УДК 665.64
DOI: 10.17277/vestnik.2020.02.pp.293-299

РАЗДЕЛЕНИЕ ЭМУЛЬСИИ «ВОДА – ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ» С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕЭМУЛЬГАТОРА ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

К. Х. Аль Фадхли, Н. Н. Балобаева,
А. И. Леонтьева, К. В. Брянкин

Кафедра «Химия и химические технологии», nach_utu@nnn.tstu.ru;
ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия

Ключевые слова: деэмульгаторы; ионы солей; металлы в наноструктурированной форме; минеральные соли; высокотемпературная обработка; эмульсия.

Аннотация: Приведен состав деэмульгатора, содержащего компоненты природного происхождения, обеспечивающий разделение системы «вода – высокомолекулярные углеводороды» с эффективностью удаления воды до 97 %. Предложена модель процесса деэмульгирования, учитывающая атомарно-молекулярное воздействие деэмульгатора на гетероатомные органические соединения.

Введение

В процессе добычи углеводородного сырья из нефтеносных пластов при интенсивном перемешивании с пластовой водой образуются водонефтяные эмульсии. Переработка смеси углеводородного сырья с водой затруднительна ввиду различий в их физико-химических свойствах и коррозионного воздействия водных растворов минеральных солей, присутствующих в земной породе, окружающей нефтяную залежь. Процесс транспортирования водосодержащего углеводородного сырья по трубопроводам также усложняется [1 – 3].

Трудности возникают и в процессах переработки углеводородного сырья, содержащего воду, так как при вскипании воды в термических деструктивных процессах наблюдается кратковременное повышение давления паров нефтепродуктов, вытесняемых водяным паром, что неблагоприятно сказывается на работе оборудования термической переработки углеводородного сырья [4].

Выделение воды из углеводородного сырья проводится на нефтедобывающем промысле методом отстаивания, который характеризуется сравнительно низкой эффективностью по количеству выделенной воды. К более эффективным способам деэмульгации углеводородного сырья относится электрохимический, однако данный метод более энергетически затратен [5].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для повышения эффективности процессов выделения воды из углеводородного сырья используются химические деэмульгаторы, которые принято разделять на две группы: ионогенные и неионогенные (соответственно образующие и не образующие ионы в водных растворах).

Ионогенные деэмульгаторы считаются менее эффективными. К ним относят нейтрализованные черный контакт и кислый гудрон, использование которых в настоящее время малоэффективно. К группе неионогенных деэмульгаторов относят сепарол, дисолван и др.

Молекула деэмульгатора характеризуется дифильной химической структурой, что заключается в ее сродстве с молекулами водной фазы и неофильной среды. Часть молекулы имеет полярную гидроксильную группу, другая – неполярные длинноцепочечные липофильные радикалы (углеводородная цепь, например, CnHm). Таким образом, деэмульгатор выполняет роль буферного вещества на поверхности границы раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды [6].

К наиболее часто применяемым в промышленных установках деэмульгаторам относятся: дисолваны V 2830, 3146-2, V 3431-1, V 2673, F-10 (фирма Hoechst, Германия); прогалиты R 2263, R 2669, R 2268, R 1265, R 2270 (фирма BONA); сепаролы WF-41, WK-25, WF-34, WF-42 (фирма BASF, Германия); деэмульгаторы R-11, M-240, F-929 (фирма Toho, Япония); десеканафт 20 (фирма CECA), доуфаксы DF-70N14D, DF-131D, DF-115D, DF-50C15D (фирма Dow Chemical); дипроксамин 157; проксанол 186.

В настоящее время более высокой эффективностью обладают композиционные деэмульгаторы, которые представляют собой жидкости, содержащие наночастицы активных компонентов. Основной тенденцией является обеспечение необходимой эффективности композиционных деэмульгаторов подбором их состава под углеводородное сырье конкретного месторождения путем эмпирического перебора возможных вариантов из нескольких смесей компонентов. Поиск наиболее эффективного состава деэмульгатора ведется с помощью оценки скорости и глубины обезвоживания водонефтяной эмульсии.

Известны нанодеэмульгаторы со специфическим механизмом воздействия, который обусловлен способностью молекул деэмульгаторов находиться в растворах с размером частиц 20…100 нм. Воздействие нанодеэмульгаторов основано на межмолекулярном взаимодействии жидких форм, обеспечивающих высокую эффективность действия деэмульгатора.

