефти месторождения Ботакан (скв. № 150) а) водонефтяная эмульсия; б) нефть после деэмульсации реагентом КНТУ- 14

Аналогичные результаты получены для водонефтяной эмульсии месторождения Ботакан (скв. № 121). На термограмме исходной эмульсии (рисунок 15 а) фиксируется эндотермический эффект в области около 130 °С, связанный с кипением водной фазы. После обработки эмульсии реагентом КНТУ-14 (рисунок 15 б) указанные эндотермические эффекты отсутствуют, что подтверждает полное разделение фаз и отсутствие остаточной воды в нефти [107, с. 111].

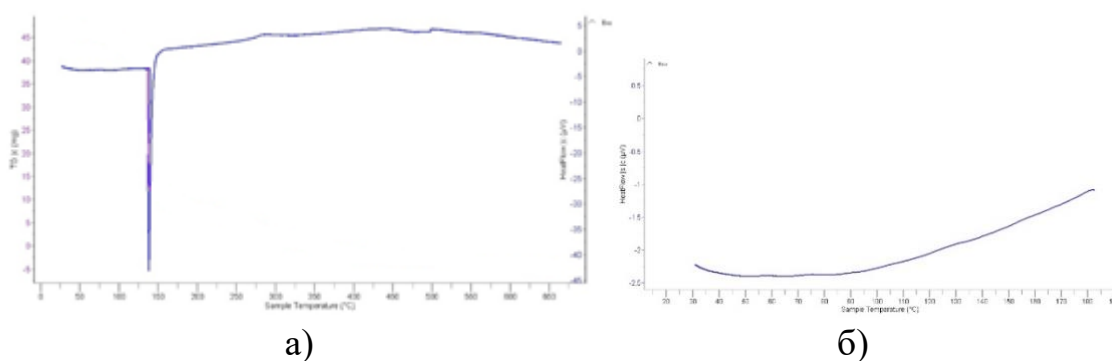


Рисунок 15- Термограммы водонефтяной эмульсии и нефти месторождения Ботакан (скв. № 121) а) водонефтяная эмульсия; б) нефть после деэмульсации реагентом КНТУ- 14

Таким образом, термоаналитические исследования достоверно подтверждают высокую эффективность композиционного деэмульгатора КНТУ-14, обеспечивающего полное разрушение водонефтяных эмульсий и отсутствие

остаточной диспергированной воды в нефти. Полученные результаты согласуются с данными, полученными при деэмульсации методом bottle test.

3.5 Оценка эффективности обессоливания нефти после деэмульсации

Высокое содержание минеральных солей в нефти является одним из ключевых факторов, ограничивающих ее товарное качество, поскольку приводит к интенсивной коррозии оборудования, образованию солевых отложений в теплообменной аппаратуре и нарушению требований нормативной документации к подготовленной нефти. В промышленных условиях основная часть солей удаляется вместе с диспергированной водной фазой на стадии деэмульсации, поэтому эффективность деэмульгирующего реагента непосредственно влияет на степень последующего обессоливания нефти.

В связи с этим в рамках настоящей работы проведена оценка эффективности снижения остаточного содержания хлористых солей в нефти после деэмульсации с применением разработанного композиционного реагента КНТУ-14 в сравнении с промышленными деэмульгаторами. Исследования выполнены для нефтей месторождений Салтанат Балгимбаев (РВС № 1) и Ботахан (скв. № 150), для которых ранее был проведен комплекс исследований по их разрушению.

Определение остаточного содержания хлористых солей проводили методом потенциометрического водного титрования в водных вытяжках нефти. Оценку качества подготовленной нефти осуществляли в соответствии с принятой классификацией, согласно которой нефть I группы должна содержать не более 100 мг/л хлористых солей.

Результаты определения остаточного содержания хлористых солей приведены в таблице 30.

Таблица 30- Остаточное содержание хлористых солей в нефти после деэмульсации

Месторождение	Реагент	Хлористые соли, мг/л	
		I вытяжка	II вытяжка
Салтанат Балгимбаев (РВС №1)	КНТУ-14	14,08	2,06
	Диссолван 4908	13,65	1,38
	Диссолван 4795	20,74	16,32
Ботахан (скв. №150)	КНТУ-14	7,36	0,10
	Диссолван 4908	19,28	0,048
	Диссолван 4795	18,88	0,031
	Рандем-2208	8,55	0,11
Расход 175 ppm			

Анализ данных таблицы 30 показывает, что применение композиционного реагента КНТУ-14 обеспечивает устойчивое снижение содержания хлористых солей до значений, соответствующих требованиям I группы в исследованных водонефтяных эмульсиях. Для нефти месторождения Ботакан реагент КНТУ-14 обеспечивает минимальное остаточное содержание хлоридов (7,36 мг/л). Для нефти месторождения Салтанат Балгимбаев все исследуемые реагенты обеспечивают соответствие требованиям I группы, однако реагент КНТУ-14 демонстрирует стабильный результат при более низкой остаточной концентрации хлористых солей, что подтверждает эффективность разработанной композиции не только в процессе разрушения эмульсий, но и на стадии последующей подготовки нефти.

Анализ данных показывает, что во всех рассмотренных случаях после деэмульсации обеспечивается снижение содержания хлористых солей до значений значительно ниже предельного уровня для нефти I группы (≤ 100 мг/л).

Для нефти месторождения Ботакан применение КНТУ-14 обеспечивает минимальное остаточное содержание хлоридов (7,36 мг/л), что указывает на более полное удаление водной фазы по сравнению с рядом промышленных реагентов. Для нефти месторождения Салтанат Балгимбаев все исследуемые реагенты обеспечивают соответствие требованиям I группы.

Полученные результаты подтверждают, что эффективность композиционного реагента КНТУ-14 проявляется не только на стадии разрушения водонефтяных эмульсий, но и в последующем снижении остаточного содержания хлористых солей в нефти.

Таким образом, разработанный композиционный деэмульгатор КНТУ-14 обеспечивает комплексный технологический эффект: эффективное разрушение эмульсий различной природы и получение нефти, соответствующей требованиям I группы по солесодержанию. Это подтверждает целесообразность его применения в составе комплексных схем промысловой подготовки нефти.

3.6 Очистка пластовых вод для повторного технологического применения

Обеспечение качества пластовых вод, направляемых на повторное технологическое использование, прежде всего для закачки в пласт в системах поддержания пластового давления (ППД) и повышения нефтеотдачи является одной из ключевых задач подготовки нефти на месторождениях с высокой обводненностью. К таким водам предъявляются требования по кислотно-щелочному состоянию, содержанию механических примесей, остаточной нефти и стабильности ионного состава, поскольку несоответствие данным показателям приводит к снижению приемистости нагнетательных скважин, кольматации призабойной зоны и ухудшению фильтрационных свойств пласта.

Согласно требованиям к водам, используемым для закачки в пласт СТ РК 1662-2007, содержание нефти в воде, подаваемой в систему ППД, как правило, не должно превышать 30 мг/л, также содержание механических примесей не более 30 мг/л.

В связи с этим в рамках настоящей работы проведена оценка физико-химических характеристик пластовых вод после деэмульсации водонефтяных эмульсий с применением композиционного реагента КНТУ-14 и промышленных деэмульгаторов с целью установления возможности их повторного использования в технологических циклах.

Результаты анализа пластовой воды после деэмульсации водонефтяных эмульсий ряда месторождений представлены в таблице 31.

Таблица 31- Физико-химическая характеристика пластовой воды после деэмульсации водонефтяных эмульсий при 60 °С

Показатель	Кисымбай (скв. № 34)		Ботахан (скв. № 121)		Ботахан (скв. № 150)		Салтанат Балгимбаев (РВС №1)	
	КНТУ -14	Диссолюван 4795	КНТУ -14	Диссолюван 4795	КНТУ -14	Диссолюван 4795	КНТУ -14	Диссолюван 4795
рН	6,8	6,4	6,5	6,4	6,6	6,5	6,9	6,9
Плотность г/см ³	1,13	1,12	1,15	1,13	1,14	1,13	1,12	1,12
Общее содержание солей, г/л	295,0	293,0	294,0	295,0	295,0	294,0	230,0	253,0
Содержание нефти, г/л	1,261	0,646	0,886	1,298	0,956	1,053	1,036	1,145
Содержание мех. примесей, г/л	0,006	0,034	0,002	0,013	0,005	0,011	0,007	0,010

Полученные данные показывают, что после стадии деэмульсации водная фаза по большинству физико-химических показателей (рН, плотность, общая минерализация) находится в диапазонах, характерных для пластовых вод данных месторождений и не создает ограничений для повторного использования по данным параметрам. Реакция среды во всех случаях близка к нейтральной (рН 6,4- 6,9), что благоприятно с точки зрения коррозионной активности и совместимости с породой коллектора.

Минерализация воды остается высокой (230-295 г/л), однако она определяется природой пластовой воды и не связана с применением деэмульгатора. Существенных различий по данному показателю при использовании КНТУ-14 и промышленного реагента не выявлено, что указывает на отсутствие дополнительного солевого загрязнения при применении композиционного реагента.

