

МИНЕСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ИСМАИЛОВА (СОЛИХОВА) НАРГИЗА
**«ПОЛУЧЕНИЕ ДЕЭМУЛЬГИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ И
ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ»**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра по специальности
5А850101-Охрана окружающей среды

научный руководитель:

к.ф.н. доц. Ниязова М.М.

Работа рассмотрена и допущена

к защите на заседание кафедры

Промышленная экологии

Протокол № «___» _____2011г

Зав. кафедры

доц. Турсунов Т.Т.

Декан факультета ТНВ

доц. Исмаилова Л.А.

Ташкент 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	8
1.1. Особенности свойств полиэлектролитов и их композиций с поверхностно-активными веществами.....	8
1.2. Деэмульгирование водно-нефтяных эмульсий.....	17
1.3. Постановка цели и задач исследования.....	31
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	33
2.1. Объекты исследования.....	33
2.2. Методы исследования.....	37
2.2.1. Методика измерения рН раствора.....	37
2.2.2. Измерение вязкости.....	37
2.2.3. Методика измерения поверхностного натяжения.....	38
2.2.4. Исследование кинетики понижения поверхностного натяжения растворов водорастворимых полимеров и их комплексов.....	39
2.2.5. Методика определения поверхностной активности и стандартной свободной энергии адсорбции и молекулярных констант поверхностно-активных веществ.....	40
2.2.6. Методика получения комплексов полимер-ПАВ.....	40
2.2.7. Определение активности деэмульгаторов, применяемых для обезвоживания нефти.....	41
2.2.8. Определение содержания воды по методу Дина и Старка.....	41
2.2.9. Определение содержания хлоридов методом индикаторного титрования.....	43
2.2.10. Методика получения эмульсии.....	45
ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	47
3.1. Вязкость раствора производных ПАН.....	47
3.2. Поверхностное натяжение растворов гидролизованного ПАН на границе с воздухом.....	50
3.3. Коллоидно-химические свойства композиций полиэлектролитных производных полиакрилонитрила с поверхностно-активными веществами.....	53
3.4. Влияние композиций производных полиакрилонитрила на стабильность прямых эмульсий.....	60
3.5. Деэмульгирующее действие композиций полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами на водно-нефтяные эмульсии обратного типа.....	63
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	70
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	71

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время одной из основных проблем является охрана окружающей среды, сохранение в чистоте атмосферного воздуха, природных вод, почвы-всей биосферы с её сложным механизмом самосохранения и саморегуляции.

Одно из главных направлений экономического развития Республики Узбекистан – освоение природных ресурсов, их комплексное использование и создание конкурентоспособных импортозамещенных продуктов на базе местных сырьевых ресурсов.

Президент Республики Узбекистан И.А.Каримов на своем докладе совместном заседании Законодательной палаты и Сената Олий Мажлиса Республики Узбекистан сказал, «Следующий важный наш приоритет рассчитанный на долгосрочную перспективу и имеющий решающее значение для роста потенциала, могущества страны и конкурентоспособности экономики – это осуществление активной инвестиционной политики по реализации стратегически значимых проектов, направленных на модернизацию, техническое и технологическое обновление базовых отраслей, развитие мощной сети транспортных и инфраструктурных коммуникаций» [1].

В Республике Узбекистан реализована программа инвентаризации источников вредных выбросов и разработаны нормы ПДВ. Реализации этой программы даёт возможность иметь объективную картину уровня и масштабов загрязнения, а следовательно, эффективно бороться с её последствиями.

Утилизация промышленных отходов является одним из путей кардинального решения проблемы ликвидации загрязнения окружающей среды и сохранения равновесия между экологической средой и развивающейся промышленностью. Реализация этой проблемы может быть осуществлена в результате организации замкнутых циклов- безотходных

производств. В связи с этим большое значение приобретает пользование промышленных отходов в качестве вторичного сырья.

Современные технологии нефтепереработки требуют создания высокоэффективных и экологически безопасных, дешёвых разрушителей нефтяной эмульсий. В подготовке нефтяного сырья к переработке для улучшения качества нефтепродуктов большую роль играют диэмульгаторы. Их широко применяют в процессах подготовки нефтей в промыслах и при глубоком обессоливании и обезвоживании. Деэмульгаторы - синтетические поверхностно-активные вещества, обладающие по сравнению с содержащимися в нефтях природными эмульгаторами более высокой поверхностной активностью. Одним из путей воздействия на дисперсные системы является введение малых добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые путем адсорбционного закрепления на поверхности дисперсной фазы, позволяют радикально изменять свойства поверхности раздела, влиять на процессы взаимодействия частиц дисперсной фазы между собой и дисперсной средой.

Степень изученности работы. Водорастворимые полимеры (ВРП) обладают поверхностно-активными свойствами, что даёт возможность применять их в различных отраслях производства, где процессы протекают на границе раздела фаз. Добавление в растворы полиэлектролитов (ПЭ) поверхностно-активных веществ позволяет изменять некоторые свойства растворов, что может привести к повышению эффективности процессов. Особую актуальность приобретает исследование коллоидно-химических свойств композиций ПЭ с ПАВ, что даёт возможность научно-обоснованно подходить к их применению.

Одним из направлений применения ВРП является их использование для процессов диэмульгирования водонефтяных эмульсий. Однако анализ возможностей нефтедобывающей промышленности Республики Узбекистан

в отношении диэмульгаторов показал существование проблем, связанных с органическим производством отечественных химических реагентов и высокой стоимости импортируемой продукции. Например, в настоящее время для подготовки нефти и транспортировки на переработку используются импортируемые диэмульгаторы Диссольван 4411-продукт фирмы «Хехст АГ», представляющий собой смесь жидких неионогенных ПАВ. Анализ работ ведущих Узбекистанских и зарубежных организаций, проводимых в данной области показывает, что известные способы обессоливания и обезвоживания нефти при помощи неионогенных ПАВ, является дорогостоящим, и составляющие компоненты токсичны.

Предложенные способы с использованием маслорастворимых алкилсульфаната кальция или оксиэтилированного алкилфенола также являются дорогостоящими. Поэтому представляет интерес для изучения гидролизированный полиакрилонитрил, получаемый на основе отходов производства волокна «Нитрон» с целью разработки импортозамещающих реагентов.

Однако ВРП в отдельности проявляют слабые диэмульгирующие свойства. Полученные композиции на основе ВРП и ПАВ являются одним из перспективных способов повышения их эффективности. В связи с этим исследование их коллоидно-химических свойств и диэмульгирующего действия на водонефтяные эмульсии приобретает особую актуальность.

Цель и задачи исследования. Изучения коллоидно-химических свойств с определением оптимального состава композиций полученных на основе полиэлектролитов, полученных из отходов волокна «Нитрон» с поверхности-активным веществом олеатом натрия для эффективной очистки нефти от сопутствующих солей и воды и научное обоснование их применения. В соответствии с этим были поставлены следующие задачи:

-исследование коллоидно-химических свойств полиэлектролитов полученных на основе отходов производства волокна «Нитрон» и их

композиций с ПАВ;

-изучение влияния композиций ПЭ-ПАВ на стабильность прямых эмульсий;

-изучения процесса разрушения обратной нефтяной эмульсий с помощью водорастворимых композиций ПЭ-ПАВ;

-проведение сравнительной оценки деэмульгирующих свойств исследуемых композиций и определения оптимальных условий их применения в процессах деэмульгирования нефти и ее очистки от воды и хлористых солей.

Научная новизна. На основе проведенных коллоидно-химических исследований установлены принципы создания и применения эффективной деэмульгирующей композиции ПЭ-ПАВ для разрушения водонефтяных эмульсий, определены условия, соотношения компонентов, учитывающие конформационные состояние макромолекул ПЭ в растворе и рекомендованы композиции ПЭ-ПАВ, эффективно работающие как деэмульгаторы нефтяных эмульсий.

Полученные результаты исследований коллоидно-химических свойств композиций гидролизованного полиакрилонитрила с поверхностно-активным веществом олеатом натрия позволила обосновать их применения для процессов очистки нефти от солей и воды. Предложенные композиции ПЭ-ПАВ проявили положительной эффект. Разработан способ обессоливания и обезвоживания нефти с помощью композиций ПЭ-ПАВ.

Практическая значимость. Предлагаемые композиции ПЭ-ПАВ являются эффективными деэмульгаторами, дешевыми, компоненты входящие в состав композиции нетоксичны, они хорошо растворяются в воде, поэтому удобны в применении.

Вклад автора. Автором проведены исследования по определению оптимальных соотношений ПЭ:ПАВ и изучены их деэмульгирующая способность в нефтяных эмульсиях.

Апробация работы. Материалы приведенные в диссертационной работе докладывался и обсуждался на:

-научно-технической конференции бакалавров, магистров и аспирантов ТХТИ «Умидли кимёгарлар - 2011», Ташкент, 2011.

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликована 1 научная статья.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа изложено на страницах компьютерного текста, содержащий таблиц и рисунков. Работа состоит из введения, трёх глав, выводов, списка литературы из наименований и списка опубликованных работ.

ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Особенности свойств полиэлектролитов и их композиций с поверхностно-активными веществами

В настоящее время водорастворимые полимеры вызывают интерес тем, что они могут быть получены с заранее заданными свойствами, в том числе из промышленных отходов, что особенно важно для создания безотходных технологий. Изменением различных факторов можно изменить не только форму макромолекул, но и их свойства, а значит и поведение макромолекулярной цепи. Работами ранних исследователей была доказана роль конформации макромолекул в проявлении эффективности действия полиэлектролитов. Например, в работе [2] показано, что применение гидролизованного полиакрилонитрила связано с фибриллярной структурой, упорядоченность которой увеличивается с течением времени, причем фибриллы являются элементами полимерных мостиков, которые обуславливают агрегацию дисперсных систем под влиянием малых добавок полимера. Кроме того, в работах авторов [3] также обращено внимание на зависимость эффективности действия полиэлектролитов от молекулярных параметров цепи и конформации макромолекул в растворе. В настоящее время исследование коллоидно-химических свойств полиэлектролитов различными методами не только не утратила своей значимости, но и в связи с развитием молекулярной информатики, возросшей мощностью вычислительных устройств, получила новые возможности по полному моделированию поведения не только самого полимера, но и отдельной макромолекулярной цепи.

Авторы работы [4] считают, что применением теоретического описания аналогий между поведением линейных и сшитых полиэлектролитов возможно предсказать их некоторые коллоидно-химические свойства. Например, было найдено, что увеличение ионной силы влияет на

размер отдельного полиэлектролитного клубка в сторону уменьшения. Полиэлектролитный эффект вязкости интерпретируется с точки зрения взаимодействия макромолекулярных клубков друг с другом, то есть вязкость зависит не только от концентрации низкомолекулярной соли в растворе, но и от концентрации самих макромолекул. Авторами [5] обоснован механизм полиэлектролитного эффекта, который объясняется макроскопическим взаимодействием двух полиэлектролитных клубков друг с другом, что связано со свойствами двойных электрических слоев формирующихся вблизи границы клубок-раствор. Авторы [6] объясняют, что перекрывание двойных слоев приводит к уменьшению амплитуды поля и электростатических сил растяжения клубка. Эти данные согласуются с ранее представленным механизмом набухания полиэлектролитных гидрогелей. Таким образом, механизм полиэлектролитного эффекта объясняется макроскопическим взаимодействием.

Авторы [7] объясняют, что вязкость раствора определяется расстоянием между клубками, имеющим порядок дебаевской длины и размер макромолекулярного клубка в диапазоне концентраций выраженного полиэлектролитного эффекта не имеет решающего значения. То есть вязкость в значительной степени зависит от объема, занимаемого макромолекулой в растворе, что и можно объяснить, вероятно, расстоянием между клубками.

Кроме того, известно, что вязкость находится в зависимости от концентрации, что подтверждается авторами [8], где представлены данные по измерению вязкостных и кондуктометрических характеристик разбавленных растворов полиэлектролитов. Ими найдено, что зависимость характеристической вязкости от концентрации проходит через экстремум, который соответствует критическому значению образования свободных

полимерных ионов в растворе.

Поведение амидированных производных поликислот, гидролизованного полиакрилонитрила, полиакриламида изучены в работах многих авторов [9]. Например, авторами [10] установлено, что конформационный переход типа «глобула-клубок» у амидированных производных поликислот происходит в интервале значений α от 0,1-0,2 до 0,3-0,4, причем на кривые титрования влияет наличие или отсутствие изотактических звеньев, наличие внутренних структур, стабилизированных гидрофобными и водородными связями. Также на характер кривых потенциометрического титрования влияет ионная сила растворов, причем увеличение ионной силы влияет на константу ионизации и область конформационного перехода полиэлектролитов расширяется.

Кроме вязкости, важной величиной, на которую также влияют конформационные изменения макромолекулярной цепи, является поверхностная активность.

Поверхностная активность полимеров важная величина, которая определяет минимально допустимую толщину граничного слоя и зависит от молекулярной массы, но не монотонно [11], в отличие от низкомолекулярных ПАВ. Самой высокой поверхностной активностью обладают фракции полимера в области так называемой критической молекулярной массы. Такие фракции образуют наиболее толстые поверхностные слои, что объясняется изменением конформационного состояния макромолекул при переходе через эту область молекулярных масс. В работе [12] также показано, что увеличение длины полимерной цепи (С4-С10) приводит к возрастанию величины поверхностного натяжения в 2,5 раза в растворах при уменьшении концентраций с 10^{-2} до 10^{-4} моль/л.

При введении в раствор полимерных ПАВ требуется длительное время для достижения равновесных величин поверхностного натяжения, причем с удлинением боковых углеводородных радикалов скорость формирования

адсорбционного слоя уменьшается. Это объясняется автором [13] медленной диффузией макромолекул к границе раздела фаз и релаксационными процессами, протекающими в адсорбционном слое, а также совместным действием обоих факторов. С ростом концентрации полимерного ПАВ время релаксации увеличивается до определенного предела, оставаясь затем постоянным. То есть автор приходит к выводу, что диффузия макромолекул к границе фаз влияет на формирование адсорбционного слоя только в разбавленных растворах, а в более концентрированных растворах установление равновесных значений σ обусловлено главным образом релаксационными процессами переупаковки макромолекул ПАВ в поверхностном слое. Кроме того, уплотнение адсорбционного слоя в концентрированных растворах приводит к увеличению времени релаксации и понижению величины начального и равновесного поверхностного натяжения, тогда как в разбавленных растворах небольшое число макромолекул разворачивается, образуя сравнительно разреженный адсорбционный слой, в котором быстро протекают релаксационные процессы.

Адсорбционный слой полимерного ПАВ на жидких границах представляет собой гель, имеющий толщину около десятка нанометров и сформированный в результате сгущения массы и фазового расслоения.

Поверхностно-активные свойства полимеров обусловили возможность их применения в различных отраслях народного хозяйства. В основе регулирования свойств дисперсных систем лежит воздействие на процессы взаимодействия частиц дисперсной фазы друг с другом и с дисперсионной средой [14]. Один из наиболее распространенных путей подобного воздействия связан с введением в систему добавок, таких как поверхностно-активные вещества, способных существенно влиять на свойства дисперсной фазы.

Таким образом, возникает необходимость дальнейших исследований физико-химических свойств ВРП, которые позволят подойти к вопросу о возможности взаимодействия ВРП с различными ПАВ и использованию полученных полимерных композиций для процессов, протекающих на границах раздела фаз, в частности, для разрушения нефтяных эмульсий, а также найти коллоидно-химический подход к подготовке сырой нефти к транспортировке и дальнейшей переработке.

Ранее проведенные исследования коллоидно-химических свойств водорастворимых полимеров приводят к тому, что возможно регулирование свойств системы за счет взаимодействия полимеров с различными поверхностно-активными веществами, а также прогнозированию применения полученных композиций, что связано с тем, что композиции проявляют свойства, отличающиеся от свойств отдельных компонентов, которые требуют более внимательного исследования.

Одним из способов получения полимерного комплекса считается смешение растворов готовых взаимодействующих компонентов в общем растворителе в результате которых образуются так называемые комплексы смешения [15].

В результате смешения полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами происходит изменение конформации макромолекул полимера в результате изменения баланса межмолекулярного притяжения и электростатического отталкивания, что отражается на термодинамике их смешения и разделении системы на две фазы при определенном содержании ПАВ. Кроме того, взаимодействие полимеров с ПАВ включает также наряду с электростатическим взаимодействием и гидрофобные взаимодействия [16].

Бектуровым Е.А. и др. [17] было установлено, что при добавлении к растворам полиэлектролитов ионогенных ПАВ сильно уменьшается их

предельная вязкость вплоть до выпадения из раствора комплексов, образованных молекулами полиэлектролита и ПАВ, что объясняется гидрофобными взаимодействиями углеводородных цепочек ионогенных ПАВ, размещающихся вдоль полимерных цепочек противоположного заряда. В работе [18] также показано, что механизм и природа взаимодействий между функциональными группами водорастворимого полимера и ПАВ различные в зависимости от природы взаимодействующих компонентов: ван-дер-ваальсовы, электростатические, ион-дипольные, гидрофобные взаимодействия, водородные связи.

