

Michał Pajda, Wojciech Mazela, Wojciech Krasodomski

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Rozdział emulsji woda-ropa naftowa za pomocą czynników fizycznych

Praca obejmuje studia literaturowe w zakresie fizycznych metod rozdzielania emulsji woda-ropa naftowa (W/O). W procesie demulgowania następuje oddzielenie wody od ropy i obniżenie zawartości soli nieorganicznych. Pomimo że najczęściej stosowaną przemysłową metodą, pozwalającą na wydzielenie wody z ropy, jest dodawanie substancji chemicznych zwanych substancjami odwadniającymi lub demulgatorami, możliwe jest także wykorzystanie czynników fizycznych do przyspieszenia rozdziału wody od ropy naftowej. W pracy szczegółowo opisano badania nad rozdzielaniem emulsji za pomocą pola elektrycznego i z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego oraz dodatkowo przedstawiono inne metody badań przeprowadzonych w ostatnich latach. Chociaż fizyczne metody rozdzielania emulsji nie są jeszcze powszechnie używane w przemyśle, to liczne badania dają nadzieje, że będą często stosowane w przyszłości.

Słowa kluczowe: emulsje W/O, demulgowanie metodami fizycznymi.

Separation of water – crude oil emulsion by physical methods

The paper presents an overview of the physical separation methods of water – crude oil separation. In the demulsification process, water is separated from oil and the inorganic salt content is decreased. Although the most common industrial method of water – crude oil separation is by using demulsifiers, it is also possible to use physical methods to accelerate water – crude oil separation. In this work, physical methods including electric field, microwave irradiation and other methods developed in recent years, are described. Although physical methods of emulsion separation are not widely used as yet in the industry the numerous studies being carried out give hope that they will be widely used in the future.

Key words: W/O emulsion, physical demulsification methods.

Wprowadzenie

Surowa ropa naftowa, wydobyta bezpośrednio ze złoża, jest niemal zawsze zmieszana z wodą. Woda w ropie naftowej jest składnikiem niepożądanym, który powoduje wiele problemów technicznych. Do najważniejszych z nich należy wzrost kosztów wydobycia ropy oraz mniejsza trwałość urządzeń wydobywczych, wynikająca ze zwiększonej korozji. W celu uniknięcia tych zjawisk, eksploatacji złóż ropy zawsze towarzyszy proces demulgowania. Ma on za zadanie sprawne rozdzielanie tworzącej się emulsji woda-ropa naftowa. Czynniki, które wpływają na tworzenie się tej emulsji, są: zanieczyszczenia mechaniczne, przepływ burzliwy, struktura skał złożowych, produkty korozji oraz asfalteny i żywice wytrącające się z ropy naftowej w wyniku

zmian fizykochemicznych płynu złożowego. Obecne w ropie naftowej asfalteny i żywice, jako komponenty polarne, pełnią funkcję naturalnych emulgatorów. Wydobyta ze złoża ropa jest poddawana wielu skomplikowanym procesom rafineryjnym. Aby mogło to jednak nastąpić, należy zawartość wody w surowcu doprowadzić do koniecznego minimum (< 0,5%). Dlatego właśnie kluczowy dla dalszej obróbki staje się proces demulgowania.

W przeszłości opracowano wiele różnych metod rozdzielania zemulgowanej ropy naftowej. Do najważniejszych z nich zaliczyć należy zastosowanie odpowiedniego demulgatora (środka chemicznego, zawierającego cząsteczki powierzchniowo czynne) oraz fizyczne metody rozdzielania.

