

УДК 665.614+532.135+543.42

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ И СОСТАВ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ

© 2025 г. Г. И. Волкова\*, Е. Ю. Смирнова

*Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055, Россия**\* E-mail: galivvol@yandex.ru*

Поступила в редакцию 02.10.2024

После доработки 10.12.2024

Принята к публикации 26.03.2025

Обработка 30 мас% эмульсии тяжелой нефти с дистиллированной водой в ультразвуковом поле приводит к снижению степени дисперсности капель воды, вязкости, удельной энергии разрушения дисперсной системы. Межфазный слой, выделенный из обработанной эмульсии, содержит меньше смол и больше асфальтенов по сравнению с межфазным слоем исходной эмульсии. Смолы межфазного слоя обработанной эмульсии характеризуются большей концентрацией кислородсодержащих структурных фрагментов, а усредненные молекулы асфальтенов содержат меньше атомов серы, кислорода и атомов углерода в алифатических фрагментах.

**Ключевые слова:** высокосмолистая нефть, высоковязкая нефть, водонефтяная эмульсия, ультразвуковая обработка, дисперсионный анализ, вязкость, межфазный слой.

DOI: 10.53392/27823857-2025-5-1-82; EDN: GOTDCY

В настоящее время нефть часто добывается с использованием метода заводнения ввиду его экономичности и доказанной временем эффективности. Действие электроцентробежных насосов на пластовую жидкость в насосно-компрессорных трубах, перемешивание и диспергирование при движении нефти и воды по стволу скважины и нефтесборным трубопроводам способствует образованию водонефтяных эмульсий (ВНЭ). Обводненность добываемой нефти приводит к ряду проблем: интенсификации образования асфальтосмолопарафиновых отложений, коррозии трубопроводного и нефтеперерабатывающего оборудования, увеличению температуры застывания и вязкости нефти. В настоящее время применяются различные методы деэмульсации, в частности гравитационный отстой без подогрева, внутритрубная деэмульсация, термохимическое воздействие, электрическое воздействие и сочетание всех приведенных методов. В качестве альтернативы механическим и химическим методам активно исследуется возможность применения физических воздействий (электрическое, магнитное, электромагнитное и ультразвуковое поля) [1–9] или их комбинаций с деэмульгаторами [10, 11]. Главные плюсы физических методов по сравнению с химическими — это их экологическая безопасность и

возможность влиять на структуру ВНЭ, не изменяя ее химического состава.

Несмотря на то, что чаще всего ультразвуковая обработка (УЗО) используется для диспергирования жидкостей и эмульгирования, возможна и обратная ситуация. Если энергии, внесенной в систему ультразвуковым полем, достаточно, чтобы разрушить защитную оболочку капель без последующего диспергирования, то происходит их коалесценция и, соответственно, разрушение эмульсий. Еще в 1966 г. Schoerpel R.J. и Haward A.W [12] продемонстрировали возможность разрушения ВНЭ ультразвуковым полем. Комбинируя ультразвук низкой частоты (40 кГц) с деэмульгатором, исследователи показали, что возникающая при УЗО кавитация способствует разогреву системы и интенсивному перемешиванию, что повышает процессы тепло- и массопереноса и в итоге приводит к коалесценции капель воды и расслоению эмульсии. В работе [8] исследовано влияние частоты ультразвукового поля в интервале от 25 до 1146 кГц на стабильность ВНЭ. Показано, что наилучшая деэмульсация происходит при воздействии полями более низких частот (25–45 кГц). Наблюдалась обратно пропорциональная зависимость между размером пузырьков и частотой ультразвукового поля. УЗО при 25 кГц оказалась

наиболее эффективной при работе с эмульсиями со средним диаметром дисперсных частиц 25 мкм, в то время как УЗО при 45 кГц — 5.0 мкм. Исследователи выдвинули гипотезу о том, что деэмульгирование под влиянием ультразвукового поля связано с возникновением турбулентностей, вызванных кавитацией, достаточно интенсивных для разрушения адсорбционных оболочек на межфазной границе.

Авторы [13] показали эффективность и целесообразность использования ультразвукового воздействия для разделения устойчивых эмульсий воды и масла с помощью с ультразвукового аппарата «Нежность». В исследовании наблюдалась прямая зависимость эффективности разделения эмульсии от площади излучения ультразвуковых колебаний.

Эффективность разделения ВНЭ с применением УЗО также напрямую зависит от времени воздействия и интенсивности поля. Были проведены исследования с применением низкочастотного ультразвука (22 кГц) и вариацией температуры, времени воздействия и интенсивности поля [14]. При низкой интенсивности ( $2 \text{ Вт/см}^2$ ) эмульсия оставалась стабильной при воздействии в течение 2–15 мин, но при этом наблюдалось изменение распределения капель воды по размерам. В то же время действие полем более высокой интенсивности ( $18 \text{ Вт/см}^2$ ) приводило уже к визуальным изменениям: образованию промежуточного слоя с включениями крупных водных капель.

ВНЭ стабилизируют такие компоненты нефти как высокомолекулярные парафины, смолы и асфальтены. Результаты показывают, что именно асфальтены оказывают наибольшее влияние на устойчивость эмульсий и нефти с их высоким содержанием образуют наиболее прочные ВНЭ [15, 16]. В [15] показано, что при концентрировании на межфазной границе молекулы асфальтенов ориентируются между собой, образуют прочные агрегаты и таким образом препятствуют слиянию капель воды. Дополнительной стабилизации и закреплению асфальтеновых агрегатов на границе раздела фаз способствует образование водородных связей между их полярными группами и молекулами воды. За счет уменьшения свободной энергии в процессе образования асфальтеновой оболочки агрегативная устойчивость молекул асфальтенов на границе нефть–вода оказывается наибольшей, по сравнению с другими стабилизаторами эмульсий. После разрушения асфальтенового агрегата происходит увеличение свободной энергии системы. Также асфальтены оказывают наиболее сильное влияние на межфазный слой из-за наличия в их составе ароматических и полициклических ароматических структур, что приводит к необратимой

агрегации молекул асфальтенов в наноагрегаты [17]. В результате образуются вязкоупругие межфазные пленки, которые снижают межфазное натяжение и стабилизируют ВНЭ. В смеси вода–нефть асфальтены мигрируют из объема фазы к границе раздела, где молекулы асфальтенов могут перестраиваться таким образом, что происходит снижение межфазного натяжения до тех пор, пока в системе не будет достигнуто равновесие. Смолы сами по себе не способствуют образованию эмульсий, однако они активно участвуют в процессах эмульгирования, ассоциируясь с асфальтенами, и тем самым влияют на стабильность ВНЭ [18]. Парафины растворяются в нефти и не образуют устойчивых эмульсий, но взаимодействуют с алифатическими цепочками асфальтенов и соадсорбируются с ними, повышая тем самым устойчивость ВНЭ [19]. Природные ПАВ (кислоты и их соли) также влияют на стабилизацию эмульсий [20]. В зависимости от состава было предложено разделить стабилизаторы ВНЭ на три типа: парафиновый, асфальтеновый и смешанный [21]. Знание состава и природы эмульгатора ВНЭ позволяет не только более подробно изучить ее свойства, но и подобрать наилучшие методы разрушения.