В разбавленных растворах при добавлении к полиэлектролиту противоположно заряженного ПАВ (до точки минимума вязкости) получается система, напоминающая полимерное мыло. Часть зарядов полииона нейтрализована заряженными группами ионов ПАВ, тогда как длинноцепные гидрофобные радикалы ПАВ, стремясь избежать контакта с водой, образуют неполярные ядра. Эти ядра поддерживаются в воде свободными зарядами полиэлектролита-образуется мономолекулярная мицелла. Добавление органического растворителя приводит к разрушению гидрофобного ядра мицеллы, что сопровождается разворачиванием компактных клубков поликомплекса и увеличением их размеров.

На глубину комплексообразования и стабильность ассоциатов полимер-ПАВ влияют такие факторы как длина цепи полимера, гибкость, конформация, микроструктура полимерных молекул, свойства среды (концентрации компонентов, степень их ионизации, температура, рН и ионная сила среды, состав растворителя). Огромное количество работ посвящено исследованию комплексов полимер-ПАВ и выяснению влияния перечисленных выше факторов на свойства

образующихся ассоциатов.

В работе [19] авторами изучено влияние рН и температуры среды на особенности комплексообразования между полиакриловой кислотой (ПАК) и гидрофобизированными катионными ПАВ. Показано, что увеличение рН раствора приводит к увеличению вязкости комплекса ПЭ-катионное ПАВ. При образовании комплексов, включающих сильногидрофобизированные ПАВ (диметилдилауриламмония хлорид, 1,2-этиленбис-(N-диметилкарбдецилоксидиметил)-аммония хлорид), вязкость изменяется незначительно.

В работе [20] установлено, что параметры кооперативности ПАВ-полиэлектролит растут при повышении ионной силы раствора, роста температуры и увеличением длины алкильного радикала ПАВ. Для длинноцепочечных ПАВ отмечен эффект структурного превращения комплексов при переходе клубок-глобула. Ранее уже исследовано влияние длины углеводородного радикала ПАВ на кооперативное связывание полимеров. Так, например, авторами работы [21] кооперативный характер процесса объясняется тем, что при определенной критической концентрации ПАВ в растворе изотермы связывания резко возрастают, причем увеличение длины углеводородного радикала на одну CH_2 группу приводит к уменьшению величины этой критической концентрации примерно в четыре раза. Авторами также объясняется, что данная модель взаимодействия полиэлектролита с ПАВ предусматривает образование внутримолекулярных мицелл ионов ПАВ, адсорбированных на цепочке полиэлектролита.

Свойства систем полиэлектролит-ПАВ рассмотрены в трудах [22-23], где показана их зависимость от соотношения концентраций компонентов в смеси, рН среды, строения и длины макромолекулярной цепи и др. Таким образом, данные работы на основе исследования коллоидно-химических свойств позволяют научно обосновать возможности регулирования их

свойств для практического применения.

В работе [24] изучено влияние состава и строения органических анионов, способных образовывать комплексы с катионными ПЭ, на конформационное состояние макромолекул в растворе и их флокулирующую способность. Показано, что на конформационное состояние макромолекул ПЭ значительное влияние оказывает степень ионизации, ионная сила раствора. Согласно авторам [25] уменьшение объемов макромолекул по мере увеличения концентрации растворов ПЭ связано с тем, что при этом уменьшается доля ионизированных функциональных групп и, как следствие, клубки макромолекул уплотняются.

Поверхностные свойства как индивидуальных полимеров, так и их ассоциатов с низкомолекулярным ПАВ рассматривались в работе [26]. Найдено, что ассоциаты обладают более высокой поверхностной активностью, чем индивидуальные компоненты. Авторы объясняют снижение поверхностного натяжения следствием образования гидрофобных ассоциатов полимер-ПАВ [27].

В работах [28-29] найдено, что в результате взаимодействия полимеров с ПАВ образуется комплекс ПАВ-полимер, который влияет на стабилизирующие свойства исследованных композиций. В частности, автором [46] показана стабилизирующая способность бинарных композиций из Na-КМЦ и анионных ПАВ - додецилсульфата аммония (ДДСА), додецил-2-этоксисульфата аммония (ДЦЭСА) и додецил-2-этоксисульфата натрия (ДДЭСН) - при относительной концентрации компонентов $n = [\text{ПАВ}] / [\text{Na-КМЦ}]$, равной $n = 1 \cdot 10^{-4} \div 1$ где концентрация Na-КМЦ постоянна ($1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л).

В данной работе представлены данные по влиянию концентрации ПАВ и относительной концентрации на основные параметры дисперсной системы.

Авторами [30] исследованы некоторые особенности взаимодействия синтетических амфотерных полиэлектролитов с анионным и катионным ПАВ в водном растворе и установлено, что оно сопровождается сильной компактизацией частиц поликомплексов за счет электростатического связывания ионогенных ПАВ полиамфолитами. Кроме того, обнаружено, что гидрофобное связывание молекул ПАВ приводит к разворачиванию макромолекулярных клубков. Авторы объясняют, что степень проявления этих эффектов зависит от степени дифильности макромолекул, природы ПАВ, степени ионизации функциональных групп полиамфолитов и температуры.

Таким образом, из вышеприведенного анализа литературы следует, что взаимодействие полимеров с поверхностно-активными веществами влияет на свойства адсорбционных слоев полимеров и их поведение на межфазных границах. В работе [31] методом измерения поверхностного натяжения при температуре 293,15К изучено влияние комплексообразования полиакриловой и полиметакриловой кислот с полиакриламидом на кинетику адсорбции макромолекул на границе раздела «раствор-воздух». Установлено, что в процессе комплексообразования времена релаксации адсорбционных слоев макромолекул проходят через максимум при осново-мольном соотношении ПАА к поликислоте, равном 0,4. Авторами работы [32] сделано заключение, что длительность формирования адсорбционных слоев поликомплексов на границе раздела фаз определяется составом комплекса и прочностью внутримолекулярных гидрофобных взаимодействий в макромолекулах.

В работе [33] рассмотрено влияние каждого из компонентов системы на неустановившееся и минимальное поверхностное натяжение. В качестве ПАВ использована смесь природных карбоксилатных соединений. Установлено, что каждый компонент системы щелочь/ПАВ/полимер имеет оптимальную концентрацию, при которой поверхностное натяжение в

системе нефть/вода является минимальным. Такая оптимальная концентрация составляет для щелочи 1,0%, для ПАВ 0,5% и для полимера 0,1%. Изучен механизм взаимодействия для каждого компонента и его адсорбция на начальную поверхность раздела нефть/вода. Получение композиций, обладающих большей поверхностной активностью, чем исходные ПАВ и ПЭ, и исследование их коллоидно-химических свойств для интерпретации их деэмульгирующего действия представляет большой практический интерес. В связи с этим, нами были получены композиции полиэлектролит-ПАВ на основе смешения исходных компонентов и исследованы их коллоидно-химические свойства.

Таким образом, изучение особенностей взаимодействия водорастворимых полимеров с ПАВ и исследование их свойств позволит объяснить механизм коллоидно-химических процессов, протекающих на границе раздела фаз, в частности на границе раздела вода/нефть, что представляет собой практический интерес для научного обоснования применения композиций полиэлектролит-ПАВ для деэмульгирования нефтяных эмульсий.

1.2. Деэмульгирование водно-нефтяных эмульсий

Известно, что в сырой нефти помимо различных органических веществ содержатся вода, неорганические соли, частицы горных пород и газы. Содержание этих компонентов может варьировать в широких пределах. Оно зависит от месторождения нефти [34].

Наличие солей в нефти [35] причиняют особенно тяжелые и разнообразные осложнения при переработке. Содержание солей в нефти нередко достигает 2000-3000 мг/л и в отдельных случаях доходит до 0,3-0,4%. Нормальная переработка таких нефтей оказывается совершенно невозможной.

При добыче и переработке нефть дважды смешивается с водой, образуя эмульсии: при выходе с большой скоростью из скважины вместе с сопутствующей ей пластовой водой и в процессе обессоливания, т.е. промывки пресной водой для удаления хлористых солей.

В научно-технической литературе существует несколько определений понятия «эмульсия», но наиболее общим является следующее: эмульсия представляет собой дисперсную систему двух жидкостей, не растворимых или малорастворимых друг в друге, одна из которых диспергирована в другой в виде мелких капелек (глобул), диаметром, не превышающим 0,1 мкм. В устойчивых эмульсиях стабилизаторы эмульсий являются помехой для слияния капель дисперсной фазы. Количество воды в 1 л 1%-ной высокодисперсной эмульсии исчисляется триллионами, а общая площадь поверхности - десятками квадратных метров. На такой огромной поверхности может адсорбироваться большое количество стабилизирующих эмульсию веществ.

Устойчивость водонефтяных эмульсий также связана с наличием в нефти природных стабилизаторов. Адсорбируясь на поверхности капель, поверхностно-активные вещества снижают поверхностное натяжение, создают двойной электрический слой, упругие и механически прочные адсорбционные пленки, в результате чего может происходить дальнейшее измельчение дисперсной фазы. В работе [36] с использованием электрозвукового анализа исследована роль асфальтенов как стабилизаторов микроэмульсий толуола в воде, используемых в качестве прототипа эмульсий УВ-масел в воде для нефтяной индустрии. Вследствие отрицательного заряда на асфальтенах с увеличением их концентрации возрастает значение электрозвукового потенциала. Наибольшая ионизация асфальтенов определена при $pH=13$ по сравнению с величиной ионизации при $pH=7$. Осажденные частицы асфальтенов имеют более низкую

плотность поверхностного заряда, чем у переосажденных.

При смешивании нефти с водой возможно образование эмульсии двух типов: вода в нефти (В/Н) и нефть в воде (Н/В). Соотношение времени жизни капель нефти и воды на границе раздела фаз является мерой, которая определяет способность системы к обращению фаз, а также тип образовавшейся эмульсии.

В условиях образования нефтяных эмульсий при добыче и обессоливании нефти на границе раздела нефть-вода могут существовать более продолжительное время капли воды, поэтому образуется эмульсия типа В/Н.

Наиболее важным фактором, определяющим устойчивость нефтяных эмульсий, является образование на поверхности капелек воды адсорбционно-сольватных слоев и повышение их структурно-механических свойств, которые зависят от концентрации эмульгаторов-стабилизаторов эмульсии в нефти и их состава.

Таким образом, согласно труду стабилизацию нефтяных эмульсий обеспечивают:

-сильно поверхностно-активные вещества, например, нафтеновые и жирные кислоты, низшие смолы; эти вещества способствуют интенсивному диспергированию системы, при адсорбции на границе фаз создают неструктурированные молекулярные слои;

-вещества со слабыми поверхностно-активными свойствами, асфальтены, асфальтеновые кислоты и ангидриды, высшие смолы; эти соединения образуют структурированные слои, которые обеспечивают высокую стабилизацию эмульсий;

-твердые вещества минерального и органического характера; благодаря их избирательному смачиванию фазами прилипают к дисперсионным каплям и образуют прочные бронированные слои; частицы твердых

эмульгаторов должны быть значительно меньше капелек воды.

Кроме стабилизирующих адсорбционных слоев со структурно-механическими свойствами на устойчивость нефтяных эмульсий влияют также содержание в пластовой воде и в сопутствующей нефти растворенных и диспергированных веществ, а также кислотность воды. Для исследования свойств и состава природных эмульгаторов были сделаны попытки непосредственно выделить их из нефтяных эмульсий и исследовать их состав, в результате которого были сделаны вышеприведенные выводы относительно состава эмульгаторов нефтяных эмульсий.

Для высокопарафинистых нефтей основными стабилизаторами эмульсий являются микрочастицы парафина и церезина, т.е. те инертные высокоплавкие вещества, на которые деэмульгаторы оказывают слабое действие, особенно при сравнительно низких температурах. Для разрушения поверхностного слоя высокопарафинистых нефтей необходимо совместное действие деэмульгатора и более высокой температуры ($\sim 80^{\circ}\text{C}$), что и подтверждается практикой деэмульгирования эмульсий этих нефтей.

В работе [37] сделана попытка обобщения данных, опубликованных различными авторами, о влиянии состава нефтей на эффективность их промысловой подготовки. В работе отмечается существенное влияние асфальтенов и высокоплавких парафиновых углеводородов на устойчивость нефтяных эмульсий. Кроме того, авторы [38] пришли к выводу, что на устойчивость нефтяных эмульсий влияет процентное содержание асфальтенов в нефти, то есть, чем больше содержание асфальтенов, тем устойчивее эмульсия.

Имеются также работы по исследованию влияния величины адсорбции эмульгатора и расхода деэмульгатора на устойчивость водонефтяных эмульсий.

Как известно, разрушение эмульсий, в частности, в нефти, в настоящее время осуществляется действием деэмульгаторов. Деэмульгирование нефтяных эмульсий лежит в основе обоих процессов подготовки нефти к переработке - ее обезвоживания и обессоливания. При обезвоживании деэмульгированию подвергают исходную эмульсионную нефть, при обессоливании - искусственную эмульсию, создаваемую при перемешивании нефти с промывной водой.

Деэмульгаторы - коллоиды - это поверхностно-активные вещества, которые в эмульсии разрушают или ослабляют защитную оболочку и могут преобразовать исходную эмульсию «вода в нефти» в эмульсию противоположного типа «нефть в воде», способствуют инверсии эмульсии.

В принципе любое органическое вещество, обладающее моющими свойствами, может с той или иной эффективностью использоваться в качестве деэмульгаторов.

В химическом отношении деэмульгаторы представлены различными неионогенными и ионогенными ПАВ. Поверхностно-активными являются вещества, которые, находясь в растворе, обладают способностью адсорбироваться на его границе раздела и снижать поверхностное натяжение. Высокая поверхностная активность вещества обеспечивается слабым взаимодействием его молекул с молекулами растворителя и достаточной растворимостью вещества. Сочетание таких двух противоположных свойств в поверхностно-активном веществе связано с амфифильной природой его молекулы. Для типичного поверхностно-активного вещества, каким является обычное мыло (натриевая соль высших жирных кислот, например, стеариновой, пальмитиновой и других), характерно сочетание в молекуле длинного неполярного углеводородного радикала, слабо взаимодействующего из-за своего неполярного характера с водой, но

обладающего большим сродством к ней из-за наличия полярного карбоксильного аниона. Таким образом, молекула поверхностно-активного вещества состоит из неполярного, гидрофобного углеводородного радикала и полярной, гидрофильной части. От соотношения этих частей в молекуле вещества, или, от его гидрофильно-липофильного баланса зависят растворимость их в воде и углеводородах, поверхностная активность, смачивающая способность и ряд других поверхностных свойств.

Обезвоживание заключается в разрушении эмульсии, образующейся на промыслах при добыче нефти, и удалении соленой пластовой воды, содержащейся в нефти в дисперсном состоянии. Вследствие того, что неорганические соли не растворяются в нефти, они растворены в диспергированной воде или взвешены в нефти в виде мелких кристалликов. При обезвоживании вместе с водой удаляется основная масса солей. Однако даже при глубоком обезвоживании нефти до содержания пластовой воды 0,1% для большинства нефтей содержание хлористых солей из-за сильной минерализации пластовой воды составляет около 100-300 мг/л, а при наличии кристаллов солей - еще больше. Переработке может быть подвергнута нефть с содержанием воды до 1%, однако на крупных НПЗ не допускается содержание воды свыше 0,01%. В связи с тем, что подготовка нефти к транспортировке и переработке, зависит от степени разрушения эмульсии в связи с ужесточением требований к максимальному содержанию (не более 0,5%) солей в товарной нефти, авторы, проанализировав методы разрушения нефтяных эмульсий, объясняют, что суть их заключается в изменении структурно-механических свойств границы раздела фаз и уменьшении межфазного поверхностного натяжения, снижении вязкости нефти, которое также способствует улучшению процесса седиментации капель и разрушения эмульсий.

Процесс действия деэмульгаторов на эмульсию является

малоизученным, в настоящее время существует несколько представлений о механизме действия деэмульгаторов. Однако основополагающими являются труды академика П.А. Ребиндера и его школы, которые считают, что деэмульгаторы, имеющие большую поверхностную активность, чем стабилизаторы, вытесняют их из поверхностного слоя глобул воды. Таким образом, они полагают, что ПАВ с высокой поверхностной активностью должны быть более эффективными в процессах деэмульгирования нефтяных эмульсий. Кроме того, в отличие от природных стабилизаторов типа асфальтенов и парафиновых углеводородов, образующих структурно-механический барьер, деэмульгаторы образуют гидрофильный адсорбционный слой, не обладающий достаточной прочностью, в результате происходит процесс коалесценции.

Некоторые исследователи считают, что при разрушении эмульсии деэмульгатором происходит обращение фаз, а потому деэмульгаторами являются поверхностно-активные вещества, способные образовывать эмульсию обратного типа по отношению к той, которую образуют эмульгаторы.

