

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

**А. И. Леонтьева, Н. Н. Балабаева, К. В. Брянкин,  
Аль Фадхли Кхзаал Хамид Кхзаал,  
Аль Рубай Раафат Абдурахман Ахмет**

*Кафедра «Химия и химические технологии»,  
ФГБОУ ВО «ТГТУ»; nach\_umu@nnn.tstu.ru*

**Ключевые слова:** водонефтяная эмульсия; деэмульгаторы; дисперсность капель; ионы солей; нефтяная глобула; пластовые воды; эмульгаторы.

**Аннотация:** Приведены факторы, влияющие на формирование водонефтяных эмульсий. Отмечено, что обладая информацией об их структуре и характере защитных оболочек нефтяных глобул, можно провести процесс деэмульгации с оптимальными результатами по эффекту разделения эмульсий типа «вода в нефти».

---

### Введение

Важнейшими продуктами переработки нефти являются различные виды топлив, качество которых напрямую зависит от подготовки нефти и процесса ее переработки. Наличие воды и соли в топливе крайне недопустимо. Так как вода является растворителем и переносчиком соли к различным частям и узлам двигателя, скорость подачи которого достигает 140...160 м/с при давлении 30...160 МПа через форсунки диаметром всего 0,12...0,16 мм, даже минимальное присутствие механических примесей и солей вызывает абразивное изнашивание. Присутствие солей и воды в топливе значительно ускоряет процесс коррозии деталей (особенно в местах с повышенным температурным режимом), забивает фильтры тонкой очистки, выводит из строя топливную систему.

Добыча нефти сопровождается образованием эмульсий типа «вода в нефти» (В/Н) при изменениях давления в поровых каналах [1]. Существуют следующие особенности структуры и состава эмульсий В/Н, и на установках первичной подготовки нефти образуются «промежуточные слои» – эмульсии В/Н, содержащие 80–85 % воды. Для совершенствования технологий деэмульгирования требуется более ясное понимание процессов, протекающих в системе структуры эмульсий В/Н.

Исследования, проводимые по изучению структур эмульсий В/Н, позволят получить информацию, обеспечивающую деэмульгацию водонефтяных эмульсий с большей эффективностью разделения.

### Эксперимент, результаты и обсуждение

В процессе добычи нефти попутно извлекаются пластовая вода, механические примеси (песок, глина и т. п.) и минеральные соли в виде сложных эмульсий.

Содержание минеральных солей в нефти многих месторождений высокое, что вынуждает производителей применять многостадийные процессы их обезвоживания и обессоливания.

Например, в нефти содержание минеральных солей может составлять 700...800 мг/л, что приводит к интенсивной коррозии трубопроводов и арматуры. Кроме того, высокодисперсные и растворенные минеральные соли повышают устойчивость водонефтяных эмульсий, тем самым создают комплекс минеральных веществ, участвующих в стабилизации бронирующих оболочек нефтяных глобул. Даже при более низком содержании хлористых солей в нефти, их обезвоживание и обессоливание сопровождается значительными отклонениями от норм, установленных в технологическом регламенте [1]. Если учитывать, что при первичной подготовке и отправке на нефтеперерабатывающие заводы преимущественно смешивают нефти различных месторождений, то возникают большие потери ценного сырья и возникают расходы на его переработку.

При обессоливании водонефтяных эмульсий из них удаляют соли в виде водных растворов [2]. Важным показателем для нефтяных эмульсий является их устойчивость. Устойчивость дисперсной системы характеризуется неизменностью во времени ее основных параметров: дисперсности и равномерного распределения дисперсной фазы в среде.

Диспергирование в системе В/Н совершается за счет внешней работы. Системы не диспергирующиеся самопроизвольно называются лиофобными коллоидами. Свободная энергия системы в процессе диспергирования увеличивается, система характеризуется высокими значениями поверхностного натяжения на межфазной границе. Избыток свободной энергии делает такие системы термодинамически неустойчивыми. Для них характерны самопроизвольные процессы, снижающие этот избыток.

При рассмотрении устойчивости нефтяных эмульсий следует разграничивать два вида устойчивости: кинетическую (седиментационную) и агрегативную [3].

Для разбавленных систем кинетическая устойчивость может оцениваться как величина, обратная скорости оседания (или всплывания) частиц дисперсной фазы,

$$K_y = \frac{1}{W_r} = \frac{9\nu}{2(\rho_B - \rho_H)r^2g},$$

где  $W_r$  – скорость осаждения дисперсной фазы, м/с;  $r$  – радиус дисперсной среды, м;  $(\rho_B - \rho_H)$  – разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, кг/м<sup>3</sup>;  $\nu$  – кинематическая вязкость, м<sup>2</sup>/с;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>.