Цель настоящей работы: исследовать влияние ультразвуковой обработки на свойства водонефтяных эмульсий тяжелых высоковязких нефтей и определить состав межфазного слоя.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Реактивы.* В работе использовали следующие реактивы: *n*-гексан (АО «ЭКОС-1», х. ч.), гексадекан (АО «ЭКОС-1», эталонный), петролейный эфир 70–100 (АО «ЭКОС-1», ч.), толуол (АО «ЭКОС-1», ч. д. а.), бензол (АО «ЭКОС-1», ч.), этиловый спирт, 95% (АО «Вектон», для анализа), хлороформ (АО «ЭКОС-1», х. ч.), тетрадекан, 99% (Acros Organics, Бельгия, ч. д. а.), силикагель АСКГ (АО «Вектон», технический), дейтерохлороформ, 99.8% (CAS 865-49-6, Канада), тетраметилсилан, 99% (Acros Organics, Бельгия).

*Объекты исследования.* В качестве объектов исследования использовали 30 мас% эмульсии, в которых дисперсионная среда представлена высоковязкими высокосмолистыми нефтями месторождения республики Коми (Н1 и Н2), а дисперсная фаза — дистиллированной водой, очищенной путем дистилляции. Физико-химические свойства и вещественный состав нефтей приведены в табл. 1. Эмульсию, содержащую 30 мас% воды, готовили при комнатной температуре с использованием лопастной верхнеприводной мешалки при скорости оборотов 1500 об/мин в течение 10 мин.

**Таблица 1.** Физико-химические свойства и вещественный состав нефтей

Образец	Тз, °С*	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Содержание, мас%			
			вязкость, мПа·с**	масла	смолы	асфальтены
Н1	+6	871	481	79.8	16.9	3.3
Н2	-14	972	3753	59.4	29.2	11.4

\* Тз — температура застывания, \*\* температура 20°С, скорость сдвига 4 с<sup>-1</sup>.

Для проведения исследований использовались следующие методы.

**Ультразвуковая обработка.** Для УЗО эмульсий использовали ультразвуковые диспергаторы *УЗДН-2Т* («УкрРосПрибор», Россия) и *UD-20* (Teschap, Польша). Частота ультразвукового поля составляла 22 кГц, интенсивность — 18 Вт/см<sup>2</sup> (*УЗДН-2Т*), 2 и 6 Вт/см<sup>2</sup> (*UD-20*).

Обработку ВНЭ проводили при комнатной температуре и интенсивностях поля 2, 6 и 18 Вт/см<sup>2</sup> в течение 2 и 5 мин. После обработки определяли микроструктуру, реологические параметры и устойчивость эмульсии.

**Устойчивость эмульсии.** Устойчивость эмульсии исследовали с использованием метода «bottle-test». Эмульсию переносили в мерный цилиндр объемом 100 мл и отстаивали при комнатной температуре. Визуальные наблюдения за изменением вида эмульсии проводили через 1, 2, 4 и 24 ч.

**Выделение межфазного слоя.** После приготовления и отстаивания эмульсии в течение суток проводили выделение межфазного слоя (МС) методом экстракции по методике [22]. ВНЭ центрифугировали при скорости 2500 об/мин в течение 10 мин для выделения слоя обезвоженной нефти. Эмульсию перемешивали с гексадеканом (1 : 2 по объему) и центрифугировали. Верхний слой, содержащий смолисто-асфальтеновые вещества нефти, сливали. Остатки нефти и гексадекана из гелеобразной массы удаляли петролейным эфиром до его обесцвечивания и центрифугировали. Полученную желеобразную массу кипятили с дистиллированной водой для удаления остатков петролейного эфира. Межфазный слой выделялся в виде суспензии. Отделяли МС на фильтре и сушили до постоянной массы при температуре 60°С.

**Определение вещественного состава нефти и межфазного слоя водонефтяной эмульсии.** Определение вещественного состава образцов проводили согласно ГОСТ 11851–2018. Нефть. Методы определения парафинов: межгос. стандарт: дата введения 2019-07-01. М.: Стандартинформ, 2018. 57 с. Выделение асфальтенов проводили с использованием «холодного» метода Гольде. Маточный раствор после выделения асфальтенов соединяли

с деасфальтизатором и переносили на прокаленный силикагель (из расчета 1 г раствора на 85 г силикагеля) и после высушивания помещали в аппарат Сокслета. Масляную фракцию экстрагировали *n*-гексаном, ароматические компоненты — смесью *n*-гексан : толуол = 6 : 1 (по объему), неполярные смолы (НПС) — толуолом, полярные смолы (ПС) — смесью этанол-толуол = 1 : 1 (по объему). После отгона растворителей и высушивания фракций до постоянной массы определяли вещественный состав образца.

**Температура застывания.** Температуру застывания (Тз) нефти определяли с использованием прибора ИППН «Кристалл» *SX-800* (ИХН СО РАН, Россия). Предел погрешности определения температуры образца составляет ±0.2°С.

**Микроструктура.** Микроструктуру ВНЭ исследовали с использованием метода оптической микроскопии в проходящем свете на микроскопе *AXIO LAB.A1* (Carl Zeiss, Германия). Полученные микрофотографии обрабатывали с помощью программ Zen и Axio Vision от Zeiss.

**Дисперсионный анализ ВНЭ.** Применение метода дисперсионного анализа позволило определить наличие различий между средними значениями размеров капель воды ВНЭ и определить влияние условий УЗО (исследуемый фактор) на ее дисперсность (зависимая переменная). На основании массива данных из диаметров 300 капель воды строили дифференциальные кривые распределения капель по размерам, определяли средний размер капель, дисперсность каждой системы, положение максимума и его смещение, по сравнению с максимумом дифференциальной кривой для исходной ВНЭ [23].

