

О ВЛИЯНИИ АСФАЛЬТЕНОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Ермаков С.А., Мордвинов А.А.

Ухтинский государственный технический университет

Сделана попытка обобщить данные, опубликованные различными авторами, о влиянии состава нефтей на эффективность их промысловой подготовки. Отмечается существенное влияние асфальтенов на устойчивость нефтяных эмульсий.

В большинстве случаев технология подготовки нефти на промыслах включает в себя применение деэмульгаторов, которые способствуют разделению водонефтяной эмульсии на нефть и воду. Еще в 1936 г. П.А. Ребиндер пришел к следующему выводу: для того чтобы произошел процесс коалесценции водонефтяной эмульсии необходимо разрушить структурно-механический барьер на поверхности капель со стороны дисперсионной среды (в данном случае нефти). Разрушить такой барьер, препятствующий уменьшению толщины пленки при сближении капель и тем самым сдерживающий процесс их коалесценции, можно только с введением в систему более активных (чем коллоидные стабилизаторы) поверхностно-активных веществ, именуемых реагентами-деэмульгаторами [1,2,3]. Исследованиями Н.Н. Серб-Сербиной, А.М. Смирновой, Б. П. Тонкошурова, В.Г. Беньковского, М.З. Мавлютовой, А.Г. Гобжилы и др. установлено, что в состав защитных слоев нефтяных эмульсий входят: асфальтены, смолы, соли нафтеновых кислот и тяжелых металлов, микрокристаллы парафина и твердые частицы минеральных и углистых суспензий с поверхностью, модифицированной полярными компонентами нефти, порфирины и их окислы, содержащие тяжелые металлы, и т. д.

Известны различные теории, объясняющие механизм действия деэмульгаторов. В настоящее время теория, предложенная акад. П. А. Ребиндером и его школой, признана основополагающей. Согласно этой теории, деэмульгатор, при введении его в нефтяную эмульсию, вначале пептизирует прочные гелеобразные слои, образованные природными стабилизаторами, далее происходит их вытеснение с границы раздела нефть-вода [4]. Молекулы деэмульгатора, адсорбируясь на коллоидных или грубодисперсных частицах

природных стабилизаторов нефтяных эмульсий, изменяют их смачиваемость. Это способствует переходу данных частиц в одну из фаз нефтяной эмульсии. На их месте образуются адсорбционные слои из молекул деэмульгатора, которые практически не обладают структурно-механическими свойствами. За счет высокой поверхностной активности деэмульгатора адсорбция происходит интенсивно, в результате чего между каплями воды возникают силы взаимного притяжения, способствующие их флокуляции и коалесценции [5]. Исходя из сказанного, можно выделить три основных стадии процесса деэмульсации: разрушение стабилизирующего слоя, коалесценция капель воды и разделение на нефть и воду.

Процесс разрушения нефтяных эмульсий с применением деэмульгаторов является физико-химическим и зависит от:

- компонентного состава и свойств защитных оболочек природных стабилизаторов обрабатываемых нефтяных эмульсий;
- типа, коллоидно-химических свойств и удельного расхода применяемого деэмульгатора;
- температуры, интенсивности и времени перемешивания нефтяной эмульсии с реагентом-деэмульгатором.

Асфальтены играют основную роль в стабилизации водонефтяных эмульсий. Большое количество работ посвящено роли асфальтенов в стабилизации эмульсий «вода в нефти». Еще в 1948 г. Лоренс и Келлнер [6] пришли к выводу о том, что асфальтены стабилизируют водонефтяные эмульсии. Нефти, подвергнутые деасфальтизации, не способны к образованию стойких эмульсий. К аналогичному заключению пришли Бартел и Недерхаузер [6]. А.А. Петровым [7] было также установлено, что после удаления асфальтенов эмульгирующая способность большинства нефтей резко снижается. Для большинства месторождений, по мнению автора, асфальтены служат основными стабилизаторами эмульсий среди высокомолекулярных компонентов нефти.

