

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО КОМПЛЕКСА ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЭМУЛЬГИРОВАНИЯ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© 2023 г. Azizollah Khormali^{1,*}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences and Engineering, Gonbad Kavous University, Basirat Blvd.,
Shahid Fallahi St., Gonbad Kavous 49717-99151 Iran

*E-mail: aziz.khormaly.put@gmail.com; a.khormali@gonbad.ac.ir

Поступила в редакцию 10 апреля 2021 г.

После доработки 23 декабря 2022 г.

Принята к публикации 12 мая 2023 г.

Для повышения эффективности деэмульгирования водонефтяных эмульсий разработан оптимизированный многокомпонентный комплекс деэмульгаторов BDTXI, включающий три активных компонента бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия, хлорид додецилтриметиламмония, хлорид триоктилметиламмония), а также ксилол и изопропанол. Между активными компонентами BSTXI наблюдался положительный синергетический эффект. Эффективность деэмульгирования (*DE*) комплекса BDTXI была выше, чем отдельных коммерческих реагентов при любых концентрациях деэмульгаторов, содержании воды и температуре. Изменение температуры и содержания воды в эмульсиях не повлияло на эффективность деэмульгирования BDTXI. Результаты анализа интенсивности обратного рассеяния света, показателя устойчивости Turbiscan[®], дзета-потенциала и скорости сдвига эмульсий в присутствии различных деэмульгаторов показали, что комплекс BDTXI может разрушать эмульсии эффективнее и быстрее, чем коммерческие реагенты по отдельности.

Ключевые слова: деэмульгатор, эмульсия, параметр флокуляции асфальтенов, обратное рассеяние света, дзета-потенциал

DOI: 10.31857/S002824212303005X, **EDN:** JVBQHR

Эмульсия представляет собой гетерогенную систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, обладающую свойствами, отличными от исходных компонентов. Образование стабильной эмульсии в нефтяной скважине может снизить производительность добывающего оборудования из-за возможного увеличения перегрузок двигателя или давления жидкости [1–4]. Причиной высокой стабильности нефтяных эмульсий является образование защитного слоя на поверхности капель воды за счет природных стабилизаторов (эмульгаторов), содержащихся в нефти. Этот слой повышает вязкость и эластичность нефтяных эмульсий и предотвращает слипание сталкивающихся капель эмульгированной воды. Эмульсии можно разделить на монодисперсные (все глобулы воды имеют

одинаковый размер) и полидисперсные (глобулы воды имеют разные размеры) [5–7]. Из-за интенсивного перемешивания нефти и воды при добыче нефти насосами чаще всего наблюдается образование полидисперсных эмульсий обратного типа. Такие структуры имеют более высокие значения вязкости и устойчивости и обычно образуются при обводненности скважин в пределах от 30 до 80% [8, 9].

Для разрушения нефтяных эмульсий предложено множество методов. Предотвращение образования нефтяных эмульсий – один из распространенных методов борьбы с эмульсиями в нефтяной промышленности. Применение химических реагентов-деэмульгаторов является наиболее эффективным методом отделения воды от эмульсий

[10–13]. При деэмульгировании нефтяных эмульсий важную роль играет адсорбция и десорбция деэмульгаторов на границе раздела вода–нефть. Введение в систему активного деэмульгатора позволяет заместить или разрушить защитный слой, глобулы слипаются, образуя более крупные капли, и эмульсия разрушается [14, 15].

Разрушение эмульсий, в которых вода находится в высокодисперсном состоянии, затруднено из-за высоких вязкости и плотности высоковязкой нефти, а также содержащихся в ней большого количества асфальтенов и смол, обладающих эмульгирующей и стабилизирующей способностью. Поэтому традиционные деэмульгаторы, например однокомпонентные, неэффективны для деэмульгирования таких эмульсий. В настоящее время большинство деэмульгаторов, применяемых на нефтяных месторождениях, являются многокомпонентными, в их состав могут входить поверхностно-активные вещества (ПАВ) [16–18]. В работе Ху и др. [18] сообщается о высокой эффективности деэмульгирования смесью деэмульгаторов с прямой и разветвленной цепью, проявляющей синергетический эффект за счет снижения поверхностного натяжения. Одна из важнейших характеристик поверхностных свойств деэмульгаторов – их способность изменять межфазное натяжение на границе раздела нефть–вода и критическую концентрацию мицеллообразования. Эффективность деэмульгатора можно охарактеризовать его способностью снижать межфазное натяжение на границе раздела нефть–вода. Оптимальные значения межфазного натяжения позволяют регулировать концентрацию деэмульгатора, что способствует улучшению технико-экономических показателей процесса подготовки нефти [19–21]. Кроме того, ПАВ могут изменять фазовое и энергетическое взаимодействие на границах раздела за счет положительной адсорбции. В качестве деэмульгаторов широко используются высокоэффективные неионные водорастворимые ПАВ с хорошими диффузионными свойствами [22, 23].

Эффективность деэмульгатора можно определить по интенсивности разрушения эмульсии. Это связано с концентрацией деэмульгатора, температурой, продолжительностью процесса деэмульгирования и характеристиками пластового флюида (содержание солей, воды, органических компонентов, механических примесей) [24–28]. Использо-

вание деэмульгатора может привести к пептизации и вытеснению природных ПАВ, содержащихся в нефти. Кроме того, эффективность процесса деэмульгирования зависит от интенсивности взаимодействия деэмульгатора с нефтяной и водной фазами. Также эффективность деэмульгатора можно оценить по его адсорбции на границе раздела нефть–вода [29, 30].

Введение в эмульсию высоких концентраций деэмульгатора может привести к обратному эффекту – повышению устойчивости эмульсии за счет образования стабильных ассоциатов [31, 32]. В работе Biniaz и др. [31] сообщается о применении в качестве деэмульгаторов ионных жидкостей ТОМАС (хлорид триоктилметиламмония), ТОМАВ (бромид триоктилметиламмония), СТАВ (бромид 1-гексадецилтриметиламмония). Авторы работы пришли к выводу, что эффективность удаления воды можно увеличивать до тех пор, пока концентрация деэмульгатора не достигнет критической концентрации коагуляции. Другим недостатком использования деэмульгаторов в высоких концентрациях является отсутствие правильно подобранного растворителя для деэмульгатора, способного обеспечить диспергирование реагента. В этом случае не будет достигнуто доведение реагента непосредственно до глобул дисперсной фазы. В результате невозможно предотвратить дальнейшее слипание дисперсной фазы [6, 33, 34]. В работе Zolfaghari и др. [21] сообщается о высокой эффективности катионных ПАВ – хлорида додецилтриметиламмония (DTAC) и бромид алкилтриметиламмония (ATAB), которые могут отделять воду за счет снижения отрицательного поверхностного заряда и коалесценции капель в эмульсии. В работе [35] Silva и др. исследовали эффективность применения различных ионных жидкостей для разрушения водных эмульсий тяжелой сырой нефти. Отмечено, что ионные жидкости на основе катионов имидазолия (такие как бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия – BLM1) в низких концентрациях могут эффективно отделять воду в эмульсиях тяжелой нефти.

Целью данной работы была разработка многокомпонентного комплекса деэмульгаторов для улучшения процесса деэмульгирования. Для этого оценивали эффективность пяти коммерческих реагентов в различных условиях. Был оптимизи-

Таблица 1. Используемые коммерческие деэмульгаторы

Деэмульгатор	Сокращенное наименование
Этоксилат нонилфенола	NPE
Бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия	BMLI
Дитиокарбамат	DTC
Хлорид додецилтриметиламмония	DTAC
Хлорид триоктилметиламмония	TOMAC

Таблица 2. Характеристики нефти

Физическая характеристика	Значение
Плотность по шкале API при 15°C	26.74
Вязкость при 15°C, мПа·с	17.7
SARA-анализ, %:	
Насыщенные углеводороды	43.1
Ароматические углеводороды	39.2
Смолы	9.3
Асфальтены	8.4

Таблица 3. Ионный состав синтетической пластовой воды

Ион	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Ba ²⁺	Sr ²⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	TDS*
Концентрация, мг/л	32544	846	9542	618	58641	145	451	215	104	10306

* Общая минерализация.

