

Введение В настоящее время основная масса нефти добывается с применением методов заводнения продуктивных пластов. Отсюда, по мере разработки пласта возрастает его обводненность и на поверхность Земли нефть поступает в виде водонефтяной эмульсии. Устойчивости эмульсии, в первую очередь, способствует наличие в нефти природных эмульгаторов, таких как асфальтены, смолы, соли нафтеновых кислот, парафины, которые создают на границе раздела фаз вода (дисперсная фаза) - нефть (дисперсионная среда) прочные адсорбционные слои [1-3]. Это приводит к тому, что без использования специальных методов обезвоживания нефтяная эмульсия практически не разрушается. На сегодняшний день известно множество технологических приёмов и технических устройств, позволяющих с помощью определённых воздействий на эмульсию или их комбинаций вызвать её полное разрушение. При этом, самым эффективным считается термохимический метод, заключающий воздействие температуры и специальных деэмульгаторов [2]. Со временем по мере разработки нефтяного месторождения состав и свойства добываемых эмульсий меняются, поэтому возникает необходимость обновления ассортимента путем разработки новых более эффективных деэмульгаторов. Деэмульгаторы должны обладать рядом свойств, способствующих процессу разрушения водонефтяных эмульсий. Это, в первую очередь, высокая поверхностная активность реагентов и создаваемое ими низкое межфазное натяжение, которые способствуют быстрой адсорбции деэмульгаторов на межфазную границу, вытеснению природных эмульгаторов с границы раздела фаз и слипанию глобул дисперсной фазы. Поэтому возникает необходимость исследования поведения реагентов-деэмульгаторов или их композиций на границе раздела вода-нефть. Следует сразу сказать, что использование нефти в качестве неполярной фазы нецелесообразно, так как нефти с разных месторождений различны по составу, что препятствует объективной оценке поверхностно-активных свойств испытуемых веществ в этой системе. Поэтому такие исследования обычно проводят на системах, моделирующих нефтяную эмульсию, например: вода-бензол, вода-толуол или вода-октан. Поверхностное и межфазное натяжение измеряют с помощью тензиометров и сталагмометров. Если исследуемая система находится в термодинамическом равновесии (параметры системы не изменяются во времени), то определяют статическое поверхностное/межфазное натяжение. Экспериментальная часть Определение поверхностно-активных свойств ПАВ мы проводили на границе фаз толуол-вода и воздух- вода. Для сравнения были исследованы наиболее распространенные промышленные реагенты-деэмульгаторы. Определение межфазного натяжения проводили методом отрыва кольца тензиометра в системе вода-ПАВ-толуол, и сталагмометрическим методом в системе вода-ПАВ-воздух. Метод отрыва кольца на тензиометре Это метод для определения поверхностного/межфазного натяжения, который основан на измерении максимального усилия (F) для отрыва

кольца с известной геометрией (длиной смачивания, L), сделанного из хорошо смачиваемого материала (угол смачивания = 0), как показано на рис.1. При подъёме кольца жидкость стремится стечь с него, что приводит к постепенному утончению плёнки жидкости и отрыву кольца. Рис. 1 - Отрыв кольца на тензиометре Метод счета или взвешивания капель (сталагмометрический) Сталагмометрический метод определения поверхностного натяжения жидкости прибором, называемым сталагмометром, основан на установлении массы капли жидкости, медленно образующейся и отрывающейся с конца капилляра, как показано на рис. 2. Рис. 2 - Отрыв капли на сталагмометре Практически удобнее определять не массу капли, а ее объем или число капель в резервуаре с известным объемом. Число капель подсчитывают при вытекании жидкости через капилляр. Применяют сравнительный метод для определения поверхностного натяжения жидкости. Он заключается в том, что подсчитывают число капель n_0 эталонной жидкости, поверхностное натяжение σ_0 которой известно, и число капель n_x испытуемой жидкости с поверхностным натяжением σ_x .