Fizyczne metody rozdzielania emulsji woda-ropa naftowa

Dehydratacja ropy naftowej zwykle odbywa się w trójfazowym separatorze klasycznym. Jest to metoda fizyczna, która wiąże się z dużym zużyciem energii. Proces odwadniania ropy naftowej zachodzi w dwóch fazach, tj. w fazie łączenia się kropeł wody, zwanej koalescencją, i fazie opadania większych kropeł wody, określanej mianem sedymentacji. Proces sedymentacji odbywa się zgodnie z prawem Stokes'a, a prędkość graniczną opadania kropli przedstawia poniższy wzór:

$$V = \frac{d^2 \cdot g(\rho_1 - \rho_2)}{18\mu} \left[\frac{m}{s} \right]$$

gdzie:

- V – szybkość opadania kropeł [m/s],
- d – średnica kropeł wody [m],
- ρ_1 – gęstość fazy rozproszonej [kg/m³],
- ρ_2 – gęstość fazy ciągłej [kg/m³],
- μ – dynamiczny współczynnik lepkości fazy ciągłej [mPa · s],
- g – przyspieszenie ziemskie [9,81 m/s²].

Ponieważ w procesach przemysłowych bardzo istotne są koszty produkcji, konieczne jest opracowanie innych sposobów separacji wody i ropy naftowej. Jednym z nich jest zastosowanie demulgatorów, wśród innych odnaleźć można rozwijane obecnie liczne metody fizyczne. Demulgatory są stosowane samodzielnie lub w połączeniu z metodami fizycznymi. Mechanizm działania demulgatorów jest stosunkowo prosty. Polega on na niszczeniu przez demulgator powierzchniowej warstwy występującej pomiędzy ropą naftową i wodą, co powoduje łączenie się kropeł wody. Te z kolei opadają na dno zbiornika w wyniku działania siły ciężkości [4, 8, 14, 20].

Pole elektryczne

Do procesu demulgowania emulsji woda-ropa naftowa można zastosować pole elektryczne o odpowiednim natężeniu. Przyłożenie pola elektrycznego do emulsji W/O powoduje przyspieszenie procesu koalescencji kropeł wody na skutek ich polaryzacji i wzajemnego przyciągania. Koalescencja kropeł wody zachodzi według dwóch mechanizmów: w wyniku działania siły elektrostatycznej typu dipol-dipol (mechanizm dominujący) oraz w wyniku łączenia się kropeł obdarzonych ładunkiem z kroplami spolaryzowanymi. Emulsja woda-ropa naftowa to krople wody (cząstki o właściwościach przewodzących) zawieszona w węglowodorach (cząstki o właściwościach dielektrycznych). Pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego następuje przemieszczanie ładunku na powierzchni kropeł, które uzyskują moment

dipolowy i oddziałują na siebie wzajemnie siłami elektrostatycznymi typu dipol-dipol. Siła ta, przy założeniu kulistego kształtu dwóch kropli o jednakowej objętości, wyraża się wzorem:

$$F = \frac{24\pi\epsilon_0\epsilon rE^2}{(d + 2r)^2}$$

gdzie:

- F – siła elektrostatyczna [N],
- ϵ_0 – stała dielektryczna próżni ($8,854 \cdot 10^{-12}$) [F/m],
- ϵ – przenikalność dielektryczna fazy ciągłej [F/m],
- r – promień kropli [m],
- d – odległość między kroplami [m],
- E – natężenie pola elektrycznego [V/m].

Zastosowanie pola elektrycznego w procesie demulgowania zostało opisane w licznych publikacjach [2, 7, 9–13]. Silne pole prowadzi do nieodwracalnej separacji emulsji, słabsze natomiast wywołuje proces odwracalnego łamania takiej emulsji. W słabym polu krople wody przybierają konfigurację łańcuchową. Gdy pole elektryczne jest wyłączone, krople wody wracają do losowej orientacji, co wyjaśnia odwracalność wyżej wspomnianego demulgowania w przypadku słabszego pola elektrycznego [11].