рован состав комплекса деэмульгаторов (BDTXI), состоящий из следующих компонентов: 70 мас. % трех активных компонентов (BLMI – 19.6%, DTAC – 23.8%, TOMAC – 26.6%), 25 мас. % ксилола и 5 мас. % изопропанола. Концентрации компонентов разрабатываемого комплекса деэмульгаторов определяли исходя из получения наилучшего синергетического эффекта. Оптимальную эффективную концентрацию деэмульгаторов определяли путем проведения статических и динамических испытаний. Кроме того, было исследовано влияние на эффективность деэмульгирования температуры и содержания воды в эмульсиях. Для анализа процесса водоотделения изучали интенсивность обратного рассеяния света и показатель устойчивости Turbiscan® эмульсий с использованием и без использования деэмульгаторов. Конечной целью

исследования являлось сравнение эффективности BDTXI с реагентами, входящими в состав комплекса, путем определения параметра флокуляции асфальтенов, дзета-потенциала и напряжения сдвига.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Используемые реагенты и пластовые жидкости. Для разработки комплекса BDTXI использовали пять коммерческих деэмульгаторов, широко применяемых в нефтяной промышленности. Исследуемые реагенты – ионные жидкости и различные поверхностно-активные вещества (табл. 1).

Для исследования эффективности отделения воды в различных условиях были приготовлены эмульсии с добавлением нефти и синтетической пластовой воды, свойства которых представлены в табл. 2 и 3. Используемые жидкости (сырая нефть

и пластовая вода) относятся к иранским нефтяным месторождениям.

Эмульсии готовили путем смешивания нефти и воды в различных соотношениях с помощью лабораторного миксера, при температуре 60°C и частоте вращения 11 000 об/мин в течение 10 мин.

Оценка эффективности деэмульгирования методом бутылочного теста. Исследование эффективности эмульгаторов для отделения воды в эмульсиях было проведено с использованием бутылочного теста. Данный метод позволяет надежно определить оптимальную концентрацию деэмульгатора для эффективного процесса деэмульгирования. Кроме того, может быть исследована кинетика разделения водной фазы при различных концентрациях деэмульгаторов. Для этой цели использовались стеклянные флаконы объемом 50 мл. В каждом эксперименте во флакон наливали 50 мл приготовленной эмульсии, а затем добавляли к ней деэмульгатор в требуемой концентрации. Эксперименты проводились в диапазоне концентраций деэмульгаторов от 0 до 100 ppm. Смесь эмульсии и деэмульгатора во флаконах встряхивали в течение 3–4 мин и помещали на лабораторную водяную баню на 45 мин для равномерного нагрева. Затем измеряли объем отделенной воды в присутствии деэмульгатора (V_1). Таким образом, эффективность деэмульгирования оценивали путем измерения объема отделенной воды после использования деэмульгаторов [29, 36, 37]. Эффективность деэмульгирования при испытаниях в бутылках была рассчитана следующим образом:

$$DE = \frac{V_1}{V_0} \times 100, \quad (1)$$

где DE – эффективность деэмульгирования, %; V_1 – объем отделенной воды после применения деэмульгатора; V_0 – начальный объем воды в эмульсии перед испытанием.

Первоначально для определения наиболее эффективных реагентов использовали указанные в табл. 1 деэмульгаторы (PER, MIL, DTC, OT DTC ДО MAC). Затем бутылочные тесты провели в присутствии BMLI, DTAC и TOMAC (как деэмульгаторов с наилучшей эффективностью) при 70 ppm,

чтобы определить оптимальное процентное содержание для разработки нового комплекса.

Определение параметра флокуляции асфальтенов. Параметр флокуляции асфальтенов (F_p), характеризующий коллоидно-дисперсное состояние основных высокомолекулярных компонентов нефти в пробе, определяли в присутствии деэмульгаторов в различных концентрациях. Суть используемого метода заключается в следующем: равномерная окраска на фильтровальной бумаге после нанесения реагента свидетельствует об отсутствии каких-либо ассоциатов или дисперсных частиц в анализируемой эмульсии, а появление неоднородного пятна (темной точки в центре) – о наличии в ней ассоциированных (крупнодисперсных) частиц асфальтенов. При более высоких значениях параметра флокуляции асфальтенов большее количество нефти находится в крупнодисперсных (взвешенных) системах. Параметр флокуляции асфальтенов зависит от различных факторов, таких как концентрации флокулирующего агента (флокулянта) n -гептана и асфальтенов в растворе. F_p определяются как объем n -гептана, необходимый для инициирования агрегации и коагуляции асфальтенов, и повышается за счет увеличения содержания n -гептана. Следует отметить, что стабильность эмульсии растет с увеличением F_p . Параметр флокуляции асфальтенов (%) рассчитывали по следующей формуле [38, 39]:

$$F_p = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \times 100, \quad (2)$$

где V_1 – минимальный объем n -гептана, который необходимо добавить в определенный объем нефти (V_2) для получения неоднородного окрашивания. Уменьшение количества n -гептана, вводимого в удельный объем нефти, может соответствовать началу появления в системе дисперсной фазы. Параметр флокуляции асфальтенов оценивали в присутствии деэмульгаторов различной концентрации.

Определение дзета-потенциала. Дзета-потенциал является одним из параметров, который может помочь лучше понять поведение эмульгирующих агентов в эмульсиях и эффективность деэмульгирования. Увеличение значения дзета-потенциала

указывает на большее отделение воды в эмульсии. Этот параметр в присутствии деэмульгаторов определяли с помощью аппарата для электрофореза (лазерный доплеровский электрофорез). В используемом устройстве размер взвешенных частиц оценивается методом динамического рассеяния света, а дзета-потенциал анализируется методом лазерного доплеровского электрофореза. Диапазон измерений составлял от -200 до 200 мВ. Дзета-потенциал определяли в эмульсиях (50:50 вода/нефть) с использованием деэмульгаторов (BDTXI, TOMAC, DTAC, BLMI) в различных концентрациях. Все измерения проводили при 25°C и концентрации деэмульгаторов от 0 до 100 ppm. Мельчайшие частицы, диспергированные в растворе, несут положительный или отрицательный заряд. Они окружены ионами с противоположными зарядами и подвержены тепловому движению. Когда к эмульсии прикладывают разность потенциалов, заряженные частицы движутся к электроду, заряд которого противоположен их заряду. Скорость движения частицы пропорциональна приложенной разности потенциалов. При облучении раствора лазерным источником света можно наблюдать рассеянный свет, для которого появляется доплеровский сдвиг, пропорциональный скорости частиц. Определение дзета-потенциала проводили путем измерения величины сдвига частоты рассеянного света.

Определение интенсивности обратного рассеяния света и показателя устойчивости Turbiscan®. Для оценки эффективности процесса деэмульгирования можно использовать интенсивность обратного рассеяния света (BSI) и показатель устойчивости Turbiscan® (TSI). Более низкое значение BSI и более высокое значение TSI характерны для эмульсии с низкой устойчивостью. Для измерения значений BSI и TSI применяли анализатор устойчивости Turbiscan®, работающий на основе метода динамического рассеяния света (DLS), позволяющий вычислить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Используемая технология Turbiscan основана на использовании многократного рассеяния света, при котором световые импульсы (800 нм) падают на образец эмульсии с течением времени, и позволяет определять размер частиц в эмульсии в диапазоне от 10 нм до 1 мм. В этом ис-

следовании BSI и TSI оценивали в течение 200-минутного теста с использованием приготовленных эмульсий в отсутствие (пустой корпус) и в присутствии деэмульгаторов (BMLI, DTAC, TOMAC и BDTXI) в концентрации 60 ppm. Испытания проводились при комнатных условиях с использованием образца эмульсии объемом 15 мл для каждого теста. Значение BSI рассчитывали согласно закону рассеяния Ми следующим образом [40, 41]:

$$BSI = \left[\frac{3\phi(1-g)Q_s}{2d} \right]^{0.5}, \quad (3)$$

где ϕ – объемная доля частиц в эмульсии; g и Q_s – параметры закона рассеяния Ми; d – средний диаметр частиц.

