

Министерство образования и науки России  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт органической и физической химии  
им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра  
Российской академии наук

И.Ш. Хуснутдинов, Р.Р. Заббаров, А.Г. Ханова,  
В.Ф. Николаев, Г.Ш. Скворцова

## ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОУСТОЙЧИВЫХ ВОДО- УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Монография

Казань  
Издательство КНИТУ  
2012

УДК 665.6/ 665.7

**Хуснутдинов И.Ш.**

Технологии переработки высокоустойчивых водо-углеводородных эмульсий: монография / И.Ш. Хуснутдинов, Р.Р. Заббаров, А.Г. Ханова, В.Ф. Николаев, Г.Ш. Скворцова; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т, Инст-т орг. и физ. химии им. А.Е. Арбузова. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 180 с.

ISBN 978-5-7882-1176-3

Рассмотрены научные основы разработки технологий обезвоживания водо-углеводородных эмульсий, приведено технологическое оформление обезвоживания водо-углеводородных эмульсий комбинированным и термомеханическим методом.

Предназначена для студентов направлений 240401 «Химическая технология органических веществ», 240403 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», а также для магистров, аспирантов и научных сотрудников.

Подготовлена на кафедре технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ совместно с лабораторией переработки нефти и природных битумов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. КГЭУ В.Н. Шарифуллин  
д-р техн. наук, проф. ВНИИУС А.Ф. Вильднов

ISBN 978-5-7882-1176-3

©Хуснутдинов И.Ш., Заббаров Р.Р., Ханова Г.,  
Николаев В.Ф., Скворцова Г.Ш., 2012

© Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, 2012

© Институт органической и физической химии  
им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 2012

## ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей проблемой, стоящей в настоящее время перед нефтеперерабатывающей промышленностью, является подготовка тяжелого высоковязкого сырья к дальнейшей переработке.

Для современной промышленности характерно образование высокоустойчивых эмульсий, не разрушаемых традиционными методами, причиной устойчивости которых является высокое содержание поверхностно-активных веществ. К подобным эмульсиям можно отнести эмульсию тяжелой пиролизной смолы (побочного продукта процесса пиролиза), тяжелых высоковязких нефтей и природного битума. Термохимический способ обезвоживания, широко распространенный в процессе подготовки традиционных нефтей, иногда невозможен для перечисленных выше эмульсий в связи с примерным равенством в плотностях «углеводородная фаза–водная фаза».

Экологические и экономические проблемы, возникающие при образовании подобных эмульсий, требуют совершенствования и создания технологий, направленных на утилизацию подобных продуктов.

*Целями данной работы* являются:

- модификация процесса термохимического обезвоживания с целью повышения его разрушающей способности по отношению к высокоустойчивым эмульсиям;

- разработка метода обезвоживания высокоустойчивых эмульсий, основанного на стабилизации испарения водной фазы эмульсии при механическом воздействии на кипящую жидкость.

*Основными задачами*, которые необходимо решить для достижения поставленной цели, являются:

- исследование и обоснование возможности применения солевых растворов для повышения эффективности термохимического метода обезвоживания;

- определение условий комбинированного применения солевого раствора и термохимического метода обезвоживания;

- проведение сравнительного анализа комбинированного метода обезвоживания с существующими методами;

- исследование и обоснование возможности стабилизации испарения водной фазы эмульсии при механическом воздействии на кипящую жидкость;

- разработка математической модели испарения водной фазы из эмульсии при механическом воздействии;
- определение условий стабильного кипения водо – углеводородных эмульсий;
- проведение сравнительного анализа результатов математического моделирования и реального эксперимента по испарению водной фазы из эмульсии при механическом воздействии;
- подготовка данных для разработки технологических регламентов на проектирование установок для разрушения эмульсий при термомеханическом воздействии и при комбинированном воздействии солевого раствора и термохимического метода обезвоживания на эмульсию.

Текст монографии сопровождается многочисленными схемами и рисунками, помогающими лучше понять суть описываемых технологических процессов.