Promieniowanie mikrofalowe

Metodą fizyczną, która może być połączona z metodami chemicznymi, przyspieszając w ten sposób proces demulgowania i czyniąc go bardziej skutecznym, jest ogrzewanie emulsji woda-ropa naftowa za pomocą promieniowania mikrofalowego. Ogrzewanie mikrofalowe zapewnia większą szybkość procesu, ze względu na charakterystyczne objętościowe działanie mikrofal w trakcie takiego ogrzewania. Energia promieniowania mikrofalowego osłabia wiązania molekularne między węglowodorami a innymi składnikami obecnymi w ropie naftowej. W celu optymalnego przeprowadzenia procesu demulgowania przy zastosowaniu energii mikrofalowej należy przede wszystkim zwrócić uwagę na wpływ intensywności promieniowania na szybkość procesu ogrzewania badanej emulsji [3].

Jak wiadomo, mikrofała jest falą elektromagnetyczną, która ma zakres częstotliwości od 300 MHz do 300 GHz. W procesach rozdzielania emulsji woda-ropa naftowa, przy zastosowaniu promieniowania mikrofalowego, jednocześnie zachodzą dwa rodzaje efektów. Głównym efektem jest efekt cieplny, który może zwiększyć temperaturę emulsji, a w konsekwencji prowadzić do zmniejszenia lepkości i zwiększenia

procesu koalescencji. Drugim efektem jest tzw. „specyficzny efekt mikrofalowy”, który – w zależności od substancji chemicznych znajdujących się w rozdzielanej emulsji – ma różny wpływ na przebieg demulgowania.

Dodatkowo można zauważyć, że lepkość fazy olejowej jest bardzo wrażliwa na temperaturę. Kiedy wzrasta temperatura, lepkość zmniejsza się znacznie szybciej niż różnica gęstości pomiędzy ropą naftową i wodą w emulsji. Prowadzi to do wzrostu wielkości kropeł fazy rozproszonej [23].

Koncepcja demulgowania mikrofalowego po raz pierwszy przedstawiona została przez Klaila [24] i Wolfa [26]. Rezultatem ich długich studiów nad rozwojem tej metody było wykazanie, że ogrzewanie mikrofalowe jest o wiele szybsze w omawianych procesach demulgowania niż ogrzewanie konwencjonalne. Zgodnie z konkluzjami Klaila i Wolfa, rotacyjne drgania cząsteczkowe, które są wywoływane przez promieniowanie mikrofalowe, mogą zniszczyć podwójne warstwy elektryczne na styku oleju i wody. Cząsteczki wody, jako faza rozproszona, mogą poruszać się swobodnie w górę i w dół, łącząc się ze sobą w wyniku zderzeń i powodując koalescencję [21].

Ogromny wkład w badania nad demulgowaniem mikrofalowym emulsji typu woda-ropa naftowa mają również autorzy: Chih i Yeong [5] oraz Fang i Lai [6]. Wyniki przeprowadzonych przez nich eksperymentów pokazały, że poziom wody odseparowanej od emulsji poprzez promieniowanie mikrofalowe był wyższy niż 80%. Dalsze studia nad tą metodą zaowocowały znacznym zwiększeniem jej skuteczności [22].

Autorzy Chih i Yeong udowodnili skuteczność promieniowania mikrofalowego dzięki roli, jaką odegrało ono w usunięciu kwasów naftenowych z ropy naftowej [5].

Mikrofalowe ogrzewanie dielektryczne różni się od konwencjonalnych metod ogrzewania, ponieważ ma zdolność do rozpraszania ciepła wewnątrz ośrodka i szybkiego podniesienia energii cząsteczek. Za pomocą mikrofalowego ogrzewania dielektrycznego może zostać pobudzonych więcej cząsteczek. W wyniku podgrzania przebiegające reakcje nabierają większej szybkości [31].