Автор работы [39] объясняет механизм разрушения эмульсии в виде последовательного ряда операций, который состоит из коалесцирования водяных капель и выделение свободной воды, флокуляции мельчайших капель воды для дальнейшей их коалесценции и отделение солей через их растворение эмульгированной водой. Им предложен механизм разделения водонефтяной эмульсии в виде схемы: ввод и растворение ПАВ, адсорбция и вытеснение природных эмульгаторов, коалесценция с последующей седиментацией капель.

Таким образом, процесс разрушения нефтяных эмульсий является больше физическим, чем химическим процессом, зависящим от состава нефтей, типа, коллоидно-химических свойств и удельного расхода

применяемого деэмульгатора, температуры, интенсивности и времени перемешивания, а также порядка введения деэмульгирующего состава в нефтяную эмульсию. Поэтому при оценке деэмульгатора принимают во внимание чистоту выделенной при деэмульгировании воду, возможность повторного образования эмульсии, также расход деэмульгатора.

Согласно литературным данным относительно растворимости деэмульгатора в воде или нефти имеются весьма разноречивые суждения. Наряду с мнениями о том, что деэмульгатор должен растворяться в воде, имеются указания, что высокоэффективный деэмульгатор не должен хорошо растворяться ни в воде, ни в нефти - такое свойство обеспечивает максимальную концентрацию его на границе раздела фаз. Однако в настоящее время в нефтяной промышленности применяются как водорастворимые, так и нефтерастворимые деэмульгаторы. Кроме того, многими исследованиями установлено, что смеси некоторых веществ обладают большим деэмульгирующим действием, чем составляющие их компоненты в отдельности.

В работе [40] авторами исследована эффективность использования смеси оксиэтилированных алкилфенолов и этиленгликоля, которые показывают, что коэффициент активности деэмульгатора по обезвоживанию больше, чем по обессоливанию, в 6,9-7,2 раза для однокомпонентного состава реагента и это соотношение уменьшается до 1,8-2,5 для двухкомпонентной смеси. Авторы считают что экстремальное изменение свойств системы, наблюдаемое при оптимальной концентрации добавки, свидетельствует о синергетическом эффекте, который проявляется также при других композициях деэмульгаторов. Авторами приведены ряд композиций деэмульгаторов и анионоактивных ПАВ. Совместное действие компонентов композиций объясняется также более эффективным протеканием процессов изменения состава надмолекулярной структуры и сольватной оболочки,

необходимые для изменения межфазной энергии и поверхности раздела фаз, что интенсифицирует процесс обезвоживания и обессоливания нефти.

В работе [41] также приводятся данные по использованию смеси, состоящей из 83% олеата натрия (или калия), 4% фенола, 1% воды, силиката натрия, натриевого канифольного мыла и парафина, который проявляет эффект синергизма, влияющего на эффективность деэмульгирования. Однако механизм действия данной смеси не был достаточно обоснован.

Имелось много работ по исследованию деэмульгирующего действия различных смесей, однако, как отмечается в литературе [42] синергетически действующие смеси деэмульгаторов до сих пор составляют эмпирически.

Авторами [43] предложен механизм действия деэмульгирующей композиции при разрушении водонефтяных эмульсий, основанный на образовании ассоциированных комплексов на основе составляющих смеси и с компонентами адсорбционного слоя природных эмульгаторов. Основываясь на некоторых поверхностных характеристиках индивидуальных составляющих композиции и смеси, высказано предположение о последовательном формировании ассоциатов при разрушении наружных и внутренних слоев адсорбционной пленки на глобулах воды.

Авторами [44] предпринято исследование закономерностей и механизма процессов разрушения обратных эмульсий с использованием новых, в отличие от применявшихся обычно ПАВ, деэмульгаторов -полиэлектролитов. Найдено, что поверхностная активность ПЭ не является свойством, определяющим эффективность деэмульгирования эмульсий с помощью полимерных деэмульгаторов. Авторами найдены для СМА и СММА константы диссоциации, они равны соответственно 4,90 и 5,15, константы ионизации основных групп этих полимеров равны 7,50 и 8,10, для КМЦ $pK=6,85$. Исследование влияния концентрации растворов полимеров на

устойчивость модельных эмульсий показало, что эта зависимость носит экстремальный характер. Было также обнаружено, что в интервале концентраций 0,1% - 0,2% полиэлектролиты проявляют резко выраженные деэмульгирующие свойства: устойчивость эмульсий, обработанных растворами полимеров указанной концентрации, значительно снижается. Авторами [45] также найдено, что дальнейшее повышение концентрации растворов приводит к частичной стабилизации эмульсий, что, по мнению авторов, может быть связано с образованием в более концентрированных растворах надмолекулярных ассоциатов и структурированием растворов с образованием пространственной сетки, препятствующей слиянию контактирующих капель эмульсии. Также в работе при исследовании влияния ионной силы растворов полимеров на устойчивость модельных эмульсий было установлено, что присутствие в растворе ПЭ сильного электролита - нитрата калия (0,05 г/экв на 100 мл раствора) приводит к стабилизации эмульсий. Авторы объясняют ослабление деэмульгирующих свойств ПЭ тем, что происходит экранирование ионогенных групп полимера противоионами нитрата калия, что приводит к свертыванию макромолекул.

Проведенное исследование показало, что деэмульгирующее действие полиэлектролитов в значительной степени зависит от конформационного состояния макромолекул, определяемого степенью ионизации функциональных групп полимера, и не зависит от поверхностной активации ПЭ на границе раздела жидких фаз.

Также ими установлено, что существуют оптимальные интервалы концентраций и pH растворов ПЭ, в которых их деэмульгирующее действие проявляется наиболее полно, и что повышение ионной силы растворов ПЭ (наличие примесей сильных электролитов) отрицательно сказывается на их

деэмульгирующем действии.

Также исследовано адсорбционное взаимодействие водорастворимых полимеров, различающихся природой функциональных групп, с твердыми стабилизаторами обратных эмульсий, а именно, с асфальтенами. Ими было установлено, что адсорбционную активность по отношению к асфальтенам проявляют полимеры ионогенного типа, то есть такие полиэлектролиты, как гидролизованные полиакрилонитрилы (К-4, К-6, К-9), сополимер мочевины с акриловой кислотой (СМА), сополимер мочевины с метакриловой кислотой (СММА). Была предложена схема действия полиэлектролитов в процессах разоушения эмульсий, решающая роль отводится адсорбционному взаимодействию деэмульгаторов с асфальтенами. Авторы [46] изучали зависимость адсорбции полимеров на асфальтенах от концентрации, рН и ионной силы растворов ВРП, так как их значения определяют свойства и поведение ПЭ в различных процессах.

Многообразие деэмульгаторов обуславливается месторождениями сырья, а также тем фактом, что каждый продукт обладает высокой деэмульгирующей способностью только при обработке эмульсий ограниченной группы нефтей с определенными физико-химическими свойствами как самой нефти, так и эмульгируемой воды. Многообразие деэмульгаторов является также следствием различных технологических параметров обработки водонефтяных эмульсий, таких как температура обработки, гидродинамические параметры нефтяного потока в установке и т.д.

Деэмульгаторы должны хорошо растворяться в одной из фаз эмульсии - в воде или нефти, быть гидрофильными или гидрофобными, иметь поверхностную активность, достаточную для разрушения бронирующих слоев оболочек глобул, быть инертными по отношению к металлам, не ухудшать качество нефти, быть дешевыми и по возможности

универсальными в отношении к эмульсиям различных нефтей с водой. Чем раньше деэмульгатор вводится в смесь воды и нефти, тем легче происходит дальнейшее разделение эмульсии.

Многие деэмульгаторы представляют собой низкозастывающие вещества, поэтому выпускаются в виде растворов в органических растворителях или в водометанольной смеси. Большинство деэмульгаторов хорошо растворимы в воде, некоторые образуют с водой эмульсию обратного типа и растворимы в нефти. В водном растворе неионогенные деэмульгаторы имеют слабощелочную или нейтральную реакцию, не реагируют с солями, кислотами и слабыми щелочами. Нагревание деэмульгаторов до 200°C и охлаждение не оказывают существенного влияния на их деэмульгирующие свойства. Применяются неионогенные деэмульгаторы, в большинстве случаев, в виде 1-2% водного раствора или без растворителя. Расход деэмульгатора обычно устанавливается опытным путем. Применяемые в настоящее время неионогенные деэмульгаторы, типа дисольвана, сепарола, являются блок-сополимерами окисей алкиленов и близки по своему составу, по деэмульгирующей способности пригодны для всех типов нефти. К этому же классу соединений относятся такие деэмульгаторы, как проксамин, дипроксамин. Дипроксамин - 157 - жидкое вещество с температурой остывания - 38°C, поэтому может применяться без растворителя. Все они обладают высокой деэмульгирующей способностью, но являются поверхностно-активными, биологически-жесткими, биологически не разлагаются или очень трудно разлагаются. Вследствие того, что все установки вынуждены сбрасывать сточные воды ЭЛОУ в реки водоемы, так как из-за солености они не могут быть смешаны с оборотной водой.

Синтезировано и предложено большое количество поверхностно-активных веществ в качестве деэмульгаторов нефтяных эмульсий,

имеется много патентов на способы обессоливания и обезвоживания нефтяных эмульсий.

Например, авторами [47] запатентован состав для обезвоживания и обессоливания нефти, содержащий водный раствор карбоксиметилцеллюлозы, полиакриловой кислоты, поливинилпиридина, продукта неполного гидролиза полиакрилонитрила едким натром.

Предложена композиция для деэмульгирования, обезвоживания и обессоливания водонефтяной эмульсий, которая включает смесь оксиалкилированного этилен диамина - Дипроксамин-157 с различным содержанием пропиленоксидных и этиленоксидных звеньев, а также оксиалкилированные алкилфенольные соединения и растворитель. Деэмульгирующая композиция обладает универсальными свойствами, так как обеспечивает не только деэмульгирование нефти при ее обезвоживании и обессоливании, но и позволяет получить сточные воды с низким содержанием примесей нефтяного происхождения.

С целью увеличения эффективности добычи тяжелой высоковязкой нефти предложено уменьшение вязкости и повышение качества добываемого продукта путем предварительного выделения воды и механических примесей из нефтяной эмульсии при введении деэмульгатора непосредственно в скважину. Проанализирована эффективность индивидуальных деэмульгаторов и бинарных смесей при разделении стойких эмульсий, образованных тяжелой, высоковязкой нефтью. Предложены бинарные композиции деэмульгаторов и метод их введения для предварительного обезвоживания и удаления механических примесей из стойкой, высоковязкой нефтяной эмульсии в затрубное пространство скважины.

Известны составы для обезвоживания и обессоливания нефти,

включающие раствор частично гидролизованного ПАА или смеси, содержащей ПАВ, силикат натрия или воду [48]. Однако указанный состав не имеет достаточно высокую эффективность, а операция приготовления водного раствора ПАА необходимой концентрации является нетехнологичной операцией в промышленных условиях, особенно в зимнее время, так как для приготовления водного раствора ПАА требуется высокооборотный смеситель с режущими ножами.

В нефтедобывающей промышленности США и других государств-экспортеров нефти широко используются деэмульгаторы-чаще всего поверхностно-активные вещества, разрушающие водно-нефтяные эмульсии.

К основным недостаткам таких деэмульгаторов относятся: низкая эффективность при разрушении достаточно устойчивых эмульсий, высокая стоимость и отсутствие регенерации. В связи с этим необходимо также отметить, что в Республике Казахстан отсутствует производство отечественных деэмульгаторов.

В некоторых работах предложено решение этой проблемы путем использования полиэлектролитных гидрогелей. Это пространственно-сшитые полимеры, обладающие трехмерной структурой и содержащие ионогенные и неионогенные функциональные группы. Сетчатые полиэлектролиты при набухании способны поглощать очень большое количество воды [49]. В данной работе авторами рассмотрен способ разделения водно-нефтяной эмульсии, в основе которого лежит способность гелей поглощать воду и выделять ее под действием электрического поля. Полиэлектролитные гели на основе этил-3-аминокротоноата (ЭАК) или этил 3-пропиламинокротоноата (ЭПАК) и акриловой кислоты (АК), синтезированные по реакции Михаэля [50]. При соприкосновении водно-нефтяной эмульсии с поверхностью гидрогеля эмульсия разрушается за счет диффузии воды в объем

гидрогеля. Поглощая воду, гидрогель набухает и увеличивается в объеме. Таким образом, в работе показана принципиальная возможность использования гидрогелевой технологии для разрушения водно-нефтяных эмульсий.

Для разрушения водонефтяной эмульсий применяют деэмульгатор следующего состава (%): блок-сополимеры окисей этилена и пропилена на основе глицерина и растворитель. Деэмульгатор обладает повышенной эффективностью при обработке высокообводненных нефтяных эмульсий, содержащих асфальтены, смолы и парафины. Его применение облегчает очистку сточных вод.

Таким образом, анализ литературных данных показал, что различные композиционные смеси более эффективны, чем составляющие их компоненты, кроме того, исследование их коллоидно-химических свойств необходимо для научного обоснования и создания принципов применения эффективной деэмульгирующей композиции для нефтяных эмульсий. Поэтому в данной работе были проведены исследования как деэмульгирующих, так и коллоидно-химических свойств композиций ПЭ-ПАВ на основе производных ПАН и олеата натрия, являющегося вторичным сырьем масложирового комбината.

1.3. Постановка цели и задач исследования

Анализ научной и патентной литературы показывает, что применяющиеся деэмульгаторы в основном дефицитны и дороги, теория разрушения эмульсий с их помощью, механизм их деэмульгирующего действия еще недостаточно разработаны. Это имеет отношение особенно к деэмульгаторам композиционного состава, поэтому их разработка на базе местного сырья и отходов промышленности, исследование их коллоидно-химических свойств и эффективности деэмульгирующего действия для научного

обоснования их дестабилизирующей способности для систем вода/нефть имеет первостепенное значение в условиях развивающейся экономики Республики Узбекистан. Наиболее приоритетной является задача деэмульгирования высокопарафинистых нефтей, которые характеризуются высоким содержанием асфальто-смоло-парафинистых отложений. Таковыми являются изученные нами нефти месторождения «Кокдумалак» для деэмульгирования которых были использованы разработанные нами новые композиционные составы. Из приведенного выше анализа современного состояния вопроса образования и разрушения стойких нефтяных эмульсий видно, что вопрос об эффективном деэмульгировании отечественными деэмульгаторами остается одним из важнейших вопросов нефтяной промышленности Узбекистана. Поэтому проблемы поиска «универсальных» деэмульгаторов, эффективно разрушающих водонефтяные эмульсии, оптимизации их состава и свойств, а также научного обоснования их рационального применения для высокой степени очистки нефти от сопутствующих воды и солей является актуальной.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

В настоящей работе в качестве основных объектов исследования служили отходы производства волокна «Нитрон» марки «Б» TSh 63-08-95, отходы производства полиакрилонитрильного волокна TSh 6.1-66-98, пряжа ПАН TSh 6.1.70.98 (ОАО «Навоиазот» - Республика Узбекистан, гидроксид натрия (NaOH) или каустическая сода - г.Кунград [51]. Кроме того, для сравнения использованы полиакриламид-гель технический Марки «Аммиачный» TSh 6.1-64-97.

Водорастворимые полиакрилонитрильные полимеры относятся к полифункциональным амфотерным полиэлектролитам и различаются между собой функциональными группами и основными физико-химическими характеристиками.

Полиакриламид (ПАА) образуется в результате реакции полимеризации акриламида в присутствии инициатора, при этом происходит омыление активных амидных групп до карбоксильных.

В процессе синтеза полиакрилонитрильных волокон «Нитрон» из сополимеров акрилонитрила (не менее 85 %), метилакрилата и итаконовой кислоты остаются отходы, которые могут быть использованы для получения водорастворимых полимеров [52]. Структурная формула тройного сополимера акрилонитрила, метакрилата и итаконовой кислоты имеет вид:

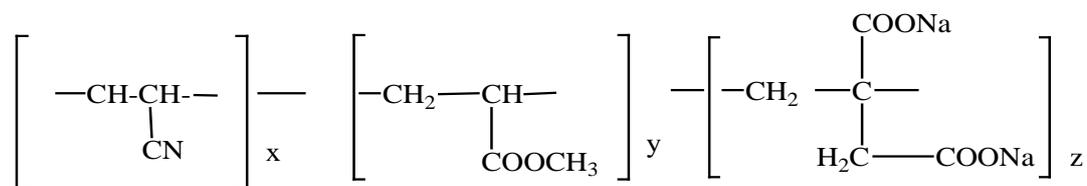


Рис. 1. Структурная формула волокна «Нитрон»

Где $x=90-91\%$, $y=7-8\%$, $z=1,2\%$

Гидролизированный полиакрилонитрил получают омылением отходов химического волокна «Нитрон» раствором гидроксида натрия при соотношении 1:0,4 и время омыления 3 ч. Реакция гидролиза сопровождается бурным выделением аммиака в первые 30 минут, происходит изменение цвета реакционной смеси: от оранжевого переходит в желтый, а затем в кремовый. Гидролизированный полиакрилонитрил содержит следующие функциональные группы: -COOH; -COONa; -NH₂ [53].