Монография выполнена на кафедре «Технология основного органического и нефтехимического синтеза» КНИТУ совместно с лабораторией переработки нефти и природных битумов Института органической и физической химии им.А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН в рамках программы инновационных проектов «Идея 1000» (2006 г.), проводимой Инвестиционно-венчурным фондом РТ и Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, республиканской программы «Освоение ресурсов природных битумов Республики Татарстан» (Постановление КМ РТ от 01.08.2005 №468) и инвестиционного проекта «Разработка технологии переработки природных битумов и нефтяных остатков с получением неокисленных битумных вяжущих».

# **1. НАУЧНЫЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ РАЗРУШЕНИЯ ВЫСОКОУСТОЙЧИВЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ И ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕШЛАМОВ**

## **1.1. Водонефтяные эмульсии**

### **1.1.1. Понятие об эмульсии**

Эмульсией в широком понимании обычно называют дисперсную систему, состоящую из двух взаимонерастворимых или малорастворимых жидкостей, одна из которых распределена в другой в виде мелких капель [1].

Встречающиеся в практике нефтяные дисперсные системы (НДС) по дисперсности можно разделить на высоко- и грубодисперсные. К высокодисперсным, коллоидно-дисперсным в традиционном понимании, относятся нефтяные системы, содержащие частицы с размерами от нескольких нанометров до долей микрона, удельная межфазная поверхность которых может составлять десятки, сотни, а иногда и тысячи квадратных метров на один грамм дисперсной фазы. Частицы грубодисперсных НДС имеют размеры от микрона и более, удельная поверхность таких НДС менее  $1 \text{ м}^2/\text{г}$  [2].

Известна более подробная классификация дисперсных систем по размерам дисперсной фазы [3]. Согласно ей, различают ультрамикрорегетерогенные НДС с размерами частиц в пределах 1-100 нм; микрогетерогенные НДС, размеры частиц в которых составляют от 100 до 10000 нм и грубодисперсные НДС, размеры частиц которых превышают 10000 нм.

При добыче и переработке нефть дважды смешивается с водой, образуя эмульсии: при выходе с большой скоростью из скважины вместе с сопутствующей ей пластовой водой и в процессе обессоливания, т.е. промывки пресной водой для удаления хлористых солей.

В результате эффективного разрушения образующихся нефтяных эмульсий улучшаются свойства нефти и нефтепродуктов и увеличивается срок службы нефтеперерабатывающих установок. Содержащаяся в нефти пластовая вода с растворенными в ней солями является ненужной примесью и вызывает сильную коррозию оборудования первичной переработки, а также ухудшает качество сырья для каталитических процессов, остаточных котельных топлив [4, 5, 6, 7, 8].

Образование эмульсий происходит не в пластовых условиях, а в призабойной зоне или в скважине. В фонтанных скважинах образование стойких эмульсий происходит за счет сильного перемешивания жидкости вследствие снижения давления и интенсивного выделения газа из нефти. Причины появления эмульсий в компрессорных скважинах те же, что и в фонтанных скважинах, однако эмульсии, образующиеся при применении газлифта и особенно эрлифта, обладают крайне высокой стойкостью, что объясняется наличием в эмульсиях нефтяных кислот, которые являются эффективными эмульгаторами.

На эмульгирование нефти существенное влияние оказывает парафин, который откладывается на стенках труб, уменьшает их сечение, в результате чего возрастают скорости потока, усиливающие диспергирование воды в нефти. Однако при дальнейшем движении эмульсии по трубопроводам промысловых систем сбора скорость потока резко падает и возникают объективные условия для существования в нем более крупных капель, размеры которых определяются критическими диаметрами глобул, возможных при данной скорости потока. Это предопределяет неустойчивость системы в целом и выражается в ее стремлении к разрушению эмульсии [9].

Этим тенденциям противостоят другие процессы, связанные с уменьшением поверхностного натяжения в результате адсорбционных процессов и упрочнения бронирующих оболочек капель из асфальтосмолистых и других компонентов нефти.