Ogrzewanie dielektryczne opiera się na interakcji pola elektromagnetycznego z próbką, powodując w niej ruch jonów i dipoli cząsteczek. To z kolei odpowiada za efekt ogrzewania. W szczególnym przypadku emulsji woda-ropa naftowa, mikrofałe oddziałują na cząsteczki wody i sole rozpuszczone w wodzie. Uważa się, że mikrofałe, reagując ze związkami polarnymi, mogą wywołać w emulsji także efekty nietermiczne. Ich przykładem mogą być specyficzne profile cieplne. Sprzyjają one dyfuzji środków chemicznych, powodujących demulgowanie lub zmianę struktury molekularnej związków chemicznych znajdujących się w obszarze międzyfazowym. Proces ten sprzyja destabilizacji emulsji. Właściwie nie ma eksperymentalnych dowodów występo-

wania tych efektów. Według Wolfa, który został uznany za pioniera w wykorzystaniu mikrofal do rozdzielania emulsji woda-ropa naftowa, zastosowanie mikrofal w czasie napromieniania krótszym niż 1 min było wystarczające, aby umożliwić powstawanie stosunkowo czystej wody z próbki zawierającej stabilną emulsję.

Zawartość wody znacząco wpływa na postęp demulgowania w trakcie procesu ogrzewania mikrofalami, gdyż dielektryczne właściwości emulsji są skorelowane ze składem badanej próbki. Ciekawą alternatywą w procesach wspomaganych ogrzewaniem mikrofalowym jest wprowadzenie zmian w składzie układu W/O poprzez wykorzystanie specyficznych związków, które mają wysokie właściwości dielektryczne, a zatem zdolność zwiększania absorpcji promieniowania przez próbkę. Ponadto dodatki te mogą być wybrane do wspomagania nie tylko systemu ogrzewania, ale także mechanizmów zaangażowanych w proces demulgowania. W tym celu szeroko stosowane jako dodatki w procesach z zastosowaniem ogrzewania mikrofalowego są cieczce jonowe [18].

Cieczce jonowe są specyficzną klasą stopionych soli, o wysokiej stałej dielektrycznej, składającą się z kationów organicznych w połączeniu z anionami organicznymi lub nieorganicznymi. Struktura chemiczna cieczy jonowych pozwala na wiele kombinacji anionów i kationów, umożliwiając uzyskanie związków o właściwościach bardzo zróżnicowanych. Oznacza to, że odpowiednio dopasowane cieczce jonowe mogą być zaprojektowane dla danej aplikacji. W procesach wykorzystujących ogrzewanie mikrofalowe cieczce jonowe użyto jako katalizatory i rozpuszczalniki w różnych reakcjach organicznych oraz jako środki pomagające promieniowaniu mikrofalowemu w ogrzaniu rozpuszczalników organicznych o niskiej polarności. Wykorzystanie cieczy jonowych i promieniowania mikrofalowego w procesach z ropą naftową zostało zaproponowane przez Shi i innych autorów. Ostatnie badania wykazały, że cieczce jonowe mogą być z powodzeniem stosowane jako środki powodujące demulgowanie wysoce stabilnych emulsji woda-ropa naftowa [28].

W procesach demulgowania znalazła zastosowanie metoda nanoznakowania, opisana w artykule autorstwa Cho i współpracowników [35]. Ogrzewanie mikrofalowe wykorzystano do przygotowywania organicznych nanocząsteczek polimerowych lub nanocząsteczek krzemionki. W przeciwieństwie do konwencjonalnego, ogrzewanie mikrofalowe zapewnia jednolity przepływ ciepła w całym układzie. Promieniowanie mikrofalowe może przekazywać energię do układu w postaci ciepła w sposób selektywny i szybki, dzięki zmianom momentu dipolowego cząsteczek polarnych, takich jak woda pod działaniem pól elektrycznych i magnetycznych [35].