Характеристики использованных полиэлектролитов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Характеристика использованных полиэлектролитов

Полиэлектролит	Условное обозначение	Формула
Гидролизированный Полиакрилонитрил	ГПАН	$[-CH_2 - CH - CH_2 - CH - CH_2 -] -$ $COONa \quad CONH_2$ $-[-CH-CH_2-CH-CH_2-CH -]_n$
Полиакрил амид	ПАА	$OC(NH) \quad CO \quad CN$ $[-CH_2(CH(CO NH_2)-)]_n$

В качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) выбран доступный, применяющийся в практике и «выпускаемые производством анионный мицеллообразующий ПАВ олеат натрия (OLNa). Олеат натрия интересен также и тем, что является вторичным сырьем масложирового производства, поэтому является наиболее доступным из ПАВ. Интерес вызван также и тем, что согласно литературным данным [54] наиболее эффективными оказались реагенты, полученные на основе ненасыщенных жирных кислот, а также тем, что ранее растворы мыл широко применялись для разрушения нефтяных эмульсий. Некоторые параметры ПАВ приведены в табл 2.

Таблица 2

Характеристики использованных в работе поверхностно-активных веществ

Название	Формула
Стеариновая кислота	$C_{17}H_{35}COOH$
Олеиновая кислота	$C_{17}H_{33}COOH$
Олеат натрия	$C_{17}H_{33}COONa$

Использованные в данной работе органические жидкости, характеристики которых приведены в табл.3 были очищены по известным методикам [55]. При выполнении экспериментов использовались следующие реактивы: карбамид; раствор нитрата ртути; раствор азотной кислоты; раствор дифенилкарбазида.

Таблица 3

Характеристики органических жидкостей

Растворитель	$T_{кип}, K$	N_D^{20}
	101308 Па, литерат	Литерат
Бензол	353,10	1,50110
Толуол «хч»	383,62	1,49693
Петролейный эфир	343-373	
Этанол «ч»	351,325	1,36139

В таблице 4 приведена физико-химическая характеристика парафинистых нефтей Кокдумалыкского месторождения, а в таблице 5 дана температурная зависимость кинематической вязкости и температуры потери текучести нефти Кокдумалыкского месторождения.

Таблица 4

Физико-химическая характеристика парафинистых нефтей
Кокдумалыкского месторождения

Образец нефти месторожден ия	Плотность, кг/м ³	Содержание			Г, г/см ² -10 ⁻⁷	Расход деэмульгатора Диссольван 4411 при 60°C; г/т деэмуль- гирования
		Парафина	асфальтенов	смоЛ		
Кокдумалак	817	12,7	3,6	3,6	6,54	60
Жакарбулак	838	15,3	9,2	9,2	8,6	110
Бешкент	831	14,3	8,44	8,44	9,02	100
Камаши	842	15,9	10-11	10-11	10,8	115
Мингбулак	801	10,2	6,42	6, 42	11,5	85

Таблица 5

Некоротые характеристики нефтей месторождений Кокдумалак и
Мингбулак

Образцы	Кинематическая вязкость, сСт										Тпт., по ASTM D5853°C
	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C	
Кокдумалак (сырая)	8,92	7,99	5,92	4,93	4,30	3,85	3,49	3,19	3,10	2,86	+12
Мингбулак (сырая)	27,69	11,56	6,19	5,23	8,74	4,15	3,75	3,43	3,37	3,08	+21

Деэмульгатор «Диссольван-4411» - продукт фирмы «Хехст АГ», является смесью жидких неионогенных ПАВ, применяющейся для обезвоживания и обессоливания водонефтяных эмульсий типа «вода в нефти». По внешнему виду - бесцветная, желтоватая жидкость.

Плотность при 20°С	950 кг/см ³
Вязкость при 20°С	25 мПа·с (сПз)
Температура застывания	минус 37°С
Растворимость при 20°С	Растворим
10% и 50% в воде	

Деэмульгатор «Рауан-2030» произведен в ТОО «Рауан», г. Атырау, (Республика Казахстан). Товар соответствует требованиям ТУ 2310 РК 38626239-ТОО-32-2002. По внешнему виду - прозрачная жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета [56].

Массовая доля неионогенного ПАВ	40-60%
Кинематическая вязкость при 20 С	69,8-100 мм /с
Температура застывания	(-45)-(-48)°С

2.2. Методы исследования

2.2.1. Методика измерения рН раствора

рН раствора определяли на иономере ЭВ-74 со стеклянным и хлорсеребряным электродами с точностью +0,05 ед. при 298 К.

2.2.2. Измерение вязкости

Вязкость водных растворов полимеров измеряли вискозиметром Оствальда диаметром 0,4-0,8 мм при 298 К в термостате. Обработка результатов по изменению времени истечения исследуемых растворов различных концентраций проводилась по описанной в [57] методике.

Вычисление относительной вязкости $\eta_{отн.}$ > удельной $\eta_{уд.}$; приведенной вязкостей $\eta_{прив.}$ проводилась по следующим формулам:

$$\eta_{отн.} = t_i / t_0; \eta_{уд.} = \eta_{отн.} - 1; \eta_{прив.} = \eta_{уд.} / C$$

где t , - время истечения раствора.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ находилась на графической зависимости $\eta_{уд}/C$ от C экстраполяцией прямой к нулевой концентрации полимера.

Точность измерения приведенной вязкости составила $\pm 1,0\%$.

2.2.3. Методика измерения поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение (σ) водных растворов водорастворимых полимеров измеряли модифицированным методом погруженной пластины Вильгельми (МПП) [58]. Этот метод основан на измерении силы втягивания вертикальной пластины в жидкость. Основной частью установки для измерения поверхностного натяжения является платиновая пластинка, подвешенная вместо чашки торсионных весов с помощью тонкой стеклянной трубочки. В качестве измерительной пластинки используют платиновую фольгу толщиной 0,06 мм.

Чистоту пластинки контролировали измерением σ воды. Концентрацию водорастворимых полимеров выражали в основомоль/л.

Значение σ рассчитывали по формуле [59]:

$$\sigma = (P_p - P_o) \cdot g / 2 \cdot (1 + d)$$

где P_p и P_o - массы пластинки в растворе и воздухе;

g - ускорение силы тяжести; l и d - ширина и толщина пластинки соответственно.

Исследуемый раствор помещали в стеклянную термостатированную ячейку, которая находилась на подъемном столике, обеспечивающем движение без вибраций. Силу втягивания пластинки в раствор измеряли с помощью торсионных весов ВТ-500 с точностью $\pm 10^{-6}$ кг.

Температура раствора в термостатируемой ячейке поддерживалась с помощью термостата U-2 с точностью $0,5^{\circ}\text{C}$.

Измерение σ производили следующим образом. Ячейку с раствором на подъемном столике поднимали до соприкосновения с нижней горизонтальной частью пластинки, подвешенной на весах при открытом арретире. В момент соприкосновения пластинка быстро втягивалась в раствор силами поверхностного натяжения. Сила втягивания определялась путем уравнивания. Изменяя изменение силы втягивания в определенный промежуток времени, получали временные зависимости σ раствора. Погрешность измерения σ составляла $\pm 0,3$ мН/м.

2.2.4. Исследование кинетики понижения поверхностного натяжения растворов водорастворимых полимеров и их комплексов

Согласно современным представлениям [60] скорость формирования адсорбционного слоя определяется двумя процессами - диффузией макромолекул к границе раздела фаз и их конформационного превращения на этой границе. В зависимости от концентрации раствора и природы полимера процесс понижения поверхностного натяжения может быть либо диффузионно-контролируемым, либо конформационно-контролируемым. Понятно, что в разбавленных растворах кинетический характер изменения σ зависит, в основном, от скорости диффузии макромолекул, тогда как в концентрированных растворах - от скорости конформационного превращения макромолекулярного клубка в адсорбционном слое. Однако во втором случае процесс может усложняться еще и адсорбцией агрегатов макромолекул, тогда скорость понижения σ в

концентрированных растворах будет определяться одновременно и скоростью диффузии агрегатов и их деформацией в адсорбционном слое.

Для решения задачи о том, какой из процессов является определяющей, многие исследователи использовали различные методы математической обработки зависимости $\sigma=f(t)$. В частности, для получения дополнительной информации о влиянии природы, строения полимерных цепей и других факторов на скорость формирования их адсорбционного слоя можно использовать зависимости $\sigma(t)$. При этом процесс адсорбции макромолекул уподобляется мономолекулярной реакции (первого порядка), которая описывается экспоненциальным уравнением, предложенным Ребиндером и Жигачем, впоследствии широко использованной Трапезниковым и др. [61].

$$\lg(\sigma_{\tau} - \sigma_{\infty}) = \lg(\sigma_0 - \sigma_{\infty}) - \tau/2,3\vartheta,$$

где σ_{τ} и σ_0 - поверхностное натяжение раствора в начальный момент времени ($\tau=0$) и в момент времени τ , соответственно;

σ_{∞} - равновесное поверхностное натяжение; ϑ - время релаксации поверхностного слоя.

Настоящее уравнение позволяет рассчитывать значения времен релаксации из тангенса угла наклона кривых зависимостей

$$\lg(\sigma_{\tau} - \sigma_{\infty}) - f(\tau).$$

2.2.6. Методика получения комплексов полимер-ПАВ

Комплексы получали путем постепенного прибавления ПАВ в раствор полимера при интенсивном перемешивании. Растворы полимеров и ПАВ готовили накануне исследования и использовали в течение трех дней [62].

2.2.7. Определение активности деэмульгаторов, применяемых для обезвоживания нефти

Эффективность деэмульгаторов необходимо испытывать на идентичных образцах эмульсии, поэтому ее готовят из безводной нефти и пластовой воды одного и того же месторождения или из товарной нефти и 20%-ного раствора технической поваренной соли в дистиллированной воде. Эмульсию готовят за 16-18 часов до определения, чтобы обеспечить формирование защитных слоев на каплях эмульгированной воды [63].

Проведение испытания. Навески эмульсии по 200 г. загружают в делительные воронки емкостью 500 мл. Пробы помещают в термостат, нагретый до 60°C, и выдерживают в течение 15 минут. Затем из микропипетки подают заданные количества деэмульгатора в виде 2%-ного раствора в воде или органических растворителях. В контрольную пробу без деэмульгатора добавляют столько растворителя, чтобы общий объем прибавленной жидкости был равен 5 мл. В контрольную пробу без деэмульгатора добавляют 5 мл растворителя. Образцы перемешивают в течение 5 минут в приборе для встряхивания. После перемешивания пробы нефтей помещают в термостат для отстаивания воды. Воду, выделившуюся при нагреве из эмульсии, тщательно отделяют и измеряют ее количество через 15, 30 минут, 1, 2, 3 и 4 ч. В тех пробах, где после 2 ч. Отстоя выделилось 95-98% воды от общего содержания ее в эмульсии, отстой прекращают и определяют в нефти содержание остаточной отделяется от свободной нефти и в ней определяют содержание остаточной нефти.

2.2.8. Определение содержания воды по методу Дина и Старка

Пробу нефти тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 минут. Высоковязкие нефти и нефтепродукты

предварительно нагревают до 40-50 °С. Из перемешанной пробы нефти или нефтепродукта берут навеску 100 г. в чистую сухую, предварительно взвешенную стеклянную колбу. Затем в колбу приливают 100 мл растворителя и содержимое перемешивают.

Для равномерного кипения в колбу бросают несколько стеклянных капилляров или несколько кусочков пемзы или фарфора. Колбу при помощи шлифа присоединяют к отводной трубке приемника -ловушки 2, а к верхней части приемника-ловушки на шлифе присоединяют холодильник. Приемник-ловушка и холодильник должны быть чистыми и сухими. Во избежание конденсации паров воды из воздуха верхний конец холодильника необходимо закрыть ватой.

Проведение анализа. Содержимое колбы нагревают с помощью колбонагревателя или на электрической плитке. Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2-4 капли в секунду. Нагрев прекращают после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 и не более 60 минут. Если количество воды в приемнике-ловушке не более 0,3 мл и растворитель мутный, то приемник помещают на 20-30 минут в горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения определяют объем воды в приемнике-ловушке с точностью до одного верхнего деления.

Массовую долю воды X , % рассчитывают по формуле:

$$X = 100V / G ,$$

Где V - объем воды, собравшейся в приемнике-ловушке, мл,

G - навеска нефти или нефтепродукта, взятая для испытания, г.

Количество воды в приемнике-ловушке 0,03 мл и меньше считается следами.

Расхождение между двумя параллельными определениями содержания воды не должны превышать одного верхнего деления занимаемой водой части приемника-ловушки.

2.2.9. Определение содержания хлоридов методом индикаторного титрования

Определение хлоридов осуществляется титрованием водной вытяжку раствором нитрата ртути.

Пробу анализируемой нефти хорошо перемешивают в течение 10 минут встряхиванием в склянке, заполненной не более чем на 2/3 ее объема.

Сразу после встряхивания пипеткой берут пробу нефти для анализа в количестве, указанном ниже:

Содержание хлоридов, мг/л	до 50	50-100	100-200	≥ 200
Объем нефти, мл	100	50	25	10
Масса пробы, г	100	50	25	10
Погрешность, мл или г, не более	0,1	0,05	0,02	0,01

Пробу для анализа эмульсионной или высокосмолистой вязкой нефти берут по массе и по ее плотности рассчитывают объем.

Пробу анализируемой нефти переносят в делительную воронку с мешалкой. Со стенок пипетки остатки нефти смывают толуолом или ксилолом в объеме, указанном ниже:

Объем нефти, мл	10-25	20-50	50-100
Объем растворителя, мл	20	40	80-100

Содержимое воронки перемешивают 1-2 минуты мешалкой. К пробе анализируемой нефти приливают 100 мл горячей дистиллированной воды и экстрагируют хлориды, перемешивая

содержимое воронки в течение 10 минут. После экстракции фильтруют водный слой через фильтр, помещенный в конусообразную стеклянную воронку, в коническую колбу.

Фильтр промывают 10-15 мл горячей дистиллированной воды. Всего на промывку используют 50 мл воды.

Для проверки полноты извлечения хлоридов готовят несколько водных вытяжек, при этом каждую экстракцию проводят не менее 5 минут. Полученные водные вытяжки титруют раствором нитрата ртути в присутствии 10 капель раствора дифенилкарбазида и 2 мл раствора азотной кислоты (0,2 моль/л).

Содержание хлоридов X_b , мг/л, в расчете на NaCl, вычисляют по формуле:

$$X_i = (V_i - V_2)T - 1000 - F/V_3,$$

где V_i - объем раствора нитрата ртути (0,005 моль/л), израсходованного на титрование водной вытяжки, мл; V_2 - объем раствора нитрата ртути (0,005 моль/л), израсходованной на титрование раствора в контрольном опыте (без пробы нефти), мл; V_3 - объем нефти, взятой для анализа, мл; T - титр раствора нитрата ртути (0,005 моль/л), мг NaCl на 1 см³ раствора; 1000 - коэффициент для перерасчета содержания хлоридов в 1 л нефти; A - коэффициент, выражающий отношение объема, до которого была разбавлена водная вытяжка анализируемой нефти, к объему раствора, взятому из мерной колбы для титрования (при титровании всей водной вытяжки $A=1$).

Массовую долю хлоридов в нефти X_2 , %, в пересчете на хлорид натрия, вычисляют по формуле:

$$X_2 = X_1 \cdot 100BC_p,$$

где X_1 - содержание хлоридов в нефти, мг NaCl на 1 мл нефти; B и C - коэффициенты пересчета л в мл (1000); ρ - плотность анализируемой

нефти, г/см³.

2.2.10. Методика получения эмульсии

В настоящее время такие дисперсные системы как эмульсия имеют практически важное значение. Для приготовления эмульсии наиболее важной характеристикой является устойчивость. Низкое значение поверхностного натяжения способствует диспергированию эмульсий. Существуют основные требования к эмульгаторам:

- 1) эмульгаторы должны уменьшать поверхностное натяжение до 5 дин/см для эмульсий, которые приготавливают перемешиванием;
- 2) достаточно быстро адсорбироваться на каплях, создавая тонкий слой, не изменяющийся при столкновениях капель и препятствующий коагуляции и коалесценции;
- 3) иметь специфическую молекулярную структуру с полярными и неполярными группами;
- 4) хорошо растворяться в дисперсионной среде;
- 5) придавать эмульсии определенный электрокинетический потенциал;
- 6) влиять на вязкость эмульсии;
- 7) обладать эмульгирующими свойствами даже при малых количествах;
- 8) быть дешевыми;
- 9) быть безопасными в обращении и нетоксичными.

Для стабилизации эмульсии возможно применение водорастворимых полимеров и их композиций с различными поверхностно-активными веществами (2-5). В качестве поверхностно-активных веществ для стабилизации эмульсий в настоящей работе были выбраны выпускаемые промышленностью жирные кислоты - стеариновая и олеиновая кислоты, а также

натриевая соль олеиновой кислоты. Все они удовлетворяют вышеприведенным требованиям, кроме того, олеат натрия является вторичным сырьем масложирового производства.