Значение TSI рассчитывали по следующей формуле [41, 42]:

$$TSI = \left[\frac{\sum_{k=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{0.5}, \quad (4)$$

где x_i – среднее значение интенсивности рассеянного света; $\bar{x}$ – среднее значение x_i ; n – количество сканирований.

Измерение напряжения сдвига. Изменение напряжения сдвига исследовали при различных значениях скорости сдвига с использованием и без использования деэмульгаторов. Для этого применяли ротационный вискозиметр Rheotest RN 4.1 Medinger GmbH. Образцы эмульсии помещались во внешний цилиндр вискозиметра и вращались внутренним цилиндром. Расчет значения вязкости выполнялся в автоматическом режиме. Вязкость измерялась при различных скоростях сдвига, при комнатных условиях для образцов эмульсии с содержанием воды 50% в присутствии и в отсутствие (пустой корпус) деэмульгаторов. Для исследования применяли деэмульгатор TOMAC и смесь BSTXI в концентрации 50 ppm. Полученные данные использовали для вычисления напряжения сдвига с помощью уравнения для ньютоновских жидкостей.

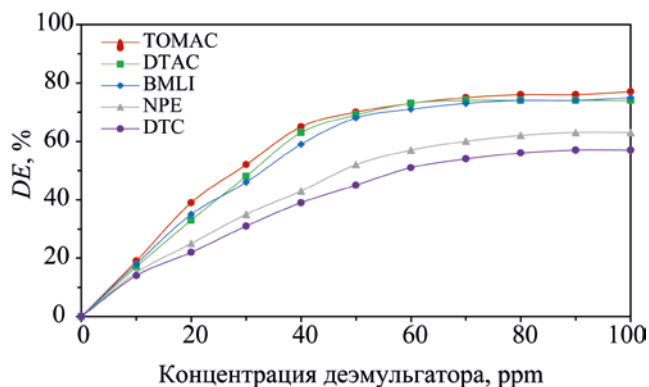


Рис. 1. Эффективность деэмульгирования пяти коммерческих деэмульгаторов в различных концентрациях при температуре 25°C в течение 6 ч при соотношении в эмульсии вода/нефть 50:50.

Напряжение сдвига определяли как произведение динамической вязкости и скорости сдвига:

$$\tau = \mu \frac{dV}{dy}, \quad (5)$$

где τ – напряжение сдвига, Па; μ – динамическая вязкость, Па·с; dV/dy – скорость сдвига, с⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработка многокомпонентного состава деэмульгаторов. Химический метод деэмульгирования обеспечивает достаточно быстрое и полное выделение пластовой воды из эмульсии при сравнительно небольших концентрациях реагентов. Для каждого типа эмульсии следует использовать наиболее эффективный деэмульгатор, предварительно оценив результаты отделения воды в лабораторных условиях [43]. На первом этапе разработки эффективного многокомпонентного комплекса нефтерастворимых деэмульгаторов были использованы реагенты, представляющие собой анионные и неионные ПАВ, ионные жидкости, такие как DTC, NPE, BLMI, DTAC и TOMAC. Все исследованные реагенты относились к веществам, способствующим деструкции нефтяных эмульсий. Вначале исследовали степень деструкции и деэмульгируемости каждого реагента и определяли наиболее эффективные компоненты. На рис. 1 представлены результаты экспериментальных испытаний

деэмульгирующей способности коммерческих реагентов в диапазоне концентраций от 0 до 100 ppm при соотношении в эмульсии вода/нефть 50:50 и температуре 25°C. Видно, что эффективность деэмульгирования всех реагентов повышалась с увеличением их концентрации. Оптимальная концентрация деэмульгаторов составила около 70 ppm. При более высоких значениях концентрации никаких изменений характеристик используемых реагентов не наблюдалось. Кроме того, эффективность DTC, NPE, BLMI, DTAC и TOMAC при концентрации 70 ppm составила примерно 54, 60, 73, 74, 75% соответственно. Поэтому в качестве активных компонентов для комплекса BDTXI были выбраны BLMI, DTAC и TOMAC.

Для повышения эффективности деэмульгирования могут быть разработаны комплексы реагентов, включающие различные индивидуальные деэмульгаторы, проявляющие синергетический эффект. Качественный и количественный состав таких комплексов определяли эмпирическим методом. Этот подход позволяет получить деэмульгаторы, которые являются эффективными для большего числа эмульсий в различных условиях [44].

По результатам, полученным на первом этапе, было выявлено, что среди пяти коммерческих деэмульгаторов наибольшей деэмульгирующей способностью обладают BLMI, DTAC и TOMAC. На следующем этапе исследования эти реагенты использовали в качестве активных компонентов комплекса BDTXI в различных концентрациях. Результаты определения эффективности эмульгирования смеси BLMI, DTAC и TOMAC при различных массовых концентрациях представлены в табл. 4. Эксперименты проводили при температуре 25°C и соотношении в эмульсии вода/нефть 50:50 в течение 6 ч. Общая концентрация деэмульгаторов составляла 70 ppm (рис. 2). Эффективность процесса деэмульгирования зависела от массовых концентраций используемых реагентов (табл. 4). Максимальный эффект по водоотделению в эмульсиях достигается при использовании смеси реагентов BLMI, DTAC и TOMAC в соотношении (мас. %) 28:34:38 (испытание № 19). При этом эффективность деэмульгирования составила 94.2%. Таким образом, компоненты предлагаемого комплекса деэмульгаторов находятся в наиболее оптимальном соотношении, при котором наблюдается синергетический эффект.

Таблица 4. Эффективность деэмульгирования смеси BLMi, DTAC и TOMAC при различных массовых концентрациях при температуре 25°C в течение 6 ч для эмульсии вода/нефть 50:50 и общей концентрации деэмульгаторов 70 ppm

Номер испытания	Концентрация компонентов деэмульгатора, мас. %			DE, %	Номер испытания	Концентрация компонентов деэмульгатора, мас. %			DE, %
	BLMI	DTAC	TOMAC			BLMI	DTAC	TOMAC	
1	50	30	20	81.7	18	28	36	36	93.8
2	45	30	25	82.1	19	28	34	38	94.2
3	40	30	30	83.6	20	28	33	39	93.7
4	35	30	35	84.3	21	28	37	35	92.9
5	33.3	33.3	33.4	86.5	22	30	30	40	87.7
6	30	30	40	87.7	23	30	25	45	86.3
7	25	30	45	86.3	24	30	20	50	84.2
8	20	30	50	84.3	25	30	15	55	83.6
9	15	30	55	83.6	26	20	50	30	84.9
10	30	50	20	80.4	27	25	45	30	86.2
11	30	45	25	83.6	28	30	40	30	87.9
12	30	40	30	87.9	29	35	35	30	86.4
13	30	35	35	90.3	30	40	30	30	83.6
14	30	34	36	91.2	31	45	25	30	82.8
15	30	33	37	92.1	32	50	20	30	81.4
16	29	34	37	93.3	33	55	15	30	80.4
17	29	35	36	92.8					

В качестве растворителя смеси деэмульгаторов было предложено применять ароматический растворитель ксилол. В предыдущих исследованиях [45–47] сообщалось о важности добавления ароматических углеводородов, таких как толуол, ксилол, бензол, и спиртов пропанола-1 и пропанола-2, к смеси деэмульгаторов для повышения эффективности деэмульгирования эмульсий сырой нефти. Таким образом, для разработки нового комплекса деэмульгаторов с высокой производительностью была проведена оценка эффективности деэмульгирования (*DE*) в присутствии трех активных компонентов (BLMI, DTAC и TOMAC), толуола, ксилола, бензола и изопропанола в различных процентных соотношениях в смеси. Полученные результаты, представленные в табл. 5, показали, что среди изученных реагентов в качестве добавок ксилол и изопропанол могут обеспечить наилучшую производительность процесса деэмульгирования. Видно, что оптимальные процентные содержания трех активных компонентов (BLMI, DTAC и TOMAC), ксилола и изопропанола состав-