**Реометрия.** Реологические свойства ВНЭ исследовали с использованием ротационного вискозиметра *НААКЕ Viscotester iQ* (ThermoScientific, Германия). Для определения влияния режима УЗО на реологические свойства исследуемых эмульсий нефти снимали изотермические кривые зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига при постепенном увеличении скорости сдвига (прямой ход), а затем — при снижении скорости сдвига (обратный ход) в интервале скоростей сдвига 0–85 с<sup>-1</sup> в течение 800 с при температуре 15°С. Полученные петли

гистерезиса, характерные для тиксотропных систем, использовали для расчета внутренней энергии разрушения дисперсной системы ( $\Delta W$ ) с помощью встроенного программного обеспечения *Rheocalc*.

**ИК-спектроскопия.** ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре *NICOLET 5700* (Thermo Electron Corporation, США) в области 4000–400 см<sup>-1</sup>. Образцы снимали в пленке (смола) и в таблетке с KBr (асфальтены). Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения *OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation*. На основании оптических плотностей характеристических полос поглощения ИК-спектров рассчитывали спектральные коэффициенты, позволяющие оценить относительное содержание структурных фрагментов в составе нефти, МС и их компонентов [24]. Для определения относительного содержания структурных фрагментов использовали следующие характеристические полосы поглощения (п. п.): 1700 см<sup>-1</sup> –С=О-группы (в том числе, в сложных эфирах — 1730 см<sup>-1</sup>), 1650 см<sup>-1</sup> –С=О-группы в амидах, 1600 см<sup>-1</sup> –С=С-связи ароматического кольца, 1465 см<sup>-1</sup> — алифатические С–Н-связи, 1380 см<sup>-1</sup> –СН<sub>3</sub>-группы, 1030 см<sup>-1</sup> — S=O-группы.

**Структурно-групповой анализ асфальтенов.** Структурно-групповой анализ асфальтенов, выделенных из нефти, межфазного слоя эмульсии исходной нефти (МС<sub>исх</sub>) и межфазного слоя эмульсии, обработанной ультразвуком (МС<sub>УЗО</sub>), проведен на основе значений молекулярной массы, элементного анализа, данных ПМР-спектроскопии по методике [25].

**ЯМР-спектроскопия.** Анализ распределения протонов в асфальтенах проводили согласно спектрам, полученным на 1H ЯМР-Фурье-спектрометре *AVANCE III HD 400* (Bruker, США). Индукция магнитного поля составляла 9.39 Тл; рабочая частота на ядрах <sup>1</sup>H — 400 МГц. Спектры записывали в растворах дейтерохлороформа, химические сдвиги фиксировались относительно тетраметилсилана при комнатной температуре. Обработка спектров проводилась с использованием программного обеспечения *TopSpin*. Площади областей H<sub>ар</sub>, H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>, H<sub>γ</sub>, пропорциональные количеству протонов, дающих эти сигналы, определяли по значениям интегральной кривой полученного спектра.

**Криоскопия.** Молекулярную массу (ММ) асфальтенов определяли с использованием метода криоскопии в бензоле. Измерения проводили на криоскопе *CRYETTE WR 5009* (Precision Systems, Inc, США). ММ асфальтенов вычисляли по формуле:

$$MM = \frac{1000 \cdot 5.12 \cdot m_{\text{пробы}}}{\Delta T \cdot m_{\text{растворителя}}},$$

где 5.12 — криоскопическая константа бензола;  $m_{\text{пробы}}$  — масса анализируемого вещества, взятая для анализа, г;  $\Delta T$  — степень депрессии температуры замерзания раствора по сравнению с чистым бензолом;  $m_{\text{растворителя}}$  — масса растворителя, в которой растворено анализируемое вещество, г.

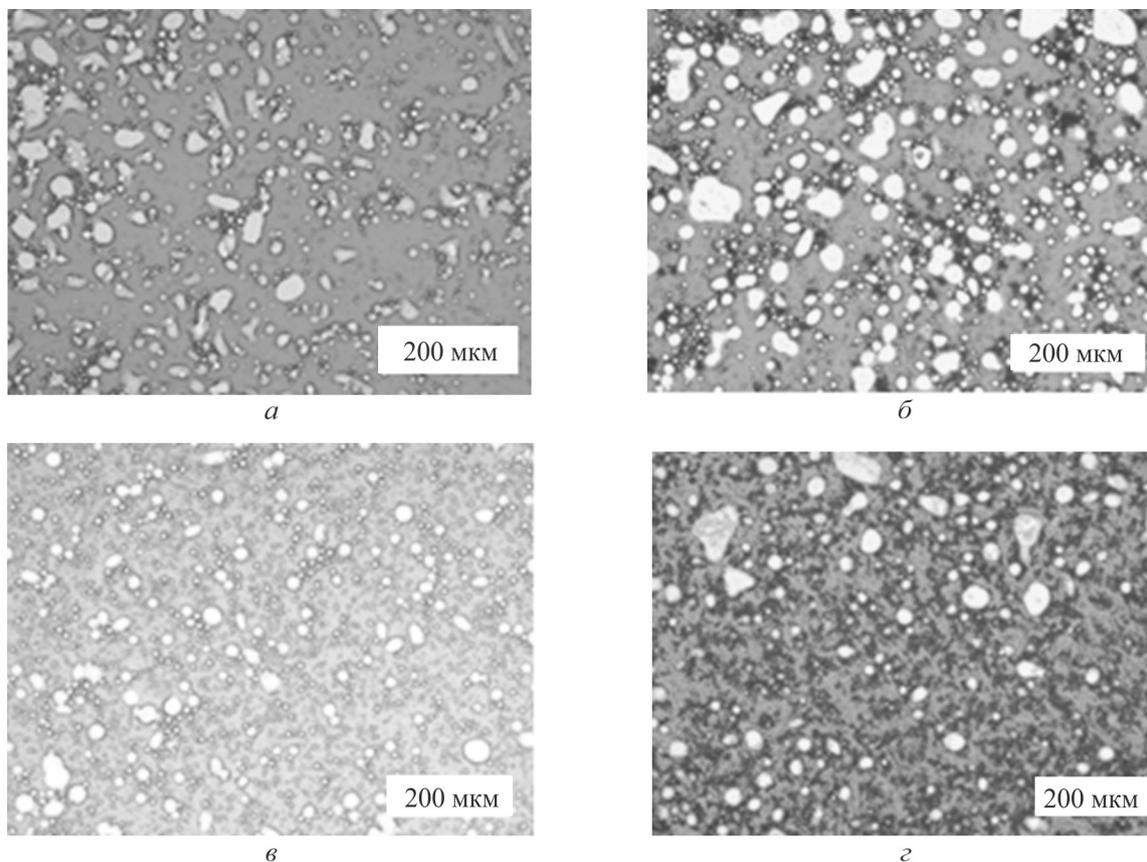
**Элементный состав.** Элементный анализ компонентов нефти и МС проведен в лаборатории физико-химических методов исследования ИХН СО РАН с использованием *CHNS-анализатора Vario el cube* (Abacus Analytical Systems GmbH, Германия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Микроструктура эмульсий.** По результатам микроскопического исследования проведен дисперсионный анализ ВНЭ нефти Н1, подвергнутой УЗО при различных режимах. Микрофотографии верхнего слоя ВНЭ (исходная и обработанные ультразвуком интенсивностью 2, 6 и 18 Вт/см<sup>2</sup> в течение 5 мин) после 1 ч экспозиции при комнатной температуре представлены на рис. 1. Результаты дисперсионного анализа приведены в табл. 2.