Поверхностное натяжение испытуемой жидкости вычисляют по уравнению (1): или (1) где ρ_0 и ρ_x - плотность эталонной жидкости и испытуемой жидкости соответственно; 72,75 - поверхностное натяжение воды при 20 °С, дин/см [4]. Результаты исследования поверхностных свойств реагентов представлены в таблице 1. Таблица 1 - Сводная таблица результатов измерения поверхностного натяжения тензиометрическим и сталагмометрическим методами

Название испытуемого реагента	Поверхностное натяжение водного раствора реагента (мН/м) при концентрации реагента в воде, % мас	0,002	0,005	0,01	0,02	0,03
Лапрол 6003	на границе фаз вода-воздух, мН/м	74,9	65,3	52,7		
Лапрол 4202		48,3	45	42		
Реапон-4В		67,5	65,3	55,7	45,3	44,3
Д-157		53	52,9	52,9	52,6	52,2
α - олефинсульфонат		75	70,5	60,5	52,3	
Алкил-сульфат натрия		76	71,7	61,7	53,5	
ДФ-1		73,2	71,4	63,4	50,8	
Ф-3761		79,7	69,3	59,5	48,5	
на границе фаз вода-толуол, мН/м	Лапрол 6003	17,03	16,2	15,5	15,4	14,6
Лапрол 4202		14,1	13,3	12,3		
Реапон-4В		12,2	10,5	8,3	5,85	2
Д-157		12,8	11,7	11,2	10,6	10,2
α - олефинсульфонат		21,8	19,06	16,2	13,7	9,8
Алкил-сульфат натрия		19,9	17,4	13,2		
ДФ-1		18,3	15,3	8,03	4,2	
Ф-3761		2,5	1,6	1,5	1	

Классически считается, что большей деэмульгирующей активности реагентов соответствует большая их поверхностная активность на границе раздела различных фаз, например, воздуха - воды и толуола - воды. Однако, опыт показывает, что подобная прямая взаимосвязь прослеживается весьма нерегулярно [5]. На рисунке 3 показано снижение поверхностного натяжения реагентами в системе вода-толуол и вода-воздух относительно чистых фаз. Рис. 3 - Сводные данные поверхностного натяжения реагентов - деэмульгаторов тензиометрическим и сталагмометрическим методами в % соотношении

В таблице 2 приведены результаты обезвоживания разных нефтей испытуемыми реагентами. Из таблицы 2 видно, что лучшая динамика и глубина обезвоживания нефти №1

характерна для Лапрола 4202 и Реапона-4В, что соотносится с данными по поверхностной активности в системе вода-воздух (но не подтверждается на примере Ф-3761). Однако на границе вода-толуол поверхностное натяжение у Реапона-4В существенно ниже, чем у Лапрола 4202. Это, в свою очередь, находит отклик в результатах обезвоживания нефти №2, где Реапон-4В, единственный из реагентов, отделил некоторое количество воды. Таблица 2 - Оценка эффективности реагентов по глубине обезвоживания

Название реагента	Нефть №1	Нефть №2	22 °С	45°С	22 °С	70 °С
Лапрол 6003	12	84	0	0		
Лапрол 4202	51	84	0	0		
Реапон-4В	54	78	0	36		
Д-157	0	84,5	0			
следы -олефинсульфонат	0	90	0	0		
Алкилсульфатнатрия	0	0	0			
следы ДФ-1	6	93	0	0		
Ф-3761	48	96	0			
следы В целом						

можно видеть, что результаты по снижению поверхностного натяжения в системе вода-воздух соотносимы лишь с глубиной обезвоживания при холодном отстое (220С), но не отражают ситуацию по обезвоживанию при повышенных температурах. Неоднозначна ситуация и в интерпретации результатов на системе толуол-вода. Наибольшее снижение поверхностного натяжения наблюдается у Реапона-4В и Ф-3761 и, действительно, на той или иной нефти можно отметить их преимущества, особенно в случае Реапона-4В на нефти №2. Но в случае остальных реагентов не представляется возможным выразить какие-либо пропорциональные взаимосвязи между натяжением и деэмульгирующей активностью. По-видимому, поверхностные свойства деэмульгаторов, как прогнозирующий фактор, могут быть использованы в математическом аппарате только в тесной взаимосвязи с другими свойствами ПАВ и используемых нефтей. И, безусловно, не следует отказываться от измерения поверхностного натяжения в системе вода-воздух в пользу системы вода-толуол, так как даже в рамках приведенных результатов, каждая система способна дать некоторые намеки на механизмы происходящих процессов при обезвоживании нефти реагентами-деэмульгаторами.