ляют 70, 25 и 5 мас. % соответственно. Поэтому для получения более стабильного и эффективного реагента в дальнейших экспериментах с BLMi, DTAC и TOMAC использовали смесь ксилола с изопропанолом. Испытания проводились при концентрации смеси 70 ppm. Как показано в табл. 5, наилучшей деэмульгирующей способностью обладала смесь, содержащая 70 мас. % активных компонентов (BLMI, DTAC и TOMAC). В то же время из табл. 4 видно, что наибольшей эффективностью обладал комплекс, в котором BLMi, DTAC и TOMAC содержались в соотношении 28, 34 и 38 мас. % (тест № 19) соответственно. Таким образом, оптимизированный состав комплекса деэмульгаторов (BDTXI) состоял из следующих компонентов: 70 мас. % – три активных компонента (BLMI – 19.6%, DTAC – 23.8%, TOMAC – 26.6%), 25 мас. % – ксилол и 5 мас. % – изопропанол.

Для оценки эффективности деэмульгирования комплекса BDTXI были проведены эксперименты в диапазоне концентраций от 0 до 100 ppm при температуре 25°C для эмульсии вода/нефть 50:50.

Таблица 5. Эффективность деэмульгирования смеси BLMi, DTAC и TOMAC и растворителей при различных массовых концентрациях при 25°C в течение 6 ч для эмульсии вода/нефть 50:50, содержании деэмульгаторов 70 ppm

Содержание компонентов деэмульгатора, мас. %											
Смесь деэмульгаторов (BMLI, DTAC, TOMAC)	Изопропанол	Ксилол	Толуол	Бензол	DE, %	Смесь деэмульгаторов (BMLI, DTAC, TOMAC)	Изопропанол	Ксилол	Толуол	Бензол	DE, %
60	3	37	0	0	92.1	70	6	0	24	0	94.0
60	4	36	0	0	92.4	70	7	0	23	0	94.2
60	5	35	0	0	92.5	75	3	0	22	0	94.5
60	6	34	0	0	95.6	75	4	0	21	0	94.5
60	7	33	0	0	92.6	75	5	0	20	0	94.7
65	3	32	0	0	93.8	75	6	0	19	0	94.8
65	4	31	0	0	93.9	75	7	0	18	0	94.7
65	5	30	0	0	94.1	80	3	0	17	0	94.6
65	6	29	0	0	94.0	80	4	0	16	0	94.5
65	7	28	0	0	93.9	80	5	0	15	0	94.5
70	3	27	0	0	96.7	80	6	0	14	0	94.6
70	4	26	0	0	96.8	80	7	0	13	0	94.7
70	5	25	0	0	97.0	60	3	0	0	37	90.5
70	6	24	0	0	96.7	60	4	0	0	36	90.5
70	7	23	0	0	96.7	60	5	0	0	35	90.6
75	3	22	0	0	96.2	60	6	0	0	34	90.6
75	4	21	0	0	96.2	60	7	0	0	33	90.8
75	5	20	0	0	96.5	65	3	0	0	32	92.2
75	6	19	0	0	96.5	65	4	0	0	31	92.4
75	7	18	0	0	96.4	65	5	0	0	30	92.4
80	3	17	0	0	96.6	65	6	0	0	29	92.4
80	4	16	0	0	96.6	65	7	0	0	28	92.5
80	5	15	0	0	96.5	70	3	0	0	27	93.1
80	6	14	0	0	96.5	70	4	0	0	26	93.3
80	7	13	0	0	96.6	70	5	0	0	25	93.4
60	3	0	37	0	91.1	70	6	0	0	24	93.4
60	4	0	36	0	91.3	70	7	0	0	23	93.5
60	5	0	35	0	91.3	75	3	0	0	22	93.8
60	6	0	34	0	91.4	75	4	0	0	21	93.9
60	7	0	33	0	91.3	75	5	0	0	20	93.9
65	3	0	32	0	92.7	75	6	0	0	19	93.9
65	4	0	31	0	92.8	75	7	0	0	18	93.8
65	5	0	30	0	92.8	80	3	0	0	17	93.6
65	6	0	29	0	92.8	80	4	0	0	16	93.7
65	7	0	28	0	92.7	80	5	0	0	15	93.7
70	3	0	27	0	93.9	80	6	0	0	14	93.8
70	4	0	26	0	93.9	80	7	0	0	13	93.7
70	5	0	25	0	94.1						

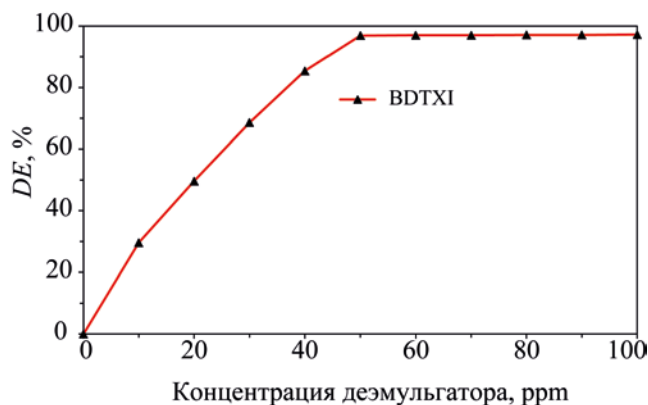


Рис. 2. Эффективность деэмульгирования в зависимости от концентрации комплекса BDTXI при температуре 25°C в течение 6 ч при соотношении в эмульсии вода/нефть 50:50.

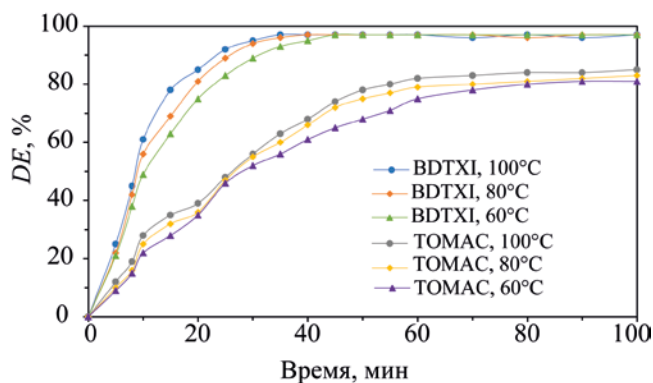


Рис. 3. Влияние температуры на эффективность деэмульгирования комплекса BDTXI и реагента TOMAC для эмульсии вода/нефть 50:50 при концентрации деэмульгатора 50 ppm.

Результаты экспериментов представлены на рис. 2. При повышении концентрации реагента эффективность эмульгирования увеличивалась до тех пор, пока концентрация не достигла примерно 50 ppm. При этой концентрации эффективность комплекса BDTXI составила 97%. Дальнейшее увеличение его концентрации (выше 50 ppm) не приводило к повышению эффективности водоотделения в эмульсиях. Комплекс BDTXI может адсорбироваться на границе нефть–вода, способствовать коллоидному растворению слоев эмульсии и образовывать гидрофильную поверхность, характеризующуюся слабой структурной прочностью. Механизм деэмульгирования комплекса BDTXI основан на минимизации межфазного натяжения, необходимого для разрушения пленки и увеличения частоты столкновений капель [26]. Следует отметить, что этот механизм действителен для всех используемых деэмульгаторов, включая BDTXI. Однако, в случае BDTXI свойства проявляются сильнее, чем при использовании MAC, DTAC и BLMI, поскольку BDTXI содержит три различных деэмульгатора в оптимальных процентных соотношениях. Синергетический эффект связан с взаимодействием компонентов BSTXI, что может повысить эффективность процесса деэмульгирования по сравнению с одним деэмульгатором. Это улучшение характеристик деэмульгирования может быть подтверждено с помощью моделирования молекулярной динамики и сканирующего электронного микроскопа

(SEM), что является темой для будущей работы. Таким образом, применение комплекса BDTXI позволяет снизить интенсивность образования вязких эмульсий в скважине и повысить производительность добывающего оборудования.

