

УДК 544.66

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.2.5

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В СОСТАВАХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

© Л. П. Семихина¹, И. В. Ковалева^{1,2*}¹Тюменский государственный университет
Россия, 625003 г. Тюмень, ул. Володарского, 6.²Тюменский индустриальный университет
Россия, 625000 г. Тюмень, ул. Володарского, 38.

*Email: kova_leva@internet.ru

В настоящей работе на примере композиционных деэмульгаторов водонефтяных эмульсий показана возможность регистрации синергетического эффекта в их смесях по диэлектрическим измерениям. Данный метод позволяет избежать трудозатратных испытаний по деэмульгированию водонефтяных эмульсий.

Ключевые слова: нефтепромысловые реагенты, композиционные деэмульгаторы, синергетический эффект, поверхностно-активные вещества, подготовка нефти, диэлектрические методы исследования.

Введение

В современных условиях освоенные в прошлом веке месторождения находятся на стадии истощения, поэтому повышения объемов добычи нефти все чаще пытаются добиться за счет трудноизвлекаемых запасов нефти (ТРИЗ). К ТРИЗ относят прежде всего высоковязкие и тяжелые нефти, для которых характерны высокая плотность, вязкость, повышенное содержание парафинов, смол, асфальтенов, серы. Подготовка и переработка ТРИЗ весьма затруднительна, требует больших финансовых и материальных вложений, разработки новых дорогостоящих технологий, специального оборудования и применения более высокоэффективных нефтепромысловых реагентов. Ассортимент химических соединений для изготовления нефтепромысловых реагентов на мировом рынке достаточно широкий. Однако необходимое качество технологических процессов на нефтепромыслах способны обеспечить лишь их многокомпонентные композиционные составы, индивидуальные реагенты, даже самые высокоэффективные, как правило, обеспечить это не способны. В частности, это касается деэмульгаторов (ДЭ), необходимых для качественного обезвоживания нефтей. Поэтому все современные деэмульгаторы являются композиционными, состоящими из нескольких химических соединений, в которых высокая эффективность достигается лишь в случае наличия положительного синергетического эффекта между всеми их компонентами, благодаря которому деэмульгирующая способность смеси реагентов оказывается выше, чем у каждого компонента этой смеси в отдельности. Само явление достаточно давно известно, но его природа остается недостаточно изученной, поэтому проблематичным остается и выявление составов смесей композиционных составов деэмульгаторов с сильным синергетическим эффектом [1–4].

Мировая практика поиска оптимальных составов нефтепромысловых реагентов вплоть до настоящего времени преимущественно сводится к регистрации скорости соответствующего технологического процесса с возможными вариантами составов смесей их компонентов. Например, в проспекте фирмы BASF (Германия), создание композиционного ДЭ рекомендуется проводить следующим образом: отобрать среди имеющегося ассортимента возможных компонентов три наиболее эффективных и затем объединить их парами, в соотношении 1:1; 1:2; 2:1 и далее тройками 1:1:1; 1:1:2; 2:1:1. Но, как показала наша практика, максимальной эффективностью обладают ДЭ, состоящие не из 3, а из 7–10 компонентов (это обеспечивает также их универсальность, т.е. пригодность для обезвоживания нефтей разного состава). Однако разработка высокоэффективной синергетической композиции из большого числа компонентов по эмпирической методике BASF практически невозможна.

На непригодность мировой практики разработки высокоэффективных деэмульгаторов указывают также представленные на *рис. 1* исследования, проведенные нами в работе [5] на примере обезвоживания двух нефтей разных месторождений образцами пяти лучших реагентов Kemelix и их смесями. Из приведенного рисунка следует, что в соответствии с описанной выше мировой практикой, реагенты №1 и №2 не должны использоваться в составе композиционного деэмульгатора для нефтей обоих месторождений, поскольку из 5 исследованных реагентов реагент №1 оказывается худшим на первой нефти (*рис. 1А*), а №2 – на второй (*рис. 1Б*). Однако именно в смеси из реагентов №1 и №2 был обнаружен наибольший положительный синергетический эффект, причем обеспечивающий высокую эффективность данной смеси (реагент «1 + 2» на *рис. 1*) на обеих нефтях. В то же время *рис. 1Б* на примере смеси из двух лучших реагентов №1 и №3 (реагент «1 + 3» на *рис. 1Б*) демонстрирует случай отсутствия в ней синергетического эффекта: эффективность этой смеси оказывается почти аддитивной, т.е. хуже лучшего реагента, но лучше худшего. Использование данной смеси в составе композиционного реагента не имеет смысла.