Упрочнение бронирующих оболочек в процессе движения водонефтяных эмульсий по промысловым коммуникациям в теории и практике разрушения эмульсий получило название «старение». Эффект постоянного дробления капель в турбулентном потоке при совместном движении нефти и воды связан с тем, что скорость жидкости в трубопроводах, изменяясь от зоны к зоне, у различных точек капель будет также различной.

Из-за неравномерности пульсаций в турбулентном потоке возникают зоны, в которых возможно существование капель воды различных критических диаметров. Попадая в зону повышенных скоростей, где существуют капли определенного критического размера, крупные капли испытывают тенденцию к дроблению. Выходя в зоны более низких скоростей и меньших масштабов пульсаций, они будут объективно испытывать тенденцию к слиянию, что обуславливает возникновение в потоке целого спектра диаметров капелек воды и объясняет причины

поступления в отстойную аппаратуру явно неоднородной эмульсии [10].

Однако при дроблении крупных капель воды на более мелкие в процессе образования эмульсий существенную роль играет не суммарная поверхность капель, а удельная поверхность капель дисперсной фазы.

При образовании эмульсии увеличивается поверхность дисперсной фазы, поэтому для осуществления процесса эмульгирования должна быть проделана определенная работа, которая концентрируется на поверхности раздела фаз в виде свободной поверхностной энергии (поверхностного (межфазного) натяжения). Свободная энергия капель дисперсной фазы способствует их слиянию (коалесценции), но помехой этому в устойчивых эмульсиях являются стабилизаторы эмульсии. Эмульсии образуются в результате двух конкурирующих процессов: дробления и коалесценции (укрупнения) капель дисперсной фазы.

В зависимости от соотношения скоростей этих процессов, эмульсия может становиться все более мелкодисперсной, либо будет укрупняться. При равенстве скоростей дробления и коалесценции капель эмульсия может находиться в состоянии динамического равновесия [11].

Существуют требования, которые предъявляются к товарной нефти, поступающей на переработку. В связи с этим утвержден ГОСТ Р 51858-1001 [12] – табл. 1.1.

*Таблица 1.1 – Требования, предъявляемые к товарной нефти*

Показатели	Норма для группы		
	I	II	III
Массовая доля воды, % мас.	0,5	1,0	1,0
Концентрация хлористых солей, мг/дм <sup>3</sup> , не более	100	300	900
Массовая доля механических примесей, % мас.	0,05	0,05	0,05
Давление насыщенных паров, мм рт. ст., не более	500	500	500
Содержание хлорорганических соединений, млн. <sup>-1</sup> (ppm)	Не нормируется		

### 1.1.2. Физико-химические свойства нефтяных эмульсий

К основным физико-химическим свойствам нефтяных эмульсий относят дисперсность, вязкость, плотность, электрические свойства, устойчививость.

*Дисперсность* является основной характеристикой эмульсий, так же, как и других дисперсных систем (коллоидных растворов, суспензий). Она показывает степень раздробленности дисперсной фазы в дисперсионной среде и характеризуется тремя величинами: диаметром капель  $d$ , дисперсностью  $D=1/d$  и удельной межфазной поверхностью  $S_{уд}$ .

Дисперсные системы очень редко состоят из частиц одного размера. Такие монодисперсные системы можно приготовить только искусственно. Большинство же эмульсий, суспензий, пен, коллоидных растворов, встречающихся в практике, являются полидисперсными системами.

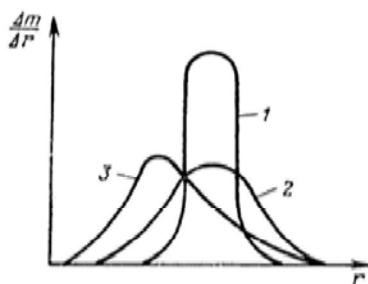
В промышленной практике дисперсность нефтяных эмульсий изменяется в широких пределах и зависит от условий их получения.