Ключевым лимитирующим фактором является остаточное содержание нефти. Во всех исследованных случаях концентрация нефти в водной фазе после деэмульсации составляет порядка 600-1300 мг/л, что превышает нормативные требования к воде, направляемой в систему ППД. Это указывает на то, что стадия деэмульсации обеспечивает эффективное разделение фаз и обезвоживание нефти, однако не решает задачу глубокой очистки воды от диспергированной нефти не позволяет достичь требуемого качества чистоты водной фазы, для непосредственной закачки в пласт.

Таким образом, полученные результаты научно обосновывают необходимость применения дополнительных композиционных реагентов (очистителей/флокулянтов), исследованию которых посвящена следующая глава работы.

3.7 Разработка метода реагентной очистки воды активированными сплавами алюминия

Результаты, представленные в разделе 3.6, показали, что после стадии деэмульсации водонефтяных эмульсий формируется водная фаза, удовлетворяющая требованиям к закачиваемым водам по показателям рН, минерализации и содержанию механических примесей. Однако, во всех исследованных случаях остаточное содержание нефти в пластовой воде составляет 600-1300 мг/л, что на порядок превышает нормативные требования к воде, направляемой в системы ППД, что требует включения дополнительного реагентного этапа доочистки воды.

Таким образом, стадия деэмульсации обеспечивает эффективное разделение фаз, но не решает задачу глубокой очистки воды от диспергированной нефти.

Перспективным направлением в решении проблем очистки вод является использование энергоаккумулирующих веществ (ЭАВ) нового поколения на основе активированных сплавов алюминия (АСА) [122, с. 21]. ЭАВ при взаимодействии с водой образуют различные модификации гидроксидов алюминия (бемит, псевдобемит, байерит) и водород. Процесс протекает по сложному гетерогенно-электрохимическому взаимодействию. Реакция экзотермическая с выделением 15,3 МДж/кг тепла. Продуктами реакции на 1 кг алюминия являются 1,24 м³ водорода и 2 кг гидроксида или оксида алюминия. Реакционной способностью сплавов по отношению к воде можно управлять, вводя соответствующие добавки, меняя их количество, варьируя температуру опыта, объем воды и условия термообработки [122, с. 21]. Активация алюминия металлами-активаторами (In, Ga, Sn, Mg, Cd, Zn, Pb, Bi) и низкотемпературными жидкими металлическими сплавами на основе галлия позволяет реализовать реакцию его окисления водой при обычных условиях с образованием водорода [123]. АСА с добавлением индия, галлия и олова (содержание каждой добавки составляет от 0,5 до 5 масс.%) впервые был предложен в качестве коагулянтов для очистки питьевой воды в работе [124].

В рамках настоящей работы была исследована возможность применения для реагентной доочистки пластовых вод, полученных после стадии деэмульсации, сплава алюминия, активированного сплавом Вуда в соотношении 90:10. Оценка эффективности метода проводилась по степени снижения остаточного содержания нефти, а также по изменению физико-химических и ионных характеристик воды. В качестве объекта исследования была выбрана пластовая вода месторождения Каражанбас.

В качестве первого этапа оценки применимости активированного алюминиевого сплава для реагентной доочистки была исследована пластовая вода месторождения Каражанбас. Данный объект представляет интерес в связи с высокой минерализацией и наличием остаточных нефтепродуктов в водной фазе. Обработка воды проводилась реагентом АІ:сплав Вуда в соотношении 90:10. Результаты физико-химического анализа воды до и после обработки реагентом АІ:сплав Вуда в соотношении 90:10 представлены в таблице 31.

Таблица 32- Анализ пластовой воды месторождения Каражанбас до и после обработки реагентом АІ:сплав Вуда в соотношении 90:10

Шифр проб	Плотность, г/см ³	рН	Общее содержание солей, мг/л	Содержание нефти, мг/л	
				до обработки	после обработки реагентом АІ:сплав Вуда (90:10)
3/2	1,0433	6,92	6382	5,40	0
3/9	1,0408	7,30	6338	6,80	0
3/15	1,0449	6,62	6386	4,80	0
513	1,0578	5,92	8895	3,44	0

Анализ данных таблицы показывает, что исходные пробы пластовой воды характеризуются высокой минерализацией (6300-8900 мг/л) и близкими значениями плотности (1,027- 1,058 г/см³), что соответствует соленым пластовым водам нефтяных месторождений. Значения рН находятся в диапазоне 5,9-7,3, то есть от слабокислой до нейтральной реакции среды, что типично для вод, контактирующих с нефтью и породой коллектора.

Исходное содержание нефти в воде составляет 3,4- 6,8 мг/л, что свидетельствует о наличии остаточных нефтяных примесей даже после предварительных стадий подготовки. После обработки активированным сплавом алюминия во всех исследованных пробах нефть в водной фазе отсутствует.

Таким образом, применение сплава алюминия, активированного сплавом Вуда обеспечивает глубокую доочистку пластовой воды от нефтепродуктов. Полученные результаты подтверждают, что реагентная обработка АСА может

рассматриваться как эффективная заключительная стадия подготовки воды перед повторным технологическим использованием и закачкой в пласт.

Для оценки влияния обработки АСА на ионный состав воды был проведен элементный анализ пластовой воды месторождения Каражанбас (проба 3/9) методом ICP-AES до и после обработки сплавами алюминия, активированными сплавами Вуда, Дарсе и Розе при соотношении сплав: вода =1:50 (г) и температуре 90 °С. Результаты представлены в таблице 33.

Таблица 33- Содержание элементов в пробах пластовой воды месторождения Каражанбас, до и после обработки активированными сплавами алюминия при соотношении сплав: вода =1:50 (г) и температуре 90°С

Элементы	Содержание, ppm				
	Исходная пластовая вода 3/9	Пластовая вода 3/9 после обработками сплавами			
		Al:Дарсе 90:10	Al:Вуда 90:10	Al:Розе 90:10	Al:Розе 95:5
Ag	0,0001	0,0218	0	0	0,0062
Al	0	0	0,566	0,0088	0
Ca	1745	64,5	26,6	24,5	-
Fe	0,0065	0,0011	0,0060	0,0006	0
Hg	0,0244	0,011	0	0	0,0216
K	154,8	110,6	16,4	25,3	115,8
Li	0,333	0,139	0,301	0,310	0,292
Mg	833,4	9,48	6,16	6,29	-
Mn	0,155	0,03	0	0,058	0,111
Na	21500	-	21,4	27,9	-
P	0,044	0,003	0,0011	0,0036	0,004
Si	2,739	0,68	1,311	0,3536	0,6412
Zn	0,033	0,0053	0,0219	0,0067	0,045

Исходная вода характеризуется высокой минерализацией и значительным содержанием ионов жесткости (Ca^{2+} -1745 ppm, Mg^{2+} - 833 ppm), а также кремния и щелочных металлов. После обработки сплавами наблюдаются выраженные изменения состава, свидетельствующие о протекании коагуляционно-сорбционных процессов.

Зафиксировано резкое снижение концентрации кальция (до 24- 65 ppm) и магния (до 6- 9 ppm), образующимися при взаимодействии сплавов с водой. Содержание кремния также уменьшается в несколько раз, что связано с сорбцией коллоидных форм SiO_2 на поверхности коагуляционных частиц. Одновременно снижается концентрация ряда микроэлементов (Fe, Mn и др.).

Наглядное подтверждение эффективности реагентной обработки пластовой воды АСА представлено на рисунке 16, где показан внешний вид проб до и после обработки.



Рисунок 16- Пластовая вода месторождения Каражанбас проба 3/9 до и после обработки реагентом Al: сплав Вуда (90:10)

Данные визуальные изменения согласуются с результатами химического анализа и подтверждают удаление нефтяных и коллоидных загрязнений в процессе коагуляционно-сорбционной очистки, обусловленной образованием гидроксидов алюминия.

Результаты определения остаточного содержания нефти в пластовой воде из нефтешлама ПДО ТОО «АНПЗ» до и после обработки активированными сплавами алюминия приведены в таблице 34.

Таблица 34- Содержание нефти в пластовой воде из нефтешлама ПДО ТОО «АНПЗ» до и после обработки активированными сплавами алюминия различного состава

Проба воды	Доза реагента, мг/л	Содержание нефти в воде, мг/л
1	2	3
Исходная пластовая вода (проба средний уровень)	-	404
Вода после обработки реагентом Al: сплав Вуда 90:10*	20000 (1г:50г)	0
Вода после обработки реагентом Al: сплав Розе 90:10*	20000 (1г:50г)	0
Вода после обработки реагентом Al: сплав Дарсе 90:10*	20000 (1г:50г)	0
	200	10,1
	100	15,2

Продолжение таблицы 34

1	2	3
	85	16,3
	70	17,5
Вода после обработки реагентом Rau-85**	200	7,4
	100	10,3
	85	13,1
	70	15,2
*Обработка при 90 °С; соотношение сплав: вода (1г:50г) ** Обработка при 25 °С, соотношение сплав: вода (1г:50г) Rau-85**сплав алюминия, активированный индием, галлием и оловом по 5 мас.% каждого		

Исходная пластовая вода характеризуется высоким содержанием нефти 404 мг/л, что значительно превышает требования к воде, пригодной для повторного технологического использования. Обработка воды АСА при дозировке 20000 мг/л, соотношении сплав: вода= 1:50 приводит к полному удалению нефтяных загрязнений.