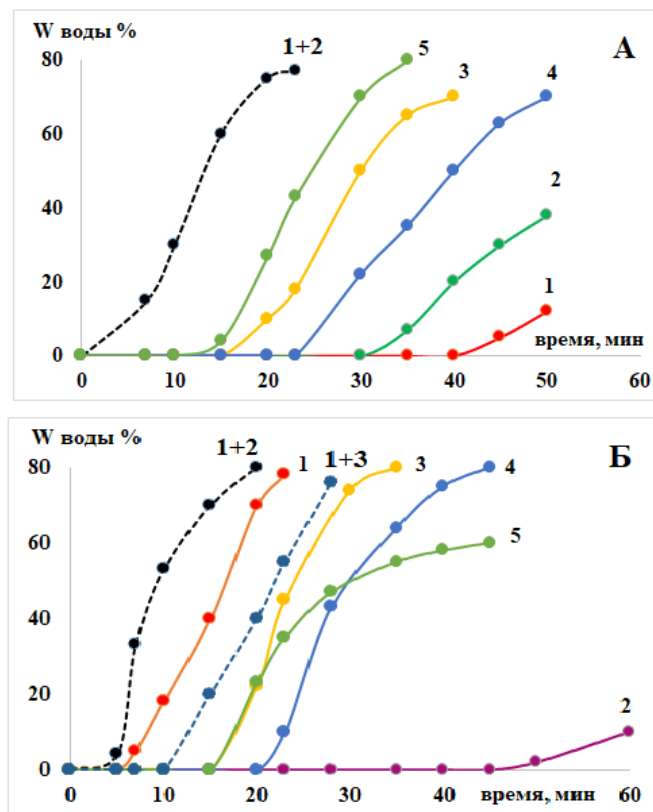


Рис. 1. Сопоставление динамик обезвоживания водонефтяных эмульсий из двух разных нефтей (Кальчинского (А) и Муравленковского (Б) месторождений) после ввода в них идентичной дозы 50% товарных форм пяти реагентов Kemelix (фирма Croda, Франция) при 20 °С: реагенты «1 + 2» и «1 + 3» – оптимальные смеси реагента №1 с №2 и №3 соответственно.

Таким образом, данное исследование показало, что общепринятая на данный момент мировая эмпирическая методика разработки ДЭ непригодна для получения многокомпонентных высокоэффективных ДЭ универсального принципа действия, необходимых для качественной подготовки продукции нефтяных месторождений, особенно трудноизвлекаемых.

Целью данной работы являлось экспериментальное обоснование возможности регистрации синергетического эффекта в составах композиционных деэмульгаторов по диэлектрическим измерениям.

Экспериментальная часть

Объектами исследования в данной работе являлись образцы двух неионогенных реагентов с деэмульгирующей способностью с различной растворимостью в воде в виде их 50% товарных форм на спиртовом растворителе (модели поставляемых на нефтепромыслы ДЭ). Для исследования явления синергизма в смесях этих реагентов был использован индуктивный диэлектрический метод (L-метод) [6–7]. Суть метода заключается в измерении у реагента частотной зависимости диэлектрического параметра – тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в сверхслабых электрических полях соленоидальных индуктивных измерительных ячеек. Величина максимума данного параметра характеризует межмолекулярные взаимодействия в исследуемом реагенте, а частота на которой он наблюдается – время жизни мицелл, образованных из его молекул.

Кроме того, с помощью лазерного анализатора Zetatrac у товарных форм реагентов определяли размеры частиц ассоциатов.

Деэмульгирующая эффективность образцов ДЭ оценивалась по динамике разделения искусственной 50% водонефтяной эмульсии на основе нефти месторождения ХМАО (Россия) общепринятым методом «Bottle test» (метод бутылочной пробы). В настоящее время это практически единственный метод оценки эффективности деэмульгаторов водонефтяных эмульсий. Суть метода в визуальном наблюдении изменения столба выпавшей воды из водонефтяной эмульсии с течением времени.

Результаты и их обсуждения

Полученные в данной работе экспериментальные результаты о трансформации частотных характеристик тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ товарных форм деэмульгаторов на примере двух реагентов и их смесей приведены на *рис. 2А*.