Stwierdzono, że duża ilość jonów jest podatna na działanie promieniowania mikrofalowego i dzięki temu układ zawierają-

cy jony jest zdolny do wytwarzania ciepła. Wynika to z faktu, że sole mogą zwiększyć przewodnictwo rozpuszczalnika i mieć istotny wpływ na szybkość ogrzewania. Warto zaznaczyć, że przy zastosowaniu promieniowania mikrofalowego następuje wzrost działania soli na demulgowanie. Efektywność demulgowania pod wpływem działania soli w promieniowaniu mikrofalowym może zwiększyć się nawet do 100% [32].

Należy pamiętać, że jakość ropy naftowej, która została wydzielona z emulsji tylko w wyniku promieniowania mikrofalowego, może być niewystarczająca do spełnienia wymogów dla surowca do procesów rafineryjnych, ze względu na zbyt dużą ilość wody [30].

Mimo pewnych niedoskonałości, promieniowanie mikrofalowe zostało z powodzeniem przetestowane w laboratorium. Nie wymaga ono dodawania środków chemicznych, a olej odzyskany z emulsji może zostać ponownie użyty do różnych celów. W związku z ogrzewaniem mikrofalami istnieją dwa główne mechanizmy, występujące jednocześnie. Jednym z nich jest szybki wzrost temperatury, który zmniejsza lepkość emulsji, drugim – drgania rotacyjne cząsteczek wody, które neutralizują potencjał zeta ze względu na przegrupowanie ładunków elektrycznych wokół kroplek wody. Dlatego krople wody łączą się, powodując rozdzielenie emulsji [16].

Jak wykazały eksperymenty niektórych naukowców, efektywność demulgowania wzrosła do 100% po dodaniu takich soli jak: NaCl, MgCl₂, CaCl₂ lub KCl, po bardzo krótkiej ekspozycji na promieniowanie mikrofalowe [17].

Wymierne korzyści zapewnione przez mikrofałe obejmują: obniżone koszty przetwarzania, lepszą jakość produktu, mniejsze zagrożenie dla ludzi i środowiska. Dzięki wysokiej częstotliwości zmiennego pola elektromagnetycznego i migracji jonów oraz rotacji dipoli powstaje swoisty ruch molekularny, umożliwiający złamanie podwójnej warstwy elektrycznej, która tworzy się pomiędzy fazami woda-olej [15].

Ciekłe membrany emulsyjne

Membrany emulsyjne są to błony ciekłe, które mogą być używane do demulgowania emulsji woda-ropa naftowa. Efektywność demulgowania sięga nawet 96,2%. Skuteczność tego procesu jest uzależniona od:

- rozmiaru porów membrany,
- ciśnienia transbłonowego,
- stosunku objętościowego ropy do wody.

Membrany emulsyjne płynne są układem termodynamicznie nietrwałym. Niestabilność membran ciekłych reprezentują zjawiska, które są różnymi formami procesu koalescencji (deformacje, faza podziału, zakłócenia, pęknięcia). Czasami wymienione efekty mogą pojawić się razem, np. faza deformacji i podziału. Te dwa procesy prowadzą do stworzenia

dwóch nowych emulsji. Jedna z nich zawiera mniejsze stężenie fazy rozproszonej, a w drugiej jest odwrotnie.

Proces jest zdeterminowany przez rozmiar błony lub porów w błonie. Jeśli rozmiar porów jest mniejszy niż wielkość kropelek fazy rozproszonej, skutkuje to zmianami na błonce membrany, a kiedy pory w membranie są zbyt duże, woda może łatwo przez nie przechodzić i emulsja nie zostanie poprawnie rozdzielona [29].

Wirowanie

Jest to kolejna metoda fizyczna stosowana w procesie demulgowania. Woda i ropa naftowa są oddzielane w dekanterach, w których stosuje się działanie siły odśrodkowej. Siła odśrodkowa jest silniejsza od siły grawitacji. Działa ona w kierunku przeciwnym do osi obrotu – nie w dół.

Opisana metoda może być stosowana w emulsjach woda-ropa naftowa oraz ropa naftowa-woda, ale jest mało skuteczna. Większość emulsji jest zbyt stabilna, by być oddzielona przez siłę odśrodkową. Metoda ta jest jedynie sposobem pomocniczym dla metody chemicznej lub bardziej skutecznych metod fizycznych [25].