При снижении дозировки сплава Al: сплав Дарсе 90:10 до 70-200 мг/л сохраняется высокая эффективность очистки, остаточное содержание нефти составляет 10,1-17,5 мг/л, что уже соответствует нормативным требованиям к воде для закачки в пласт. Аналогичная тенденция наблюдается при использовании реагента Rau-85, где содержание нефти снижается до 7,4- 15,2 мг/л.

Изменение физико-химических характеристик пластовой воды из нефтешлама ПДО ТОО «АНПЗ» после обработки активированными сплавами алюминия представлено в таблице 35.

Таблица 35- Физико-химическая характеристика пластовой воды из нефтешлама ПДО ТОО «АНПЗ» до и после обработки активированными сплавами (средний уровень)

Проба воды	Доза реагента мг/л	Плотность, г/см ³	рН	Электропроводность, mS/cm	Общее содержание солей по сухому остатку, мг/л	Содержание, мг/л		
						Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Исходная вода	-	1,0220	8,34	3,19	2100	550	отс.	549

Продолжение таблицы 35

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al:сплав Вуда 90:10*	20000	1,0086	8,22	2124	925	8,6	отс.	0
Al:сплав Розе 90:10*	20000	1,0080	8,50	2140	956	9,7	отс.	24,4
Al:сплав Дарсе 90:10*	20000	1,0197	8,60	2341	990	11,3	отс.	0
	200	1,0187	8,53	2884	1896	12,5	отс.	30,3
	100	1,0192	8,35	3,23	1931	17,5	отс.	36,6
	85	1,0197	8,34	3,16	1973	20	отс.	48,8
	70	1,0198	8,34	3,06	1990	22,5	отс.	122
Рау-85**	200	-	-	-	1715	8	отс.	0
	100	1,0131	8,40	3,05	1778	10	отс.	0
	85	1,0170	8,40	3,05	1800	15,5	отс.	22,4
	70	1,0196	8,39	3,03	1885	20	отс.	34,2
Примечание: *Обработка при 90 °С; ** Обработка при 25 °С.								

Полученные данные показывают, что реагентная обработка не приводит к резкому изменению кислотно-щелочного состояния воды. Значение рН во всех случаях остается в диапазоне 8,2- 8,6, что соответствует слабощелочной среде и является благоприятным с точки зрения коррозионной активности и совместимости с породой пласта.

Плотность воды после обработки несколько снижается по сравнению с исходной пробой, что связано с удалением диспергированных нефтяных примесей и частичным изменением солевого состава. Электропроводность и общее содержание солей изменяются незначительно и остаются на уровне, характерном для исходной пластовой воды.

Отмечается снижение содержания ионов кальция и магния, а также изменение соотношения карбонатно-гидрокарбонатных форм. Это связано с образованием гидроксидов алюминия, которые выступают в роли коагулянтов и частично вовлекают растворенные ионы в процессы соосаждения.

Для оценки влияния реагентной обработки на ионный состав воды был проведен сравнительный анализ элементного состава исходной пластовой воды и воды после обработки активированными алюминиевыми сплавами и промышленными коагулянтами (таблица 36).

Таблица 36 - Элементный состав исходной пластовой воды из нефтешлама ПДО ТОО «АНПЗ» до и после обработки активированными сплавами алюминия и промышленными коагулянтами при температуре 90 °С

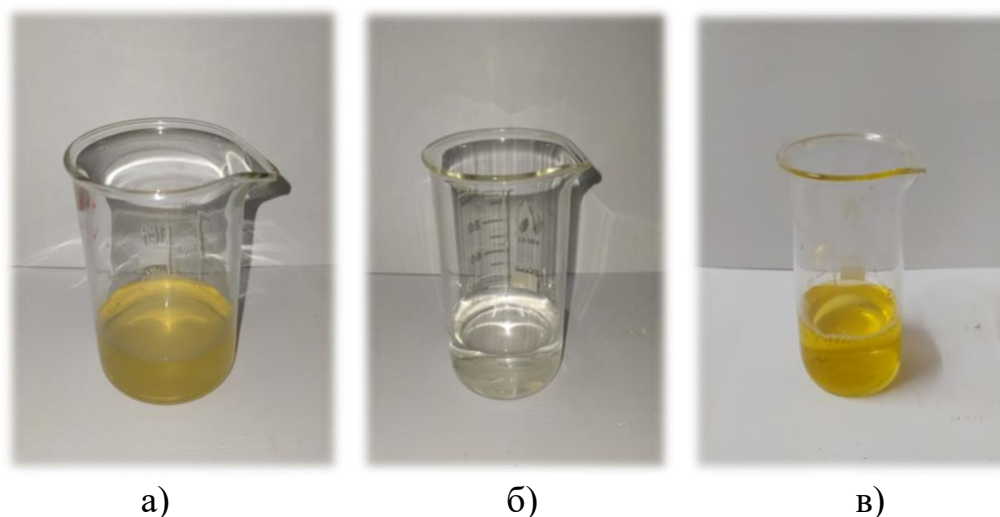
Эле- менты	Исходная вода	Al:сплав Вуда 1г:50г	Al:сплав Розе 1г:50г	Al:сплав Дарсе 1г:50г	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 0,01г:50г	Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,01г:50г	Al:сплав Дарсе 0,01г:50г
Al	0.1653	0.5058	0.9066	0.117	0.0688	0.0656	0
B	0.339	0.260	0.221	0.204	0.344	0.320	0.329
Ba	0.265	0.007	0.028	0.004	0.173	0.238	0.179
Ca	44.1	15.9	12.4	12.1	43.7	44.0	24
Fe	1.564	0.012	0.013	0.008	2.130	0.913	0.034
Li	0.034	0.013	0.016	0.017	0.037	0.031	0.019
Mg	15.4	2.46	1.87	1.75	15	14.9	12.2
Mn	0.247	0.003	0.019	0.005	0.078	0.128	0.019
P	1.345	0.0235	0.0316	0.0245	0.276	0.2642	0.4288
Si	10.33	0.911	0.626	1.323	9.039	6.722	1.454
Sr	1.196	0.158	0.124	0.105	1.095	1.088	0.766

Результаты показывают, что применение алюминиевых сплавов приводит к выраженному снижению содержания щелочноземельных элементов, прежде всего кальция и магния, что связано с их вовлечением в процессы коагуляции и соосаждения с образующимися гидроксидами алюминия. Значительно уменьшается концентрация железа и марганца, что указывает на сопутствующее удаление коллоидных и тонкодисперсных форм этих элементов.

При использовании традиционных коагулянтов Fe₂(SO₄)₃ и Al₂(SO₄)₃ изменения ионного состава носят менее выраженный характер по сравнению с активированными сплавами, что свидетельствует о более интенсивном реагентном и коагуляционном воздействии АСА.

Визуальная оценка эффективности реагентной обработки пластовой воды была проведена путем сравнения изображений образцов воды до и после очистки. Сравнение внешнего вида воды позволяет наглядно проследить изменение степени прозрачности и удаление коллоидно-дисперсных загрязнений в результате применения различных реагентов.

Результаты визуального анализа представлены на рисунке 17.



а) исходная пластовая вода, б) пластовая вода после обработки Al: сплав Дарсе=90:10 при температуре 90°C и соотношении 1г:50г, в) пластовая вода после обработки $Al_2(SO_4)_3$ при температуре 90°C и соотношении 1г:50г.

Рисунок 17- Изображение пластовой воды из нефтешлама ПДО «АНПЗ» средний уровень

Для установления влияния условий обработки на ионный состав воды проведён детальный анализ элементного состава пластовой воды после взаимодействия со сплавом Al: сплав Дарсе при различных режимах (таблица 37).

Таблица 37- Элементный состав исходной пластовой воды из нефтешлама (средний уровень) ПДО ТОО «АНПЗ» до и после обработки сплавом Al: сплав Дарсе при различных условиях

Элементы, ppm	Исходная вода	Al:сплав Дарсе, 90 °C,				
		1г:50г	1M NaOH	1% HCl	0,5г:50г	0,01г:50г
Al	0.1653	0.117	802.1	0	0.6805	0
Ba	0.265	0.004	0.016	0.591	0.03	0.179
Ca	44.1	12.1	1.98	41.6	14.9	24
Fe	1.564	0.008	0.015	1.560	0.011	0.034
Li	0.034	0.017	0.014	0.033	0.029	0.019
Mg	15.4	1.75	0	13.2	2.1	12.2
Mn	0.247	0.005	0.024	0.239	0.017	0.019
P	1.345	0.0245	1.310	1.339	0.036	0.4288
Si	10.33	1.323	10.12	10.31	0.659	1.454
Sn	0.013	0.008	0.010	0.011	0.006	0.001
Sr	1.196	0.105	0.053	1.134	0.162	0.766

Полученные данные показывают, что изменение химической среды существенно влияет на перераспределение элементов в системе. При обработке в щелочной среде фиксируется резкое увеличение содержания алюминия и кремния в воде, что связано с интенсивным растворением алюминия и образованием растворимых алюминатных и силикатных форм. В кислой среде, напротив, наблюдается активное вовлечение в раствор ряда металлов (Fe, Sn, Sr, В).