Берридж, Тью и Лористон-Кларк, по данным [6], изучали стабильность эмульсий типа «вода в нефти», образованных нефтями различных месторождений мира (состав и свойства этих нефтей указаны в табл. 1), исследовали влияние характеристик нефтей на стабильность полученных эмульсий и выявили, что

устойчивость эмульсий зависит от процентного содержания асфальтенов в нефти (рис. 1).

Таблица 1

№ п/п	Нефть	Плотность, г/см ³	Содержание асфальтенов, %
1	Ливия	0,829	0,13
2	Нигерия (легкая)	0,867	0,5
3	Иран (Ага джари)	0,854	0,7
4	Иран (Гаш Саран)	0,869	1,9
5	Ирак (Киркук)	0,845	1,3
6	Кувейт	0,869	1,4
7	Венесуэла (Тиа Хуана)	0,896	3,05

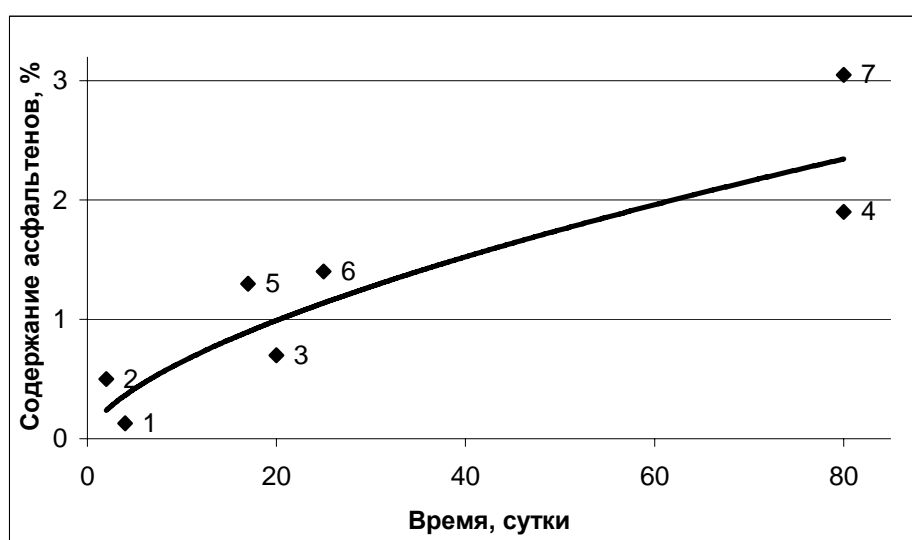


Рисунок 1. Влияние содержания асфальтенов в нефти на устойчивость эмульсии [6]

Для рассмотрения влияния состава нефти на стабильность водонефтяных эмульсий Х.Ф. Гани были взяты четыре нефти с различным содержанием асфальтенов (табл. 2). Из этих нефтей получали эмульсии «вода в нефти» [6]. Зависимость стабильности водонефтяной эмульсии от содержания асфальтенов в нефти можно увидеть на рис. 2.

Таблица 2

Физико-химическая характеристика нефтей [6]

Нефть	Плотность, г/см ³	Содержание, %		
		парафина	асфальтенов	смола
Арланская угленосная	0,892	4,3	6,5	20,1
Мишкинская	0,921	5,7	4,0	30,2
Киенгопская	0,883	5,8	4,7	17,2
Чутырская	0,882	5,8	6,0	17,0