Помимо органических поверхностно-активных веществ известна высокая эффективность раствора поваренной соли в процессе разделения эмульсии «вода – высокомолекулярные углеводороды» [7].

Предложены деэмульгаторы на основе компонентов природного происхождения и оценена эффективность разделения эмульсий, в качестве основы для изготовления которых рекомендована композиция природного происхождения и структур поваренной и морской солей, прошедших температурную обработку при 1000 С.

Для увеличения эффективности процесса разделения эмульсии «вода – высокомолекулярные углеводороды» предлагается использовать хлорид натрия в качестве активного компонента для изготовления композиционного деэмульгатора, растворимого в воде, но нерастворимого в нефтепродуктах, что позволит ускорить осаждение капель воды, распределенных в объеме нефтепродукта, за счет увеличения ее плотности и повышения скорости коагуляции капель.

В качестве носителя для изготовления деэмульгатора в процессе термохимического разделения эмульсий «вода – высокомолекулярные углеводороды» применяется структура, полученная в процессе сжигания нефтепродукта. Данный компонент предлагается использовать ввиду развитой поровой структуры, позволяющей создавать композицию с высоким значением удельной поверхности, обес-

печивающим увеличение эффективности предлагаемой композиции деэмульгатора в процессе разделения рассматриваемых эмульсий.

В качестве модификатора для увеличения эффективности деэмульгатора предлагается использовать наночастицы металлов. Подбор эффективного активного компонента осуществляли из наночастиц следующих металлов: Fe, Cu, Ni, Mn, W, Pt, Ti. Металлы вводили в состав композиции деэмульгатора путем перемешивания, после чего проверяли разделяющую способность полученной смеси в процессе деэмульгации эмульсии «вода – высокомолекулярные углеводороды».

Для оценки эффективности предложенных деэмульгаторов определяли количество выделившейся воды из эмульсии в результате отстаивания с использованием деэмульгаторов различного компонентного состава на основе предложенных минералов природного происхождения и наночастиц металлов.

Содержание воды в исходном углеводородном сырье и прошедшем стадию деэмульгирования определяли по методу Дина–Старка согласно ГОСТ 2477–2014. Методика предполагает определение количественного содержания воды в испытуемом нефтепродукте в процессе отгонки из него фракции с температурой кипения в интервале, совпадающем с температурой кипения воды. Конденсат собирается в мерном приемнике. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Для обеспечения полноты отгонки воды углеводородное сырье, характеризующееся высокой конечной температурой кипения, разбавляли растворителем, в качестве которого использовалась фракция перегонки углеводородного сырья с температурой кипения до 120 °С. За расчетное содержание воды принималось среднее значение ее содержания в углеводородном сырье. Для обеспечения точности определения содержания воды пробы испытуемого нефтепродукта анализировали в сертифицированной лаборатории.

Для определения объема выделившейся воды использовались приемники-ловушки объемом 25 см^3(при ожидаемом содержании воды более 25 см^3); чашка фарфоровая № 4; цилиндр измерительный номинальной вместимостью 100 см^3; электрическое нагревательное устройство – колбонагреватель LOIP с максимальной температурой нагрева 600 °С. Для конденсации паров испаренного нефтепродукта использовали холодильник типа ХПТ с длиной кожуха 300 мм.

Пробу углеводородов тщательно перемешивали встряхиванием в течение пяти минут. В промытую и высушенную колбу заливали 100 г исследуемого образца углеводородного сырья, отмеряли 100 г растворителя, в качестве которого использовали фракцию углеводородного сырья с температурой кипения до 150 °С.