При нейтральной обработке (90 °С, сплав: вода= 1:50) отмечается существенное снижение концентраций Ca, Mg, Fe, Mn и Sr по сравнению с исходной водой, что свидетельствует о коагуляционном и соосадительном механизме удаления ионов совместно с образующимися гидроксидами алюминия. Уменьшение содержания щёлочноземельных металлов указывает на частичную деминерализацию воды и подтверждает сорбционно-коагуляционную природу очистки.

Снижение соотношения сплав: вода до значений (0,5: 50) и (0,01:50)г приводит к менее выраженному изменению состава воды, что демонстрирует дозозависимый характер процессов коагуляции и ионного связывания, обусловленное количеством образующегося гидроксида алюминия. В целом результаты подтверждают, что эффективность очистки и направленность изменения химического состава воды определяются условиями взаимодействия сплава с водой, при этом оптимальные коагуляционные эффекты реализуются в нейтральной среде без добавления сильных кислот и щелочей.

Для комплексной оценки влияния активированных алюминиевых сплавов различного состава и условий их взаимодействия с водой на изменение минерального состава выполнен сравнительный анализ элементного состава исходной пластовой воды и воды после обработки (таблица 38).

Таблица 38- Сравнительный анализ элементного состава исходной пластовой воды из нефтешлама ПДО ТОО «АНПЗ» (средний уровень отсека) до и после обработки сплавами при различных условиях при температуре 90 °С, соотношении сплав: пластовая вода 1г:50 г

Элементы	Исходная Вода (средний уровень отсека)	Сплавы, соотношение сплав: вода (1:50)						
		Al:сплав Вуда	Al:сплав Вуда, 1М NaOH	Al:сплав Розе	Al:сплав Розе, 1М NaOH	Al:сплав Дарсе	Al:сплав Дарсе, 1М NaOH	Al:сплав Дарсе, 1% HCl
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al	0.1653	0.5058	780.2	0.9066	774	0.117	802.1	0
Ca	44.1	15.9	2.05	12.4	1.14	12.1	1.98	41.6
Fe	1.564	0.012	0.018	0.013	0.020	0.008	0.015	4.602
Li	0.034	0.013	0.014	0.016	0.012	0.017	0.014	0.043
Mg	15.4	2.46	0	1.87	0	1.75	0	13.2

Продолжение таблицы 38

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mn	0.247	0.003	0.023	0.019	0.022	0.005	0.024	0.554
Mo	0.0535	0.053	0.0109	0.0108	0.0105	0.0039	0.0071	0
Ni	0.0565	0.0227	0.0315	0.0037	0.0222	0.0107	0.0186	0.0388
P	1.345	0.0235	1.329	0.0316	1.331	0.0245	1.331	1.330
Sr	1.196	0.158	0.079	0.124	0.074	0.105	0.053	1.534

При обработке сплавами в нейтральной среде наблюдается значительное снижение концентраций кальция, магния, железа, марганца и стронция. Это указывает на соосаждение данных ионов совместно с образующимися гидроксидами алюминия и подтверждает коагуляционный механизм очистки.

В щелочной среде фиксируется резкий рост концентрации алюминия и кремния в растворе, что связано с переходом алюминия в растворимые алюминатные формы. Одновременно увеличивается содержание калия, бора и фосфора, что отражает перераспределение ионов в условиях повышенной щелочности.

В кислой среде усиливается переход в раствор ряда металлов (Fe, Sr, Mn, V). Это указывает, что кислотная среда снижает коагуляционный эффект.

Наиболее выраженное снижение ионов Ca, Mg и переходных металлов достигается при обработке сплавами в нейтральных условиях, что подтверждает целесообразность применения АСА в качестве коагуляционно-реагентного материала.

Таким образом, установлено, что активированные алюминиевые сплавы проявляют высокую эффективность в процессах глубокой очистки воды. В результате их взаимодействия с водой формируются гидроксиды алюминия, выполняющие функцию коагулянтов, что обеспечивает удаление диспергированной нефти до следовых концентраций и визуальное осветление воды.

Экспериментально подтверждено, что обработка пластовой воды АСА приводит к существенному изменению ионного состава и наблюдается снижение содержания ионов кальция, магния, железа, марганца и других ионов за счет процессов коагуляции, сорбции и соосаждения. Характер протекающих процессов существенно зависит от химической среды: в нейтральных условиях преобладает коагуляционно-сорбционный механизм очистки, тогда как в щелочной и кислой средах усиливаются процессы растворения металлов и перераспределения ионов.

Таким образом, исследован реагентный метод доочистки пластовых вод с использованием АСА, обеспечивающий глубокое удаление нефти и снижение концентрации ряда растворенных в них компонентов, что расширяет технологические возможности подготовки вод в нефтедобыче.

3.8 Технологическая реализуемость применения деэмульгатора КНТУ-14 в стандартной схеме подготовки нефти

Процесс подготовки нефти с применением деэмульгатора КНТУ-14 реализуется в составе типовой технологической схемы сбора, сепарации и обезвоживания продукции нефтяных скважин. Описание базовой конфигурации технологического оборудования и режимов работы соответствует действующим отраслевым регламентам и опубликованным нормативно-техническим источникам.

Принципиальная технологическая схема процесса подготовки нефти с применением деэмульгатора КНТУ-14 приведена на рисунке 18.

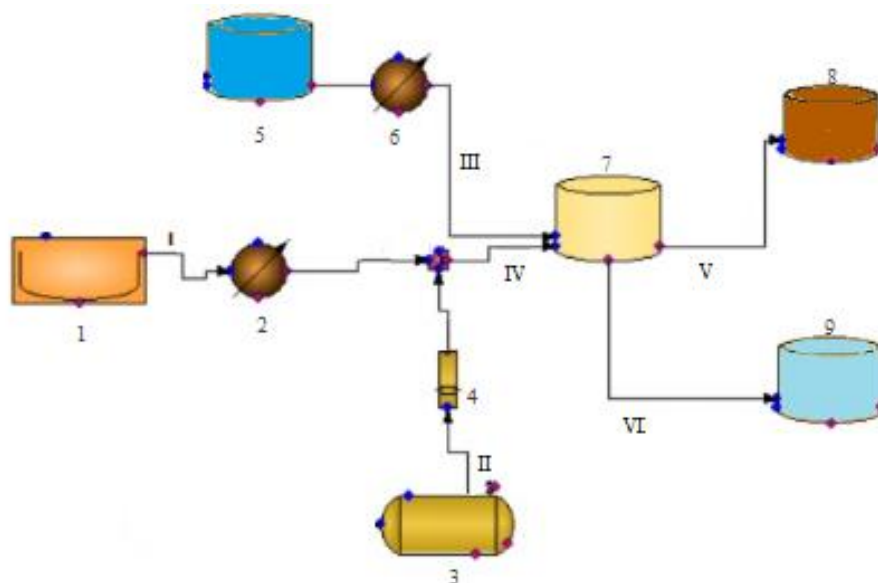


Рисунок 18- Технологическая схема процесса подготовки нефти с применением деэмульгатора КНТУ-14

Оборудование: 1- емкость для исходной водонефтяной эмульсии; 2- нагреватель водонефтяной эмульсии; 3- емкость для деэмульгатора; 4- дозатора деэмульгатора; 5- емкости для промывочной воды; 6- нагреватель воды; 7- отстойник; 8- емкость для нефти; 9- емкость для воды.

Потоки: I- водонефтяная эмульсия; II- деэмульгатор; III- вода; IV- смесь водонефтяной эмульсии с деэмульгатором; V- обезвоженная и обессоленная нефть; VI- техническая вода.

Исходная водонефтяная эмульсия из емкости (1) по потоку I подается в нагреватель (2), где осуществляется ее нагрев до заданной технологической температуры. Из емкости для деэмульгатора (3) по потоку II с использованием дозатора (4) в эмульсию вводится деэмульгатор КНТУ-14 в расчетной дозировке.

Подогретая и обработанная реагентом эмульсия по потоку IV направляется в нижнюю часть отстойника (7), где реализуются процессы гравитационного

разделения фаз, коалесценции диспергированных водных капель и обессоливания нефти.

Для интенсификации процессов промывки и удаления минеральных солей в отстойник (7) дополнительно подается вода, предварительно нагретая в аппарате (6), по потоку III из емкости (5). Контакт водной и нефтяной фаз обеспечивает переход растворимых солей в водную фазу, что повышает степень обессоливания нефти.

В отстойнике (7) происходит укрупнение водных капель, формирование межфазной границы и разделение системы на нефтяную и водную фазы. Обезвоженная и обессоленная нефть отводится по потоку V в емкость для нефти (8). Водная фаза, содержащая растворенные соли, выводится из нижней части аппарата по потоку VI в емкость (9) для дальнейшей подготовки.

В целях наглядной демонстрации принципов внедрения разработанного деэмульгатора КНТУ-14 в действующие системы подготовки нефти, для выставки «Инновации в углеводородной сфере», проводимой в рамках XI Форума межрегионального сотрудничества России и Казахстана с участием глав государств, был создан учебно-демонстрационный макет технологической схемы подготовки нефти (рисунок 19).