Влияние температуры и содержания воды в эмульсии на эффективность деэмульгирования. Температура может влиять на устойчивость эмульсий и процесс деэмульгирования. По этой причине были исследованы характеристики комплекса BDTXI и реагента TOMAC при температурах 60, 80, 100°C для эмульсий с соотношением вода/нефть 50:50 при концентрации деэмульгатора 50 ppm. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 3. Комплекс BDTXI имел более высокую эффективность деэмульгирования, чем компонент TOMAC, при любой исследованной температуре. Кроме того, с повышением температуры возрастала эффективность реагентов. Это связано с увеличением количества отделяемой воды и сокращением времени процесса отстаивания при повышении температуры. На рис. 4 видно, что процесс деэмульгирования с использованием комплекса BDTXI проходил быстрее, чем при использовании TOMAC при любой температуре. Максимальное значение эффективности деэмульгирования у комплекса BDTXI и реагента TOMAC при 100°C составило 97 и 85% соответственно. Эти значения достигаются при времени обработки около 45 и 70 мин соответственно, при любой тем-

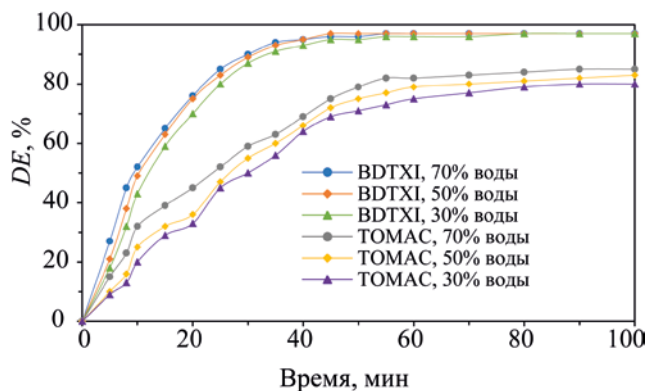


Рис. 4. Влияние содержания воды на эффективность деэмульгирования у комплекса BDTXI и реагента TOMAC при температуре 60°C.

пературе. Следовательно, комплекс BDTXI имеет более высокие характеристики в отношении температуры и времени процесса деэмульгирования. Это связано с хемосорбцией молекул деэмульгатора на компонентах защитного слоя с образованием прочных химических связей, в результате чего природные стабилизаторы нефти теряют способность эмульгировать воду [17, 48, 49].

С увеличением содержания воды в эмульсии возможно повышение диапазона размеров капель нефти и изменение их минимального размера. Поэтому эффективность деэмульгатора следует оценивать при различных значениях содержания воды в эмульсии. Характеристики деэмульгирования комплекса BDTXI и реагента TOMAC при содержании воды в эмульсии 30, 50, 70% представлены на рис. 4. Увеличение содержания воды в эмульсии приводило к повышению эффективности реагентов. Авторы [50, 51] сообщили, что с увеличением содержания воды в эмульсии увеличивается коэффициент разделения. Увеличение содержания воды может сузить расстояние между глобулами в эмульсиях. В результате возрастает вероятность их столкновения, что в конечном итоге повышает производительность процесса деэмульгирования. Как показано на рисунке, снижение эффективности деэмульгирования для TOMAC было больше, чем BDTXI. Эффективность BDTXI была выше, чем TOMAC при любом содержании воды. Это относится к компонентам BDTXI. Как упоминалось выше, взаимодействие активных компонентов

BDTXI (BMLI, TOMAC и DTAC) может усилить механизм деэмульгирования, обеспечивая положительный синергетический эффект. Они изменяют границу раздела между сплошной и дисперсной фазами, в результате чего уменьшается межфазное натяжение между водой и нефтью, а природные стабилизаторы нефти вытесняются с границы раздела фаз. Следует отметить, что такое взаимодействие действительно для всех деэмульгаторов, однако для комплексной смеси (BDTXI) оно более выражено, чем для одного из компонентов (BMLI, TOMAC или DTAC).

Исследование параметра флокуляции асфальтенов в присутствии деэмульгаторов. В процессе добычи нефти, используя относительные значения параметра флокуляции асфальтенов, можно прогнозировать характер изменения устойчивости нефтепромысловых эмульсий. При постепенном увеличении этого параметра во время движения нефти в системе добычи следует ожидать повышения устойчивости эмульсий. Заблаговременное применение деэмульгаторов для обработки образующихся эмульсий должно быть обязательным технологическим приемом, чтобы не допустить повышения их устойчивости в процессе добычи. Постоянство значения параметра флокуляции асфальтенов в течение длительного времени показывает, что устойчивость эмульсий нельзя изменить кардинально [25].

Молекулы деэмульгатора должны оказывать пептизирующее действие на асфальтеновые компоненты нефти и снижать вероятность их ассоциации. Это способствует ослаблению сил взаимодействия между частицами асфальтенов и снижению устойчивости эмульсий. Более того, снижение устойчивости асфальтеновых частиц молекулами деэмульгатора может способствовать разрушению связей с последующим снижением вязкости эмульсий [14]. Поэтому изменение параметра флокуляции асфальтенов оценивали при различных концентрациях деэмульгаторов. На рис. 5 представлены результаты этих испытаний. Анализ состояния асфальтеновых частиц после добавления в нефть деэмульгаторов показывает, что параметр флокуляции снижается, и, следовательно, происходит пептизация асфальтеновых частиц. Как показано на рисунке, параметр флокуляции асфальтенов был снижен за счет увеличения концентрации деэмульгаторов. При ис-

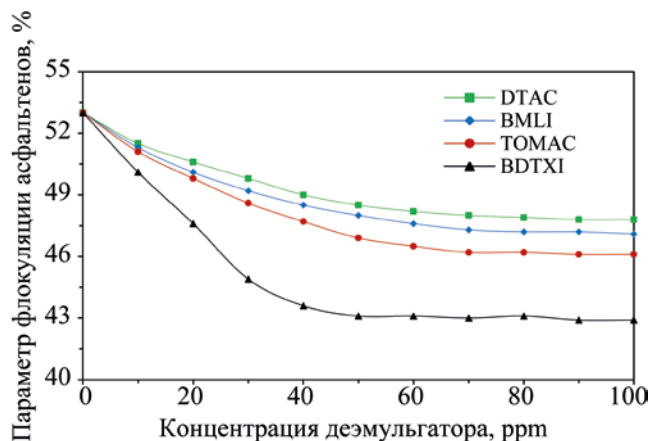


Рис. 5. Влияние концентрации деэмульгатора на параметр флокуляции асфальтенов.

пользовании комплекса BDTXI это снижение было более быстрым и значительным. Среднее снижение параметра флокуляции асфальтенов при использовании комплекса BDTXI и коммерческих реагентов составило около 19 и 11% соответственно. Следовательно, комплекс BDTXI можно эффективно использовать в процессе деэмульгирования нефтяных эмульсий, содержащих асфальтены. Кроме того, наименьшее значение параметра флокуляции асфальтенов в присутствии комплекса BDTXI и известных деэмульгаторов наблюдается при 50 и

70 ppm соответственно. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что комплекс BDTXI в большей степени влиял на структурное состояние асфальтенов, присутствующих в нефти, чем коммерческие деэмульгаторы, входящие в состав комплекса.