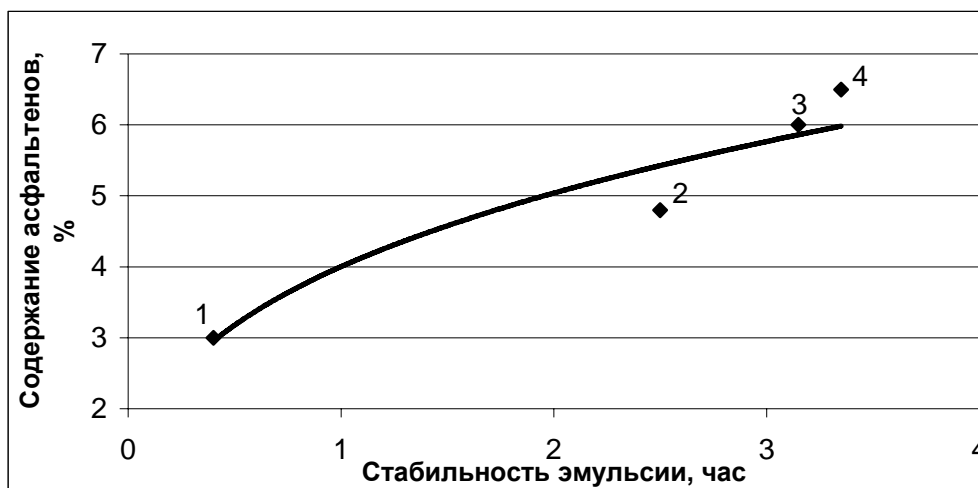


Рисунок 2. Зависимость стабильности водонефтяной эмульсии от содержания асфальтенов [6]:

1 – мишкинская нефть; 2 – киенгопская нефть;
3 – чутырская нефть; 4 – арланская нефть

Г.Н. Позднышев [2] показал, что в стабилизации промышленных эмульсий Ромашкинского месторождения основную роль наряду с асфальтенами играют высокоплавкие парафиновые углеводороды. В подтверждение своей точки зрения Г.Н. Позднышев приводит график (рис. 3), на котором показана зависимость удельного расхода деэмульгатора (диссольвана 4411) от температуры деэмульсации. Резкое снижение расхода реагента при достижении температуры 60 °С, по мнению Г.Н. Позднышева, косвенным образом свидетельствует в пользу существенной роли высокоплавких парафиновых углеводородов в стабилизации эмульсии.

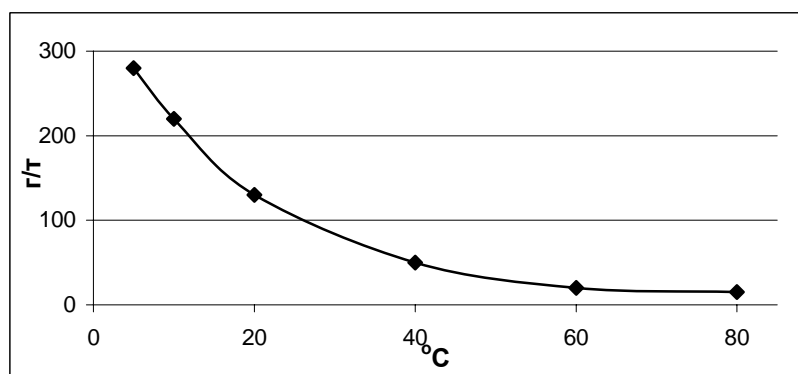


Рисунок 3. Влияние температуры на удельный расход деэмульгатора для нефти Ромашкинского месторождения [2]

Р.К. Хабибуллина в своей работе показала [8], что если нефти разных месторождений схожи по своему углеводородному составу (табл. 3), то, влияние изменения углеводородного состава растворителя на дисперсное состояние асфальтенов, а, следовательно, и на устойчивость эмульсий исследованных нефтей не прослеживается [8].

Таблица 3

Результаты экстракционного разделения нефтей Чечено-Ингушетии

Наименование месторождения	Выход фракций, % вес.			
	легкое масло	тяжелое масло	смолы	асфальтены
Хаян-кортовское	81,97	17,80	0,18	0,05
Западно-гудермесское	84,96	14,85	0,142	0,048
Карабулак-ачалукское	77,50	21,90	0,55	0,046
Эльдаровское	77,78	21,78	0,30	0,14
Заманкульское	77,92	20,96	0,653	0,462
Гойт-кортовское	62,23	36,23	0,85	0,69
Али-юртовское	75,19	23,4	1,04	0,37
Маломбек-Вознесенское	75,60	22,91	0,90	0,59
Горское	49,06	48,11	1,94	0,89
Харбижинское	65,77	26,39	2,82	5,02

Поскольку содержание парафинов в исследуемых нефтях приблизительно одинаково [8], они не влияют на точность проведения исследования при температурах ниже температуры плавления парафинов (рис. 4).

Как видно из табл. 4, все нефти на рис. 4 выстроились в порядке возрастания значения общей величины адсорбции стабилизаторов.

