

УДК 665.61

Щербин Сергей Анатольевич,

к.т.н., доцент кафедры «Машины и аппараты химических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: dekan_ftk@angtu.ru

Евдокименко Дмитрий Сергеевич,

обучающийся гр. ХТасп-21-1, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический универси-
тет», e-mail: evdockimencko.dima@yandex.ru

РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ИЗ НЕФТЕЙ ВОСТОЧНО-СИБИРСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Shcherbin S.A., Evdokimenko D.S.

SEPARATION OF OIL-WATER EMULSIONS FROM THE OILS OF THE EAST SIBERIAN FIELDS

Аннотация. В статье рассматривается проблема образования водонефтяных эмульсий. Показано, что некоторые находящиеся в сырой нефти химические соединения – асфальтены, смолы, органические кислоты, хлористые соли, механические примеси и твердые парафины обладают эмульгирующей способностью, обусловленной их поверхностной активностью. Проанализированы нормативные требования к сырой и поступающей на глубокую переработку нефти. Приведены сведения о физических свойствах и компонентном составе нефтей, добываемых на месторождениях Восточной Сибири, на основании которых сделан вывод, что это нефти относятся к разряду смолистых и парафиновых и могут в смеси с водой давать стойкие эмульсии. Для обезвоживания и обессоливания нефти предлагается применить специальные химические реагенты – деэмульгаторы. Изложены методика и результаты экспериментального сравнения эффективности поверхностно-активных веществ для выявления деэмульгатора, пригодного для разделения водонефтяных эмульсий из нефтей Восточно-Сибирских месторождений.

Ключевые слова: сырая нефть, водонефтяная эмульсия, обезвоживание, обессоливание нефти, разделение эмульсий, деэмульгатор.

Abstract. The article deals with the problem of the formation of oil-water emulsions. It is shown that some chemical compounds in crude oil - asphaltenes, resins, organic acids, chloride salts, mechanical impurities and solid paraffins have an emul-gating ability due to their surface activity. The regulatory requirements for crude and incoming oil for deep processing are analyzed. The data on the physical properties and component composition of the oils extracted in the fields of Eastern Siberia are given, on the basis of which it is concluded that these oils belong to the category of resinous and paraffin and can give stable emulsions in a mixture with water. For dehydration and desalination of oil, it is proposed to use special chemical reagents - demulsifiers. The methodology and results of an experimental comparison of the effectiveness of surfactants for the detection of a demulsifier suitable for the separation of oil-water emulsions from the oils of East Siberian fields are presented.

Keywords: crude oil, oil-water emulsion, dehydration, desalination of oil, separation of emulsions, demulsifier.

Значительное содержание воды, солей и твердых веществ в сырой нефти приводит к дополнительным затратам при ее переработке, а также к снижению надежности магистрального трубопроводного транспорта, по которому нефть доставляется к месту переработки. Так, перекачка вместе с нефтью даже 2 % балласта в виде диспергированных глобул воды и частиц механических примесей заметно снижает пропускную способность трубопроводов, способствует интенсивному коррозионному износу насосного

оборудования и труб, повышает опасность их прорыва.

Степень подготовки нефти к транспортировке или для первичной переработки регламентируется [1]. В зависимости от содержания воды и хлористых солей установлено три группы сырой нефти, указанные в таблице 1.

К нефти, поступающей для глубокой переработки на нефтеперерабатывающие заводы, предъявляются более жесткие требования (таблица 2).

Таблица 1 – Группы сырой нефти по [1]

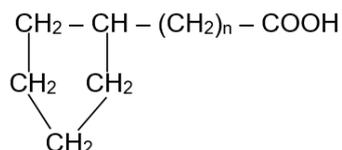
Название примеси	Единицы измерения	Номер группы нефти		
		1	2	3
Вода, не более	% _{масс.}	0,5	1,0	1,0
Хлористые соли, не более	мг/л	100	300	1800

Таблица 2 – Требования к нефти, поступающей на глубокую переработку по [1]

Название примеси	Единицы измерения	Норма, не более
Вода	% _{масс.}	0,1
Неорганические соли	мг/л	3,0
Механические примеси	% _{масс.}	0,005
Время разделения эмульсии	мин	30

Нефть – это жидкое «полезное ископаемое», имеющее в своем составе гомологический ряд алифатических углеводородов от C_1 до $C_{\geq 20}$, в том числе парафины, а также олефины, арены и более сложные органические соединения – нафтенновые кислоты, смолы, асфальтены.