Исследование интенсивности обратного рассеяния света и показателя устойчивости Turbiscan®. На рис. 6а приведены результаты измерения интенсивности обратного рассеяния света в эмульсиях с использованием и без использования деэмульгаторов. Исследование проводили при концентрации деэмульгаторов 60 ppm. Как показано на рисунке, в отсутствие деэмульгаторов значение BSI через 200 мин существенно не уменьшилось. Это подтверждает устойчивость эмульсий, поэтому вода не отделялась. В присутствии деэмульгаторов значение BSI снижалось довольно значительно. Наименьшее значение BSI в отсутствие и в присутствии деэмульгаторов DTAC, TOMAC, BMLI и комплекса BDTXI составило около 17.5, 8.2, 5.0, 4.1, 0.5% соответственно. Таким образом, BDTXI обладает более высокими характеристиками в отношении водоотделения по сравнению с входящими в его состав компонентами. Кроме того, на рис. 6б показано, что основное снижение интенсивности обратного рассеяния света при использовании комплекса BDTXI происходило в первые 15 мин.

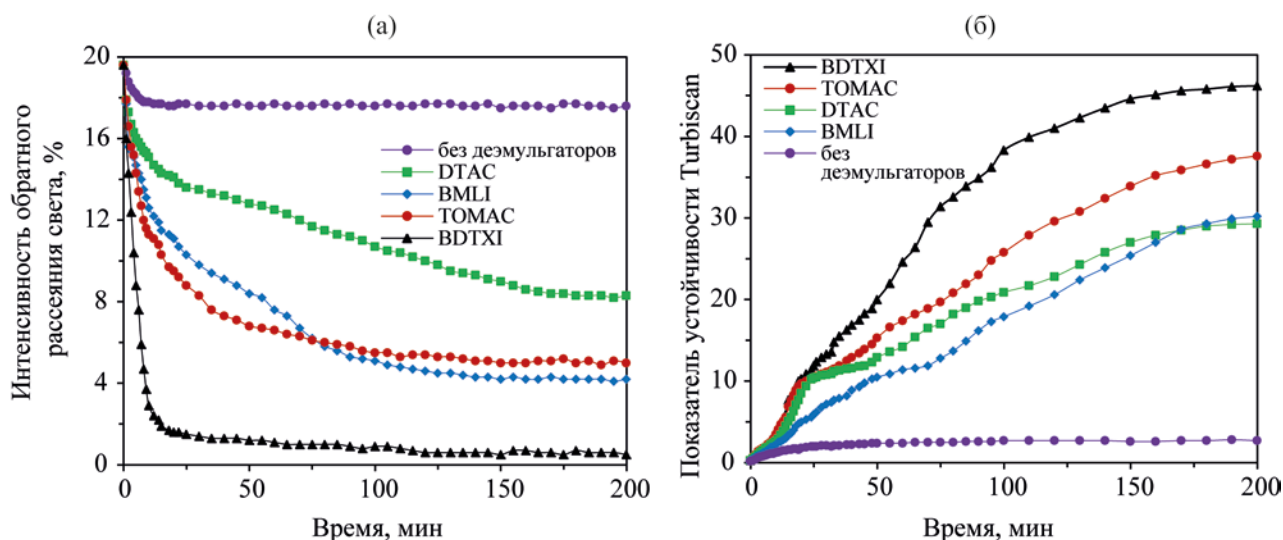


Рис. 6. Интенсивность обратного рассеяния света (а) и показатель устойчивости Turbiscan® (б) эмульсий в присутствии и в отсутствие деэмульгаторов.

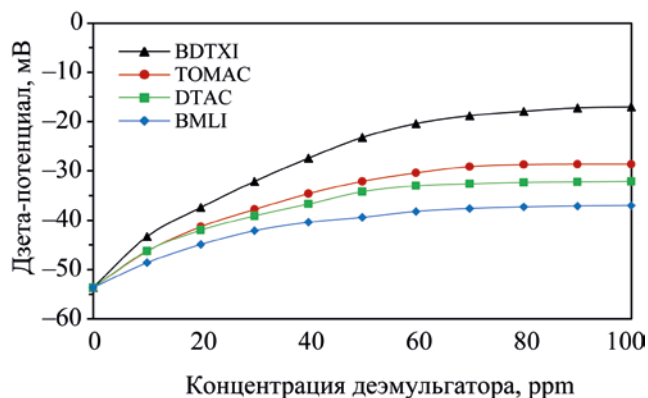


Рис. 7. Изменение дзета-потенциала при различных концентрациях деэмульгаторов.

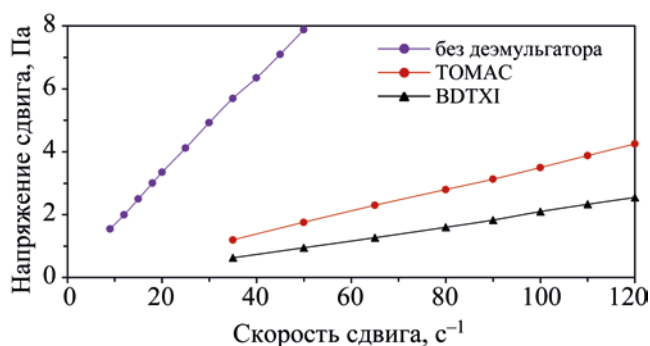


Рис. 8. Влияние напряжения сдвига на скорость сдвига в присутствии и в отсутствие деэмульгаторов.

По прошествии этого времени значение BSI в основном оставалось постоянным на низком уровне. В присутствии других деэмульгаторов происходило постепенное снижение значения BSI. Таким образом, комплекс BDTXI может более эффективно и быстро отделять воду в эмульсиях, чем промышленные реагенты, входящие в состав комплекса.

На рис. 6б приведена зависимость показателя устойчивости эмульсий Turbiscan® в присутствии и в отсутствие деэмульгаторов от времени. Показатель TSI имел низкое значение в отсутствие деэмульгаторов и не менялся в течение 200 мин. После добавления в эмульсии деэмульгаторов (в концентрации 60 ppm) значения TSI со временем существенно возрастали. Значение TSI было одинаковым в присутствии BDTXI, TOMAC и DTAC в первые 25 мин. Рост показателя TSI при использовании комплекса BDTXI был больше по сравнению с другими реагентами. Таким образом, это испытание подтверждает высокую эффективность комплекса BDTXI для отделения воды в нефтяных эмульсиях в различных условиях.

Исследование дзета-потенциала и напряжения сдвига в присутствии деэмульгаторов. На рис. 7 представлены результаты изменения дзета-потенциала в эмульсиях при соотношении вода/нефть 50:50 и использовании деэмульгаторов в различных концентрациях. Видно, что повышение концентрации деэмульгатора ведет к росту значения дзета-потенциала в результате более интенсивного отделения воды в эмульсиях. Среди

исследованных реагентов наибольшие значения дзета-потенциала имел комплекс BDTXI, что указывает на более высокую эффективность комплексного деэмульгатора по сравнению с коммерческими реагентами для процесса деэмульгирования. Это связано с оптимальными эффективными концентрациями его компонентов. Как показано на рис. 8, при увеличении концентраций деэмульгаторов выше 60 ppm значение дзета-потенциала не претерпевало значительных изменений, поскольку их адсорбция на каплях нефти прекращалась.

Для изучения влияния деэмульгаторов на напряжение и скорость сдвига была приготовлена эмульсия вода/нефть с содержанием воды 50%. В нее добавляли деэмульгаторы TOMAC и BDTXI в концентрации 50 ppm. После обработки полученных данных была получена зависимость напряжения сдвига от его скорости в отсутствие и в присутствии деэмульгаторов (рис. 8). Следует отметить, что используемые эмульсии являлись ньютоновскими жидкостями. Напряжение сдвига было рассчитано из уравнения ньютоновской жидкости (5). Видно, что в отсутствие деэмульгаторов напряжение сдвига увеличивалось. При добавлении реагентов в эмульсию напряжение сдвига уменьшалось. Снижение напряжения сдвига с использованием комплекса BDTXI было больше, чем при использовании TOMAC.

Таким образом, высокие характеристики комплекса BDTXI были подтверждены реологическими испытаниями. Следует отметить, что более низ-

кое напряжение сдвига соответствует более низкой вязкости эмульсии. Проведенная серия экспериментов показывает высокую эффективность комплекса BDTXI для применения в нефтяных скважинах и транспортных системах.