Исходная ВНЭ относится к мелкодисперсной, поскольку в ее составе преобладают глобулы размером до 20 мкм. УЗО в течение 2 мин при интенсивности поля 2, 6 и 18 Вт/см<sup>2</sup> приводит к повышению степени дисперсности ВНЭ и слабому смещению положения максимума распределения частиц воды по размерам по сравнению с исходной эмульсией. Наибольшим средним диаметром глобул воды характеризуются ВНЭ, обработанные ультразвуком интенсивностью 6 и 18 Вт/см<sup>2</sup> в течение 5 мин (табл. 2). Для этих же эмульсий наблюдается сдвиг максимума распределения по сравнению с исходной ВНЭ на 19.0 и 27.5 мкм.

**Реологические параметры нефти и ВНЭ.** Вязкость нефти в области малой скорости сдвига (4 с<sup>-1</sup>) составляет 481 мПа·с, а затем снижается до 367 мПа·с в области установившегося течения (табл. 3). В случае ВНЭ неньютоновский характер течения выражен более ярко: наблюдается резкое снижение вязкости с 3753 до 487 мПа·с в интервале скоростей сдвига 4–40 с<sup>-1</sup>. О более высокой структурированности эмульсии свидетельствуют значения удельной энергии разрушения дисперсной системы:  $\Delta W$  для ВНЭ в 63 раза больше, чем для нефти (табл. 3). После обработки ВНЭ ультразвуковым полем со значениями интенсивности 2, 6 и 18 Вт/см<sup>2</sup> в течение 2 мин наблюдается заметное увеличение вязкости и  $\Delta W$  по сравнению как с нефтью, так и с исходной эмульсией, причем максимальный прирост вязкости наблюдается при интенсивности поля 18 Вт/см<sup>2</sup>: вязкость возрастает в 2.5 раза,  $\Delta W$  — в



**Рис. 1.** Микрофотографии ВНЭ нефти Н1: исходная эмульсия (а) и после УЗО в течение 5 мин при интенсивности поля: 2 Вт/см<sup>2</sup> (б), 6 Вт/см<sup>2</sup> (в), 18 Вт/см<sup>2</sup> (г).

1.4 раза по сравнению с исходной ВНЭ. При анализе влияния времени обработки на реологические параметры эмульсий выявлено, что, независимо от интенсивности поля, вязкость и  $\Delta W$  после 5 мин УЗО ниже, чем после 2 мин (табл. 3). Кроме этого,

вязкость эмульсии после УЗО при 6 и 18 Вт/см<sup>2</sup> в течение 5 мин ниже, чем вязкость исходной ВНЭ и обработанной при 2 Вт/см<sup>2</sup> в течение 5 мин. Максимальная депрессия реологических параметров наблюдается после обработки ВНЭ полем интен-

**Таблица 2.** Результаты дисперсионного анализа эмульсий нефти Н1

Режим обработки эмульсии	Результаты дисперсионного анализа эмульсий			
	средний размер капель, мкм	дисперсность, мкм <sup>-1</sup>	положение максимума, мкм	смещение максимума относительно исходной ВНЭ, мкм
Без обработки	18.0	0.06	9.5	Нет
Интенсивность поля 2 Вт/см <sup>2</sup>				
2 мин	12.1	0.08	9.0	-0.5
5 мин	10.0	0.10	10.0	0.5
Интенсивность поля 6 Вт/см <sup>2</sup>				
2 мин	14.5	0.07	14.0	5.5
5 мин	37.4	0.03	28.5	19.0
Интенсивность поля 18 Вт/см <sup>2</sup>				
2 мин	14.7	0.07	15.0	5.5
5 мин	37.0	0.03	37.0	27.5

**Таблица 3.** Влияние УЗО на реологические параметры нефти Н1 и водонефтяных эмульсий с Н1

Образец	Режим обработки		Вязкость, мПа·с		$\Delta W$ , кДж/м <sup>3</sup>
	$I$ , Вт/см <sup>2</sup>	время, мин	$\gamma = 4 \text{ с}^{-1}$	$\gamma = 40 \text{ с}^{-1}$	
Нефть	Без обработки		481	367	0.1
Эмульсия	Без обработки		3753	487	6.3
Эмульсия	2	2	8418	697	9.0
Эмульсия	2	5	6623	576	6.6
Эмульсия	6	2	6282	713	5.7
Эмульсия	6	5	791	622	-4.8
Эмульсия	18	2	9906	924	8.6
Эмульсия	18	5	260	128	-0.1

Примечание.  $I$  — интенсивность ультразвукового поля,  $\gamma$  — скорость сдвига.

сивностью 18 Вт/см<sup>2</sup> в течение 5 мин: вязкость в области малых скоростей сдвига уменьшается в 14.4 раза, а  $\Delta W$  — в 6 раз по сравнению с исходной ВНЭ. Отрицательные значения  $\Delta W$  могут быть связаны с наложением процессов агрегирования и диспергирования в ходе реологических измерений.

Таким образом, варьирование условий УЗО влияет на размеры капель воды и реологические параметры ВНЭ. Дополнительное диспергирование капель воды в ультразвуковом поле приводит к значительному увеличению вязкости.