Дисперсность можно определять различными методами. Наиболее простой и надежный – седиментационный метод, основанный на зависимости скорости оседания частиц от их величины [13, 14].

Скорость седиментации монодисперсной эмульсии можно определить, наблюдая за оседанием одной из капелек в микроскоп. При отстаивании полидисперсной системы, какой обычно является нефтяная эмульсия, граница воды оказывается размытой, так как частицы, имеющие разные диаметры, проходят за одно и то же время различные пути. Поэтому седиментационный анализ полидисперсных эмульсий сводится к определению скорости накопления высоты столба воды.

По дифференциальным кривым распределения Гаусса можно судить как об эффективности воздействия того или иного деэмульгатора на нефтяную эмульсию, так и о конструктивных особенностях отстойных аппаратов (рис. 1.1). На оси ординат откладывают функцию распределения  $\Delta m/\Delta r$ , т. е. изменение массы капель воды от их радиуса, а по оси абсцисс нанесены значения эквивалентных радиусов.

Очевидно, чем меньше интервал радиусов кривой распределения и выше ее максимум, тем нефтяная эмульсия ближе к монодисперсной (кривая 1). При более растянутой кривой и меньшем максимуме дисперсная фаза эмульсии более полидисперсна (кривые 2 и 3) [9].



*Рис. 1.1. Типичные кривые распределения капель воды в эмульсии (кривые распределения Гаусса): 1 - эмульсия, приближающаяся к монодисперсной; 2 - полидисперсная эмульсия; 3 - эмульсия, содержащая преимущественно мелкие частицы (максимум сдвинут влево)*

Основными параметрами, определяющими степень дисперсности эмульсии или размер капелек воды в нефти, являются скорость потока, величина поверхностного натяжения на границе раздела фаз, частота и амплитуда пульсаций. От этих параметров зависят критические размеры капель, которые могут существовать в потоке при данном термодинамическом режиме [15].

По концентрации дисперсной фазы все эмульсии делят на разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные. Под разбавленными понимают высокодисперсные эмульсии, содержащие до 0,1 % об. дисперсной фазы; диаметр глобул в таких эмульсиях около  $10^{-5}$  см. Разбавленные эмульсии агрегативно устойчивы даже без введения эмульгаторов. Классическим примером разбавленной эмульсии может быть эмульсия машинного масла в воде, образующаяся при конденсации пара в процессе работы паровой машины.

К концентрированным эмульсиям относятся высокодисперсные системы со сравнительно большим содержанием дисперсной фазы (до 74 % об.). Максимальный предел концентрации (74 % об.) относится к монодисперсным эмульсиям и соответствует максимально возможному объемному содержанию недеформированных шарообразных глобул независимо от их размера. Реальные нефтяные эмульсии обычно полидисперсны, и предел 74 % для них является условным, так как упаковка капель в полидисперсных эмульсиях иная, чем в монодисперсных; ме-

жду большими глобулами могут помещаться мелкие, поэтому содержание дисперсной фазы может быть и большим.

К высококонцентрированным или желатинированным эмульсиям относятся дисперсные системы «жидкость – жидкость» с большим содержанием дисперсной фазы (более 74 % об.). Такие эмульсии имеют совершенно иные свойства, чем концентрированные. Глобулы их представляют собой деформированные шары с плотной упаковкой, они не способны к седиментации и характеризуются структурно-механическими свойствами, похожими на свойства гелей. К эмульсиям такого вида относятся, например, консистентные смазки и др.

*Вязкость.* При течении водонефтяных эмульсий в турбулентном режиме различают следующие виды вязкостей: вязкость, обусловленную пульсациями давления дисперсионной среды и дисперсной фазы, и динамическую вязкость.