Elektroflotacja

Kolejną metodą fizyczną używaną do separacji wyżej wymienionych emulsji jest flotacja. Efekt rozdzielania uzyskuje się dzięki małym pęcherzykom powietrza, które mogą być wytwarzane z roztworu lub dostarczane z zewnątrz. Małe pęcherzyki powietrza przyłączają się do cząstek fazy olejowej. Mieszanina taka podnosi się do powierzchni roztworu, gdzie zostaje skoncentrowana, a następnie jest usuwana.

Elektroflotacja oznacza powiązanie flotacji i pola elektrycznego. Pęcherzyki powietrza są generowane przez reakcję elektrolityczną, co prowadzi do tworzenia pęcherzyków wody. Elektroflotator jest zaprojektowany w taki sposób, aby zapewnić maksymalny czas kontaktu z emulsją. W elektroflotatorze generowane są pęcherzyki gazu, a obecność elektrod (anody i katody) umożliwia proces elektrolizy wody. Katoda wykonana jest ze stali nierdzewnej, natomiast anoda z węgla (grafit) [1].

Metoda zamrażania/rozmarzania

Metoda zamrażania/rozmarzania może być stosowana do demulgowania, jak również używana do sprawdzania stabilności emulsji. Metodą zamrażania/rozmarzania można rozdzielać emulsje o dużej zawartości wody (nawet do 95%) [19, 27].

Temperatura krzepnięcia wody jest często niższa od temperatury krzepnięcia emulsji. Determinuje ona temperaturę zamrażania emulsji.

Metoda:

- próbka emulsji zostaje zamrożona w suchym lodzie,
 - próbki są rozmrożone i umieszczane w powietrzu.
- Efektywność tego procesu może być przedstawiona proporcją odwadniania (D_w) [19]:

$$D_w = \frac{V_{wat}}{V^0 X_{wat}^0} \cdot 100\%$$

gdzie:

V_{wat} – objętość oddzielonej wody,

V^0 – całkowita objętość próbki,

X_{wat}^0 – udział objętościowy fazy wodnej w pierwotnej emulsji.

Istnieją również dwie inne metody [19], obok wymienionej powyżej, mianowicie:

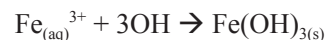
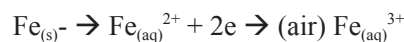
- zamrażanie w lodówce,
- kąpiel kriogeniczna.

Krzepnięcie elektrochemiczne

Metoda ta wymaga użycia specjalnego reaktora, który zawiera elektrody: anodę i katodę. Anoda jest wykonana z żelaza

i musi zostać odpowiednio przygotowana przed procesem. Na anodzie zachodzi proces redukcji Fe(III) do Fe(II). W czasie procesu demulgowania anoda ponownie ulega utlenieniu.

Opisany proces przedstawiają poniższe reakcje [35]:



Reakcje te prowadzą do obniżenia siły jonowej zużytej wody. Wynikiem takich reakcji jest stabilizacja kropli ropy dzięki micelom środków powierzchniowo czynnych, które tworzą się w fazie wodnej.

Elektrycznie wygenerowane kationy, tworzące się w procesie elektrodowym, zneutralizują zmiany powierzchni na cząsteczkach substancji powierzchniowo czynnej. Z powodu powstawania jonów OH^- wzrośnie pH roztworu. To prowadzi do destabilizacji emulsji i cząstki koloidalne ropy (oleju) zwiększają znacznie swą zdolność do koalescencji.

Krople ropy są adsorbowane przez rozproszony koloid żelaza, a następnie bogaty w olej koloid porusza się do góry i tam może być usunięty/zebrany [33].