Таблица 4

Наименование месторождений	Общая величина адсорбции Г, $\text{г/см}^2 \cdot 10^{-8}$
Хаян-Корт	2,4
Карабулак-Ачалуки	2,83
Западный Гудермес	8,8
Эльдарово	12,15
Заманкул	14,0
Малгобек-Вознесенка	15,3
Али-Юрт	19,95
Гойт-Корт	20,7
Горское	41,4
Харбижин	77,9

Р.К. Хабибуллина так же указала на существование зависимости между общей величиной адсорбции стабилизатора и расходом деэмульгатора (рис. 5).

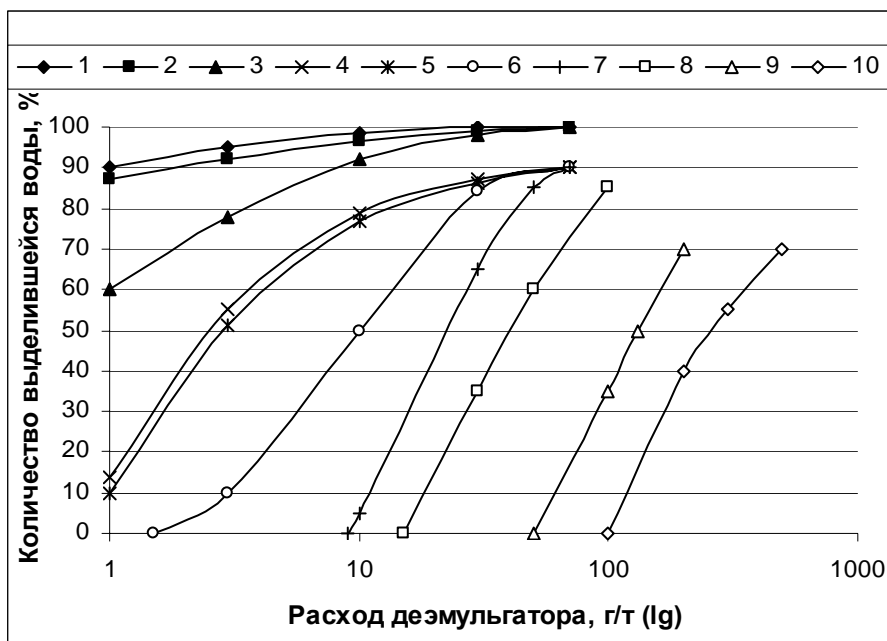


Рисунок 4. Изотермы термохимического обезвоживания эмульсий нефтей Чечено-Ингушетии [8]. Исходное содержание воды – 30 %, деэмульгатор – диссольван 4411, время отстоя – 2 часа, температура – 40°C. Нефти:
 1 – хаян-кортовская, 2 – карабулак-ачалукская, 3 – западно-гудермесская,
 4 – эльдаровская, 5 – заманкульская, 6 – малгобек-вознесенская, 7 – али-юртовская,
 8 – гойт-кортовская, 9 – горская, 10 – харбижинская