*Выделение и исследование межфазного слоя.* Эмульсии стабилизируются асфальтенами, смолами и высокомолекулярными парафинами, формирующими стабилизационный (межфазный) слой на границе раздела фаз. Изучено влияние УЗО на состав и свойства межфазного слоя исходной 30 мас% эмульсии ( $MC_{исх}$ ) и межфазного слоя эмульсии, обработанной ультразвуком ( $MC_{УЗО}$ ). Для приготовления ВНЭ использовали нефть Н2 и дистиллированную воду. Нефть Н2 содержит суммарно 40.6 мас% смол и асфальтенов, поэтому образованная ею ВНЭ чрезвычайно устойчива. Свежеприготовленную исходную ВНЭ нефти Н2 подвергли УЗО при интенсивности поля 18 Вт/см<sup>2</sup> в течение 5 мин, так как при этом режиме наблюдали наиболее заметное уменьшение

дисперсности и улучшение реологических параметров ВНЭ с нефтью Н1. Расслоение эмульсии нефти Н2 после УЗО не происходило.

*Вещественный состав.* Согласно результатам вещественного анализа, в составе  $MC_{УЗО}$  относительное содержание асфальтенов почти в 7 раз больше, а относительное содержание смол в 2.2 раза ( $MC_{исх}$ ) и 4.3 раза ( $MC_{УЗО}$ ) меньше, чем в составе нефти Н2 (табл. 4).

После обработки эмульсии доля асфальтенов в  $MC_{УЗО}$  возросла на 6 мас% по сравнению с  $MC_{исх}$ , а суммарное содержание смол, напротив, снизилось с 14.37 мас% до 6.94 мас% для  $MC_{исх}$  и  $MC_{УЗО}$  соответственно. Стоит отметить увеличение доли неполярных смол в составе  $MC_{исх}$  и заметное уменьшение полярных. Количество ароматических соединений в составе нефти и межфазных слоев одинаково, а доля масел в составе  $MC_{исх}$  и  $MC_{УЗО}$  ожидаемо значительно снижается.

*Структурно-групповой состав образцов.* Проведена качественная оценка функциональных групп, содержащихся в нефти Н2 и межфазных слоях, с использованием спектральных коэффициентов, рассчитанных по оптической плотности ( $D$ ) в максимумах полос поглощения ИК-спектров. Введены следующие спектральные коэффициен-

**Таблица 4.** Результаты вещественного анализа нефти Н2 и межфазных слоев

Образец	Содержание, мас%				
	масла	ароматические соединения	неполярные смолы	полярные смолы	асфальтены
Нефть Н2	55.51	3.67	12.67	17.07	11.69
$MC_{исх}$	2.80	3.89	13.35	1.02	78.93
$MC_{УЗО}$	4.55	3.99	1.70	5.24	84.52

ты: С1 ( $D_{1600}/D_{1465}$ ) — содержание ароматических структур, С2 ( $D_{1380}/D_{1465}$ ) — степень разветвленности, С3 ( $D_{1700}/D_{1465}$ ) — кислородсодержащие структуры в составе альдегидов, кетонов и кислот, С4 ( $D_{1720}/D_{1465}$ ) — содержание кислорода в составе сложных эфирных мостиков, С5 ( $D_{1650}/D_{1465}$ ) — кислородсодержащие структуры в составе амидов, С6 ( $D_{1030}/D_{1465}$ ) — серосодержащие структуры, С7 ( $D_{750}/D_{1600}$ ), С8 ( $D_{814}/D_{1600}$ ), С9 ( $D_{850}/D_{1600}$ ) — моно-, 1,4-, 1,2,3,4- и 1,2,3,5-замещенные ароматического кольца соответственно.

*Смола.* Неполарные смолы межфазных слоев характеризуются большим содержанием ароматических структур (С1), кислород- и серосодержащих структурных фрагментов (С3 и С6), и большей степенью разветвленности (С2) (рис. 2, табл. 5). При этом в неполарных смолах нефти, в основном, содержится больше замещенных бензольного кольца (С7, С8 и С9), чем в межфазных слоях.

При переходе к полярным смолам наблюдается несколько иная ситуация: степень ароматичности (С1), разветвленности (С2) больше для  $МС_{УЗО}$ , причем значения коэффициентов С1 и С2 близки к соответствующим для  $МС_{исх}$  (рис. 3, табл. 5). В полярных смолах  $МС_{УЗО}$  содержится больше кислородсодержащих (С3) и серосодержащих структур (С6) (рис. 3, табл. 5). Содержание моно-, 1,2,3,4- и 1,2,3,5-замещенных бензольного кольца больше для полярных смол, выделенных из нефти (С7, С8 и С9). В полярных смолах обнаружена п. п.  $1650\text{ см}^{-1}$ , причем согласно значению коэффициента С5 в составе межфазных слоев содержание амидов выше. В целом, в ПС межфазных слоев содержание кислород- и серосодержащих групп выше, чем в нефти.

*Асфальтены.* Асфальтены нефти,  $МС_{исх}$  и  $МС_{УЗО}$  характеризуются близким содержанием ароматических структур и степенью разветвленности (рис. 4, табл. 5). В составе асфальтенов  $МС_{исх}$  и  $МС_{УЗО}$

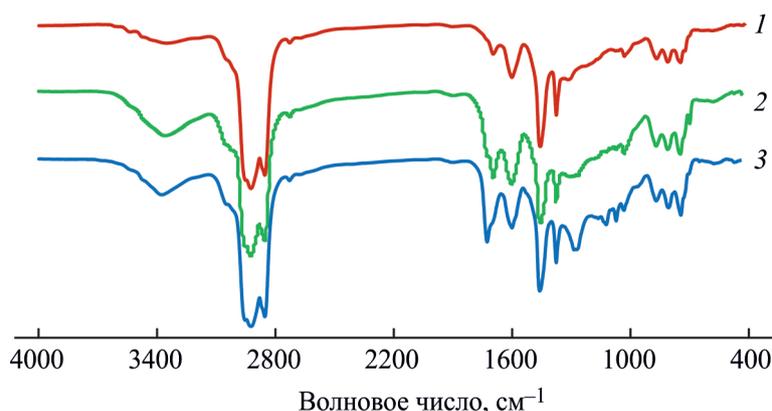


Рис. 2. ИК-спектры неполарных смол: 1 — нефть Н2; 2 —  $МС_{исх}$ ; 3 —  $МС_{УЗО}$ .