Способ введения эмульгатора также является немаловажным в получении эмульсий. Наиболее распространенным являются четыре способа введения эмульгатора в эмульсию: 1) растворение в воде; 2) растворение в масле; 3) образование мыла; 4) прерывистое введение. В работе были использованы первые три способа введения стабилизатора. Для получения эмульсий была применена известная операция смешения жидкостей в смесителе объемом 250 мл с пропеллерной мешалкой. Перемешивание проводилось в течение 5 минут, так как продолжение перемешивания сверх оптимального не улучшает качество эмульсий. Согласно при нормальных условиях эмульгирования средние размеры капель уменьшаются очень быстро в течение первых нескольких секунд и постепенно достигают предельного значения за 1-5 мин.

ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Вязкость раствора производных ПАН

Для изучения полиэлектролитных свойств нами было изучено гидродинамические свойства.

Одна из наиболее характерных особенностей полиэлектролитов- концентрационная зависимость приведенной вязкости. Из рис.2 видно, что как и в случае типичных полиэлектролитов, с уменьшением концентрации водных растворов полиэлектролитов $\eta_{уд}/C$ резко возрастает.

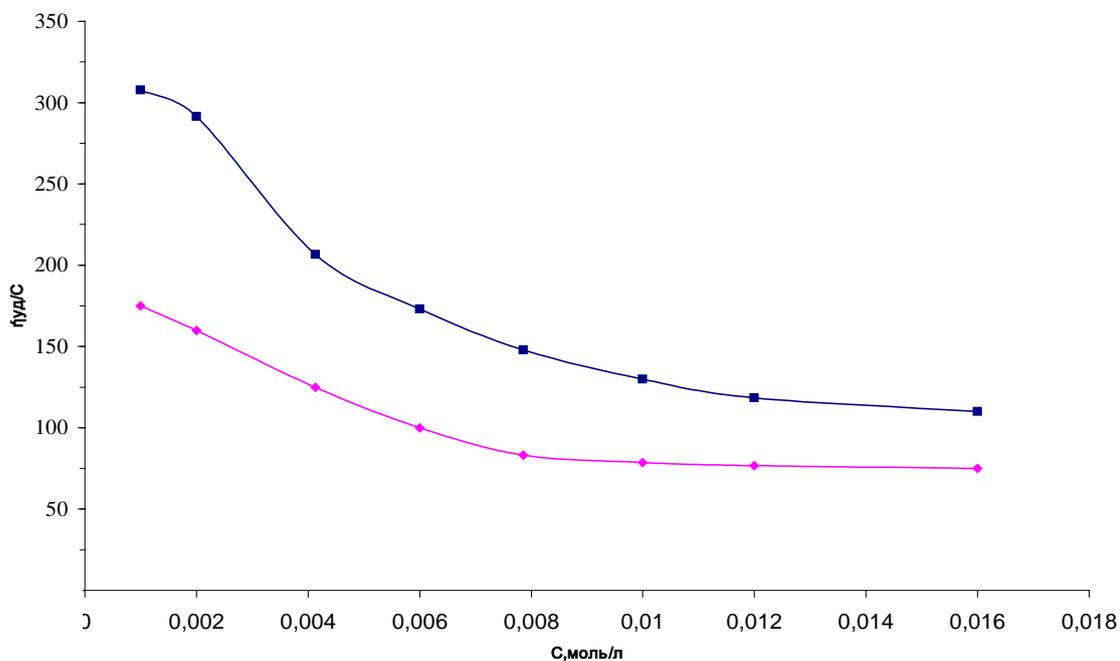


Рис.2 Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов ГПАН-1 (1), ПАА (2) и в 0,2н растворе NaCl

Это обусловлено стремлением макромолекул к максимальному набуханию, которое достигается при максимальном увеличении плотности фиксированных одноименных зарядов вдоль полимерной цепи вследствие их взаимного отталкивания. При изучении вязкости сильно разбавленного раствора гидролизованного

полиакрилонитрила было обнаружено, что водный раствор полимера, начиная с некоторой «критической концентрации», обычно называемой «критической концентрацией структурообразования», показывает отклонение приведенной вязкости от линейной зависимости.

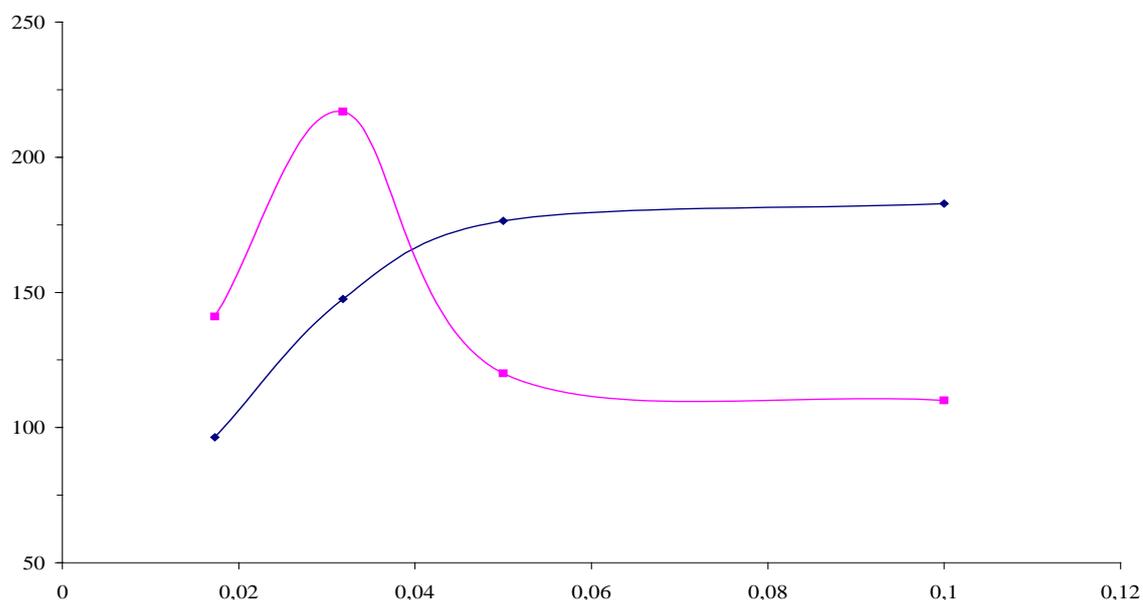


Рис.3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов водорастворимых полимеров: 1-гидролизированный полиакрилонитрил; 2 -полиакриламид

Так, например, при концентрации 0,00625 моль/л в растворе гидролизированный полиакрилонитрил показывает низкое значение приведенной вязкости, а при концентрации 0,0125 моль/л обнаруживает эффект полиэлектролитного набухания.

В случае с ПАА видно отклонение от эффекта полиэлектролитного набухания, что связано, по-видимому с тем, что раствор данного полимера при повышении концентрации переходит в гелеобразное состояние, что и приводит к повышению его вязкости.

Замедление падения характеристической вязкости с дальнейшим увеличением степени гидролиза ПАН обусловлено,

по-видимому, влиянием таких факторов, как пространственные затруднения, создаваемые объемными функциональными группами, и жесткость полимерных цепей, затрудняющих упорядочение в структуре гидролизованного ПАН.

При большой ионной силе раствора полиэлектролитные эффекты подавляются и устанавливается обычная, характерная для неионных полимеров прямолинейная зависимость приведенной вязкости от концентрации (рис.3, кривая 5), позволяющая определить характеристическую вязкость ГПАН при заданных ионных силах раствора. Последние величины, приведенные в табл. 2 для производных ПАН с различным соотношением кислотных и амидных групп, связаны с концентрацией низкомолекулярных электролитов в растворе уравнением Фуосса — Штрауса, из которого найдены значения характеристической вязкости ГПАН в пределе при бесконечно большой ионной силе раствора (табл.6, столбик 6). Из последних данных следует, что в гомологическом ряду, в условиях подавления электростатических эффектов, с увеличением степени гидролиза ПАН характеристическая вязкость уменьшается, достигая величин, характерных для глобулярных белков: 17-36 дл/г.

Таблица 6

Характеристическая вязкость производных ПАН в растворах с различной ионной силой

Полиэлектролит	Характеристическая вязкость (дл/г) производных ПАН в растворах NaCl (моль/л)					
	0	0,25	0,05	0,1	0,2	бесконечная
ГПАН-1	311	68	47	31	24	17
ПАА	214	84	65	51	42	36

Это свидетельствует о том, что при высоких значениях ионной

силы макромолекулы стремятся приобрести упорядоченное, близкое к глобулярному, конформационное состояние.

На рисунке 4 видно, что приведенная вязкость гидролизованного полиакрилонитрила с повышением температуры до 40°C уменьшается, что, по-видимому, связано с большей компактизацией полиэлектролита, а при температуре 50°C идет небольшое увеличение приведенной вязкости, что связано, по-видимому, влиянием боковых эфирных групп полиэлектролита.

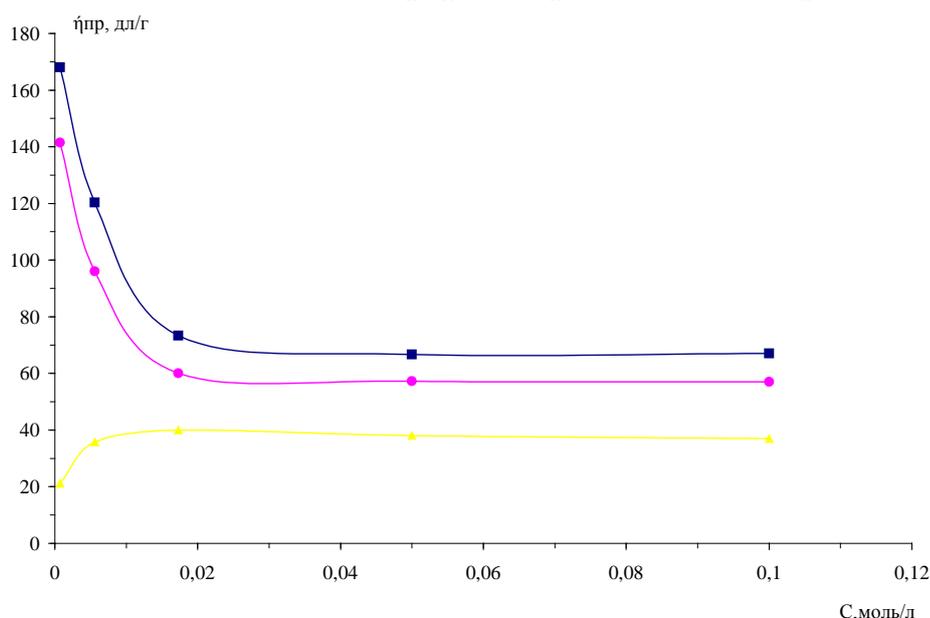


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости водного раствора гидролизованного полиакрилонитрила от концентрации полимера и температуры. 1 - 30°C; 2 - 40°C; 3 - 50°C

3.2. Поверхностное натяжение растворов гидролизованного ПАН на границе с воздухом

Отмеченные особенности поведения гидролизованного ПАН в объеме раствора существенным образом влияют на его адсорбцию на границе раздела фаз и конформационное состояние макромолекул в адсорбционном слое. Так, процесс установления равновесных величин

поверхностного натяжения **a** имеет ярко выраженный кинетический характер. Причем, чем больше степень гидролиза и количество эфирных групп, тем продолжительнее процесс формирования адсорбционного слоя. На рисунке 5 представлена изотерма поверхностного натяжения водных растворов полиэлектролитов, а на рисунке 6 дана кинетика снижения поверхностного натяжения водных растворов гидролизованного полиакрилонитрила при различных концентрациях.

Как видно из рисунка, 5, равновесные величины поверхностного натяжения монотонно падают с увеличением концентрации гидролизованного ПАН в растворе, достигая предельных величин (σ_{∞}).

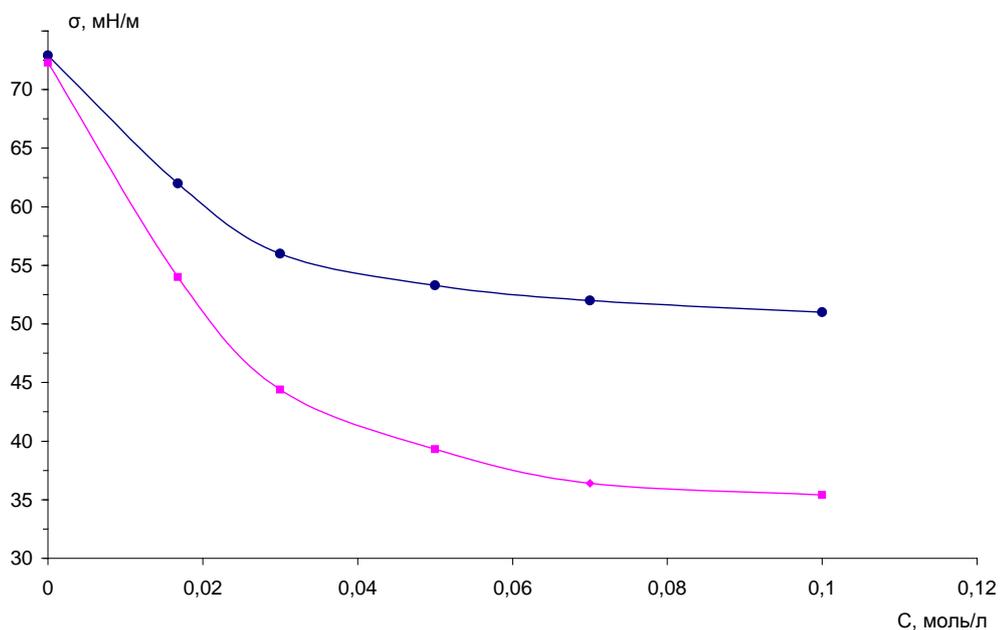


Рис. 5. Изотерма поверхностного натяжения водных растворов полиэлектролитов. 1-ГПАН-1; 2 - ПАА

Последние уменьшаются с увеличением гидрофобности молекул до величин, характерных для классических поверхностно-активных веществ (~ 30 мН/м) на границе раздела водный раствор — воздух. Характерной особенностью приведенных данных

является увеличение α со степенью ионизации.

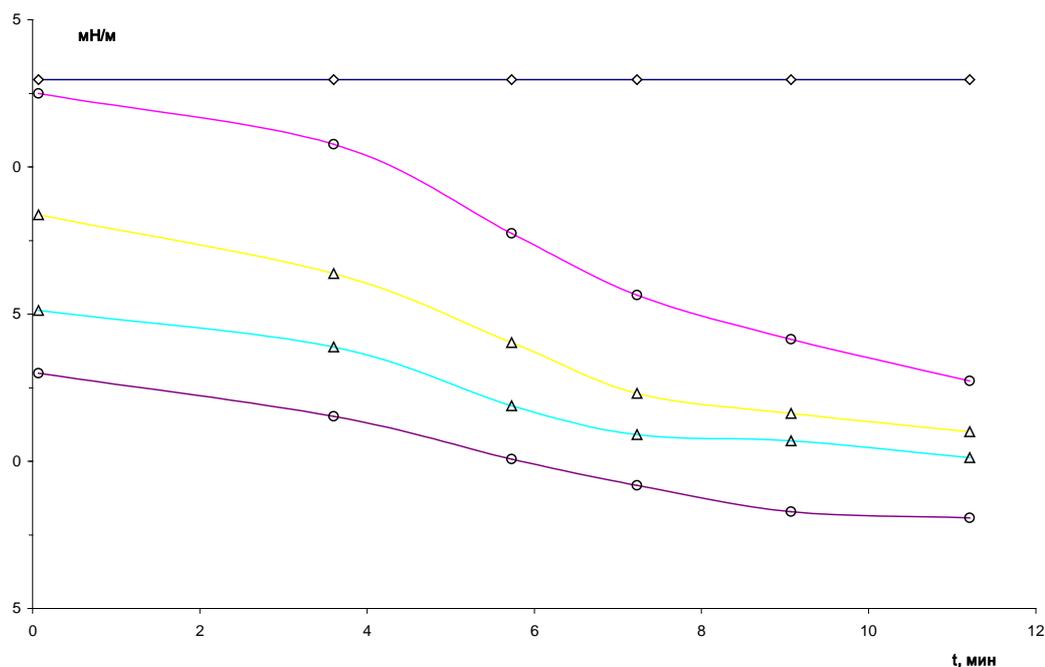


Рис.6. Кинетика снижения поверхностного натяжения водных растворов гидролизованного полиакрилонитрила при различных концентрациях: 1- для воды; 2 - 0,01; 3- 0,0125; 4- 0,02; 5- 0,05 основомоль/л. $T=20^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, конформационное состояние обуславливает весь комплекс свойств производных ПАН как в объеме раствора, так и на границе раздела фаз.

Согласно современным представлениям об адсорбции полимеров, клубки дифильных макромолекул, диффундируя к границе раздела фаз, вначале адсорбируются случайными сегментами. В дальнейшем адсорбированные макромолекулы, вследствие дифференциации их сегментов по полярности, претерпевают конформационное изменение. Такой процесс отвечает правилу уравнивания полярности Ребиндера и идет самопроизвольно.