Podsumowanie

Wykorzystanie fizycznych metod rozdzielania emulsji woda-ropa naftowa rokuje duże nadzieje na przyszłość i znajduje się w obszarze zainteresowania znaczących firm przemysłu naftowego. Wybrane metody fizyczne stosują firmy, które są monopolistami w swojej branży, a niektóre metody testuje się w skali półtechnicznej. Wiele rozwiązań jest pilnie strzeżonych przez firmy.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2013, nr 12, s. 923–928

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Badania procesu demulgowania surowej ropy naftowej przy zastosowaniu czynników fizycznych i fizykochemicznych*. Praca INiG na zlecenie MNiSW; nr archiwalny DK-4100-79/12, nr zlecenia: 0001/TC/12.

Literatura

- [1] Ahmed A., Jassim M. A., Al-Gurany M.: *Separation of oil from O/W emulsion by electroflotation technique*. Journal of Engineering 2010, 3(16), 5503–5515.
- [2] Bailes P. J., Kuipa P. K.: *The effect of air sparging on the electrical resolution of water in oil emulsions*. Chemical Engineering Science 2001, 56, 6279–6284.
- [3] Basak T.: *Role of Resonances on Microwave Heating of Oil–Water Emulsions*. AIChE Journal, November 2004.
- [4] Beben D., Jewulski J., Janocha A.: *Demulgatory i ich wpływ na procesy eksploatacji ropy naftowej*. Wiertnictwo Nafta Gaz, 2007, 24/1, 99–108.
- [5] Chih-Chieh Ch., Yeong-Ching Ch.: *Demulsification of W/O emulsions by microwave radiation*. Separation Science and Technology 2002, 37(15), 3407–3420.
- [6] Fang C. S., Lai P. M. C.: *Microwave Heating and Separation of Water-in-Oil Emulsions*. Journal of Power and Electromagnetic Energy 2005, 30(1), 46–57.
- [7] Gang L., Qiong Hua L., Li Pan Sheng L.: *Break down of liquid membrane emulsion under high electric field*. Journal of Membrane Science 1997, 128, 1–6.
- [8] Gazdzik B.: *Efektywne demulgatory do lekkich rop naftowych przeznaczone do stosowania na platformach wydobywczych*. Nafta-Gaz 2012, 12, 1126–1134.
- [9] Hano T., Ohtake T., Takagi K.: *Demulsification kinetics of*