Таблица 5. Приведенные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектрах смол и асфальтенов, выделенных из нефти Н2 и межфазных слоев

Спектральный коэффициент	Приведенная оптическая плотность, отн. ед.								
	НПС			ПС			Асфальтены		
	нефть	$МС_{исх}$	$МС_{УЗО}$	нефть	$МС_{исх}$	$МС_{УЗО}$	нефть	$МС_{исх}$	$МС_{УЗО}$
С1	0.29	0.53	0.35	0.30	0.43	0.45	0.53	0.51	0.51
С2	0.60	0.71	0.63	0.60	0.66	0.68	0.75	0.75	0.75
С3	0.15	0.48	0.32	0.28	0.38	0.41	0.19	0.17	0.15
С4	—	0.32	0.45	0.24	0.38	0.52	0.12	0.12	0.02
С5	—	—	—	0.27	0.33	0.34	—	—	—
С6	0.17	0.31	0.24	0.38	0.46	0.49	0.34	0.32	0.29
С7	0.69	0.31	0.78	0.44	0.37	0.41	0.43	0.50	0.49
С8	0.67	0.53	0.65	0.44	0.39	0.39	0.45	0.48	0.50
С9	0.61	0.49	0.54	0.43	0.38	0.37	0.44	0.47	0.48

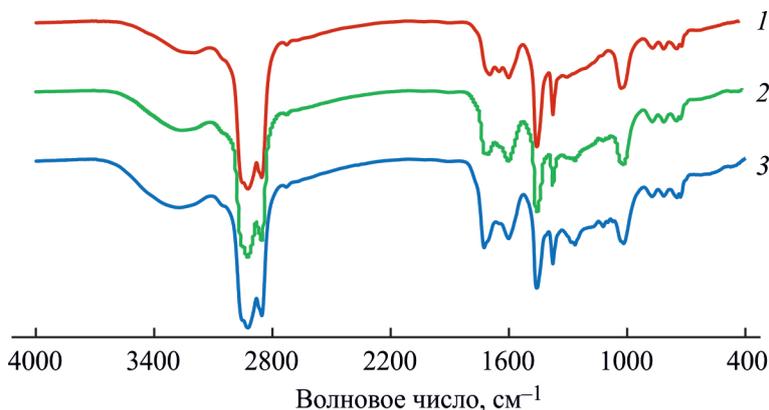


Рис. 3. ИК-спектры спиртобензольных смол: 1 — нефть Н2, 2 — МС<sub>исх</sub>, 3 — МС<sub>УЗО</sub>.

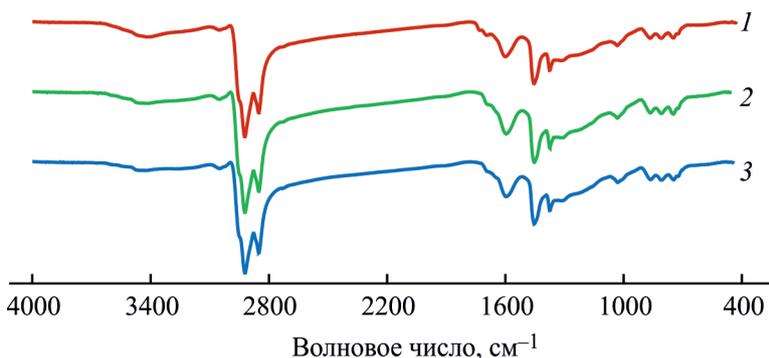


Рис. 4. ИК-спектры асфальтенов: 1 — нефть Н2, 2 — МС<sub>исх</sub>, 3 — МС<sub>УЗО</sub>.

больше замещенных ароматического кольца (С7, С8, С9) по сравнению с нефтью. Асфальтены МС<sub>УЗО</sub> содержат меньше кислород- и серосодержащих структур (С3, С4, С6), чем асфальтены нефти и МС<sub>исх</sub> (рис. 4, табл. 5).

По данным ИК-спектроскопии относительное суммарное содержание серо- и кислородсодержащих структурных фрагментов, ожидаемо, выше в составе ПС (рис. 5). В МС<sub>исх</sub> и МС<sub>УЗО</sub> содержание этих фрагментов возрастает как в НПС, так и в ПС, что связано, вероятно, с диффузией смол, содержащих больше полярных групп, из неполярной дисперсионной среды, к границе раздела фаз и концентрацией в межфазных слоях. В результате ультразвуковой кавитации происходит нагрев (при 18 Вт/см<sup>2</sup> в течение 5 мин эмульсия нагревается до 70°C) и перемешивание ВНЭ, поэтому возможна обратная диффузия смол из состава МС<sub>УЗО</sub> в дисперсионную среду и снижение содержания полярных фрагментов. Эти факторы приводят к снижению межфазного натяжения в ВНЭ, что способствует коалесценции капель воды после УЗО.

*Структурно-групповой анализ асфальтенов.* Результаты структурно-группового анализа асфальтенов, основного компонента межфазных слоев, представлены в табл. 6.

Значение средней ММ асфальтенов МС<sub>исх</sub> в 1.3 раза больше, чем асфальтенов нефти Н2 и в 1.1 больше — МС<sub>УЗО</sub> (табл. 6). По данным элементного анализа асфальтены нефти отличаются от асфальтенов МС<sub>исх</sub> и МС<sub>УЗО</sub> несколько меньшей водородненасыщенностью (отношение Н/С, табл. 6) и меньшим суммарным содержанием гетероэлементов (14.4, 23.7, 16.9 мас% в нефти, МС<sub>исх</sub> и МС<sub>УЗО</sub>

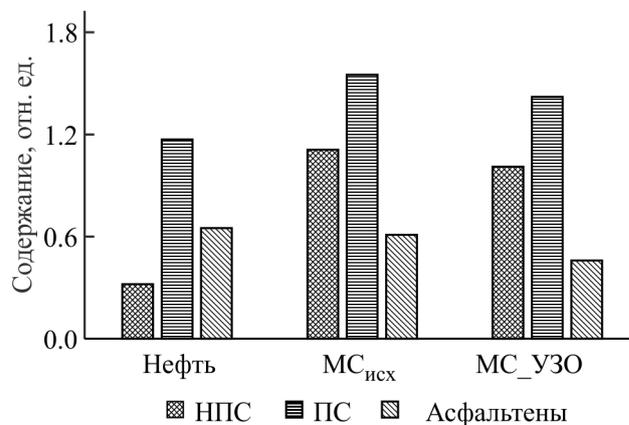


Рис. 5. Суммарное содержание кислорода и серы в структурных фрагментах по данным ИК-спектроскопии.