Первый участок на рис. 6 соответствует процессу диффузии клубков макромолекул к границе раздела фаз, и адсорбции их

случайными сегментами. Это приводит к резкому уменьшению межфазной энергии.

Правильность такого предположения подтверждается результатами изучения $\sigma(\tau)$ от c полимеров.

Дальнейшее понижение межфазной энергии происходит в результате дифференциации поверхностно-активных сегментов макромолекулы по полярности в адсорбционном слое, что соответствует второму участку на кривой $\sigma(\tau)$. Скорость снижения σ на данном этапе является функцией от скорости перераспределения сегментов макромолекулы в межфазном слое, результатом чего является изменение их конформационного состояния по сравнению с первоначальным.

Полученные результаты позволяют заключить, что исследуемые полимеры обладают поверхностной активностью и снижают поверхностное натяжение до 52,68 мН/м для гидролизованного полиакрилонитрила и 35,38 мН/м для полиакриламида.

3.3. Коллоидно-химические свойства композиций полиэлектролитных производных полиакрилонитрила с поверхностно- активными веществами

Глубина протекания реакций комплексообразования между полиэлектролитами и поверхностно-активными веществами зависит от двух факторов, взаимосвязанных друг с другом: 1) плотности заряда вдоль цепи макромолекул полиэлектролита и мицелл ПАВ; 2) образования внутримолекулярных мицелл (ВММ) поверхностно-активных веществ (ВМПАВ) вдоль цепи полиэлектролита. Второй фактор - образование внутримолекулярных мицелл - является определяющим, так как конформационные изменения

полиэлектролита при комплексообразовании инициируют образование ВММ, критическая концентрация структурообразования (ККС) которых намного ниже, чем ККМ индивидуальных ПАВ, и не позволяют ионам ПАВ, находящимся в объеме раствора, внедряться в клубки комплекса, и в результате чего в системе устанавливается равновесие при более низких степенях связывания, чем следовало бы ожидать, исходя из количества зарядов реагирующих компонентов. При взаимодействии ПЭ с мицеллами ПАВ, ККМ которых больше ККС внутримолекулярных мицелл, глубина протекания реакции комплексообразования будет определяться лишь плотностью заряда ПЭ.

Введение в растворы олеата натрия (OLNa) растворов гидролизованного ПАН и ПАА приводит к изменению рН среды (рис.7), как в случае обратного титрования.

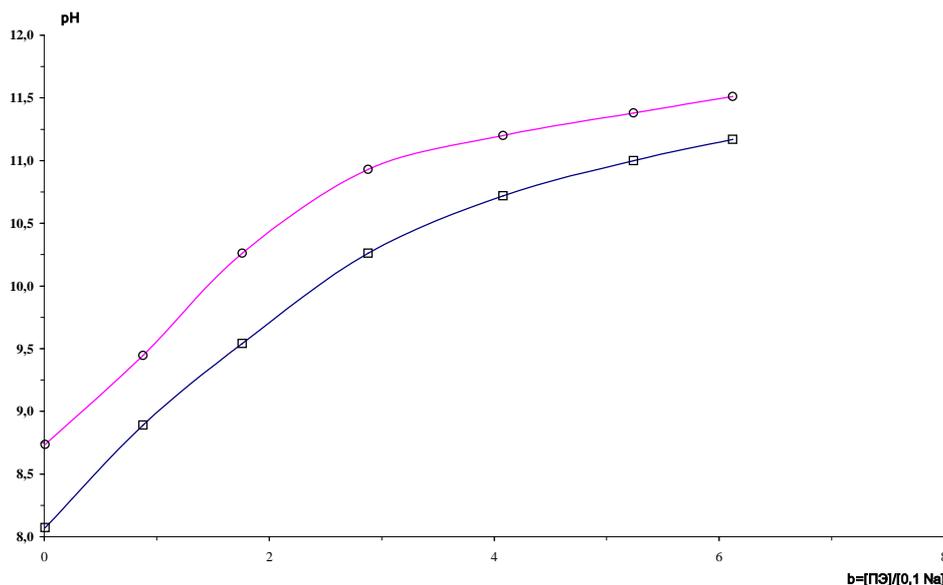


Рис 7. Зависимость рН системы ГПАН-ОЛNa (1) и ПАА-ОЛNa (2) от относительной концентрации полиэлектролитов. Исходная концентрация 0,1 Na в системе равна 0,01 моль/л

На рисунке 8, представлена кривая зависимости приведенной вязкости раствора мицелл OLNа от относительной концентрации ГПАН. Из рисунка видно, что в области малых значений β приведенная вязкость раствора мицеллярного OLNа уменьшается, а в области $\beta=3\div 8$ остается практически постоянной.

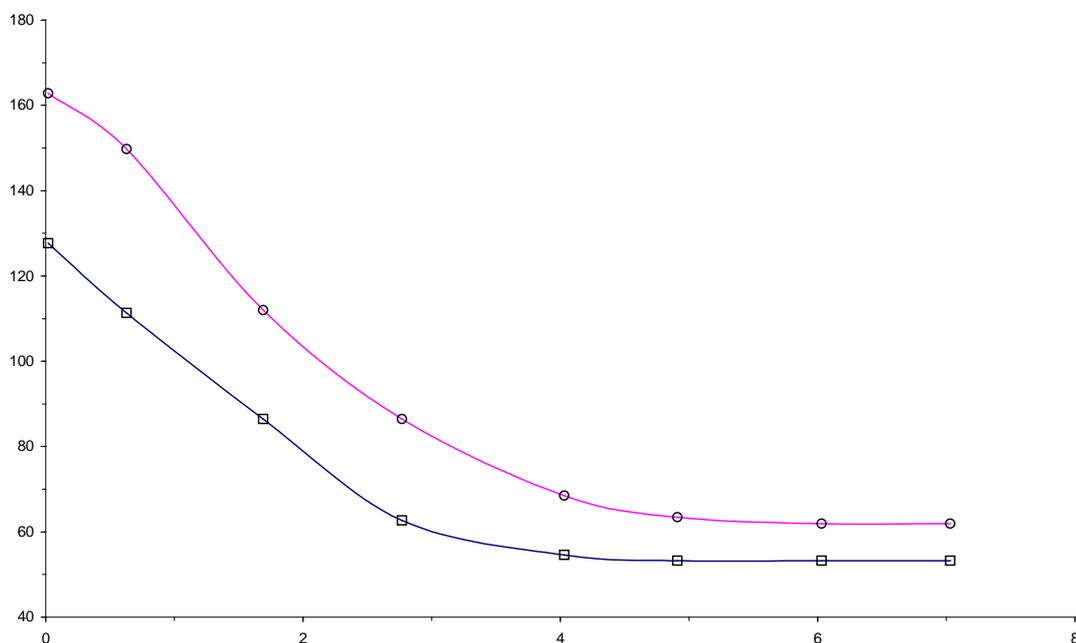


Рис. 8. Зависимость приведенной вязкости комплексов ГПАН-OLNa и ПАА-OLNa от относительной концентрации полиэлектролитов.

Исходная концентрация OLNа в системе равна 0,01 моль/л

Следует отметить, что при $\beta=1\div 2$, подкисление среды приводит к еще большему уменьшению приведенной вязкости (рисунок 8) в результате смещения равновесия реакции в сторону комплексообразования, тогда как в области $\beta > 4,5$ ведет к небольшому возрастанию приведенной вязкости, что обусловлено возрастанием положительного заряда комплекса ГПАН- OLNа вследствие протонизации атома азота из-за избыточного количества функциональных групп полиоснования.

Таким образом, результаты исследований показывают, что в композициях производных полиакрилонитрила с поверхностно-активным веществом натрия олеатом происходит уменьшение приведенной вязкости, что обусловлено с компактизацией макромолекулярной цепи, обусловленное образованием поликомплекса и уменьшении размера частиц.

Ранее в работах было показано, что добавка ПАВ в водные растворы поверхностно-активных полиэлектролитов может сильно изменить их поверхностное натяжение, значение которого зависит от относительной концентрации ПАВ и ПЭ, а также обуславливается природой функциональных групп. В связи с тем, что при добавлении ПАВ к водным растворам полимеров происходит сильное изменение как кинетики адсорбции, так и изотермы поверхностного натяжения, что отражается на устойчивости системы, исследование влияния ПАВ на поверхностное натяжение водных растворов полиэлектролитов представляет практический интерес.

На рисунке 9 представлены временные зависимости поверхностного натяжения растворов олеата натрия и их смесей с ГПАН при различных осново-мольных соотношениях компонентов в растворе ($p = [\text{ГПАН}] / [\text{олеат натрия}]$). Из кинетических данных поверхностного натяжения рассчитаны времена релаксации адсорбционных слоев смесей полимеров, из которых следует, что времена релаксации адсорбционных слоев смесей олеата натрия с ГПАН проходят через максимум (при $p = 0,25-0,5$). Изменение времени релаксации адсорбционных слоев смесей олеата натрия с ГПАН с ростом концентрации последнего, по-видимому, обусловлено механизмом образования композиций, т.е. когда один из компонентов в смеси является низкомолекулярным, тогда последний может

распределяться равномерно среди второго компонента.

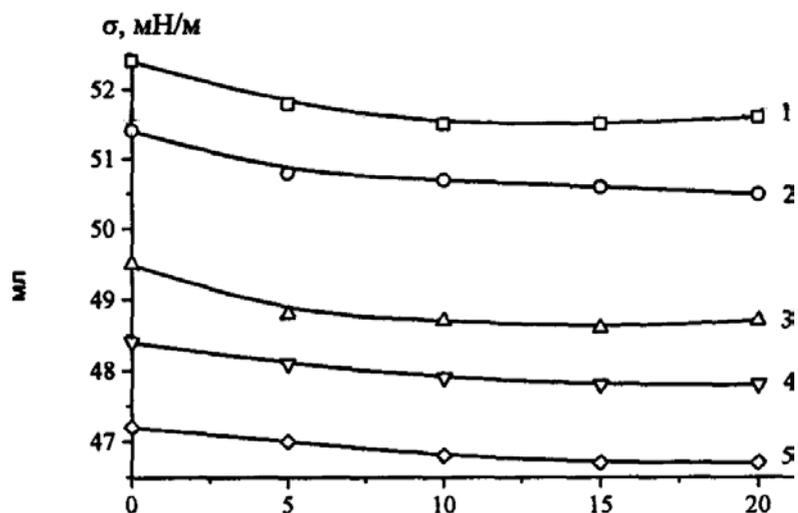


Рис. 9. Кинетика снижения поверхностного натяжения водных растворов композиций гидролизованного полиакрилонитрила с натрия олеатом при различных соотношениях концентраций:

1-n= 0,1; 2- 0,2; 3- 0,25; 4-1; 5 - 0,5

Из рисунка, 10, где показано снижение поверхностного натяжения водных растворов композиций гидролизованного полиакрилонитрила с ПАВ в зависимости от соотношения их концентраций, видно, что при определенном значении этого соотношения происходит некоторое повышение значения поверхностного натяжения, что согласуется с данными зависимости приведенной вязкости от соотношения концентраций.

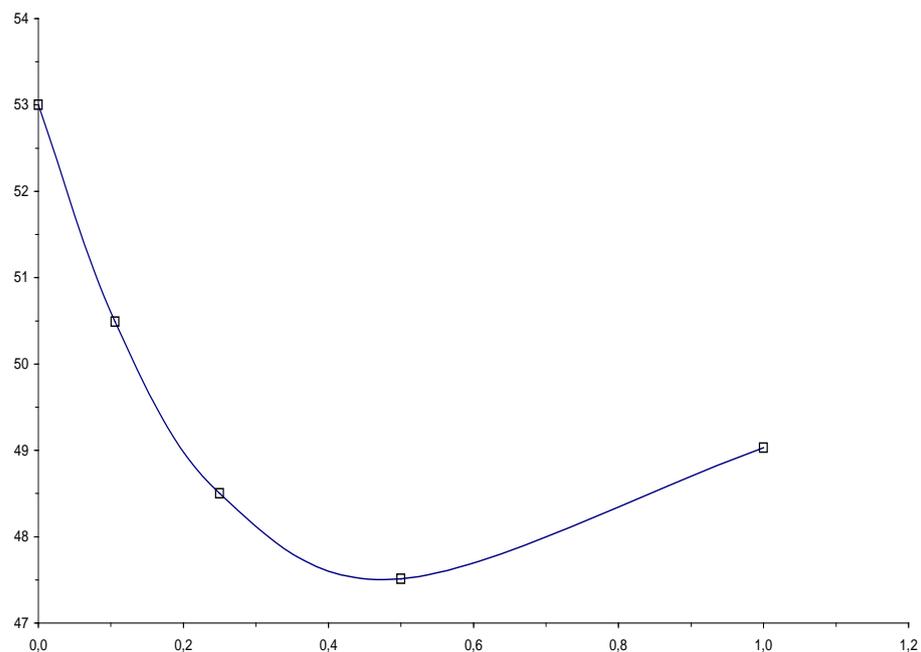


Рис. 10. Снижение поверхностного водных растворов композиций гидролизованного полиакрилонитрила с натрия олеатом в зависимости от соотношения их концентраций $\left(n = \left[\frac{ПЭ}{ПАВ} \right] = \left[\frac{ПЭ}{0,025} \right] \right)$

Кинетические зависимости снижения поверхностного натяжения водных растворов полимеров, а также их композиций с ПАВ, подтверждают, что композиции гидролизованного полиакрилонитрила, полиакриламида с олеатом натрия обладают улучшенными поверхностными свойствами по-сравнению с отдельными компонентами, что можно объяснить образованием смешанного адсорбционного слоя, состоящего из ВРП и ПАВ (рис 12, 13).

Это связано с тем, что образование композиций полиэлектролитов с анионным ПАВ, реализуемое за счет электростатических взаимодействий, приводит к гидрофобизации макромолекул, в результате которого клубки компактизируются, возрастает их переход в граничные слои и происходит снижение поверхностного натяжения за счет повышения поверхностной активности.

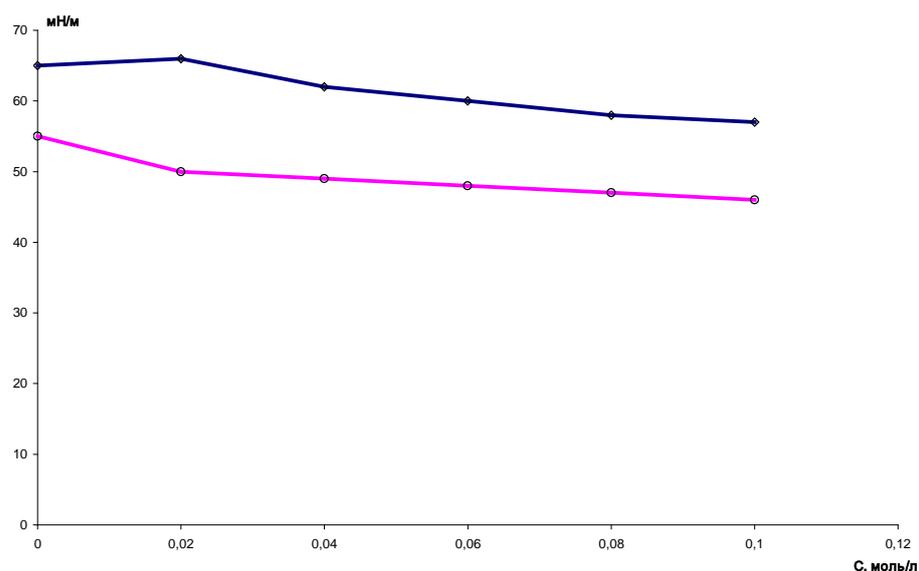


Рис. 11. Зависимость поверхностного натяжения композиции гидролизованного полиакрилонитрила OLNa и гидролизованного полиакрилонитрила от концентрации полимера

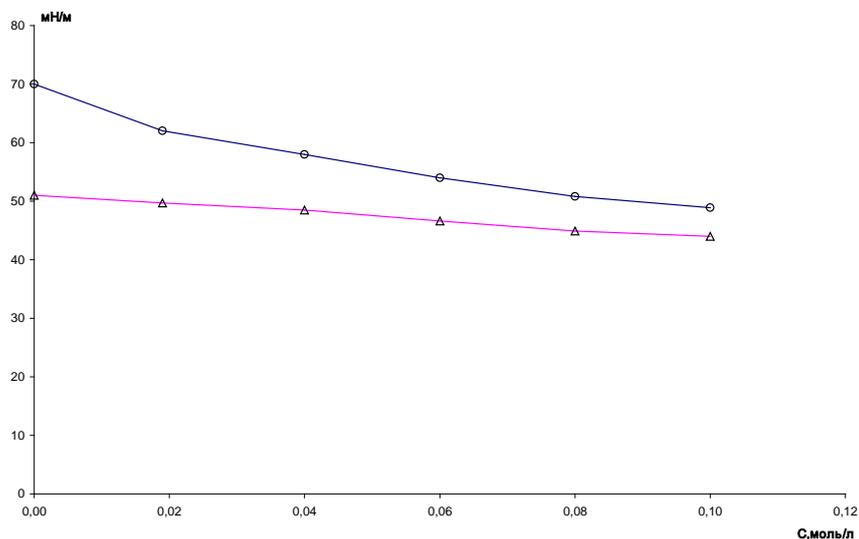


Рис. 12. Зависимость поверхностного натяжения композиции ПАА/0,1 Na и полимера ПАА от концентрации

Изменение адсорбционных параметров макромолекул в смесях можно объяснить взаимодействием олеата натрия с ПАА, ГПАН путем образования водородных связей.