Динамическая вязкость эмульсии зависит от вязкости самой нефти; температуры, при которой получается эмульсии; количества содержащейся воды в нефти и степени дисперсности. У нефтяных эмульсий, не подчиняющихся закону Ньютона, вязкость изменяется в зависимости от градиента скорости. В этом случае вязкость называют кажущейся вязкостью. Увеличение содержания воды в нефтяной эмульсии приводит к увеличению кажущейся вязкости эмульсии, а следовательно, и к соответствующему увеличению энергетических затрат на перекачку эмульсии. Основной причиной аномальной вязкости, с точки зрения Ребиндера, является механизм деформации и дробления крупных капель воды на более мелкие. Для этого необходимо затратить определенные усилия, связанные с вытягиванием этих капель в цилиндрики, имеющие критические размеры (длина и радиус). Затрачиваемая при этом работа расходуется на увеличение поверхностной энергии системы в связи с возрастанием суммарной поверхности цилиндров [16].

*Плотность* является одним из важнейших свойств эмульсий. Она зависит от плотности самой нефти и пластовой воды, образующих эмульсии, и их объемного или процентного содержания.

*Электрические свойства.* Электропроводимость нефтяной эмульсии обуславливается не только количеством содержащейся воды и степенью ее дисперсности, но и количеством растворенных в этой воде солей и кислот. Экспериментально установлено, что в нефтяных эмульсиях, помещенных в электрическое поле, капельки воды распола-

гаются вдоль его силовых линий, что приводит к резкому увеличению электропроводимости этих эмульсий. Явление это объясняется тем, что капельки воды имеют приблизительно в 40 раз большую диэлектрическую проницаемость, чем капельки нефти.

*Устойчивость* нефтяных эмульсий является их самым важным показателем. Она определяется временем существования эмульсии. Мерой устойчивости эмульсии может служить изменение ее плотности за определенный промежуток времени в определенном слое или количество выделившейся воды при отстае.

Вопрос об устойчивости эмульсий заслуживает отдельного внимания. Современная теория устойчивости эмульсий была создана, главным образом, в работах академика П. А. Ребиндера и его школы. Согласно этой теории, необходимым условием стабилизации эмульсий, образованных двумя жидкостями, является присутствие третьего компонента-стабилизатора (ПАВ), адсорбирующегося на границе их раздела с образованием защитных слоев, препятствующих коалесценции.

Нефтяные эмульсии, а именно эмульсии «вода в нефти» в ряде случаев обладают достаточной устойчивостью даже при высокой концентрации дисперсной фазы (воды), что возможно только в том случае, если стабилизирующим фактором являются повышенные структурно-механические свойства поверхностных слоев на каплях эмульгированной воды. Строение поверхностных слоев на границе раздела «нефть-вода» весьма сложно, и компоненты, входящие в их состав, отличаются большим разнообразием. Первые указания на строение и состав защитных слоев на каплях эмульгированной воды и на их роль в устойчивости нефтяных эмульсий были сделаны крупнейшим ученым-нефтяником Л. Г. Гурвичем, указавшим на коллоидную природу веществ, образующих защитную пленку [17, 18].

Дальнейшие исследования ряда авторов [19, 20, 21, 22] показали, что в состав поверхностных слоев на границе раздела нефть-вода входит ряд веществ: нафтеновые кислоты, низкомолекулярные смолы, коллоидные частицы высокомолекулярных смол и асфальтенов, микрокристаллы парафина, а также частицы минеральных и углистых суспензий.

Наиболее вероятным является предположение об образовании поверхностного слоя на границе раздела нефть-вода в результате скопления на этой границе минеральных, высококонденсированных углеродистых частиц и микрокристаллов парафина под влиянием избиратель-

ного смачивания водной фазой гидрофильных участков их поверхности. Наряду с процессом скопления на поверхности раздела обеих жидкостей частиц осуществляется адсорбция асфальтосмолистых веществ, переходящих при этом в гелеобразное состояние, что приводит к цементированию частиц в единый монолитный слой. Гели асфальтосмолистых веществ сольватируются со стороны нефтяной фазы, что приводит к утолщению поверхностного слоя и к проявлению расклинивающего действия при сближении капелек воды, покрытых такими слоями [9].