Рисунок 19 - Учебно-демонстрационный макет технологической схемы подготовки нефти (пример компоновки при внедрении деэмульгатора КНТУ-14), лист 1



Рисунок 19, лист 2

Представленный макет иллюстрирует типовую технологическую схему подготовки нефти, включающую резервуарный парк, насосное оборудование и стадии отстоя. Деэмульгатор КНТУ-14 предлагается к дозированию во входной поток перед первой стадией сепарации, что соответствует промышленной схеме подготовки нефти на месторождениях Эмбаунайгаз.

Таким образом, представленный макет наглядно демонстрирует возможность интеграции деэмульгатора КНТУ-14 в существующие схемы подготовки нефти без изменения базовой компоновки оборудования, что подтверждает универсальность и промышленную применимость разработанного реагента в типовых системах подготовки нефти на ЦПС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Краткие выводы по результатам исследований:

- установлена взаимосвязь между физико-химическими характеристиками нефтей месторождений Ботахан, Узень, Каражанбас, Кисымбай, Салтанат Балгимбаев и механизмом стабилизации образуемых ими водонефтяных эмульсий. Показано, что для большинства исследованных объектов характерен асфальтеново-смолистый тип стабилизации с формированием прочных межфазных пленок;

- разработан ряд композиционных деэмульгаторов на основе неионогенных ПАВ. Установлено, что наиболее эффективным является реагент КНТУ-14 на основе промышленного реагента Рандем-2208 и неионогенного ПАВ Tween-85 в оптимальном массовом соотношении 8:2. Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии показано, что композиция представляет собой физическую смесь без химического взаимодействия компонентов;

- установлен синергетический эффект в составе КНТУ-14. Расчеты выявили отрицательное отклонение экспериментальных значений ККМ от идеальных, что обуславливает повышенную межфазную активность КНТУ-14 и его способность эффективно разрушать бронирующие оболочки при пониженных дозировках (80 ppm);

- экспериментально подтверждена высокая эффективность КНТУ-14 в широком диапазоне условий. Установлено, что реагент обеспечивает полное обезвоживание нефтей асфальтенового типа даже при 25 °С, что выгодно отличает его от промышленных деэмульгаторов (Диссолван 4795, Диссолван 4908, Рандем-2208), теряющих активность при снижении температуры.

- показано, что после деэмульсации реагентом КНТУ-14 остаточное содержание хлористых солей в нефти снижается до значений 7,3-14,0 мг/л, что соответствует требованиям к нефти I группы качества.

- разработан инновационный метод глубокой реагентной доочистки пластовых вод с использованием активированных алюминиевых сплавов. Установлено, что в процессе взаимодействия АСА с водой протекают сопряженные процессы коагуляции и сорбции на свежесформированных гидроксидах алюминия. Это позволяет снизить содержание нефтепродуктов в воде с 600- 1300 мг/л до нормативных значений (<15 мг/л). Выявлен эффект сопутствующего умягчения воды при обработке АСА: зафиксировано снижение концентрации ионов жесткости (Ca^{2+} , Mg^{2+}) и кремния в несколько раз, что предотвращает кольматацию пласта и солеотложение при использовании очищенной воды в системах ППД.

Оценка полноты решения поставленных задач

Цель диссертационной работы достигнута в полном объеме. Все задачи решены: проведен системный анализ факторов устойчивости эмульсий, обоснован состав КНТУ-14, подтверждена стабильность его химической структуры методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, проведена сравнительная

оценка эффективности в широком диапазоне температур и разработан метод глубокой очистки попутных вод.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию

- рекомендуется внедрение деэмульгатора КНТУ-14 на объектах подготовки нефти с высоким содержанием асфальтенов и высокой минерализацией пластовых вод для реализации низкотемпературных режимов (25–30 °С);

- исходные данные для проектирования: оптимальная дозировка - 80 г/т (ppm); температурный режим - от 25 °С; метод ввода - постоянное дозирование в поток;

- для водоподготовки рекомендуется использовать блоки реагентной очистки с алюминиевыми сплавами перед закачкой воды в нагнетательные скважины.

Оценка технико-экономической эффективности

- энергосбережение: переход на низкотемпературную деэмульсацию (25 °С) позволяет полностью исключить или существенно снизить затраты на подогрев продукции скважин, что сокращает углеродный след предприятия;

- ресурсосбережение: снижение удельного расхода реагента в 2–4 раза обеспечивает прямую экономию на закупке химической продукции.

- экологический эффект: внедрение метода очистки пластовых вод позволяет реализовать замкнутый цикл водопотребления, снижая нагрузку на окружающую среду и предотвращая загрязнение пластов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Faizullayev S., Adilbekova A., Kujawski W., Mirzaeian M. Recent demulsification methods of crude oil emulsions // Brief review Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2022. - Vol. 215, Part B. 110643 <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110643>

2 Alisheva Zh., Nadirov K., Al-Dujaili A. N., Bimbetova G., Nadirova Zh., Zhantasov M., Tileuberdi N., Dauletuly A. Integrated Strategies for Controlling Water Cut in Mature Oil Fields in Kazakhstan // Polymers. – 2025. - №17(7). - 829 p. <https://doi.org/10.3390/polym17070829>.

3 Mature Oilfields – Nurture and Revitalize *Energy Insights and analytics* 2024. <https://www.kazenergy.com/upload/document/center/241.2259MatureOilfieldsen.pdf>

4 Imanbayev B., Kushekov R., Sagyndikov M., Kaz NIPImunaygas, a branch of K.M.G Engineering L.L.P., D. Shyrakbayev, J.S.C. OzenMunayGasFeasibility Study of a Polymer Flood for the Uzen Brownfield Conditions SPE-212091-MS2022, Society of Petroleum Engineers DOI 10.2118/212091-MS.

5 Tian Y., Zhou J., He Ch., He L., Li X., Sui H. The Formation, Stabilization and Separation of Oil–Water Emulsions: A Review Processes. – 2022. - №10(4). - 738 p. <https://doi.org/10.3390/pr10040738>.

6 Umar A. A., Saaid I. B. M., Sulaimon A. A., Pilus R. B. M. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. – Vol. 165. – P. 673-690 <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.014>.

7 Osokogwu U., Babangida T. A. Experimental Investigation of Effect of Demulsifiers on Crude Oil Properties // Journal of Oil and Gas Research Reviews https://www.opastpublishers.com/open-access-articles/experimental-investigation-of-effect-of-demulsifiers-on-crude-oil-properties.pdf?utm_source=chatgpt.com.

8 Xu P., He L., Yang D., Zhou S., Wang J., Yang D. Blocking characteristics of high water-cut crude oil in low-temperature gathering and transportation pipeline // Chemical Engineering Research and Design. – 2021. - Vol.173. - P. 224-233. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.07.019>.

9 Zheng H., Huang Q., Wang Ch. Wall sticking of high water-cut crude oil transported at temperatures below the gel point // Journal of Geophysics and Engineering. – 2015. – Vol. 12, Iss. 6. – P. 1008–1014. <https://doi.org/10.1088/1742-2132/12/6/1008>.

10 Li Q., Liu B. Erosion-Corrosion of Gathering Pipeline Steel in Oil-Water-Sand Multiphase Flow Metals. – 2023. - №13(1). – 80 p. <https://doi.org/10.3390/met13010080>.

11 Wang Z. M., Zhang J. Corrosion of multiphase flow pipelines: the impact of crude oil Corrosion Reviews. – 2015. – Vol.34, Iss.1-2.

12 Goodarzi F., Zendejboudi S. A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries // The Canadian Journal of

Chemical Engineering December. – 2018. - №97(1). – P.281-309. DOI:10.1002/cjce.23336.

13 Zhang R., Wang Y., Liu Y., Yin J. Droplet size distribution in annular flow affected by the breakup and coalescence processes // *Int. J. Heat Mass Transf.* – 2023. - № 215. – 124539 p.

14 Sousa A.M., Matos H.A., Pereira M.J. Properties of crude oil-in-water and water-in-crude oil emulsions: A critical review // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2021. - №61. – P. 1–20.

15 Ahmadi S., Khormali A. Petroleum Emulsion Stability and Separation Strategies: A Comprehensive Review // *Chem Engineering.* – 2025. - №9(5). – 113 p. <https://doi.org/10.3390/chemengineering9050113>.

16 Raya S.A., Mohd Saaid I., Abbas Ahmed A., Abubakar Umar A. A critical review of development and demulsification mechanisms of crude oil emulsion in the petroleum industry // *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* – 2020.- №10. – P. 1711–1728

17 Martinez M. I. S., Mercado R., Chaves-Guerrero A., Hassanzadeh H. Interfacial Rheology of Surfactant–Asphaltene Systems: State of the Art and Implications for Enhanced Oil Recovery Materials. – 2025. - №18(21). – 5036 p. <https://doi.org/10.3390/ma18215036>.

18 Nešić S., Govedarica O., Jovičić M., Žeravica J., Stojanov S., Antić C., Govedarica D. A Novel Approach for the Estimation of the Efficiency of Demulsification of Water-In-Crude Oil Emulsions Polymers. – 2025. - № 7(21). - 2957 p. <https://doi.org/10.3390/polym17212957>.