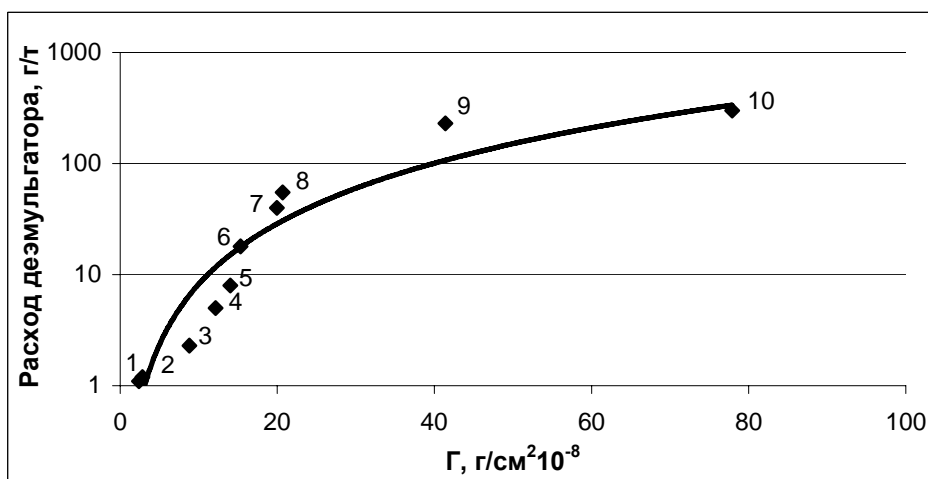


Рисунок 5. Зависимость устойчивости эмульсии нефтей [8], выраженная удельным расходом реагента диссольван 4411, обеспечивающим выделение 75 % воды, от величины адсорбции стабилизатора – Г.
 Время отстоя – 1 час, температура – 40 °С. Нефти:
 1 – хаян-кортовская, 2 – карабулак-ачалукская, 3 – западно-гудермесская,
 4 – эльдаровская, 5 – заманкульская, 6 – малгобек-вознесенская, 7 – али-юртовская,
 8 – гойт-кортовская, 9 – горская, 10 – харбижинская

Если обратить внимание на табл. 3 и 4, то можно увидеть явную корреляцию между общей величиной адсорбции и содержанием асфальтенов в нефти (рис. 6).



Рисунок 6. Зависимость между содержанием асфальтенов и общей величиной адсорбции

Следовательно, можно сделать вывод о том, что для нефтей разных месторождений, схожих по своему углеводородному составу, существует зависимость между устойчивостью водонефтяной эмульсии и процентным содержанием асфальтенов в нефти.

Проанализировав данные БашНИПИнефти по подбору эффективных деэмульгаторов для обезвоживания нефти, было обнаружено, что при проведении опытов в приблизительно одинаковых условиях в большинстве случаев с увеличением содержания асфальтенов в нефти возрастает и количество дозируемого деэмульгатора (табл. 5,6, рис. 7,8).

Таблица 5

Наименование месторождения	Содержание эмульгаторов, %			Обводненность, %	Доза деэмульгатора г/т (для эмульсии)	Доза деэмульгатора г/т (для нефти)	Количество выделенной воды, %
	А	С	П				
Сергеевское (турней)	3,22	2,6	4,59	50	60	135	96
					80	178	100
Шингак-Куль	5,6	12,8	1,8	80	30	167	95
					50	281	99
Биявашское	8,1	16,1	1,2	80	100	556	34
					120	674	47

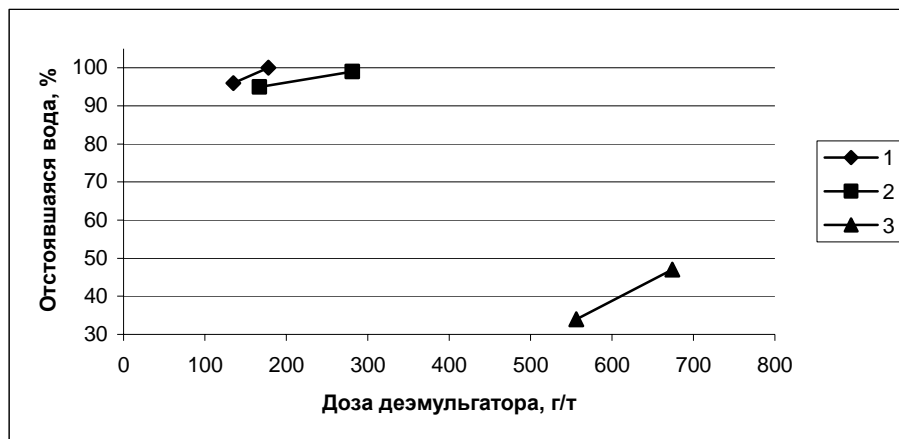


Рисунок 7. Изотермы термохимического обезвоживания эмульсий нефтей Башкирии. Деэмульгатор – реапон 4-в, время отстоя – 2 часа, температура 60°C. Нефти: 1 – сергеевская (турней), 2 – шингак-кульская, 3 – биявашская