**Таблица 6.** Расчетные параметры структуры молекул асфальтенов, выделенных из нефти Н2 и межфазных слоев эмульсии

Показатели		Образец		
		нефть	МС <sub>исх</sub>	МС <sub>УЗО</sub>
Молекулярная масса, а. е. м.		3085	4348	4130
Число атомов в усредненной молекуле	C	212.9	295.4	287.8
	H	240.3	343.8	327.4
	N	3.5	4.6	4.6
	S	4.0	5.5	5.3
	O	6.9	13.6	7.0
	H/C	1.13	1.16	1.14
Число углеродных атомов разного типа в усредненной молекуле	C <sub>a</sub>	95.5	129.2	130.6
	C <sub>н</sub>	84.0	95.9	105.8
	C <sub>п</sub>	33.4	70.3	51.4
	C <sub>α</sub>	33.5	45.3	44.8
	C <sub>γ</sub>	11.0	17.1	15.0
Кольцевой состав	K <sub>o</sub>	44.6	56.5	58.6
	K <sub>a</sub>	24.2	33.1	32.9
	K <sub>нас</sub>	20.4	23.4	25.7
Распределение атомов C, отн %	f <sub>a</sub>	44.8	43.7	45.4
	f <sub>н</sub>	39.5	32.5	36.8
	f <sub>п</sub>	15.7	23.8	17.9
Степень замещенности	σ <sub>a</sub>	0.55	0.6	0.54
Число структурных блоков в молекуле	m <sub>a</sub>	6.0	7.9	7.8

C<sub>a</sub>, C<sub>н</sub>, C<sub>п</sub> — число атомов углерода в составе ароматических, нафтеновых и парафиновых фрагментов соответственно; K<sub>o</sub>, K<sub>a</sub>, K<sub>нас</sub> — общее количество колец, ароматические кольца, насыщенные кольца в усредненной молекуле асфальтенов соответственно; f<sub>a</sub>, f<sub>н</sub>, f<sub>п</sub> — распределение ароматических, нафтеновых и парафиновых атомов углерода в усредненной молекуле; σ<sub>a</sub> — степень замещенности периферических атомов углерода в ароматических ядрах.

соответственно), которые играют важную роль в стабилизации ВНЭ.

Согласно результатам структурно-группового анализа, усредненная молекула асфальтенов нефти содержит 213 атомов углерода, 240 атомов водорода, 6 структурных блоков (m<sub>a</sub>), 44 кольца (24 ароматических и 20 нафтеновых). Степень замещенности высокая (0.6) и слабо отличается от степени замещенности в молекулах асфальтенов МС<sub>исх</sub> и МС<sub>УЗО</sub> (0.6 и 0.54). Фактор ароматичности (f<sub>a</sub>) в усредненных молекулах асфальтенов нефти и МС<sub>УЗО</sub> немного больше, по сравнению с молекулой асфальтенов МС<sub>исх</sub>. Значения C<sub>α</sub> и C<sub>γ</sub> указывают на то, что усредненная молекула всех асфальтенов содержит алкильные заместители с длиной цепи 11–17 атомов углерода. Усредненные молекулы асфальтенов МС<sub>исх</sub> и МС<sub>УЗО</sub> содержат по 295 и 288 атомов углерода и 344

и 327 атомов водорода соответственно. Молекула в составе МС<sub>исх</sub> содержит 56 колец (33 ароматических и 23 нафтеновых) и состоит из 7-8 структурных блоков. Усредненная молекула асфальтенов в МС<sub>УЗО</sub> содержит 59 колец (33 ароматических и 26 нафтеновых), что в 1.1 раза больше, по сравнению с МС<sub>исх</sub>, и состоит из 7–8 блоков. Количество атомов углерода в составе усредненной молекулы асфальтенов возрастает с ростом ММ. Количество атомов углерода в составе алифатических фрагментов (C<sub>п</sub>) в усредненной молекуле асфальтенов МС<sub>исх</sub> в 2.1 раза выше, чем в нефти, и в 1.4 раза больше, чем в МС<sub>УЗО</sub>. Число атомов углерода в составе ароматических фрагментов (C<sub>a</sub>) в молекуле асфальтенов МС<sub>УЗО</sub> сопоставимо с их числом в составе асфальтенов МС<sub>исх</sub> и в 1.4 раза больше, чем в асфальтенах нефти.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходные 30 мас% водонефтяные эмульсии исследуемых высокосмолистых высоковязких нефтей характеризуются высокой устойчивостью к расслоению. Воздействие ультразвуковым полем, в зависимости от условий обработки, приводит либо к диспергированию, либо коалесценции капель воды и, соответственно, повышению или снижению вязкости. Максимальное снижение степени дисперсности и вязкости отмечается после обработки ультразвуком интенсивностью 18 Вт/см<sup>2</sup> в течение 5 мин. После ультразвуковой обработки при данном режиме наблюдается снижение вязкости в области малых скоростей сдвига в 14.4 раза и удельной энергии разрушения — в 6 раз при температуре 15°C. Устойчивость эмульсии к расслоению после обработки не изменяется.

Установлено, что стабилизатор в составе межфазных слоев эмульсии относится к асфальтеновому типу. В межфазных слоях в 2–3.3 раза меньше смол и в 6.7–7.2 раза больше асфальтенов, чем в нефти. После ультразвуковой обработки эмульсии в составе межфазного слоя меньше смол и больше асфальтенов по сравнению с межфазным слоем исходной эмульсии. В неполярных и полярных смолах межфазных слоев содержится больше структурных фрагментов с гетероэлементами, выше степень ароматичности и разветвленности. Усредненные молекулы асфальтенов межфазных слоев имеют более высокую молекулярную массу, отличаются большим содержанием ароматических и насыщенных колец, более длинными алифатическими заместителями и большим числом блоков. Увеличение количества блоков усредненной молекулы асфальтенов в межфазных слоях может придавать жесткость структурному каркасу межфазной пленки, что препятствует коалесценции даже крупных частиц воды в высоковязкой дисперсионной среде.