19 Ma J., Yao M., Yang Y.i, Zhang X. Comprehensive review on stability and demulsification of unconventional heavy oil-water emulsions // *Journal of Molecular Liquids.* – 2022. - Vol.350. – 118510 p. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118510>.

20 Shi Ch., Zhang L., Xie L., Lu X., Liu Q., He J., Mantilla C. A., Frans G.A., Berg V.D., Zeng H. Surface Interaction of Water-in-Oil Emulsion Droplets with Interfacially Active Asphaltenes *Langmuir*, 2017. - Vol. 33, №5. - P. 1265-1274.

21 Юдина Н.В., Небогина Н.А., Лоскутова Ю.В., Волкова Г.И. Формирование эмульсий в парафинистых и высокосмолистых нефтях *Химия в интересах устойчивого развития.* -2019. - №27. – С. 99–104. DOI: 10.15372/KhUR20190114

22 Yuan S., Wang Y., Wang X., Wang Y., Liu S., Duan M., Fang S. Efficient demulsification of cationic polyacrylate for oil-in-water emulsion: Synergistic effect of adsorption bridging and interfacial film breaking // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2022. - № 640. - 128393 p.

23 Yang F., Tchoukov P., Pensini E., Dabros T., Czarnecki J., Masliyah J., Xu Z. Asphaltene subfractions responsible for stabilizing water-in-crude oil emulsions. Part 1: Interfacial behaviors. *Energy Fuels.* – 2014. - №28. – P. 6897–6904.

24 Ma J., Li X., Zhang X., Sui H., He L., Wang S. A novel oxygen-containing demulsifier for efficient breaking of water-in-oil emulsions // *Chem. Eng. J.* – 2020. - №385. – 123826 p.

25 Liang Ch., Liu X., Jiang H., Xu Y., Jia Y. Dissipative Particle Dynamics-Based Simulation of the Effect of Asphaltene Structure on Oil–Water Interface Properties ACS Omega. – 2023. - №8(36). – P.33083–33097. doi:10.1021/acsomega.3c05486.

26 Zheng F., Shi Q., Vallverdu G. S., Giusti P., Bouyssiere B. Fractionation and Characterization of Petroleum Asphaltene: Focus on Metalopetroleomics Processes 2020. - № 8(11). - 1504 p. <https://doi.org/10.3390/pr8111504>.

27 Peng Y., Zhang X., Cheng L., Zhang H., Tang J., Chen H., Fan Q., Ouyang X. Effect of Asphaltenes on the Stability of Water in Crude Oil Emulsions Materials // Basel. – 2025. - №18(3). – 630 p. doi: 10.3390/ma18030630.

28 Zhang J., Li C., Yang F., Shi L., Yao B., Sun G. Influences of asphaltene subfractions with different polarities on hydrate growth at water/oil interface. // Fuel 2022. - №330. – 125546 p.

29 Tang L., Wang T., Xu Y., He X., Yan A., Zhang Z., Li Y., Chen G. Research and application progress of crude oil demulsification technology // Processes. – 2024. - №12. – 2292 p.

30 Petroni M.H.O., Corona R.R., Sad C.M., Ramos R., Castro J.M., Franco L.G., da Silva M., Elias M.Z., Castro, E.V. Role of asphaltenes and resins at the interface of petroleum emulsions (W/O): A literature review // Geoenergy Sci. Eng. – 2024. - №239. – 212932 p.

31 Alimohammadi, S., Zendehboudi, S., James, L. A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips // Fuel 2019. - №252. – P. 753–791.

32 Kar T., Hascakir B. The role of resins, asphaltenes, and water in water–oil emulsion breaking with microwave heating // Energy Fuels. – 2015. - №29. – P.3684–3690.

33 Liu D., Li C., Yang F., Sun G., You J., Cui K. Synergetic effect of resins and asphaltenes on water/oil interfacial properties and emulsion stability // Fuel. – 2019. - № 252. – P. 581–588

34 M Saad A., Aime S., Mahavadi Sh. Ch., Yi-Q. Song, M. P Yutkin, D. Weitz, T. W Patzek Adsorption of Polar Species at Crude Oil–Water Interfaces: the Chemoelastic Behavior Langmuir. – 2022. - №38(21). – P.6523–6530. doi: 10.1021/acs.langmuir.2c00058.

35 Cao C., Gu S., Song Z., Xie Z., Chang X., Shen P. The viscosifying behavior of W/O emulsion and its underlying mechanisms: Considering the interfacial adsorption of heavy components. Colloids Surf // A Physicochem. Eng. Asp. – 2022. - №632. – 127794 p.

36 Akram W., Zhang X., Wang Zh., Mostafa M. Y. M., Gunawardane A., Yang Zh., He L., Sui H. Understanding the demulsification of highly waxy shale oil emulsions by oxygen-rich demulsifiers // Fuel. – 2025. - Vol.401. – 135766 p. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135766>.

37 Chen X., Sun G., Liu D., Zhang H., Zhang H., Li Ch., Zhao Zh. Two effects of wax crystals on stabilizing water-in-oil emulsions Colloids and Surfaces A:

Physicochemical and Engineering Aspects. – 2021. - Vol.625. - 126884 p.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126884>

38 Gomes V. R., Martinez-Villabona O. J., L. Ch. de Paiva, M.C.K. de Oliveira, L. R. Morantes, A. M. Percebom Pickering stabilization of water-in-crude oil emulsions by paraffin wax crystals: Insights from X-ray scattering Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2024. - Vol.688. – 133619 p. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133619>

39 Liu C., Zheng Z., Xi C., Liu Y. Exploration of the natural waxes-tuned crystallization behavior, droplet shape and rheology properties of O/W emulsions // J. Colloid Interface Sci. – 2021. - №587. – P.417–428.

40 Xia X., Zhao Zh., Cai W., Li Ch., Yang F., Yao B., Sun G. Effects of paraffin wax content and test temperature on the stability of water-in-model waxy crude oil emulsions Colloids and Surfaces // Physicochemical and Engineering Aspects. - 2022. - Vol.652. – 129815 p. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129815>.

41 Facanali R., Porto N.d.A., Crucello J., Carvalho R.M., Vaz B.G., Hantao L.W. Naphthenic Acids: Formation, Role in Emulsion Stability, and Recent Advances in Mass Spectrometry-Based Analytical Methods // J. Anal. Methods Chem. – 2021. – 6078084 p.

42 Ella R. Shilliday Nicholas N. A. Ling Einar O. Fridjonsson Brendan F. Graham Michael L. Johns Destabilization of water-in-crude oil emulsions using naphthenic acids // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2024. -Vol.45, Iss. 10. <https://doi.org/10.1080/01932691.2023.2239331>.

43 Hassanzadeh M., Abdouss, M. Essential role of structure, architecture, and intermolecular interactions of asphaltene molecules on properties (self-association and surface activity). – Heliyon. – 2022. - № 8. – 12170 p.

44 Jiang H., Liu X., Liang Ch., Xu Y., Jia Y. Effect of asphaltene structure on interfacial properties: A dissipative particle dynamics study Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2023. – Vol.673. - 131849 p. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131849>.

45 Jin-Xin L., Heng-Jia Zh., Wang P., Jian-Ming P. Recent studies of Pickering emulsion system in petroleum treatment: The role of particles Petroleum Science. – 2021. -Vol. 18, Iss. 5. – P. 1551-1563. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.10.001>.

46 Miadonye A., Amadu M. Theoretical interpretation of pH and salinity effect on oil-in-water emulsion stability based on interfacial chemistry and implications for produced water demulsification // Processes. – 2023. - № 11. – 2470 p.

47 Silva I., Borges, B., Blanco R., Rondón M., Salager J.-L., Pereira J.C. Breaking of water-in-crude oil emulsions. 5. Effect of acid-alkaline additives on the performance of chemical demulsifiers // Energy Fuels. – 2014. - №28. – P. 3587–3593.

48 Ravera F., Dziza K., Santini E., Cristofolini L., Liggieri L. Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial properties // Adv Colloid Interface Sci. - 2021. - № 288. – 102344 p.

49 Saad M. A., Kamil M., Abdurahman N. H., Yunus R. M., Awad O. I. An Overview of Recent Advances in State-of-the-Art Techniques in the Demulsification

of Crude Oil Emulsions Processes. – 2019. - №7(7). – 470 p. <https://doi.org/10.3390/pr7070470>

50 Tang L., Wang T., Xu Y., He X., Yan A., Zhang Zh., Li Y., Chen G. Research and Application Progress of Crude Oil Demulsification Technology Processes. – 2024. - №12(10). – 2292 p., <https://doi.org/10.3390/pr12102292>

51 Krebs T., Schroën C., Boom R. Separation kinetics of an oil-in-water emulsion under enhanced gravity // Chem. Eng. Sci. – 2012. - № 71. – P. 118–125.

52 Lv X., Song Z., Yu J., Su Y., Zhao X., Sun J., Mao Y., Wang W. Study on the demulsification of refinery oily sludge enhanced by microwave irradiation // Fuel 2020. - №279. – 118417 p.