Чем выше вязкость дисперсионной среды, меньше разность плотностей эмульгируемых сред и радиус глобул нефти, тем выше кинетическая устойчивость эмульсий.

Таким образом, высокодисперсные системы кинетически устойчивы (для них характерно установление седиментационно-диффузионного равновесия), а грубодисперсные системы разрушаются (разделяются на нефть и воду). Глобулы дисперсной фазы при столкновении друг с другом или границей раздела фаз сливаются под действием сил молекулярного притяжения (то есть ван-дер-ваальсовых сил), образуя более крупные глобулы. Следствием потери агрегативной устойчивости является потеря седиментационной (кинетической) устойчивости. В процессе подготовки продукции нефтяных скважин к расслоению должны быть максимально снижены агрегативная и кинетическая устойчивости газоводонефтяных эмульсий. Нефтяные эмульсии обладают чрезвычайно высокой устойчивостью и могут существовать долго.

Почему же, несмотря на термодинамическую неустойчивость, нефтяные эмульсии (как и многие другие лиофобные коллоидные системы) оказываются устойчивыми кинетически, не изменяясь заметно в течение длительного времени?

Наблюдаемая долговечность таких систем свидетельствует о том, что наряду с ван-дер-ваальсовскими силами притяжения между глобулами существуют и силы отталкивания или эффекты, препятствующие притяжению. Длительное существование эмульсий обеспечивается лишь в условиях стабилизации за счет образования адсорбционно-сольватного слоя на межфазной границе [4].

Эмульгаторами нефти являются:

- 1) асфальтены;
- 2) смолы;
- 3) кристаллы парафина;
- 4) нафтеновые кислоты;
- 5) порфирины;
- 6) твердые минеральные соли, глина.

Эмульгаторы присутствуют в пластовой воде: это кислоты и соли. Все нефти образуют эмульсии, но способность их к эмульгированию различна. Чем больше в нефти содержится полярных компонентов, тем вышестойкость образующейся эмульсии: нефти парафинового основания образуют менее стойкие эмульсии, чем нефти нафтенного основания.

Чем больше минерализация воды, тем выше стойкость эмульсии [5]. Так как неустойчивость эмульсий связана прежде всего с избытком межфазной свободной энергии, то эмульгаторами должны быть вещества, снижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз – поверхностно-активные вещества.

В процессе перемешивания нефти с пластовой водой и образования мелких капелек нефти, частицы эмульгатора адсорбируются на поверхности этих капелек (или, как принято говорить, на поверхности раздела фаз) и образуют пленку (оболочку), препятствующую слиянию капелек при столкновении, создавая структурно-механический барьер.

Вследствие ориентации молекул и боковой когезии соседних молекул, образования водородных связей или гидрофобного взаимодействия, идет образование неполярных групп. Адсорбционные слои структурируются и обладают определенными структурно-механическими свойствами: высокой вязкостью и прочностью. Асфальтены образуют наиболее прочные пленки, а смолы – слабые пленки [6].