Гидрофобизация макромолекул в ходе образования композиций

приводит к увеличению их поверхностной активности и адсорбируемости на границе раздела фаз, о чем свидетельствует уменьшение стандартной свободной энергии адсорбции макромолекул в ходе комплексообразования.

Результаты изучения поверхностного натяжения смесей полиэлектролитов позволили прогнозировать возможность их использования в качестве эффективных композиционных ПАВ для регулирования физико-химических свойств дисперсных систем.

3.4. Влияние композиций производных полиакрилонитрила на стабильность прямых эмульсий

Известно, что для стабилизации эмульсии возможно применение водорастворимых полимеров и их композиций с различными поверхностно-активными веществами. На основании результатов исследования коллоидно-химических свойств композиций производных ПАН с ПАВ было сделано предположение, что наиболее эффективными в применении будут композиции ВРП с ПАВ при соотношениях концентраций $\beta=4-6$ и $\beta=0,25-0,5$. Это согласуется с результатами исследования стабилизирующего действия ПЭ при аналогичных соотношениях концентраций на стабильность прямых эмульсий.

Известно, что эмульсия растительного масла с водой без стабилизатора существует лишь непродолжительное время, при этом происходит быстрое разделение системы на два слоя, что видно из рисунка 13.

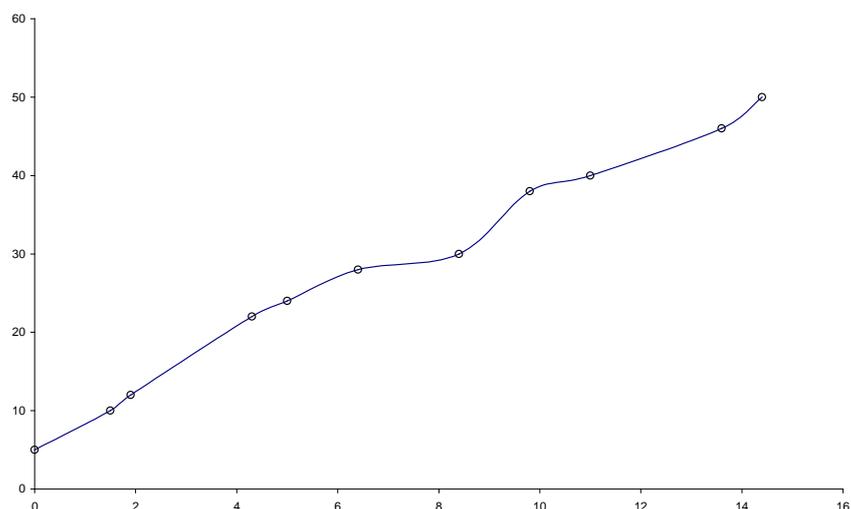


Рис. 13. Кинетика разрушения эмульсия масло-вода во времени без добавления стабилизаторов

Из данных рисунка, 14 видно, что увеличение концентрации олеиновой кислоты в композиции с ВРП от $n=0,1$ до $n=0,8$ отражается на скорости разрушения эмульсий. Сравнение кривых изменения объема эмульсии во времени показывает, что скорость расслаивания резко замедляется и объем эмульсии возрастает. Одновременно замедляется скорость вытекания дисперсионной среды dV_{H_2O}/dt из прослоек и ее накопленный объем сокращается.

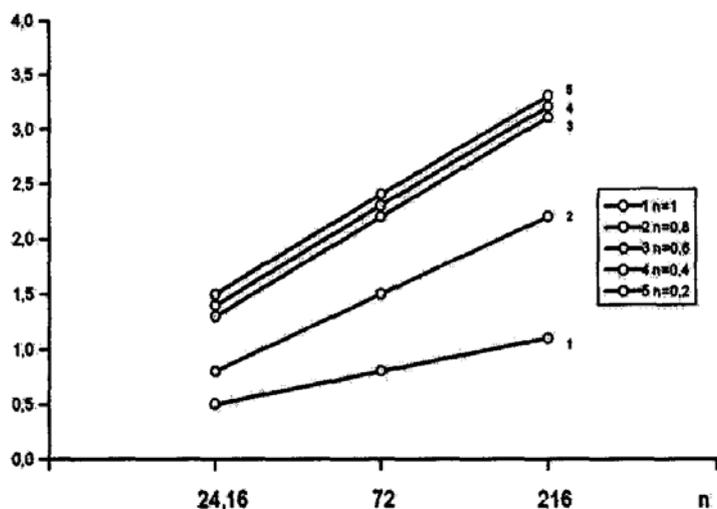


Рис. 14. Кинетика сепарации эмульсии м/в, стабилизированной композициями ГПАН и олеиновой кислоты (концентрация полимера 0,025 осново-моль/л)

Вероятно, происходит образование композиции ПЭ-ПАВ, обладающей большей поверхностной активностью, чем отдельные компоненты, что способствует лучшей их адсорбируемости на границе раздела фаз масло/вода. Значения стандартной свободной энергии адсорбции производных полиакрилонитрила и их композиций с ПАВ показывают особенности изменения поверхностной активности и адсорбции макромолекул в ходе образования композиции.

Увеличение стабильности эмульсии при использовании композиций ПЭ-ПАВ можно объяснить и образованием на межфазной границе конденсированных слоев, состоящих из компактных и гидрофобизированных макромолекул поликомплекса.

Используя реакции образования композиции в одной фазе (в данном случае, в воде) можно осуществить формирование адсорбционного слоя композиций на границе соприкосновения двух несмешивающихся жидкостей. На рисунке 15 показаны результаты исследований эмульсии масло-вода во времени, стабилизированной композициями гидролизованного полиакрилонитрила и олеата натрия.

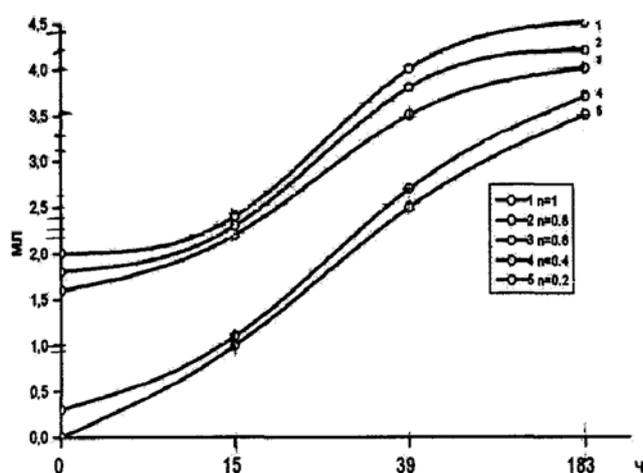


Рис.15. Кинетика сепарации эмульсии масло-вода, стабилизированной композициями ГПАН и олеата натрия (концентрация полимера-0,025 моль/л)

Время жизни А эмульсии масло/вода, стабилизированных композицией ВРП-ПАВ, находится в пределах от 30 минут до нескольких часов и дней в зависимости от относительной концентрации ВРП и ПАВ. Анализ результатов исследований показывает, что степень электростатического связывания найденных оптимальных соотношений концентраций компонентов композиции будет наибольшей, что позволяет прогнозировать, что при данных соотношениях концентраций композиции будут проявлять большую эффективность в применении.

Так как при данных соотношениях концентраций поверхностная активность композиций выше, вероятно, это способствует лучшей их адсорбируемости на границе раздела фаз вода/масло и вытеснению природных эмульгаторов. Однако, вследствие того, что непрерывной фазой является нефть, стабилизация водонефтяной эмульсии данными композициями не имеет места.

Результаты исследования эмульгирующих свойств композиционных составов ГПАН с ПАВ позволили предположить возможную дестабилизацию данными составами композиций обратных водонефтяных эмульсий, в связи с чем представлял интерес изучение их деэмульгирующей способности.

3.5. Деэмульгирующее действие композиций полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами на водно-нефтяные эмульсии обратного типа

Результаты изучения коллоидно-химических свойств композиций производных полиакрилонитрила с натрия олеатом, жирными кислотами и госсфлок позволили прогнозировать возможность их использования в качестве эффективных композиционных ПАВ для

регулирования физико-химических свойств дисперсных систем. В этой связи нами наряду с изучением процессов стабилизации прямых эмульсий масло/вода были предприняты исследования процессов разрушения обратных эмульсий с использованием композиций полиэлектролитных производных полиакрилонитрила с ПАВ.

Были проанализированы эмульсии пластовой воды в нефти, в первом случае содержание хлористых солей составило - 176 мг/л, воды - 6,1 об %, во втором случае - 189 мг/л, воды - 13,7 об. %, в другой пробе - 200 мг/л, воды - 9,2 об.%. Деэмульгирующее действие полиэлектролитов при разрушении водонефтяных эмульсий оценивалось по снижению содержания хлористых солей в нефти ССГ после обработки ее растворами композиций ПЭ с ПАВ согласно ГОСТ 2401-62.

Проведенные исследования показали, что деэмульгирующее действие композиций полиэлектролитных производных полиакрилонитрила с натрия олеатом в значительной степени зависит от конформационного состояния макромолекул, определяемого степенью ионизации функциональных групп полимера, и не находится в прямой зависимости от поверхностной активации композиций ПЭ с ПАВ на границе раздела жидких фаз. В таблице 7 приведены результаты испытаний водных растворов полиакриламида, а также его композиций с натрия олеатом в процессе обессоливания нефти Кумкольского месторождения. Как видно из таблицы 7, наиболее оптимальным соотношением концентраций полиакриламида с ПАВ, при котором значение степени обезвоживания и степени обессоливания максимальное, является 0,25.

Таблица 7

Деэмульгирующая способность композиций ПЭ с ПАВ в зависимости от соотношения концентраций (исходное содержание хлористых солей - 200 мг/л, воды - 9,2%).

ПАА/ПАВ, n	Остаточное содержание хлористых солей ССГ; в % к исходному	Объем выделившейся водной фазы, в % к исходному
Нефтяная эмульсия до обработки	200 мг/л	-
0,1	3,2 %	91,1
0,125	6,2 %	97,3
0,25	1,4%	96,6
0,5	3,4 %	92,2
1	22,8%	94,8

Можно предположить, что при $n=0,5$, $0,6$ композиции должны проявлять лучшие деэмульгирующие свойства, но наиболее деэмульгирующие свойства показывает композиция ПАА с ПАВ при соотношении концентрации компонентов, равном $0,25$, хотя значение поверхностного натяжения при таком значении n значительно выше, чем при $n=0,5$. Вероятно, на устойчивость обратных эмульсий в значительной степени влияет как конформационное состояние композиций полимеров с ПАВ, так и поверхностная активность.

Из рисунка 16 зависимости деэмульгирующей способности композиции ПАА/OLNa от поверхностного натяжения видно, что при определенных соотношениях концентрации компонентов в композиции, обладающей большей поверхностной активностью, происходит вытеснение эмульгаторов на границе раздела фаз.

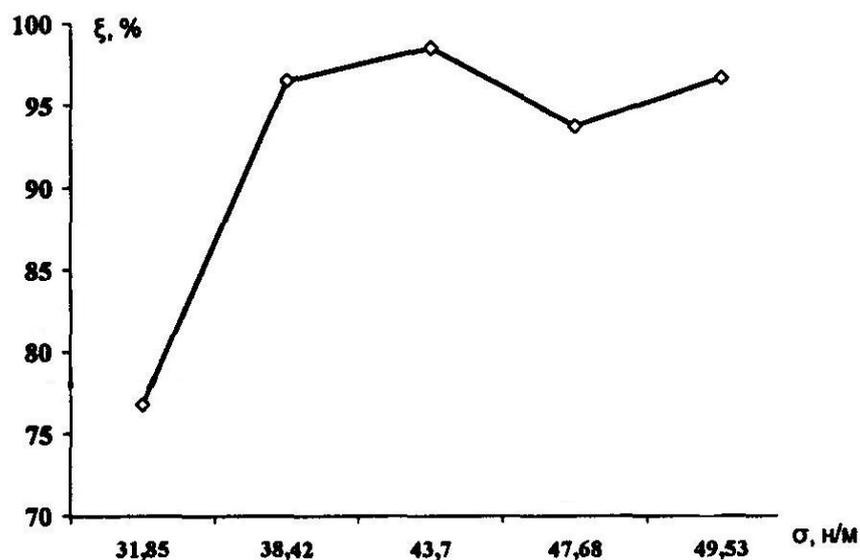


Рис. 16. Зависимость деэмульгирующей способности композиции ПАА/OLNa (ξ , %) от поверхностного натяжения (σ , н/м) на границе раздела фаз.

При использовании композиций производных полиакрилонитрила с натрия олеатом видно, что при концентрации полимера, равная 0,1 осново-моль/л и ПАВ, равная 0,025 моль/л, эффект деэмульгирования выше, чем при других соотношениях. Это согласуется с данными таблицы, 7, где приведены результаты деэмульгирования водонефтяной эмульсии композицией полиакриламида с натрия олеатом.

Сравнение деэмульгирующей способности водного раствора гидролизованного полиакрилонитрила в отдельности, а также в композициях с ПАВ показывает, что полиэлектролит в композициях обладает большей эффективностью деэмульгирования, чем в отдельности, что видно из таблиц 8,9,10.

Таблица 9.

Результаты обессоливания искусственной нефтяной эмульсии
(исходное содержание хлористых солей - 176 мг/л, воды - 6,1%)

Название реагента	Остаточное содержание хлористых солей ССГ в нефти после обработки, в
Гидролизированный полиакрилонитрил	30
Обработка водой	93
Гидролизированный полиакрилонитрил/стеариновая кислота	6,4
Гидролизированный полиакрилонитрил/натрия олеат	17,8

Это, по-видимому, связано с синергетическим эффектом, который проявляется при смешении полимеров и различных добавок.

Таблица 10

Результаты обезвоживания нефтяной эмульсии Кокдумалокского месторождения (исходное содержание воды – 6,1 %)

Название реагента	Объем выделившейся водной
Гидролизированный полиакрилонитрил	89,4
Обработка водой	35
Гидролизированный	96,25
Полиакрилонитрил/стеариновая кислота	
Гидролизированный полиакрилонитрил/натрия олеат	98,75

В таблице 11 приведены результаты испытаний водных растворов полимеров в композициях с ПАВ в процессе обессоливания природной нефтяной эмульсии Кокдумалокского месторождения (начальная степень минерализации 189 мг/л).

В таблице 11 приведены результаты испытаний водных растворов полимеров в композициях с ПАВ в процессе обессоливания природной нефтяной эмульсии Кукдумадокского месторождения (начальная степень минерализации 189 мг/л).

Таблица 11

Результаты обессоливания природной нефтяной эмульсии
Комкдумалакского месторождения (исходное содержание солей - 189
мг/л, воды - 13,7%)

Название реагента	Остаточное содержание хлористых солей ССГ в нефти после обработки, в % к исходному
Обработка водой	93
Гидролизированный полиакрилонитрил	32
Гидролизированный полиакрилонитрил/стеариновая	4,4
Гидролизированный полиакрилонитрил/ натрия олеат	0,4

Результаты исследования коллоидно-химических свойств производных полиакрилонитрила и их композиций с ПАВ показывают, что поверхностная активность композиций выше, чем отдельных компонентов, что также отражается на процессах обессоливания и обезвоживания водонефтяных эмульсий указанными композициями. Являясь более поверхностно-активными, композиционные смеси вытесняют природные эмульгаторы с поверхности раздела фаз, вследствие которого происходит разрушения водонефтяной эмульсии.

При использовании композиционных смесей полиэлектролитов производных полиакрилонитрила с ПАВ обнаружено, что композиционные смеси способствуют разрушению n-парафинов в

нефти, а также адсорбируются на поверхности капель и вследствие этого происходит коалесценция, а также адсорбция частиц солей.

Из таблицы 11 видно, что наиболее оптимальные соотношения концентрации составляющих композиции компонентов находятся в пределах от 0,25-0,5.