53 Mowea W.S., Ibrahim R.I., Oudah M.K. Electromagnetic heating for the separation of water-oil emulsion // Pet. Chem. – 2024. - № 64. – P. 53–61.

54 T. Zhang Ch., Li Sh. Sun Effect of Temperature on Oil–Water Separations Using Membranes in Horizontal Separators Membranes. – 2022. - №12(2). – 232 p. <https://doi.org/10.3390/membranes12020232>

55 Malik S., Khan A., Khan M., Ali N., Ahmad I., Bououdina M., Sajid M., Zaman Y. 14 - Overview of demulsification techniques in the petroleum industry Nanotechnology for Oil-Water Separation From Fundamentals to Industrial Applications Micro and Nano Technologies. – 2024. – P. 373-401. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95517-1.00015-9>

56 Wang I., Zhang B., Zhao B., Yang S., Wu K., Sun J., Hu Ch.i Demulsification performance and mechanism of oil droplets by electrocoagulation: Role of surfactant // Journal of Environmental Sciences. – 2022. – Vol. 118. – P. 171-180. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.12.018>

57 Bai X., Liu Y., Kang Y. Demulsification performance of oil-in-water emulsions utilizing bidirectional pulse electric field and fiber media Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 367. – 132923 p. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132923>

58 Taleghani S.T., Jahromi A.F., Elektorowicz M. Electro-demulsification of water-in-oil suspensions enhanced with implementing various additives // Chemosphere. – 2019. - №233. – P. 157–163.

59 Mousa H.M., Fahmy H.S., G.A M Ali, H. N. Abdelhamid, M. Ateia Membranes for Oil/Water Separation: A Review Adv Mater Interfaces. – 2022. - №22,9(27). – 10 p. 1002/admi.202200557. doi: 10.1002/admi.202200557

60 Chen Y., Liu N., Cao Y., Lin X., Xu L., Zhang W., Wei Y., Feng L. Fabrication of silica nanospheres coated membranes: Towards the effective separation of oil-in-water emulsion in extremely acidic and concentrated salty environments // Sci. Rep. – 2016. -№ 6. – 32540 p.

61 Singh, A.K. Polydimethylsiloxane based sustainable hydrophobic/oleophilic coatings for oil/water separation: A review // Clean. Mater. – 2022. - №6. – 100136 p.

62 Zhu Y., Ding Y., Wang J., Lin H., Liu F., Tang C.Y. Efficient oil recovery from emulsions through PDMS decorated nanofibrous membranes via aggregation-release demulsification // Sep. Purif. Technol. – 2024. - № 343. – 126934 p.

63 Romanova Y. N., Koroleva M. Y., Musina N. S., Maryutina T. A. Ultrasonic demulsification of water-in-crude oil emulsions: Influence of rheological properties *Chemical Engineering and Processing // Process Intensification*. – 2025. – Vol.211. – 110242 p. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2025.110242>.

64 Xie W., Li R., Lu X. Pulsed ultrasound assisted dehydration of waste oil // *Ultrason. Sonochem.* - 2015. - №26. – P.136–141.

65 Antes F.G., Diehl L.O., Pereira J.S.F., Guimarães R.C.L., Guarnieri R.A., Ferreira B.M.S., Flores E.M.M. Effect of Ultrasonic Frequency on Separation of Water from Heavy Crude Oil Emulsion Using Ultrasonic Baths. *Ultrason // Sonochem.* – 2017. - №35. – P. 541–546. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.031>

66 Pedrotti M.F., Enders M.S., Pereira L.S., Mesko M.F., Flores E.M., Bizzi C.A. Intensification of ultrasonic-assisted crude oil demulsification based on acoustic field distribution data // *Ultrason. Sonochem.* – 2018. - № 40. – P. 53–59.

67 Low J.Y., Khe Ch. S., Usman F., Hassan Y. M., Lai Ch.W., You K. Y., Lim J. W., Khoo K. Sh. Review on demulsification techniques for oil/water emulsion: Comparison of recyclable and irretrievable approaches // *Environmental Research*. – 2024. - Vol. 243. – 117840 p.

68 Ahmadi S., Khormali A., Razmjooie A. Experimental investigation on separation of water in crude oil emulsions using an oil-soluble demulsifier // *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* – 2023. - № 42. – P. 2332–2343.

69.Hadi A. A, Abdulkhabeer A.Ali Chemical demulsification techniques in oil refineries: A review *1 Materials Today: Proceedings* . – 2022. – Vol.53. – P. 58-64. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.297>.

70 Topilnytskyi P., Shyshchak M., Skorokhoda V., Torskyi V. Demulsification methods for heavy crude oil emulsions. A REVIEW *Chem. Chem. Technol.* – 2024. - Vol. 18, №2. - P. 270–283. <https://doi.org/10.23939/chcht18.02.270>.

71 Ahmadi S., Khormali A. Petroleum Emulsion Stability and Separation Strategies: A Comprehensive Review *ChemEngineering*. – 2025. - №9(5). – 113 p. <https://doi.org/10.3390/chemengineering9050113>

72 Sun Y., Xing X., Lin L., Gao P., Wang Zh., Jiang Q., Shi K., Xue J. Competitive Interfacial Displacement: Demulsifier-Asphaltene/Resin Interactions and Their Impact on Heavy Oil Emulsion Stability Processes. – 2026. - №14(1). – 91 p. <https://doi.org/10.3390/pr14010091>

73_Qu Q., Li H., Li Sh., Hu Zh., Zhu M., Chen J., Sun X., Tang Y., Zhang Z., Mi Y., Yu W. Synthesis and demulsification mechanism of an ionic liquid with four hydrophobic branches and four ionic centers *Chemosphere*. –2023. - Vol. 340. – 139802 p. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139802>.

74 Hadi A. A., Abdulkhabeer A. Ali A review of petroleum emulsification types, formation factors, and demulsification methods *Materials Today Proceedings*. – 2022. - №53(12). DOI:10.1016/j.matpr.2022.01.091.

75 Miranda-Olvera A.D., Domínguez-Esquivel, J.-M., Martínez, J. Hydrophilic–Lipophilic Balance (HLB) Correlation Method for the Selection of Ionic Liquid

Surfactant Modifiers of the Viscosity and Emulsion Stability of Heavy Oils. *Langmuir* 2025. - №41. – P. 8753–8765.

76 Pullanchery S., Kulik S., Rehl B., Hassanali A., Roke S. Charge transfer across C–H... O hydrogen bonds stabilizes oil droplets in water // *Science*. – 2021. - № 374. – P. 1366–1370.

77 Wei L., Zhang L., Chao M., Jia X., Liu C., Shi L. Synthesis and study of a new type of nonanionic demulsifier for chemical flooding emulsion demulsification. *ACS Omega*. – 2021. - № 6. – P. 17709–17719.

78 Sun H., Wang Q., Li X., He X. Novel polyether-polyquaternium copolymer as an effective reverse demulsifier for O/W emulsions: Demulsification performance and mechanism // *Fuel*. – 2020. - №263. - 116770 p.

79 Wang D., Yang D., Huang C., Huang Y., Yang D., Zhang H., Liu Q., Tang T., El-Din M.G., Kemppi, T. Stabilization mechanism and chemical demulsification of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry: A review // *Fuel*. – 2021. - №286. – 119390 p.

80 Yuan S., Wang Z., Yuan S. Understanding the chemical demulsification mechanism of oil/water emulsion by polyether polymers // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2024. - № 63. – P. 12680–12687.

81 Yang F., Tchoukov P., Qiao P., Ma X., Pensini E., Dabros T., Czarnecki J., Xu Z. Studying demulsification mechanisms of water-in-crude oil emulsions using a modified thin liquid film technique. *Colloids Surf. A Physicochem // Eng. Asp.*- 2018. - №540. – P. 215–223.

82 Yan S., Jiang P., Zhang X., Guo Y., Fang W. Cryogenic efficient phase separation of oil–water emulsions with amphiphilic hyperbranched poly (amido-amine) // *J. Mater. Chem. A*. – 2023. - № 11. – P.14145–14158.

83 Wang Q., Puerto M.C., Warudkar S., Buehler J., Biswal S.L. Recyclable amine-functionalized magnetic nanoparticles for efficient demulsification of crude oil-in-water emulsions. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* – 2018. - № 4. – P. 1553–1563.

84 Gurbanov H.R., Gasimzade A.V. Research of the Impact of New Compositions on the Decomposition of Stable Water-Oil Emulsions of Heavy Oils // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2022. - №6. – P. 19–28. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-145-6-19-28>.

85 Kumar S., Rajput V.S., Mahto, V. Experimental Studies on Demulsification of Heavy Crude Oil-in-Water Emulsions by Chemicals, Heating, and Centrifuging. *SPE Prod. Oper.* – 2021. - №36(02). – P. 375–386. <https://doi.org/10.2118/204452-PA>

86 Alsalem F., T. Thiemann Produced Water from the Oil and Gas Industry as a Resource — South Kuwait as a Case Study // *Resources*. – 2024. - №13(9). – 118 p. <https://doi.org/10.3390/resources13090118>

87 Salem F.T. Thiemann. Produced Water from Oil and Gas Exploration — Problems, Solutions and Opportunities. *Journal of Water Resource and Protection*. - 2022. - №14. – P. 142-185. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2022.142009>.