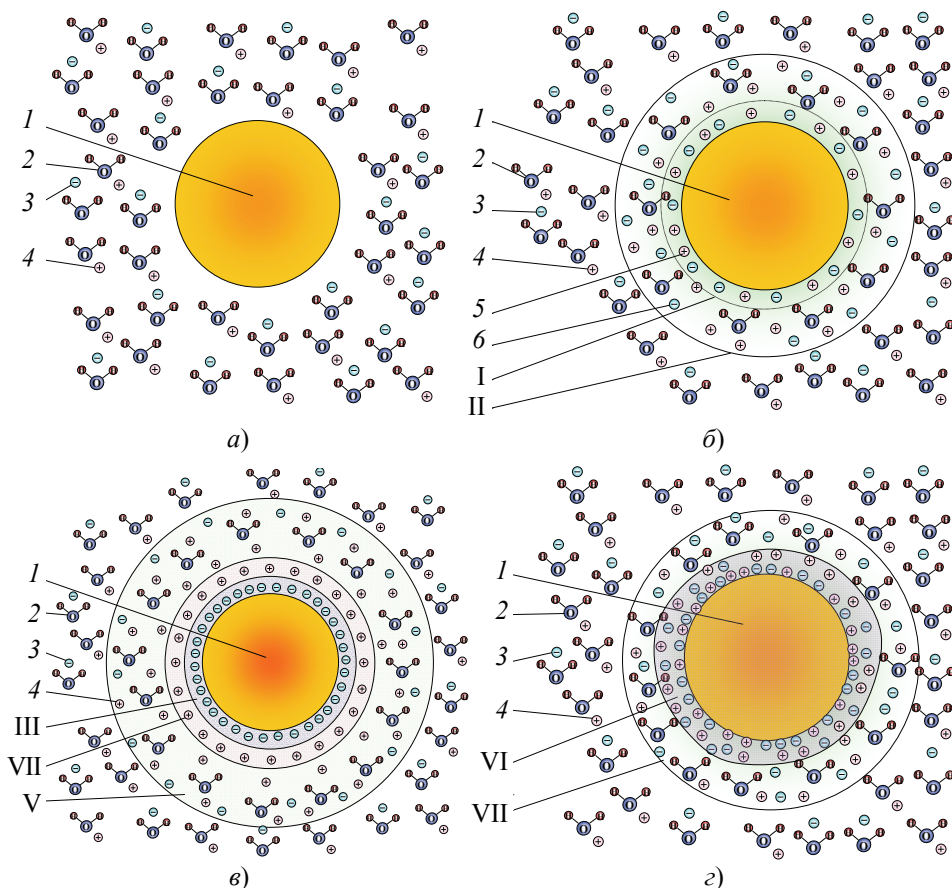
Соли, содержащиеся в водах эмульсий В/Н, могут находиться в трех состояниях [7]:

- 1) растворенные в воде;
- 2) координированные вокруг глобул нефти, сорбированные с незначительной энергией связи;
- 3) сорбированные на поверхности глобул нефти, с энергией связи, близкой к хемосорбции.

При этом может формироваться два варианта, различающиеся между собой природой связи сорбированных на поверхности глобул нефти ионов водорастворимых солей: 1) образование сорбционного слоя; 2) глобулы не сорбируют ионы водорастворимых солей на своей поверхности (рис. 1, *а*). Природа сорбционного слоя, формируемого вокруг глобул нефти, может иметь признаки двойного электрического слоя (рис. 1, *б*).

В зависимости от расположения ионов солей вокруг глобул нефти и устойчивости образованных связей глобула–ионы, возможны следующие варианты:

- 1) глобула нефти индифферентна к ионам водорастворимых примесей и молекуле воды (рис. 1 *а*);
- 2) глобула нефти образует вокруг себя адсорбционный слой из ионов солей или координирует вокруг себя молекулы воды (рис. 1, *б*), с низкой энергией связи;



**Рис. 1. Расположение ионов солей вокруг глобулы нефти:**

*a* – с отсутствием связи глобулы нефти – ионы солей; *б* – с формированием сорбционного слоя из ионов солей; *в* – с формированием двойного электрического слоя; *г* – с формированием хемосорбционного слоя; 1 – глобула нефти; 2 – молекула воды; 3, 4 – положительно и отрицательно заряженные ионы соответственно; 5, 6 – положительно и отрицательно заряженные ионы, сорбированные на поверхности глобулы нефти; I – область сорбированных на поверхности частицы ионов; II – область координированных ионов и молекул воды; III – потенциалопределяющая область, сформированная отрицательными ионами; IV – область противоионов, образуемая положительными ионами; V – диффузионная область, сформируется в основном положительно заряженными ионами; VI – область хемосорбированных ионов; VII – область координированных ионов и молекул воды

3) глобула нефти образует вокруг себя двойной электрический слой из ионов солей (рис. 1, *в*);

4) глобула нефти образует вокруг себя хемосорбционный слой из ионов солей (рис. 1, *г*).

### Выводы

Предложены модели структур эмульсий типа «вода в нефти», где рассмотрено влияние ионов солей на формирование защитных оболочек глобул нефти, которые в значительной степени влияют на процесс деэмульгации эмульсии типа «вода в нефти».