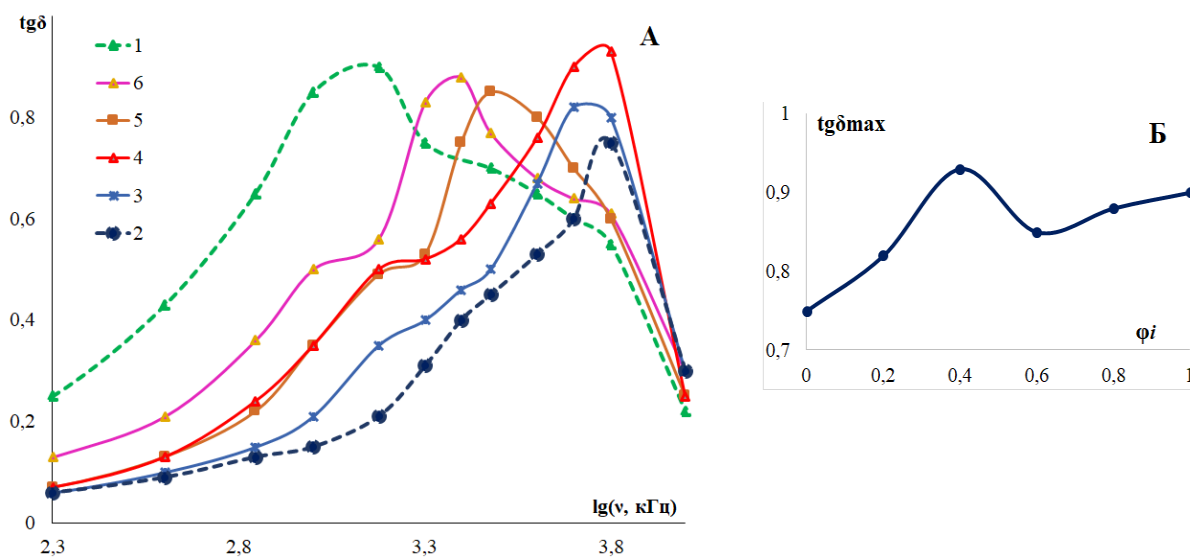


Рис. 2. А – частотные зависимости $\text{tg}\delta$ исходных реагентов №1(1) и №2(2) и их смесей с 20% (3); 40% (4); 60% (5) и 80% (6) содержанием реагента №1 в №2; Б – зависимости $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ смесей реагентов от доли ϕ реагента №1 в №2.

Как видим, у исследованных образцов реагентов и их смесей в диапазоне частот 10 кГц – 10 МГц наблюдается максимум $\text{tg}\delta$. А *рис. 2Б* демонстрирует, что максимальная величина этого максимума (величина $\text{tg}\delta_{\text{max}}$) соответствует составу композиционного деэмульгатора с 40% содержанием реагента №1 в его смеси с реагентом №2. Причем значение $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ данной композиции оказывается выше, чем значения величин $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ у исходных реагентов №1 и №2.

Поскольку величина $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ характеризует межмолекулярные взаимодействия в исследуемом реагенте, то полагалось, что чем выше данное значение у реагента, тем выше должна быть и его деэмульгирующая способность. Для проверки данной гипотезы у товарных форм смесей реагентов №1 и №2 было проведено исследование деэмульгирующей способности – *рис. 3*.

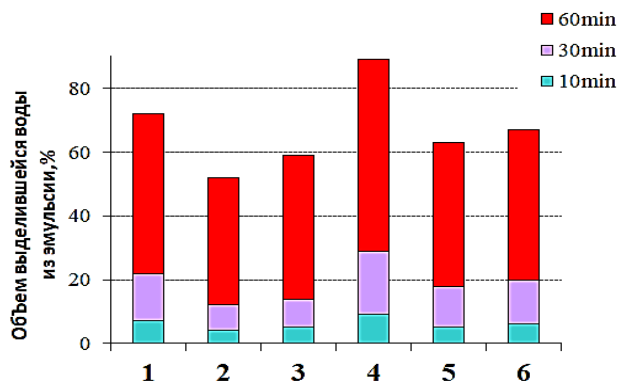


Рис. 3. Динамики выделения воды из 50% водонефтяной эмульсии при температуре 23 °С после ввода 60г/т исходных реагентов №1(1) и №2(2) и их смесей с 20% (3); 40% (4); 60% (5) и 80% (6) содержанием реагента №1 в №2.