Нафтенновые кислоты – это моноциклические карбоновые кислоты с брутто-формулой $C_nH_{2n-1}COOH$ и молекулярной массой, соответствующей $n = 7...8$. Структурная формула может иметь следующий вид:



Поверхностная активность нафтенновых кислот обусловлена наличием в их молекулах гидрофобного радикала и гидрофильной карбоксильной группы.

Нефтяные смолы – это высокомолекулярные органические соединения со средней молекулярной массой 700 у.е., соответствующей составу от C_nH_{2n-20} до C_nH_{2n-34} , с дополнительным содержанием серы и кислорода. Основными структурами в смолах являются конденсированные ароматические кольца и гетероциклы. Поверхностная активность нефтяных смол обусловлена наличием в них гетероциклов и гидроксильных групп.

Асфальтены – это высокомолекулярные органические соединения полициклического ряда, состоящие из углерода, водорода, серы, азота и кислорода. Молекулярная масса этих полимеров в 2-3 раза выше, чем у нефтяных смол. В структуре асфальтенов

имеются гидроксильные и карбоксильные группы, обуславливающие поверхностную активность макромолекул данного класса полимеров.

Парафины представляют собой смесь твердых углеводородов метанового ряда, преимущественно, нормального строения. При температуре ниже $40^\circ C$ парафины находятся в твердом состоянии в виде мелких кристаллов, равномерно распределенных в объеме нефти и проявляющих в таком состоянии поверхностную активность.

Перечисленные химические соединения в большем или меньшем количестве присутствуют в нефтях, добываемых в Восточной Сибири (таблица 3). При этом они являются природными стабилизаторами, что обуславливает способность этих нефтей к образованию водонефтяных эмульсий.

Суммарное количество стабилизаторов эмульсий в нефтях разных месторождений варьирует в широких пределах. При этом величина адсорбции суммы стабилизаторов может колебаться от $2 \cdot 10^{-7}$ до $40 \cdot 10^{-7}$ г/см² при толщине защитного слоя около 20 нм.

Сопоставляя известные данные о толщинах адсорбционных слоев на границе раздела фаз нефть-вода, авторы публикации [2] делают следующие выводы:

- защитные слои представляют собой многослойные ажурные покрытия, состоящие из твердых частиц стабилизатора, удерживаемых на границе раздела нефти и воды вследствие частичного смачивания их поверхности водой;

- твердые частицы образуют каркас защитного слоя, промежутки между ними заполнены обеими жидкими фазами эмульсии, сольватирующими поверхность частиц.

Прочность такого защитного слоя обеспечивается взаимодействием полярных групп, находящихся на поверхности частиц стабилизатора с молекулами воды, т.е. смачиванием водой отдельных гидрофильных участков их поверхности. Другая часть поверхности частиц остается гидрофобной и смачивается нефтяной фазой. С ростом величины адсорбции стабилизатора, т.е. с увеличением числа его частиц на единице поверхности капель диспергированной воды, возрастают число полярных групп стабилизатора, взаимодействующих с водой, и прочность защитных слоев.

В таблице 3 приведены сведения о физических свойствах и компонентном составе

нефтей, добываемых на месторождениях Восточной Сибири. Видно, что это нефти относятся к разряду смолистых и парафиновых и могут в смеси с водой давать стойкие эмульсии.

Процессы обезвоживания и обессоливания нефти осуществляются посредством разделения водонефтяных эмульсий различными методами (электрическими, гидромеханическими, химическими). При химическом методе в эмульсию вводятся специаль-

ные химические реагенты – деэмульгаторы. Адсорбируясь на поверхности раздела фаз, они тем или иным способом разрушают или вытесняют собравшиеся на поверхности частицы воды эмульгирующие вещества и, тем самым, снижают структурно-механическую прочность поверхностных слоев. Наибольшее применение в качестве деэмульгаторов получили поверхностно-активные вещества (ПАВ), ассортимент которых достаточно разнообразен.