Нагрев осуществляли при помощи колбонагревателя до достижения устойчивого каплеобразова-

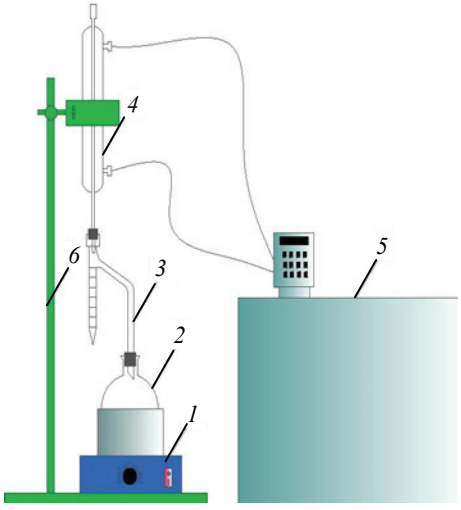

Рис. 1.Установка для определения содержания воды по методу Дина-Старка:
1 – колбонагреватель; *2* – колба круглодонная из термостойкого стекла; *3* – приемник-ловушка стеклянный; *4* – прямой холодильник; *5* – термостат; *6* – штатив

ния паров испаренной жидкости. Перегонку проводили до прекращения изменения объема дистиллята в приемнике-ловушке. Объем воды, собранный в приемнике-ловушке, фиксировали.

По результатам экспериментальных исследований по разделению эмульсии углеводородного сырья, содержащей 10 масс.% воды, при использовании деэмульгаторов с природными минералами, выявлен состав наибольшей эффективности, состоящей из структур поваренной соли и углеводородов, прошедших высокотемпературную обработку, и наночастиц марганца.

Устойчивость рассматриваемой эмульсии зависит от концентрации минеральных водорастворимых солей, попадающих в углеводороды вместе с пластовой водой, окружающей нефтеносную прослойку. Частицы соли осаждаются на поверхности высокомолекулярных соединений углеводородного сырья, в том числе смол, асфальтенов и др. (рис. 2).

Состав деэмульгатора, показавшего наибольшую эффективность, представлен в табл. 1.

Основной компонент предложенной композиции – структура углеводородов, полученная обработкой при 1000 °С, выполняющая функцию носителя для дополнительных химически активных добавок (наночастиц металлов и структуры поваренной соли), обладает развитой поверхностью, образованной в результате формирования свободных полостей в объеме материала в процессе сгорания углеводородных соединений.

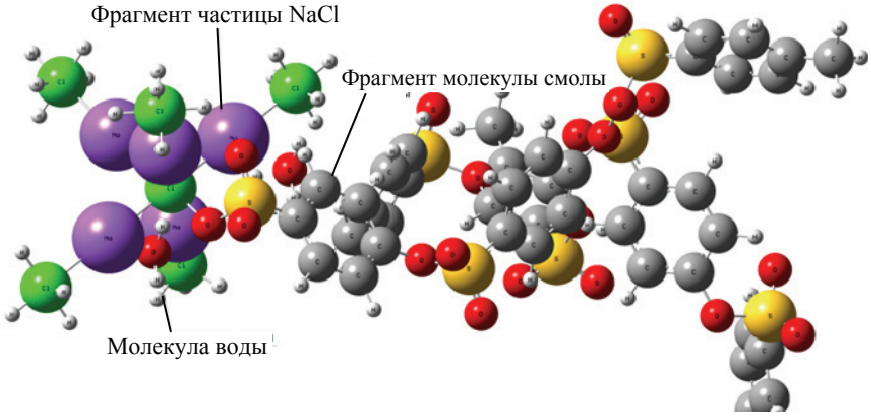

Рис. 2. Механизм сорбции молекул воды на поверхности кристалла соли

Таблица 1

Компонентный состав композиции деэмульгатора водонефтяной эмульсии

Компонент	Массовая доля в композиции, %
Структура углеводоров, полученная при обработке при 1000 °С	60
Наночастицы металлов (Mn)	10
Структура поваренной соли, полученная при обработке при 1000 °С	30

В процессе изготовления деэмульгатора на основе компонентов природного происхождения на границах пор структуры углеводородов, прошедших высокотемпературную обработку, осаждаются наночастицы металлов, при температуре эмульсии «вода – углеводородное сырье» до 60…70 °С. При введении в смесь частиц NaCl, прошедших температурную обработку при 1000 °С, происходит их сорбция на поверхности наночастиц металлов (рис. 3).

Таким образом, наночастица металла в данном случае выполняет роль промежуточного звена в процессе сорбции кристаллов соли на поверхности структуры углеводорода, полученной при ее температурной обработке при 1000 °С.