ВЫВОДЫ

Сравнительные исследования деэмульгирующей способности пяти коммерческих деэмульгаторов (DTC, NPE, BLMI, DTAC, ТОМАС) позволили выявить наиболее эффективные из них, которые были использованы в качестве активных компонентов предлагаемого комплекса деэмульгаторов – BDTXI. Комплекс BDTXI состоит из следующих компонентов: 70 мас. % – три активных компонента (BLMI – 19.6%, DTAC – 23.8%, ТОМАС – 26.6%), 25 мас. % – ксилит и 5 мас. % – изопропанол. Положительный синергетический эффект наблюдался среди компонентов BLMI, DTAC и ТОМАС. Концентрации компонентов разрабатываемого комплекса деэмульгаторов определяли исходя из получения наилучшего синергетического эффекта. Эффективность деэмульгирования комплекса BDTXI составила 97% при концентрации 50 ppm для эмульсии вода/нефть с соотношением 50:50. Механизм деэмульгирования комплекса BDTXI основан на минимизации межфазного натяжения, способного разрушить пленку и увеличить частоту столкновений капель.

При изменении температуры от 60 до 100°C и содержания воды в эмульсиях от 30 до 70% эффективность комплекса BDTXI не изменилась и оставалась на уровне 97%. Максимальная эффективность деэмульгирования реагента ТОМАС в этих диапазонах температуры и содержания воды достигала 85%.

Увеличение концентрации деэмульгаторов способствовало снижению параметра флокуляции асфальтенов. Среднее снижение параметра флокуляции асфальтенов при использовании комплекса BDTXI и промышленных реагентов составило около 19 и 11% соответственно.

После применения деэмульгаторов у эмульсий значительно снижалась интенсивность обратного рассеяния света. Наименьшее значение интенсивности обратного рассеяния света в отсутствие и в присутствии деэмульгаторов DTAC, ТОМАС,

BLMI, BDTXI составило около 17.5, 8.2, 5.0, 4.1, 0.5% соответственно. Кроме того, значения показателя устойчивости Turbiscan® существенно повышались в присутствии деэмульгаторов. Прирост показателя устойчивости Turbiscan® при использовании комплекса BDTXI был больше, чем при применении коммерческих деэмульгаторов.

Дзета-потенциал в эмульсиях повышали за счет увеличения концентрации деэмульгаторов. Комплекс BDTXI имел самые высокие значения дзета-потенциала при любой концентрации. Кроме того, напряжение сдвига в эмульсиях, содержащих деэмульгаторы, было ниже, чем в эмульсиях, не содержащих деэмульгаторов. Максимальные значения напряжения сдвига после применения деэмульгаторов BDTXI и ТОМАС составили 2.55 и 4.25 Па соответственно.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Dr. Azizollah Khormali: <https://orcid.org/0000-0002-9100-2604>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Al-Sabagh A.M., Kandile N.G., Noor El-Din M.R.* Functions of demulsifiers in the petroleum industry // Sep. Sci. Technol. 2011. V. 46. P. 1144–1163. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.550595>
2. *Niu Z., Manica R., Li Z., He X., Sjoblom J., Xu, Z.* Interfacial properties pertinent to W/O and O/W emulsion systems prepared using polyaromatic compounds // Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. 2019. V. 575. P. 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.011>
3. *Wang D., Yang D., Huang C., Huang Y., Yang D., Zhang H., Liu Q., Tang T., El-Din M.G., Kemppi T., Perdicakis B., Zeng H.* Stabilization mechanism and chemical demulsification of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry: A review // Fuel. 2021. V. 286. Article number 119390. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119390>
4. *Wu J., Xu Y., Dabros T., Hamza H.* Effect of demulsifier properties on destabilization of water-in-oil emulsion // Energy Fuels. 2003. V. 17. P. 1554–1559. <https://doi.org/10.1021/ef030113e>

5. *Atta A.M., Al-Lohedan H.A., Ezzat A.O.* Synthesis and application of geminal dicationic ionic liquids and poly (ionic liquids) combined imidazolium and pyridinium cations as demulsifiers for petroleum crude oil saline water emulsions // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 325. Article number 115264. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115264>
6. *Kang W., Guo L., Fan H., Meng L., Li Y.* Flocculation, coalescence and migration of dispersed phase droplets and oil–water separation in heavy oil emulsion // *J. Pet. Sci. Eng.* 2012. V. 81. P. 177–181. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.12.011>
7. *Martyushev D.A.* Modeling and forecasting of paraffin settings on an existing extractive fund of oil deposits // *Int. J. Eng., Transactions C: Aspect.* 2019. V. 32. P. 1704–1709. <https://doi.org/10.5829/ije.2019.32.12c.02>
8. *Abdel-Azim A.A., Abdul-Raheim A.-R.M., Kamel R.K., Abdel-Raouf M.E.* Demulsifier systems applied to breakdown petroleum sludge // *J. Pet. Sci. Eng.* 2011. V. 78. P. 364–370. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.07.008>
9. *Shu G., Bu K., Zhao B., Zheng S.* Evaluation of newly developed reverse demulsifiers and cationic polyacrylamide flocculants for efficient treatment of oily produced water // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2021. V. 610. Article number 125646. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125646>
10. *Adeyanju O.A., Oyekunle L.O.* Optimization of chemical demulsifications of water in crude oil emulsions // *Egypt. J. Pet.* 2019. V. 28. P. 349–353. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.07.002>
11. *Guzmán-Lucero D., Flores P., Rojo T., Martínez-Palou R.* Ionic liquids as demulsifiers of water-in-crude oil emulsions: Study of the microwave effect // *Energy Fuels.* 2010. V. 24. P. 3610–3615. <https://doi.org/10.1021/ef100232f>
12. *Liu M., Cao X.-L., Zhu Y.-W., Gu Z.-Y., Zhang L., Zhang L., Zhao S.* The effect of demulsifier on the stability of liquid droplets: A study of micro-force balance // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 275. P. 157–162. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.094>
13. *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. V. 385. Article number 123826. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123826>
14. *Ezzat A.O., Atta A.M., Al-Lohedan H.A., Abdullah M.M.S., Hashem A.I.* Synthesis and application of poly(ionic liquid) based on cardanol as demulsifier for heavy crude oil water emulsions // *Energy Fuels.* 2018. V. 32. P. 214–225. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02955>
15. *Hazrati N., Miran Beigi A.A., Abdouss M.* Demulsification of water in crude oil emulsion using long chain imidazolium ionic liquids and optimization of parameters // *Fuel.* 2018. V. 229. P. 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.010>
16. *Rajak V.K., Singh I., Kumar A., Mandal A.* Optimization of separation of oil from oil-in-water emulsion by demulsification using different demulsifiers // *Petrol. Sci. Tech.* 2016. V. 34. P. 1026–1032. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1181654>
17. *Abdulredha M.M., Siti Aslina H., Luqman C.A.* Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques // *Arab. J. Chem.* 2020. V. 13. P. 3403–3428. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.11.014>
18. *Xu B., Zhou X., Wang C.* Synergistic effect of demulsifiers with different structures for crude oil emulsions // *Petrol. Sci. Tech.* 2016. V. 34. P. 485–490. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1149489>
19. *Roshan N., Ghader S., Rahimpour M.R.* Application of response surface methodology for modeling demulsification of crude oil emulsion using a demulsifier // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2018. V. 39. P. 700–710. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1385480>
20. *Javadian S., Sadrpoor S.M.* Demulsification of water in oil emulsion by surface modified SiO₂ nanoparticle // *J. Pet. Sci. Eng.* 2020. V. 184. Article number 106547. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106547>
21. *Zolfaghari R., Abdullah L.C., Biak D.R.A., Radiman S.* Cationic surfactants for demulsification of produced water from alkaline-surfactant-polymer flooding // *Energy Fuels.* 2019. V. 33. P. 115–126. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03266>
22. *Feitosa F.X., Alves R.S., de Sant'Ana H.B.* Synthesis and application of additives based on cardanol as demulsifier for water-in-oil emulsions // *Fuel.* 2019. V. 245. P. 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.081>
23. *Hippmann S., Ahmed S.S., Frohlich P., Bertau M.* Demulsification of water/crude oil emulsion using natural rock Alginate // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2018. V. 553. P. 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.031>
24. *Adewunmi A.A., Kamal M.S.* Demulsification of water-in-oil emulsions using ionic liquids: Effects of counterion and water type // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 279. P. 411–419. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.008>
25. *Piroozian A., Hemmati M., Safari M., Rahimi A., Rahmani O., Aminpour S.M., Pour A.B.* A mechanistic understanding of the water-in-heavy oil emulsion viscosity variation: Effect of asphaltene and wax migration // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2021. V. 608. Article number 125604. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125604>
26. *Roshan N., Ghader S., Rahimpour M.R.* Population balance equation modeling of crude oil demulsification considering demulsifier: Modification of collision fre-