Согласно *рис. 3*, наибольшей деэмульгирующей эффективностью обладает смесь с 40% содержанием реагента №1 в №2, для которой максимальна и величина $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ (как видим, оптимуму состава не соответствуют предлагаемые фирмой BASF (Германия) соотношения 1:1; 1:2; 2:1 между дозами реагентов в смеси). Наличие синергетического эффекта в полученной смеси подтверждается тем, что ее эффективность оказывается заметно выше, чем у компонентов в отдельности. Следует также отметить, что из двух исследуемых реагентов №1 в №2 деэмульгирующая эффективность оказывается выше у реагента №1 с более высоким значением $\text{tg}\delta_{\text{max}}$. Таким

образом, метод позволяет не только выявлять оптимальные составы смесей реагентов, но и отбирать наиболее перспективные компоненты для этих смесей среди имеющегося их ассортимента.

Поскольку величина $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ товарной формы реагента характеризует межмолекулярные взаимодействия в нем, то из сопоставления результатов экспериментов на *рис. 2* и *3* следует, что условием положительного синергетического эффекта в смеси реагентов является увеличение в ней этих взаимодействий. В таком случае можно предложить следующее условие возникновения данного эффекта:

$$(\text{tg}\delta_{\text{max}})_{\text{смеси}} > \sum_{i=1}^n \varphi_i \cdot (\text{tg}\delta_{\text{max}})_i,$$

где φ_i и $(\text{tg}\delta_{\text{max}})_i$ – доля и величина $(\text{tg}\delta_{\text{max}})$ для i -компоненты в смеси, n – их число.

Как показали дальнейшие эксперименты, следствием возникновения положительного синергетического эффекта в смеси реагентов является переход ее товарной формы в состояние жидкого «нанокompозита», поскольку размеры ассоциатов, образовавшихся из входящих в состав товарной формы композиционного деэмульгатора молекул его ПАВ и растворителя, имеют наноразмерный ряд – *рис. 4*.

Согласно *рис. 4Б* в полученной синергетической композиции превалируют частицы с размерами менее 10 нм (в реагенте №2 все частицы были более 100 нм, в №1 большинство частиц имели размер около 20 нм, а 12% – более 1 000 нм). Поскольку именно в виде таких частиц деэмульгатор начинает взаимодействовать с водонефтяной эмульсией в условиях подготовки нефти, то чем меньше размер этих частиц, тем с большим объемом водонефтяной эмульсии они начинают взаимодействовать, так как их число обратно пропорционально кубу их размеров, что в итоге обеспечивает более высокую эффективность ДЭ с минимальными размерами частиц.

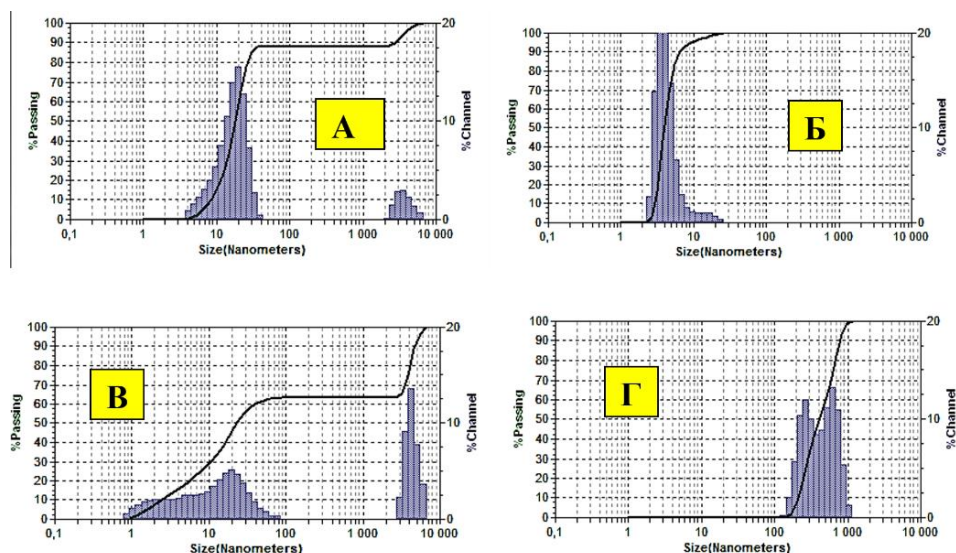


Рис. 4. Распределения частиц по размерам исходных реагентов №1(А) и №2(Г) и их смесей с 40% (Б), 80% (В) содержанием реагента №1 в №2.