Частицы соли, растворенные в эмульгированной в углеводородном сырье воде, при диссоциации формируют ионы Na^+ и Cl^-, которые в результате ионного обмена адсорбируются на поверхности кристалла структуры поваренной соли, прошедшей высокотемпературную обработку. В результате распределения частиц деэмульгатора в объеме эмульсии на поверхности кристаллов структуры соли, полученной при ее обработке при 1000 °С, осуществляется осаждение соли, растворенной в воде, входящей в состав эмульсии, что способствует коалесценции и осаждению капель воды в эмульсии (рис. 4).

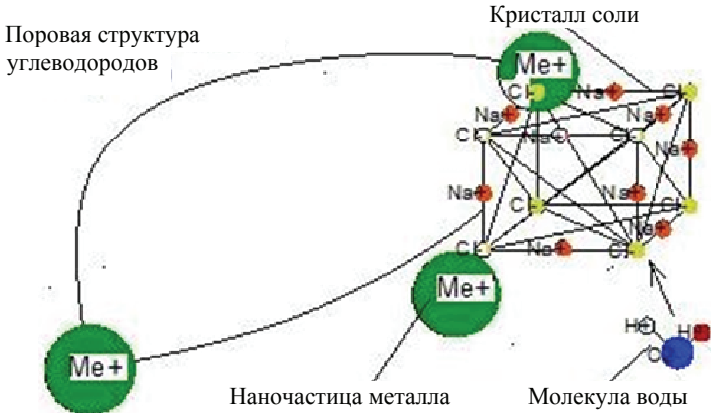

Рис. 3. Физическая модель деэмульгатора

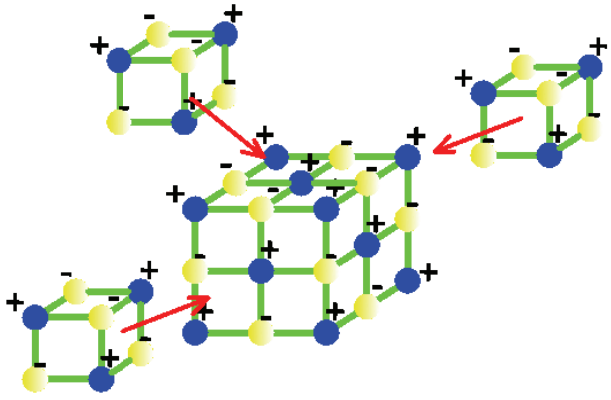

Рис. 4. Рост кристалла соли

Выводы

Приведен состав деэмульгатора, обеспечивающий разделение системы «вода – высокомолекулярные углеводороды» с эффективностью удаления воды до 97 %. Предложена модель процесса деэмульгирования эмульсии на основе атомарно-молекулярного воздействия деэмульгатора на гетероатомные органические соединения.

Список литературы

1. Левченко, Д. Н. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения / Д. Н. Левченко. – М. : Энергоиздат, 1987. – 464 с.
2. Бабак, В. Г. Эмульсии – гели, или двужидкостные пены. Получение, свойства, применение : науч. доклад / В. Г. Бабак // Новейшие достижения в области науки о полимерах : общемосковский семинар, Заседание 16, 22 октября 2002 г., Москва. – М., 2002. – 38 с. – URL : http://polymer.ac.ru/sites/polymer.ac.ru/data/seminars/22102002/seminar221002.pdf (дата обращения: 16.06.2020).
3. Evdokimov, I. N. Excess Density in Oilfield Water - Crude Oil Dispersions / I. N. Evdokimov, N. Yu. Eliseev, V. A. Iktisanov // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol.285,No.2. – P.795 – 803.
4. Неппер, Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / Д. Неппер ; пер. с англ.В. П. Привалко ; под ред. Ю. С. Липатова. – М. : Мир, 1986. – 487 с.
5. Dense Cluster Formation during Aggregation and Gelation of Attractive Slippery Nanoemulsion Droplets / J. N. Wilking, S. M. Graves, C. B. Chang [et al.] // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 96. – P. 015501.
6. Соруш, А. Моделирование электрообессоливающей установки для подготовки тяжелых нефтей / А. Соруш, Ф. М. Хуторянский, С. Бехназ // Технологии нефти и газа. – 2017. – № 1 (108). – С. 3 – 9.
7. Дунюшкина, Е. И. Рекомендации по оптимизации технологии обессоливания нефти / Е. И. Дунюшкина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – № 6. – С. 23 – 27.