Таблица 11

Результаты деэмульгирования нефти месторождения «Кокдумалак» композициях $C_{\text{пэ}}=0,1$ моль/л; (содержание солей в устье – 55869,8 мг/л, обводненность-41%)

№ пробы, состав Композиции	Содержание солей после Обработки Композицией, мг/л	Остаточное содержание солей после обработки, % к исходному	Содержание воды после обработки, %
1 (полимер конц. 0,1(моль/л)	1140,2	3,04	25,7
2 (Диссольван 4411)	855,15	2,5	1,8
3 (ПЭ/ПАВ - n=0, 25)	855,15	1,5	2,9
4 (ПЭ/ПАВ - n=0,5)	855,15	1,8	3,5
5 (ПЭ/ПАВ – n=1)	1710,3	3,06	3,5
6 (полимер конц. 0,025 (моль/л)	1710,3	3,06	23,3

Таким образом, результаты эксперимента свидетельствуют о том, что применение водорастворимых полимеров в композициях с ПАВ обеспечивает высокую степень обессоливания и обезвоживания, чем полимеры, взятые в отдельности. Качественно новые коллоидно-химические свойства полимерных композиций позволят оптимизировать ряд процессов, связанных с дисперсными системами, в частности, нефтяными эмульсиями, что особенно важно при подготовке сырой нефти к дальнейшей переработке и транспортировке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность коллоидно-химических исследований в настоящей работе позволила выявить практически важные свойства композиций производных полиакрилонитрила с ПАВ - олеатом натрия, стеариновой и олеиновой кислотами и решить научно-обоснованно некоторые задачи стабилизации и дестабилизации дисперсных систем. В частности, выясненные коллоидно-химические свойства композиций полиэлектролитных производных полиакрилонитрила с натрия олеатом позволило научно обосновать и оптимизировать ряд технологических процессов, связанных со стабилизацией и дестабилизацией эмульсий, что особенно важно при подготовке сырой нефти к дальнейшей переработке и транспортировке.

Наиболее перспективна в этом аспекте модификация макромолекул ВРП мицеллообразующими ПАВ, что позволяет управлять поверхностно-активными свойствами и параметрами межфазных адсорбционных слоев на различных границах раздела фаз, что позволяет выделить их как новый способ получения поверхностно-активных полимеров.

Совокупность результатов коллоидно-химических исследований в настоящей работе позволила выявить практически важное свойство композиций полиэлектролитных производных полиакрилонитрила с мицеллообразующими ПАВ - натрия олеатом, и решить научно-обоснованно задачи эффективного разрушения водонефтяных дисперсных систем. В частности, разработаны оптимальные составы на основе композиций ПАА с OLN_a, ПАН с OLN_a.

Таким образом, результаты исследований позволили научно обосновать создание и применение эффективной деэмульгирующей композиции на основе производных полиакрилонитрила с поверхностно-активным веществом натрия олеатом, способствующих оптимальному обезвоживанию и обессоливанию нефтяной эмульсии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. И.А.Каримов. Мировой финансово-экономический кризис и преодоление в условиях Узбекистана // Ташкент 2009.
2. С.С. Хамраев, Э.А. Арипов, К.С. Ахмедов. Структурообразование в растворах продуктов гидролиза полиакрилонитрила // Коллоидный журнал. -1963.-Т.25.-№6.-С.716-717.
3. Ахмедов К.С, Хамраев С.С, Абдуллаев А.А., Фукс Г.И. Зависимость флокулирующего и стабилизирующего действия полиэлектролитов от молекулярных параметров цепи и конформации макромолекул в растворе // Коллоидный журнал. - 1983. -Т. 45, № 3. - С. 520-526.
4. Kramarenko O., Khokhlov A., Yoshikawa K. A three-state model for counterions in dilute solution of weakly charged polyelectrolytes // Macromolecular Theory Simul. - 2000. - V.9. - P.249-256.
5. Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э., Будтова Т.В. Общее описание линейных и сшитых полиэлектролитов // Химический журнал Казахстана. -Алматы: «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова МОН РК», 2006. -№2(11).-С148-159.
6. Рустемова Э.М. Концентрационная зависимость вязкости на примере сильных полиэлектролитов // Химический журнал Казахстана. - Алматы: «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова МОН РК», 2006 г. - №4 (13). -С. 172-174.
7. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Шапенова Э.М., Бельникевич Н.Г., Бектуров Е.А. Обобщенная форма соотношения Фуосса для вязкости полиэлектролитов в солевых растворах сложного состава // Высокомолекулярные соед. - 2005. - Т. 47, № 10. - С. 1841-1853.
8. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. - Алматы: Тылым», 2002. -220 с.
9. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. Применение

- диффузионного подхода для описания набухания полиэлектrolитных гидрогелей // Высокомолекулярное соединение. - 1995. - Т.37, № 1. - С.147-153.
10. Сулейменов И.Э., Рустемова Э.М., Бектуров Е.А. Модифицированный подход к теории полиэлектrolитного эффекта вязкости // Химический журнал Казахстана. - Алматы: «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова МОИ РК», 2006. - № 3 (12).- С. 161-170.
11. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Шапенова Э.М., Бельникевич Н.Г., Бектуров Е.А. Обобщенная форма соотношения Фуосса для вязкости полиэлектrolитов в солевых растворах сложного состава // Высокомолекулярное соединение. - 2005. - Т.47, №10. - С.1841-1853.
12. Gampert В., Wilkes С. Ионная сила растворов, содержащих полиакрил амид и ксантиновые полимеры. The influence of the ionic strengths on polyacrylamide and xanthan gum // Pap. Int. Conf. Eng. Pheol., Zielona Gora, June 27-30, 1999: ICER99. - Rev. fr. lab. -1999. - 28, 312. - С 283-288. А 1
13. Свитова Т.Ф., Толстая С.Н., Спиридонова В.А., Захарова В.П. Закономерности деэмульгирующего действия водорастворимых полимеров на эмульсии обратного типа // Коллоид.журнал. - 1984. - Т.XLVI, № 3. -С.507-512.
14. Злотник Д.Е., Басова Т.Г., Зильберман Е.Н., Шварева Г.Н. Исследование водорастворимых акриловых полимеров (ГИПАН и МЕТАСА) для стабилизации буровых растворов при температурах до 300°С // Изв. вузов. Нефть и газ. -1975. - № 10. - С. 17-20.
15. Ахмедов К.С., Сатаев И.К. Водорастворимых полиэлектrolиты для бурения. - Ташкент: Фан, 1982. - 165 с.
16. Асаматдинов А.О. Получение и коллоидно-химические свойства гидрогелей на основе отходов волокна «Нитрон» для

- водоснабжения: Автореф. дис.... канд. хим. наук. - Ташкент, 2005. - 20 с. //
17. Kwok A.Y., Qiao G., David H.Solomon. Synthetic hydrogels. 1. Effect of solvent on poly (acrylamide) networks // J. Polymer Sci. - 2003. - V. 44. -P. 6195.
 18. Elliot J.E., Macdonald M, Nie J., Bowman C.N. Structure and swelling of poly (acrylic amid) hydrogels: effect of pH, ionic strength, and dilutionon the crosslinked polymer structure // J. Polymer Sci. - 2004. - V. 45. -P. 1503.
 19. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. - Киев: «Наук.думка», 1980.-№ 5.
 20. К.С. Ахмедов. Низко- и высокомолекулярные полифункциональные поверхностно-активные вещества для регулирования свойств дисперсных систем. - В кн.: Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. - Ташкент: «ФАН», 1977. - С. 21-33.
 21. Бектуров Е.А., Бакауова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. - Алма-Ата: «Наука», 1981. -248 с.
 22. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: «Наука», 1977. -264 с.
 23. Веселовский Р.А., Высоцкая Г.В., Липатов Ю.С. Изменение свойств полимерных клеев под действием поверхностно-активных веществ // Докл. АН СССР. - 1979. - 248, № 4. -С.915-919.
 24. Э.А. Арипов, М.А. Орел, С.Н. Аминов. Повышение эффективности поверхностно-активных веществ регулированием гидрофобных взаимодействий в их водных растворах. - В кн.: Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. - Ташкент: «ФАН», 1977. -С. 106-117.
 25. Вязкость ПЭ в многокомпонентных солевых растворах. Viscosity of polyelectrolytes in multicomponent salt solutions (Suleimanov I., Budtova

- Т., Shapenova E., Bilnikovich N., Bekturov E.A. // European polymer Congress: Abstracts, Moscow, June 27-July 1, 2005. - Moscow: M.V. Lomonosov Moscow State University, 2005. -С.204.
26. Тажибаева С.М., Сапиева А.О., Кусаинова Ж.Ж. рН и термочувствительность комплексов полиакриловой кислоты с гидрофобизированными ПАВ // Вестн. КазНУ. Сер.хим. - 2004.-№1.- С.106-109.
27. Третьякова А. Я., Билалов А. В., Барабанов В. П. Связывание солей высших карбоновых кислот поли-4-винил-Ы-бутилпиридиний-бромидом в водных растворах // Вестн. Казан, гос. техн. ун-та. - 1998. - № 2. - С. 28-34, 167.
28. Мусабекков К.Б., Жубанов Б.А., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д. Межфазные слои синтетических полиэлектролитов.- Алма-Ата: Наука, 1987. -112 с.
29. Iayal H.D., Chand I. Effect of electrolytes and surfactant concentration on the interfacial tension of oil/water emulsion // Coll. Polym. Sci. - 1979. - Vol. 257, №10.-P. 1125-1127.
30. Копейкин В.В., Гаврилова И.И. Влияние рН на состояние микроокружения полиэлектролитных комплексов алкилсульфатов натрия в водных растворах // Высокомолекулярные соединения. - 1987. - Т(А) XXIX, № 2. - С.377-382.
31. Копейкин В.В., Шевелев В.А. Исследования связывания воды полиэлектролитными комплексами DDCNa методом ядерной магнитной релаксации // Высокомолекулярные соединения. - 1990. - Т.А 32, № 5. -С. 933-937.
32. Ивлева Е.М., Ибрагимова З.Х., Бородулина Т.А., Павлова И.В., Касаикин В.А., Ефремов В.А. Полиэлектролитные комплексы поликарбоновых кислот с катионными поверхностно-активными веществами // 2 Всесоюзная конференция

- «Интерполимерные комплексы»: Тез. докл., Рига, 1989.-С. 143-146.
33. Ануфриева Е.В., Панарин Е.Ф., Паутов В.Д., Соловский М.В. Изучение межмолекулярных взаимодействий в водных растворах полимеров и поверхностно-активных веществ катионного типа методом поляризованной люминесценции // Высокомолекулярное соединение. -1981. - Т.(А) XXIII, № 6. -С. 1222-1228.
34. С.С. Хамраев, М.Ш. Джумамуратова. Влияние органических противоионов на конформационное состояние макромолекул катионных полиэлектролитов в растворе и их флокулирующее действие на минеральные дисперсии // Коллоидный журнал. - 2004. -Т. 66, № 55. - С. 688-692.
35. А.Я. Третьякова, Н.С. Сагитова, В.П. Барабанов, И.Р. Новикова. Поверхностные свойства производных поли-4-винилпиридина и их ассоциатов с анионными поверхностно-активными веществами на границах раздела жидкость-жидкость // Коллоидный журнал. - 1990. - Т.52, № 1. -С.169-172.
36. Жуков И.Н., Полозова Т.И., Шатаева О.С. Исследование пенообразующей способности поверхностно-активных веществ в присутствии полиакриловой кислоты // Коллоидный журнал. - 1987. - Т.ХVIX,№4.-С.758-761.
37. Оспанова Ж.Б. Стабилизация пен бинарными композициями анионных поверхностно-активных веществ с натрийкарбоксиметилцеллюлозой // Химический журнал Казахстана. - 2005.-№2.-С.15-23.
38. Бектуров Е.А., Канапьянова Г.С. Взаимодействие синтетических полиамфолитов с анионным и катионным ПАВ // Коллоидный журнал. -1984. - Т. XLVI, № 5. - С.861-866.
39. Шайхутдинов Е.М., Абдиев К.Ж., Журсумбаева М.Б., Хусаин С.Х. Поверхностные свойства комплексов поликислота-полиакриламид.

- Кинетика адсорбции поликомплексов на границе раздела раствор-воздух. Изв.вузов. Хим. и техн. - 2005. - Т.48, вып.3. - С.21-24.
40. Mu Jian-Hai, Li Gan-Zuo, Li Ying, Cao Xu-Long, Zeng Sheng-Wen. Неустановившееся поверхностное натяжение в неоднородных системах сырая нефть/щелочь/поверхностно-активное вещество/полимер // Gaodeng хuехiao huaxim хuebao = Chem. J. Chin. Univ. - 1999. - 20, 11. - С 1776-1780.
41. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. - Москва: «Химия», 1985.-168 с.
42. ГОСТ 9965-76. Требования к нефти, поступающей на нефтеперерабатывающие предприятия.- Москва: Госстандарт. 1985.
43. Разработка нефтяных месторождений. Под ред. Н.И. Хисамутдинова, Г.З. Ибрагимова / Москва: ВНИИОЭНГ, 1994.-Т.3. - 149 с.
44. Каминский В.А., Степаненко А.Н. Экспериментальное исследование процесса промывки при обезвоживании водонефтяных эмульсий / РНТС Нефтепромышленное дело. - 1973.- №9. - С.41-43.
45. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти /Под ред. В.А. Матишева.-Москва: ЦНИИТЭнефтехим. - 2000. -224 с.
46. Эмульсии /Под ред. Ф. Шермана.-Ленинград: «Химия», 1972. -448 с.
47. Исследование роли асфальтенов как стабилизаторов микроэмульсий толуола в воде с использованием электрозвукового анализа. Investigation on the role of asphaltenes as stabilizers for toluene-in-water miniemulsions using an electrosonic analysis (ESA) method / Do Carmo-Marques L. C, De Oliveira J. F., Gonzalez Gaspar // J. Dispers. Sci. and Technol. - 1997. - 18, 5. - С 477-488.
48. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Худякова А.Д., Николаева Н.М.

- Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. - Москва: «Химия», 1967. - 200 с.
49. Ермаков С.А., Мордвинов А.А. О влиянии асфальтенов на устойчивость водонефтяных эмульсий. // Нефтегазовое дело. - 2007. - <http://www.ogbus.ru>.
50. Гани Х.Ф. Физико-химические факторы образования и разрушения водонефтяных эмульсий: Дис... канд. техн. наук. - М., 1976. - 319 с.
51. Файнерман А.Е., Липатов Ю.С., Кулик В.М. О связи поверхностного натяжения полиэфира с поверхностным натяжением его растворов // Коллоид. журнал. - 1969.-31, № 1. -С. 140-146.
52. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. Абрамзона А.А. и Щукина Е.Д. - Л.:Химия, 1984. -392 с.
53. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества.-Л.: Химия, 1985.- 246 с.
54. Н.К. Надиров, Б.Ф.Анисимов, Т.П.Сериков. Критерий коалесценции капель водонефтяных эмульсий в электрических полях // Нефть и газ. - 2006. -№4.- С.47-59.
55. Р.Б. Ахметкалиев. О механизме разделения устойчивых водонефтяных эмульсий // Нефть и газ Казахстана. - 1997. - С.59-63.
56. Петров А.А. Основы химического деэмульгирования нефтей // Тр. Гипровостокнефть. -Куйбышев, 1974. - Вып. XXII. -С.3-15. г/ 57. Р.Б. Ахметкалиев, А.С. Айдарбаев, С.А. Мералиев. Некоторые вопросы обессоливания тяжелых нефтей //Нефть и газ Казахстана. - 1997.-С.55-58.
57. О механизме деэмульгирования водонефтяных эмульсий композиционным реагентом полинол-дипроксамин-157 / Кабирова Л.

- А., Гречухина А. А., Дияров И. Н. // Изв. вузов. Нефть и газ. - 1999. - 6. - С. 83-86. -Б. 125.
58. Свитова Т.Ф., Спиридонова В.А., Толстая С.Н. Адсорбция водорастворимых полимеров на твердых стабилизаторах эмульсий обратного типа в связи с процессами деэмульгирования // Коллоидный журнал. - 1984. -№3, том XLVI. - С.501-505.
59. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий.- Москва: «Недра», 1982. -224 с.
60. Патент 2036952. Россия, МКИ С 10 С 33/04. Состав для обезвоживания и обессоливания нефти / Таврин А.Е., Зотова А.М., Балакирева Р.С., Кассина Г.И., Яилаев А.М., Никишин В.А., Кузмичкина Т.Н., Федоров СБ., Сабурова Л.И. Оpubл. 9.06.95. Бюл. №16.
61. Патент 2139317 Россия, МПКМПК{6} С 10 G 33/04. Композиция для обезвоживания и обессоливания нефти / Гречухина А.А., Кабирова Л. А., Дияров И. Н., Александров Д. А. // - N 98119319/04; заявл. 27.10.98; опубл. 10.10.99, бюл. №28.
62. К вопросу о добыче высоковязкой нефти. До питания про видобуток високовязкой нафти / Свитлицький В. М, Немировська Л. В., Ягодівський С. І. // Нафт. и газ. пром-сть. - 1999. - 5. - С. 33-34.
63. Джиембаева К.И., Лалазарян Н.В. Сбор и подготовка скважинной продукции на нефтяных месторождениях. - Алматы, 2000. -254 с.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Исмаилова Н.М., Ниязова М.М.

Изучение деэмульгирующих способностей композиций полиэлектролитов с поперечно-активным веществом // Научно-технической конференции ТХТИ «Умидли кимёгарлар 2011». Ташкент-2011-С.63-64