- quency function based on thermodynamic model // *Int. J. Eng., Transactions C: Aspect.* 2017. V. 30. P. 1434–1442. <https://doi.org/10.5829/ije.2017.30.10a.03>
27. Sun H., He X., Wang Q., Li X. Demulsification of O/W emulsion using a novel polyether-polyquaternium copolymer: Effect of the demulsifier structure and solution environment conditions // *Sep. Sci. Technol.* 2021. V. 56. P. 811–820. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1728327>
 28. Zaman H., Ali N., Ali Shah A.U.H., Gao X., Zhang S., Hong K., Bilal M. Effect of pH and salinity on stability and dynamic properties of magnetic composite amphiphilic demulsifier molecules at the oil-water interface // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 290. Article number 111186. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111186>
 29. Nikkhah M., Tohidian T., Rahimpour M.R., Jahanmiri A. Efficient demulsification of water-in-oil emulsion by a novel nano-titania modified chemical demulsifier // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 94. P. 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.07.021>
 30. Zhang L., He G., Ye D., Zhan N., Guo Y., Fang W. Methacrylated hyperbranched polyglycerol as a high-efficiency demulsifier for oil-in-water emulsions // *Energy Fuels.* 2016. V. 30. P. 9939–9946. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01631>
 31. Biniaz P., Farsi M., Rahimpour M.R. Demulsification of water in oil emulsion using ionic liquids: Statistical modeling and optimization // *Fuel.* 2016. V. 184. P. 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.093>
 32. Panda S.K., Mohammed M.A., Cadix A., Alaboalirat M., Poix-Davaine C., Duran E. Size exclusion chromatography reveals a key parameter of demulsifiers for enhanced water separation from crude oil emulsions // *Fuel.* 2019. V. 257. Article number 115881. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115881>
 33. Farrokhi F., Jafari Nasr M.R., Rahimpour M.R., Arjmand M., Vaziri S.A. Application of a novel magnetic nano-particle as demulsifier for dewatering in crude oil emulsion // *Sep. Sci. Technol.* 2018. V. 53. P. 551–558. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1373676>
 34. Teng H., Chen C., Yan S., Ye D., Zhang L. Modified hyperbranched polyethyleneimine as a novel demulsifier for oil-in-water emulsions // *Energy Fuels.* 2019. V. 33. P. 10108–10114. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01542>
 35. Silva E.B., Santos D., Alves D.R.M., Barbosa M.S., Guimarães R.C.L., Ferreira B.M.S. Guarnieri, R.A., Franceschi E., Dariva C., Santos A.F., and Fortuny M. Demulsification of heavy crude oil emulsions using ionic liquids // *Energy Fuels.* 2013. V. 27. P. 6311–6315. <https://doi.org/10.1021/ef302008d>
 36. Razi M., Rahimpour M.R., Jahanmiri A., Azad F. Effect of a different formulation of demulsifiers on the efficiency of chemical demulsification of heavy crude oil // *J. Chem. Eng. Data.* 2011. V. 56. P. 2936–2945. <https://doi.org/10.1021/je2001733>
 37. Husain A., Al-Harhi, M.A. Chemical treatment of oilfield wastewater and the effect of temperature on treatment efficiency: A review // *J. Pet. Sci. Eng.* 2023. V. 220. P. 111089. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.111089>
 38. Mansur C.R.E., Guimarães A.R.S., González G., Lucas E.F. Determination of the onset of asphaltene precipitation by visible ultraviolet spectrometry and spectrofluorimetry // *Anal. Lett.* 2009. V. 42. P. 2648–2664. <https://doi.org/10.1080/00032710903243612>
 39. Moncada J., Schartung D., Stephens N., Oh T.-S., Carrero C.A. Determining the flocculation point of asphaltenes combining ultrasound and electrochemical impedance spectroscopy // *Fuel.* 2019. V. 241. P. 870–875. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.102>
 40. Celia C., Trapasso E., Cosco D., Paolino D., Fresta M. Turbiscan Lab® Expert analysis of the stability of ethosomes® and ultradeformable liposomes containing a bilayer fluidizing agent // *Colloids Surf. B: Biointer.* 2009. V. 72. P. 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.col-surf.2009.03.007>
 41. Kang W., Yin X., Yang H., Zhao Y., Huang Z., Hou X., Sarsenbekuly B., Zhu Z., Wang P., Zhang X., Geng G., Aidarova S. Demulsification performance, behavior and mechanism of different demulsifiers on the light crude oil emulsions // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2018. V. 545. P. 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.02.055>
 42. Kang W., Xu B., Wang Y., Li Y., Shan X., An F., Liu J. Stability mechanism of W/O crude oil emulsion stabilized by polymer and surfactant // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2011. V. 384. P. 555–560. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.017>
 43. Zhang F., Wang F., Ouyang J., Zhang H. The development and application of a demulsifier used for ASP flooding–produced liquid from the Xing 2 Area of the Daqing oilfield // *Petrol. Sci. Tech.* 2011. V. 29. P. 69–78. <https://doi.org/10.1080/10916460903394177>
 44. Umar A.A., Saaïd I.M., Halilu A., Sulaimon A.A., Ahmed A.A. Magnetic polyester bis-MPA dendron nanohybrid demulsifier can effectively break water-in-crude oil emulsions // *J. Mater. Res. Technol.* 2020. V. 9. P. 13411–13424. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.074>
 45. Peña A.A., Hirasaki G.J., Miller C.A. Chemically induced destabilization of water-in-crude oil emulsions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. P. 1139–1149. <https://doi.org/10.1021/ie049666i>
 46. Saputra F.B., Fujita H., Hambali E. Formulation of alternative demulsifiers with palm oil based surfactants for crude oil demulsification // *IOP Conf. Ser.:*

- Earth Environ. Sci. 2020. V. 460. P. 012006. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/460/1/012006>
47. Pacheco V.F., Spinelli L., Lucas E.F., Mansur C.R. Destabilization of petroleum emulsions: evaluation of the influence of the solvent on additives // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 1659–1666. <https://doi.org/10.1021/ef101769e>
48. Hajivand P., Vaziri A. Optimization of demulsifier formulation for separation of water from crude oil emulsions // *Braz. J. Chem. Eng.* 2015. V. 32. P. 107–118. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150321s00002755>
49. Pensini E., Harbottle D., Yang F., Tchoukov P., Li Z., Kailey I., Behles J., Masliyah J., Xu Z. Demulsification mechanism of asphaltene-stabilized water-in-oil emulsions by a polymeric ethylene oxide–propylene oxide demulsifier // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 6760–6771. <https://doi.org/10.1021/ef501387k>
50. Fortuny M., Oliveira C.B., Melo R.L., Nele M., Coutinho R.C., Santos A.F. Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions // *Energy Fuels*. 2007. V. 21. P. 1358–1364. <https://doi.org/10.1021/ef0603885>
51. Adhikary T., Basak, P. *Advances in Oil-Water Separation*, Chapter 27, Extraction and separation of oils: the journey from distillation to pervaporation. Elsevier. 2022. P. 511–535. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89978-9.00026-4>