Separation of the “Water – High Molecular Weight Hydrocarbons” Emulsion Using the Natural Origin Demulsifier

K. H. Al Fadhli, N. N. Balobaeva, A. I. Leontieva, K. V. Bryankin

Department of Chemistry and Chemical Technology, nach_umu@nnn.tstu.ru; TSTU, Tambov, Russia

Keywords: demulsifiers; salt ions; metals in nanostructured form; mineral salts; high-temperature processing; emulsion.

Abstract: The composition of a demulsifier containing components of natural origin is provided; it ensures the separation of the “water – high molecular weight hydrocarbons” system with a water removal efficiency of 97 %. A model of the process of demulsification of the “water – high molecular weight hydrocarbons” emulsion based on the atomic-molecular effects of the demulsifier on heteroatomic organic compounds is proposed.

References

1. Levchenko D.N. *Emul'sii nefti s vodoy i metody ikh razrusheniya* [Emulsions of oil with water and methods of their destruction], Moscow: Energoizdat, 1987, 464 p. (In Russ.)

2. http://polymer.ac.ru/sites/polymer.ac.ru/data/seminars/22102002/seminar221002.pdf (accessed 16 June 2020).

3. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Iktisanov V.A. Excess Density in Oilfield Water - Crude Oil Dispersions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 285, no. 2, pp. 795-803.

4. Nepper D., LipatovYu.S. [Ed.] *Stabilizatsiya kolloidnykh dispersiy polimerami* [Stabilization of colloidal dispersions by polymers], Moscow: Mir, 1986, 487 p. (In Russ.)

5. Wilking J.N., Graves S.M., Chang C.B., Meleson K., Lin M.Y., Mason T.G. Dense Cluster Formation during Aggregation and Gelation of Attractive Slippery Nanoemulsion Droplets, *Physical Review Letters*, 2006, vol. 96, p. 015501.

6. Sorush A., Khutoryanskiy F.M., Bekhnaz S. [Modeling of an electric desalting plant for the preparation of heavy oils], *Tekhnologii nefti i gaza* [Oil and Gas Technologies], 2017, no. 1 (108), pp. 3-9. (In Russ., abstract in Eng.)

7. DunyushkinaYe.I. [Recommendations for optimizing the technology of desalination of oil], *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemicals], 2002, no. 6, pp. 23-27. (In Russ.)

Die Trennung der Emulsion “Wasser - hochmolekulare Kohlenwasserstoffe” unter Verwendung eines Demulgators natürlichen Ursprungs

Zusammenfassung: Es ist die Zusammensetzung eines Demulgators, der Bestandteile natürlichen Ursprungs enthält, vorgestellt, wodurch die Trennung des Wasser–hochmolekulare Kohlenwasserstoffe-Systems mit einer Wasserentfernungseffizienz von 97 % sichergestellt wird. Es ist ein Modell der Emulsionsentmischung “Wasser – hochmolekulare Kohlenwasserstoffe” vorgeschlagen, das auf den atommolekularen Wirkungen des Demulgators auf heteroatomare organische Verbindungen basiert.

Séparation de l'émulsion “eau – hydrocarbures de haut poids moléculaire” à l'aide d'un désémulsifiant d'origine naturelle

Résumé: Est citée la composition du désémulsifiant contenant des composants d'origine naturelle assurant la séparation du système “eau – hydrocarbures de haut poids moléculaire” avec une efficacité de l'élimination de l'eau de 97 %. Est proposé un modèle du processus de la désémulsification de l'émulsion “eau – hydrocarbures de haut poids moléculaire” à la base de l'effet atomique-moléculaire du désémulsifiant sur les composés organiques hétéroatomiques.

Авторы: ***Аль Фадхли Кхазаал Хамид*** **–** аспирант кафедры «Химия и химические технологии»; ***Балобаева Нина Николаевна*** – аспирант кафедры «Химия и химические технологии»; ***Леонтьева Альбина Ивановна*** – доктор технических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии»; ***Брянкин Константин Вячеславович*** – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Химия и химические технологии», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: ***Гатапова Наталья Цибиковна*** **–** доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.