Заключение

Основным достоинством использования диэлектрических измерений для выявления составов товарных форм композиционных деэмульгаторов с максимальным синергетическим эффектом является возможность оптимизировать их составы фактически на уровне межмолекулярных взаимодействий. При этом оптимум состава смеси между двумя реагентами выявляется раз и навсегда, то есть не требует подбора под каждую конкретную нефть. Тем самым метод позволяет разрабатывать деэмульгаторы универсального принципа действия, малочувствительные к составу нефтей. На разных нефтях будет отличаться лишь рабочая дозировка таких реагентов, превышая эффективности аналогов, разработанных эмпирическим методом. Таким образом, данный экспериментальный метод регистрации синергетического эффекта в композиционных составах деэмульгаторов позволяет существенно (многократно) сократить время подбора их оптимального состава с максимальной эффективностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Позднышев Г. Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. М.: Недра, 1982. 221 с.
2. Тронов В. П. Промысловая подготовка нефти. Казань: ФЭН, 2000. 416 с.
3. Bin Xu, Xiaoguang Zhou, Chen Wang. Synergistic effect of demulsifiers with different structures for crude oil emulsions // Petroleum Science and Technology. 2016. Vol. 34. P. 485–490.

4. Xiao Xia, Jun Ma, Fei Liu, Haifeng Cong, Xingang Li. A Novel demulsifier with strong hydrogen bonding for effective breaking of water-in-heavy oil emulsions // International Journal of Molecular Sciences. 2023. Vol. 24(19). P. 19.
5. Семихина Л. П., Ковалева И. В., Антипова Е. А., Евсеева Н. Н., Семихин Д. В. Импортзамещающие деэмульгаторы производства ООО НПП «Макромер» им. В. С. Лебедева и научные основы их разработки // Нефтяное хозяйство. 2024. С. 103–106.
6. Семихина Л. П. Низкочастотная диэлькометрия жидкостей в слабых вихревых электрических полях: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.01. СПб., 2007. 7 с.
7. Семихина Л. П., Семихин Д. В. Способ выявления синергизма в композиционных деэмульгаторах по низкочастотным диэлектрическим измерениям. Патент РФ №2301253. МПК C10G 33/04 (2006.01).22 2006101425/28; заявлено 18.01.2006; опубликовано 20.06.2007. Бюл. №17 – 4 с. 6.

Поступила в редакцию 03.02.2025 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.2.5

THE SYNERGISTIC EFFECT INVESTIGATION IN COMPOSITE DEMULSIFIERS© L. P Semikhina¹, I. V. Kovaleva^{1,2*}¹*Tyumen State University
6 Volodarsky st., 525003 Tyumen, Russia.*²*Tyumen Industrial University
38 Volodarsky st., 625000 Tyumen, Russia.***Email: kova_leva@internet.ru*

In this paper on the example of water-oil emulsions composite demulsifiers, the possibility of detecting a synergistic effect in their compositions using dielectric measurements is shown. This method avoids time-consuming demulsification tests on water-oil emulsions.

Keywords: oilfield reagents, composite demulsifiers, synergistic effect, surfactants, oil treatment, dielectric measurements.

*Received 03.02.2025.***Об авторах/About the authors****СЕМИХИНА Людмила Петровна**

Тюменский государственный университет, Россия.
Профессор кафедры прикладной и технической физики,
доцент, доктор физ.-мат. наук.
Email: semikhina@mail.ru

SEMIKHINA Ludmila Petrovna

Tyumen State University, Russia.
Professor of the Department of Applied and Technical Physics,
docent, Dr. of Physical and Mathematical Sciences.
Email: semikhina@mail.ru
ORCID: 0000-0001-8229-9269.

КОВАЛЕВА Ирина Владимировна

Тюменский государственный университет, Россия.
Аспирант кафедры прикладной и технической физики.
Тюменский индустриальный университет, Россия.
Ассистент кафедры физики и приборостроения.
Email: kova_leva@internet.ru

KOVALEVA Irina Vladimirovna

Tyumen State University, Russia.
Postgraduate student of the Department of Applied
and Technical Physics.
Tyumen Industrial University, Russia.
Assistant of the Department of Physics and Instrumentation.
Email: kova_leva@internet.ru
ORCID: 0009-0004-4809-4525.