Таблица 3 – Физические свойства и состав нефтей месторождений Восточной Сибири

Наименование показателя, единицы измерения	Месторождение, № скважины				
	Верхнечонское, 57	Даниловское, 12	Дулисьминское, 10	Ярактинское, 21	Юрубченское, 91
Плотность, кг/м ³	859	818	834	841	824
Коэффициент кинематической вязкости, мм ² /с	26,3	7,0	12,3	15,6	10,0
Молекулярная масса	269	197	232	215	193
Механические примеси, %	не определялись	0,04	0,04	0,02	0,02
Сера общая, %	0,46	0,43	0,08	0,43	0,22
Смолы силикагелевые, %	8,6	4,37	2,47	2,63	5,09
Асфальтены, %	0,8	0,05	0,06	0,73	0,12
Хлористые соли, мг/л	40,0	29,4	4,9	не определялись	
Парафины, %	1,6	1,9	2,04	3,28	1,98
Температура плавления парафинов, °С	53	57	50	48	56

Оптимальный расход деэмульгатора определяется лабораторным путем для конкретного сочетания нефть-деэмульгатор. Часто для повышения эффективности процесса обезвоживания подбирают два реагента, проявляющих синергизм.

Для сравнения эффективности различных деэмульгаторов в отношении нефтей, добываемых на месторождениях Восточной Сибири, были проведены исследования по следующей методике [3]. В стакан емкостью 250 мл помещали 50 мл воды и 50 мл исследуемой сырой нефти. Содержимое перемешивали с помощью механической мешалки с частотой вращения 200 об/мин в течение 10 мин при комнатной температуре. Полученную эмульсию разливали в пробирки емкостью 9 мл. Одну пробирку оставляли в качестве контрольного образца, в остальные добавляли расчетное количество деэмульгатора от 20 мг до 100 мг на 1 л эмульсии с шагом 20 мг/л. В контрольную пробирку добавляли 1 мл воды без деэмульгатора. Пробирки герметизировали и перемешивали содержимое

встряхиванием в течение 1 мин.

Согласно требованиям, расход деэмульгатора должен составлять от 20 до 100 г/т нефти, а время разделения эмульсии после его ввода – не дольше 0,5 ч [1]. Поэтому, наблюдение за состоянием эмульсий продолжалось в течение 30 минут, а в качестве показателя эффективности разделения использовали отношение объема водного отстоя к исходному объему воды в эмульсии, выраженное в процентах.

По результатам экспериментов был выявлен наиболее эффективный для исследованных нефтей деэмульгатор. Для эмульсий, полученных из нефтей Юрубченского и Ярактинского месторождений, даже при минимальной концентрации 20 мг/л его эффективность была высокой – не менее 94,5 %. Для эмульсий из нефти Верхнечонского месторождения содержание деэмульгатора 20 мг/л было недостаточным – эффективность 69 %. При массовом содержании ПАВ 40 мг/л и более эффективность составила 91 %. Для контрольных образцов без ПАВ эффек-

тивность разделения эмульсии способом гравитационного осаждения в течение 24 часов составила от 9,1% до 22 %.

Таким образом, по результатам экспе-

риментов был выбран деэмульгатор, пригодный для разделения водонефтяных эмульсий из нефтей Восточно-Сибирских месторождений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 9965-76. Нефть для нефтеперерабатывающих предприятий. Технические условия.

2. **Петров, А.А.** Изучение стабильности углеводородных слоев на границе с водными растворами реагентов-деэмульгаторов / А.А Петров, С.А. Блатова // Химия и технология топлив и масел. – 1974. – № 7. – С. 32-

34.

3. **Щербин, С.А.** Деэмульгирование нефтей, добываемых на месторождениях Восточной Сибири / С.А. Щербин, М.Ю. Нисковская, В.С. Богданов, О.А. Брагина // Сборник научных трудов. – 2007. – Т. 1: Химическая технология. – Ангарск: АГТА. – С. 85-89.