Таблица 6

Наименование месторождения	Содержание эмульгаторов, %			Обводненность, %	Доза деэмульгатора г/т, (для эмульсии)	Доза деэмульгатора г/т (для нефти)	Количество выделенной воды, %
	А	С	П				
Сергеевское (турней)	3,31	6,07	2,63	34	30	51	83
					50	85	100
Сергеевское (девон)	4,06	6,93	3,01	46	40	83	94
					80	166	100
Туймазинское (угленосное)	5,07	10,7	1,42	72	40	161	92
					80	321	100

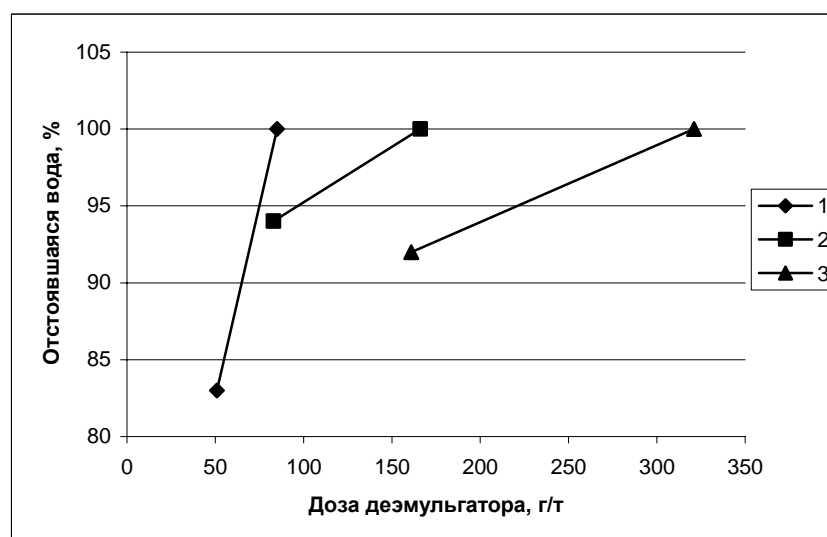


Рисунок 8. Изотермы термохимического обезвоживания эмульсий Нефтей Башкирии. Деэмульгатор – прогалит GM 20/40, время отстоя – 2 часа, температура 60°C. Нефти: 1 – сергеевская (турней), 2 – сергеевская (девон), 3 – туймазинская (угленосное)

Таким образом, совокупность имеющихся данных свидетельствует о том, что основным компонентом нефти, стабилизирующим эмульсии типа В/Н, являются асфальтены. В ряде случаев наблюдается явная зависимость стабильности эмульсии от содержания асфальтенов в нефти.

Литература

1. Смирнов Ю.С., Мелошенко Н.П. Современное состояние и перспективы развития деэмульгаторов для подготовки нефти за рубежом//Нефтепромысловое дело: – обзорная информация. – 1987. – вып.17. – 40 с.
2. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. – М.: Недра, 1982. – 221 с.
3. Смирнов Ю.С. Применение деэмульгаторов для подготовки нефти на промыслах//Нефтепромысловое дело: – обзорная информация. – 1987. – вып.20. – 44 с.
4. Мостобаев Б.Н., Локшин А.А., Муфтахова В.Н. Удаление вязких нефтепродуктов из прудов – шламонакопителей после их длительного хранения//Транспорт и хранение нефтепродуктов: – НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1997. № 10-11. – С.15–17
5. Практика переработки застарелых шламов из прудов–шламонакопителей ОАО «Ново-Уфимский НПЗ» / Н.Р.Сайфуллин, А.Ф.Махов, М.С.Зонов //Нефтепереработка и нефтехимия: – НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1995. № 6. – С.32–35
6. Гани Х.Ф. Физико-химические факторы образования и разрушения водонефтяных эмульсий: Дисс. канд. техн. наук. – М., 1976. – 319 с.
7. Петров А.А., Позднышев Г.Н. Физико-химические основы процесса обезвоживания нефти и очистка сточных вод. – М.: Недра, 1971.
8. Хабибуллина Р.К. Исследование эмульсий и разработка усовершенствованной схемы и оптимальных параметров промышленной подготовки нефтей ЧИАССР: Дисс. канд. техн. наук. – Грозный, 1974. – 182 с.