### Список литературы

1. Эксплуатация и технология разработки нефтяных и газовых скважин / И. Д. Амелин [и др.]. – М. : Недра, 1978. – 356 с.
  2. Смирнов, Ю. С. Химическое деэмульгирование нефти как основа ее промысловой подготовки / Ю. С. Смирнов, Н. Т. Мелошенко // Нефтяное хозяйство. – 1989. – № 8. – С. 46.
  3. Позднышев, Г. Н. Стабилизация и разрушение эмульсий / Г. Н. Позднышев. – М. : Недра, 1982. – 221 с.
  4. Левченко, Д. И. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях / Д. И. Левченко, Н. В. Бергштейн, Н. М. Николаева. – М. : Химия, 1985. – 168 с.
  5. Логинов, В. И. Обезвоживание и обессоливание нефтей / В. И. Логинов. – М. : Химия, 1979. – 216 с.
  6. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения / Д. И. Левченко [и др.]. – М. : Химия, 1967. – 200 с.
  7. ГОСТ 21534–76. Методы определения содержания хлористых солей. – Взамен ГОСТ 2401–62 и ГОСТ 10097–62 ; введ. 1977–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 1976. – 17 с.
- 

## The Formation of the Structure of Water-Oil Emulsions

A. I. Leontieva, N. N. Balabayeva, K. V. Bryankin,  
Al Fadhli Khazal Khamid Khazaal,  
Al Rubai Raafat Abdurahman Ahmet

*Department of Chemistry and Chemical Technologies, TSTU;  
nach\_umu@nnn.tstu.ru*

**Keywords:** demulsifiers; dispersity of drops; emulsifiers; formation waters; oil globule; salt ions; water-oil emulsion.

**Abstract:** Factors influencing the formation of water-oil emulsions are given. It is noted that information on the structure of emulsions and the nature of the initial shells of oil globules makes it possible to carry out the process of demulsification with optimal results on the effect of separation of the water-oil emulsion.

### References

1. Amelin I.D., Andriasov R.S., Gimatudinov Sh.K. [et al.] *Ekspluatatsiya i tekhnologiya razrabotki neftyanykh i gazovykh skvazhin* [Operation and technology of development of oil and gas wells], Moscow: Nedra, 1978, 356 p. (In Russ.)
2. Smirnov Yu.S., Meloshenko N.T. [Chemical demulsification of oil as a basis for its commercial preparation], *Neftyanoe Khozyaystvo* [Oil Industry], 1989, no. 8, p. 46. (In Russ.)
3. Pozdnyshv G.N. *Stabilizatsiya i razrushenie emul'sii* [Stabilization and destruction of emulsions], Moscow: Nedra, 1982, 221 p.
4. Levchenko D.N., Bergshtein N.V., Nikolaeva N.M. *Tekhnologiya obessolivaniya neftei na neftepererabatyvayushchikh predpriyatiyakh* [Technology of oil desalting in oil refineries], Moscow: Khimiya, 1985, 168 p. (In Russ.)
5. Loginov V.I. *Obezvozhivanie i obessolivanie neftei* [Dehydration and desalting of oils], Moscow: Khimiya, 1979, 216 p. (In Russ.)

6. Levchenko D.N., Bergshtein N.V., Khudyakova A.D. [et al.] *Emul'sii nefti s vodoi i metody ikh razrusheniya* [Emulsions of oil and water and methods of their destruction], Moscow: Khimiya, 1967, 200 p. (In Russ.)

7. *GOST 21534-76. Metody opredeleniya sodержaniya khloristykh solei* [Russian Interstate Standard 21534-76. Petroleum. The determination of chloride salts content], Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1976, 17 p. (In Russ.)

---

## **Strukturbildung der Wasser-Erdöl-Emulsionen**

**Zusammenfassung:** Es sind die Faktoren angegeben, die die Bildung von Wasser-Öl-Emulsionen beeinflussen. Es ist verzeichnet, dass es mit Informationen über ihre Struktur und Art der Schutzhüllen von Ölkügelchen möglich ist, den Prozess des Demulgierens mit optimalen Ergebnissen bezüglich der Wirkung der Trennung der Wasser-Öl-Emulsionen durchzuführen.

---

## **Formation de la structure des émulsions d'eau et pétrole**

**Résumé:** Sont cités les facteurs qui influencent sur la formation des émulsions d'eau et pétrole. Est noté qu'avec des informations sur leur structure et la nature des enveloppes de protection des globules du pétrole, il est possible de mener le processus de désémulsion avec des résultats optimaux sur l'effet de la séparation des émulsions eau- pétrole.

---

**Авторы:** *Леонтьева Альбина Ивановна* – доктор технических наук, профессор кафедры «Химия и химическая технология»; *Балабаева Нина Николаевна* – аспирант кафедры «Химия и химическая технология»; *Брянкин Константин Вячеславович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Химия и химическая технология»; *Аль Фадхли Кхзаал Хамид Кхзаал* – аспирант кафедры «Химия и химическая технология»; *Аль Рубай Раафат Абдурахман Ахмет* – магистрант, ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

**Рецензент:** *Промтов Максим Александрович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», декан факультета «Международное образование», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

---