88 Abbas M. Review of technologies for oil and gas produced water treatment // *Journal of Engineering and Sustainable Development*. - 2021. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.05.044>

89 Abdelhamid C., Latrach A., Rabiei M., Venugopal K. Produced Water Treatment Technologies: A Review *Energies*. – 2025. - №18(1). - 63 p. <https://doi.org/10.3390/en18010063>

90 Alsalem F., Thiemann T. Produced Water from the Oil and Gas Industry as a Resource - South Kuwait as a Case Study // *Resources*. – 2024. - №13(9). - 118 p. <https://doi.org/10.3390/resources13090118>

91 César S.D., De Jager D., Njoya M. The role of hydrocyclone and induced gas flotation technologies in offshore produced water deoiling advancements // *Petroleum Research*. - 2025.- Vol. 10, Iss. 2. – P.342-351. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2024.10.002>

92 Nawras A. A., Jassim J., Faris N. Produced Water Treatment by Adsorption: A Review *International // Journal of Engineering Research*. – 2024. - №27(2). – P.1-10

93 Camarillo M.K., Stringfellow W.T. Biological treatment of oil and gas produced water: A review and meta-analysis // *Clean Technol. Environ. Policy*. – 2018.- №20. – P. 1127–1146.

94 ГОСТ 2477–65 — Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды

95 ГОСТ 3900-85 — Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.

96 ГОСТ 11851–85 — Нефть. Метод определения парафина.

97 ГОСТ 10577-78 — Нефтепродукты. Метод определения содержания механических примесей.

98 Патент № 98657 от 12.11.2015 Состав для разрушения водонефтяных эмульсий. Г.И. Бойко, Р.Г. Сармурзина, У.С. Карабалин, Н.П. Любченко, К.М. Касымгалиев, Е.С. Панова, Е.К. Огай.

99 ASTMUOP714-07, Metals in Miscellaneous Samples by ICP-OES, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.

100 ГОСТ 21534–76 — Нефть и нефтепродукты. Метод определения хлоридов.

101 ГОСТ 17.1.4.01–80 — Охрана природы. Гидросфера. Методы измерения массовой концентрации нефтепродуктов в водах.

102 ГОСТ 18164–72— Вода питьевая. Метод определения сухого остатка

103 Сармурзина Р.Г., Карабалин У.С., Акчулаков Б.У., Бойко Г.И., Любченко Н.П., Панова Е.С. Композиционные реагенты для разрушения сложных водонефтяных эмульсий месторождений Западного Казахстана // *НефтеГазоХимия*, 2016.

104 Salakhov R.X., Hamidullin R.F., Bodykov D.U., Dabynov B.M., Galymzhanov S.A. Investigation of the Stability of Natural Water-Oil Emulsions Formed During the Extraction of High-Viscosity Petroleum of the Republic of Kazakhstan // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. - 2019. - Т. 21, № 1. - С. 95-100.

105 Liu Y., Bai J., Guo P., Zhang W., Zhong L., Lyu C., Hao Y., Zhang M., Han X., Bi P. Experimental Study on Water-in-Heavy-Oil Droplets Stability and Viscosity Variations in the Dilution Process of Water-in-Heavy-Oil Emulsions by Light Crude Oil // *Energies*. — 2024. - Vol. 17. - № 2. - P. 332

106 Fajun Z., Zhexi T., Zhongqi Y., Hongzhi S., Yanping W., Yufei Z. Research status and analysis of stabilization mechanisms and demulsification methods of heavy oil emulsions // *Energy Science & Engineering*. - 2020. - Vol. 8. - № 12. - P. 4158-4177

107 Панова Е.С., Бойко Г.И., Сармурзина Р.Г., Любченко Н.П., Касымгалиев К.М., Карабалин У.С., Акчулаков Б.У. Способы разрушения сложных водонефтяных эмульсий месторождения Ботахан // *Нефтяное хозяйство*. – 2017. DOI: 10.24887/0028-2448-2017-6-109-111.

108 Lyubchenko N., Boiko G., Sarmurzina R., Panova Ye., Kenzhaliyev B., Karabalin U. Compositional Formulations for the Removal and Dissolution of Asphaltene–Resin–Paraffin Deposits in the Near-Wellbore Zone and Tubing Strings // *Processes*. – 2025. – Vol. 13, Iss. 10. – 3328 p.

109 Хафизов А.Р, Пестрецов Н.В., Шайдаков. В.В, Сбор, подготовка и хранение нефти // *Технология и оборудование*. - 2002. – 551 с.

110 Panova Ye.S., Issabayev Ye.A., Baigazyev M.T., Boiko G.I., Lyubchenko N.P., Sarmurzina R.G. Analysis of oil sludge and selection of solvents for the extraction method of petroleum products recovery // *Bulletin of the Karaganda University*. – Караганда. - 2018. - №4 (92). - P. 75-80.

111 Бойко Г.И., Любченко Н.П., Демеубаева Н.С., Панова Е.С., Айткалиева Г.С., Набидоллаев С.Е. Исследование физико - химических свойств водонефтяных эмульсий и нефти месторождения Каражанбас // *Труды Сатпаевских чтений*. - 2019. – Т. 2. - С.521-524.

112 Бойко Г.И., Любченко Н.П., Сармурзина Р.Г., Аскарлова Ш.А., Карабалин У.С., Досмухамбетов М.Д., Панова Е.С. Композиция для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений: Патент № 89964. Оpubл. 15.09.2014.

113 Борисов С.И, Катеев М.В., Калинин Е.С., Калинина О.С., Мелошенко Н.П., Сорокин В.В.. Механизм действия ПАВ как деэмульгаторов нефтяных эмульсии.- *Нефтяное хозяйство*. -2004.-№4. – С.74-76.

114 Orazbekuly Ye., Aitkaliyeva G., Yelubay M. New Approaches to Sample Preparation and Integrated Spectroscopic Methods for the Identification of Polioxyethylene Triolate Sorbitane for Pharmaceutical Examination of Drugs Indonesian // *J Pharm*.- 2020. - №31(3). – P. 131-143.

115 Li X.H., Deng S.D., Fu H., Guan-Nan Mu G.N. Ingibition by Tween- 85 of corrosion of cold rolled steel in 1.0 M hydrochloric acid solution // *J. Appl. Electrochem*. -2009.- Vol.39- P.1125-1135.

116 Coates J. Interpretation of Infrared spectra, A practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. – Chichester: O John Wiley and Sons Ltd, 2000.- P.10815-10837

117 Sun Y., Xing X., Lin L., Gao P., Wang Zh., Jiang Q., Shi K., Xue J. Competitive Interfacial Displacement: Demulsifier-Asphaltene // *Resin Interactions*

and Their Impact on Heavy Oil Emulsion Stability Processes. – 2026. - №14(1). - 91 p. <https://doi.org/10.3390/pr14010091>

118 Hussain S. M. Sh., Kamal M. Sh., Synthesis of Novel Ethoxylated Quaternary Ammonium Gemini Surfactants for Enhanced Oil Recovery Application Energies. – 2019. - №12. – 1731 p. doi:10.3390/en12091731.

119 Sood A.K., Kaur H., Banipal T.S. Interactions in the mixed micelles of monomeric and gemini surfactants: Influence of some co-solvents as a function of temperature Arabian // Journal of Chemistry. – 2015. - №12(8). – P. 3847-3862. doi:10.1016/j.arabjc.2015.12.009 .

120 Иванова Н.И. Мицеллообразование и поверхностные свойства водных растворов бинарных смесей Твин-80 и бромида цетилтриметиламмония // Вестник Московского Университета, 2012. - Т. 53, № 1.

121 Бойко Г.И., Любченко Н.П., Панова Е.С., Сейсекова А.А., Туребеков А.Г., Мүслимхан А.Қ. Исследование эффективности деэмульгаторов для обезвоживания водонефтяной эмульсии м. Кисымбай // Труды Международных Сатпаевских чтений, 2015. - Т. 2. – С. 763-766.

122 Бойко Г.И., Сармурзина Р.Г., Карабалин У.С., Тиесов Д.С., Любченко Н.П., Панова Е.С., Исабаев Е.А. Энергоаккумулирующие вещества нового поколения в решении проблемы очистки сточных вод объектов нефтедобычи и нефтепереработки // Нефть.Газ.Новации. – Краснодар. – 2019. - № 5 (222). – С. 93-99.

123 Boiko G., Sarmurzina R., Lyubchenko N., Kenzhaliyev B., Makhanov A., Pulatov Ye., Malbagarov A., Boiko Ye., Panova Ye. Activated Aluminum Alloys as an Alternative to Technological Solutions for Increasing Well Productivity // Processes. – 2026. - №14(3). – 448 p. <https://doi.org/10.3390/pr14030448>

124 Патент KZ № 29254 Коагулянт для очистки питьевой воды/ И.К. Бейсембетов, Б.К. Кенжалив, Г.Г. Курапов, Р.Г. Сармурзина. Опубл. 15.12.2014, бюл. № 12.