Ультразвуковая обработка обратных водонефтяных эмульсий тяжелых высоковязких нефтей с высоким содержанием нативных стабилизаторов может способствовать снижению дисперсности дисперсной фазы и вязкости эмульсии, но не приводит к ее расслоению в связи с высокой вязкостью дисперсионной среды. Для эмульсий таких нефтей ультразвук может быть использован в качестве вспомогательного метода, способствующего нагреванию и более равномерному распределению дезэмульгатора в эмульсии. Кроме этого, обработка ультразвуком приводит к уменьшению вязкости за счет повышения температуры эмульсии, что снизит затраты при транспортировке нефти.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Томский региональный центр коллективного пользования ТНЦ СО РАН за предоставленный ИК-Фурье спектрометр с Раман-модулем Thermo Electron Nicolet 5700 (Thermo Electron США).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Волкова Галина Ивановна, к.х.н., с.н.с.  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3986-8555>  
Смирнова Екатерина Юрьевна, аспирант  
ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-6882-9804>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хрисониди В.А., Струева В.А. Современные методы разрушения водонефтяных эмульсий // The Scientific Heritage. 2020. № 50-3 (50). С. 38–41.
2. Хмелев В.Н. Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности / В.Н. Хмелев, А.Н. Сливин, Р.В. Барсуков, С.Н. Цыганок, А.В. Шалунов // Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. 203 с.
3. Доломатов М.Ю., Сабиров Р.С., Телин Е.Г. О разрушении углеводородных эмульсий под действием электромагнитных полей // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2017. Вып. 2 (108). С. 39–51.
4. Kobayashi D., Hiwatashi R., Asakura Y., Matsumoto H., Shimada Y., Otake K., Shono A. Effects of Operational Conditions on Preparation of Oil in Water Emulsion using Ultrasound // Physics Procedia. 2015. V. 70. P. 1043–1047.
5. Кухарева Е.В., Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Влияние магнитного поля на структурно-реологические характеристики смолистых нефтей и их эмульсий // Химия в интересах устойчивого развития. 2023. Т. 31. № 1. С. 110–117.  
<https://doi.org/10.15372/KhUR2023445>
6. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Влияние условий низкочастотного акустического воздействия на стабильность водонефтяных эмульсий нефти Игнялинского месторождения // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 26. № 3. С. 266–272.  
<https://doi.org/10.15372/KhUR2020228>

7. *Лекомцев А.В., Мордвинов В.А., Дворецкас Р.В., Степаненко И.Б., Баканев В.С., Силичев М.А., Корнилов К.В.* Обоснование технологии ультразвукового воздействия для разрушения стойких водонефтяных эмульсий // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 5. С. 101–109.
8. *Antes F.G., Diehl L.O., Pereira J.S.F., Guimarães R.C., Guarnieri R.A., Ferreira B.M., Flores E.M.* Effect of ultrasonic frequency on separation of water from heavy crude oil emulsion using ultrasonic baths // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 35. P. 541–546. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.031>
9. *Atehortúa C.M.G., Pérez N., Andrade M.A.B., Luiz O.V.P., Adamowski Ju.C.* Water-in-oil emulsions separation using an ultrasonic standing wave coalescence chamber // *Ultrason. Sonochem.* 2019. Vol. 57. P. 57–61. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.04.043>
10. *Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В.* Разрушение водонефтяной эмульсии при совместном воздействии низкочастотного акустического поля и деэмульгатора // *Нефтехимия.* 2022. Т. 62. № 2. С. 231–240. <https://doi.org/10.31857/S0028242122030054>
11. Перспективы использования ультразвукового воздействия в процессе подготовки нефти на Приобском месторождении А.В. Деньгаев, В.С. Вербицкий, И.Т. Мищенко, А.А. Геталов // *Нефтяное хозяйство.* 2020. № 4. С. 28–30. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-3-28-30>
12. *Schoepfel R.J., Haward A.W.* Effect of ultrasonic irradiation on coalescence and separation of crude oil-water emulsions // *Soc. Pet. Eng. AIME.* 1966. P. 1507. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2021-2-96-98>
13. *Хмелев В.Н.* Исследование влияния ультразвукового воздействия на процесс разделения устойчивых эмульсий / В.Н. Хмелев, С.Н. Цыганок, Ю.М. Кузовников // *Южно-Сибирский научный вестник.* 2012. № 1. С. 175–177.
14. *Volkova G.I., Yudina N.V.* Destruction of Oil-Water Emulsions in an Ultrasonic Field // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. Vol. 1611. P. 012017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1611/1/012017>
15. *Guochun L., Fengfeng G., Guokui L., Shiling Y.* The properties of asphaltene at the oil-water interface: A molecular dynamics simulation // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2017. V. 515. P. 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.066>
16. *Ермаков С.А.* О влиянии асфальтенов на устойчивость водонефтяных эмульсий / С.А. Ермаков, А.А. Мордвинов // *Электронный научный журнал. Нефтегазовое дело.* 2007. № 1. С. 59–59.
17. *Zhang J., Tian D., Lin M., Yang Z.* Effect of resins, waxes and asphaltenes on water-oil interfacial properties and emulsion stability // *Fuel.* 2016. V. 507. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.07.081>
18. *Kokal S.L.* Crude oil emulsions: A state-of-the-art review // *SPE Prod. Facil.* 2005. Vol. 20. № 1. P. 5–13. <https://doi.org/10.2118/77497-PA>
19. *Bobra M.A.* Study of formation of water-in-oil emulsions // *Proceedings of the Thirteenth Arctic and Marine Oilspill Program Technical Seminar.* 1990. P. 6–8.
20. Studies on properties of interfacial active fractions from crude and their effect on stability of crude emulsions / M. Li, J. Guo, M. Lin [et al.] // *Journal of dispersion science and technology.* 2006. Vol. 27. No. 5. P. 677–687. <https://doi.org/10.1080/01932690600660616>
21. *Позднышев Г.Н.* Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. М.: Недра, 1982. 220 с.
22. *Петров А.А., Позднышев Г.Н., Борисов С.И.* Методика выделения природных стабилизаторов нефтяных эмульсий // *Нефтяное хозяйство.* 1971. № 10. С. 52–56.
23. *Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Яровая О.В.* Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов. М.: РХТУ им. Менделеева, 2012. 52 с.
24. *Петрова Л.М., Аббакумова Н.А., Фосс Т.Р., Романов Г.В.* Структурные особенности фракций асфальтенов и нефтяных смол // *Нефтехимия.* 2011. Т. 51. № 4. С. 262–266 [*Petrova L.M., Abbakumova N.A., Foss T.R., Romanov G.V.* Structural features of asphaltene and petroleum resin fractions // *Petrol. Chem.* 2011. V. 51. P. 252–257. <https://doi.org/10.1134/S0965544111040062>].
25. *Дмитриев Д.Е., Головки А.К.* Превращение смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей // *Нефтехимия.* 2010. Т. 50. № 2. С. 118–125 [*Dmitriev D.E., Golovko A.K.* Transformations of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils // *Petrol. Chem.* 2010. V. 50. No. 2. P. 106–113. <https://doi.org/10.1134/S0965544110020040>].