- W/O emulsion in an A.C. electric field.* Journal of Chemical Engineering of Japan 1988, 21(4), 345–351.
- [10] Ichikawa T., Dohda T., Nakajima Y.: *Stability of oil in water emulsion with mobile surface charge.* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2006, 279, 128–141.
- [11] Ichikawa T. et al.: *Rapid demulsification of dense oil in water emulsion by low external electric field I. Experimental evidence.* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2004, 242, 21–26.
- [12] Ichikawa T., Nakajima Y.: *Rapid demulsification of dense oil in water emulsion by low external electric field II. Theory.* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2004, 242, 27–37.
- [13] Ichikawa T.: *Electrical demulsification of oil in water emulsion.* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2007, 302, 581–586.
- [14] Janocha A., Beben D.: *Zastosowanie nowej generacji srodkow chemicznych do rozdzielenia zemulgowanych ukladow ropa naftowa-woda.* Wiertnictwo Nafta Gaz 2006, 23/1, 241–247.
- [15] Kong L. et al.: *Use of Application Microwave Technology for Demulsification of Diesel Oil During Refining.* Petroleum Science and Technology 2006, 24, 769–778.
- [16] Kuo C.-H., Lee C.-L.: *Treatment of a Cutting Oil Emulsion by Microwave Irradiation.* Separation Science and Technology 2009, 44(8), 1799–1815.
- [17] Kuo C.-H., Lee C.-L.: *Treatment of oil/water emulsions using seawater-assisted microwave irradiation.* Separation and Purification Technology 2010, 74(3), 288–293.
- [18] Lemos R. C. B. et al.: *Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids and Microwave Irradiation.* Energy Fuels 2010, 24 (8), 4439–4444.
- [19] Lin C. et al.: *Effect of Oil Phase Transition on Freeze/Thaw-Induced Demulsification of Water-in-Oil Emulsions.* Langmuir 2008, 24, 5291–5298.
- [20] Mazela W., Krasodomski W., Pajda M.: *Ocena efektywnosci rozdzielania emulsji woda-ropa naftowa za pomoca demulgatorow zawierajacych dendrymery.* Nafta-Gaz 2012, 10, 674–683.
- [21] Nour A. H., Rosli, Yunus M.: *A comparative study on emulsion demulsification by microwave radiation and conventional heating.* Journal of Applied Sciences 2006, 6, 2307–2311.
- [22] Nour A. H., Rosli M.: *Stability and Demulsification of Water-in-Crude Oil (W/O) Emulsions Via Microwave Heating.* Journal of Applied Sciences 2006, 6(8), 1698–1702.
- [23] Nour A. H., Yunus M. R.: *A continuous microwave heating of water in oil emulsions. An experimental study.* Journal of Applied Sciences 2006, 6(8), 1868–1872.
- [24] Patent US 4067683 *Method and apparatus for controlling fluency of high viscosity hydrocarbon fluids*, 1978.
- [25] Patent US 4125461 *Demulsification by centrifugation followed by strong shearing*, 1978.
- [26] Patent US 4582629 *Use of microwave radiation in separating emulsions and dispersions of hydrocarbons and water*, 1986.
- [27] Rajakovic V., Skala D.: *Separation of water-in-oil emulsions by freeze/thaw method and microwave radiation.* Separation and Purification Technology 2006, 49, 192–196.
- [28] Shi L. J., Shen B. X., Wang G. Q.: *Removal of naphthenic acids from Beijiang crude oil by forming ionic liquids.* Energy & Fuels 2008, 22, 4177–4181.
- [29] Sun D. et al.: *Demulsification of water-in-oil emulsion by using porous glass membrane.* Journal of Membrane Science 1998, 146, 65–72.
- [30] Tan W., Yang X.-G., Tan X.-F.: *Study on Demulsification of Crude Oil Emulsions by Microwave Chemical Method.* Separation Science and Technology 2007, 42(6), 1367–1377.
- [31] Xia L., Lu S., Cao G.: *Demulsification of Emulsions Exploited by Enhanced Oil Recovery System.* Separation Science and Technology 2003, 38(16), 4079–4094.
- [32] Xia L.-X., Lu S.-W., Cao G.-Y.: *Salt-assisted microwave demulsification.* Chemical Engineering Communications 2004, 191(8), 1053–1063.
- [33] Yang C. L.: *Electrochemical coagulation for oily water demulsification.* Separation and Purification Technology 2007, 54, 388–395.
- [34] Yang X., Tan W., Bu Y.: *Demulsification of Asphaltenes and Resins Stabilized Emulsions via the Freeze/Thaw Method.* Energy & Fuels 2009, 23, 481–486.
- [35] Young-Sang Cho, Gi-Ra Yi: *Microwave-Assisted Self-Organization of Colloidal Particles Inside Water in-Oil Emulsions.* Journal of Dispersion Science and Technology 2010, 31 (2), 169–176.



Dr inż. Michał PAJDA
 Adiunkt w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25A
 31-503 Kraków
 E-mail: michal.pajda@inig.pl



Dr inż. Wojciech MAZELA
 Adiunkt, kierownik Laboratorium Nowych Technologii Odnawialnych.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25A
 31-503 Kraków
 E-mail: wojciech.mazela@inig.pl



Dr Wojciech KRASODOMSKI
 Adiunkt, kierownik Laboratorium Analiz Dodatków.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25A
 31-503 Kraków
 E-mail: wojciech.krasodomski@inig.pl