На устойчивость эмульсий большое влияние оказывают: дисперсность системы; физико-химические свойства эмульгаторов, образующих на поверхности раздела фаз адсорбционные защитные оболочки; наличие на глобулах дисперсной фазы двойного электрического заряда; температура смешивающихся жидкостей; величина рН эмульгированной пластовой воды.

Чем выше дисперсность эмульсии, тем она устойчивее при всех прочих равных условиях. Однако вследствие огромного увеличения поверхности раздела между двумя жидкостями система, полученная диспергированием, приобретает большой запас свободной поверхностной энергии и становится термодинамически неустойчивой. Такая система будет стремиться самопроизвольно перейти в устойчивое состояние, уменьшая запас свободной поверхностной энергии, что осуществляется за счет уменьшения или площади или поверхностного натяжения в результате введения в эмульсию поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Устойчивость нефтяных эмульсий в большей степени зависит также от электрического заряда на поверхности частиц (глобул). Образующийся двойной электрический слой защищает частицы эмульсии от слипания подобно адсорбционным оболочкам. Происхождение двойного электрического заряда на границе раздела фаз объясняется следующим образом. В гомогенной (однородной) фазе при равновесных условиях электрический потенциал любого компонента имеет постоянную величину во всем объеме. Водная фаза нефтяной эмульсии – хороший электролит, диссоциированный на положительные и отрицательные ионы. На границе раздела фаз нефть–вода эти ионы адсорбируются. Ионы, способные поляризоваться, адсорбируются только на поверхностях, состоящих из полярных молекул. Микроучастки поверхности капельки полярной воды, несущие определенный заряд, адсорбируют

противоположно заряженные ионы. При этом ионы электролита, имеющие противоположный знак, не адсорбируются, но под действием сил электростатического притяжения остаются вблизи адсорбционных ионов, образуя с ними на поверхности адсорбента двойной электрический слой. Частицы, имеющие на своей поверхности одинаковые заряды, взаимно отталкиваются.

Влияние температуры на устойчивость нефтяных эмульсий можно объяснить следующим образом. При повышении температуры устойчивость эмульсии понижается, так как механическая прочность адсорбционных оболочек, особенно содержащих парафин и церезин, снижается до нуля, в результате чего капли сливаются и эмульсия разрушается. При понижении температуры таких эмульсий механическая прочность адсорбционных оболочек повышается, что влечет за собой и соответствующее повышение стойкости эмульсий.

Величина pH пластовой воды также оказывает существенное влияние на стойкость нефтяных эмульсий, так как сказывается на упругих свойствах поверхностных слоев, причем степень воздействия его на различные нефти неодинакова. С увеличением величины pH снижаются реологические свойства поверхностных слоев на границе нефть–вода, что влечет расслоение эмульсии. Увеличение pH обычно достигается введением в эмульсию щелочи, способствующей снижению механической прочности бронированных оболочек и, как следствие, разложению эмульсии на нефть и воду.

Таким образом, устойчивость эмульсий воды в нефти связана с образованием на поверхности капель защитных слоев, механически препятствующих их агрегированию и слиянию. Любое изменение устойчивости нефтяных эмульсий под влиянием тех или иных факторов (температуры, времени существования, состава водной и нефтяной фазы, введения реагента и других факторов) может быть осуществлено только в тех пределах, в которых эти факторы влияют на реологические свойства поверхностных слоев на границе раздела нефть–вода [23, 24, 25].

На основе данных из [26, 27] приведены сравнительные характеристики малоустойчивой водонефтяной эмульсии (Ромашкинское месторождение) и стойкой «застаревшей» эмульсии, образуемой на очистных сооружениях ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез» (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Сравнительная характеристика эмульсий

Параметр	Малоустойчивая эмульсия	Стойкая эмульсия
Дисперсный состав:		
- содержание механ. примесей, % мас.	0-1	1-15
- содержание эмульгаторов, % мас.	<1	1-5
- содержание хлоридов, мг/дм <sup>3</sup>	1-100	1-800
- содержание воды, % об.	следы-15	16-85
Поверхностное натяжение, мН/м	10-15	>15
Скорость седиментации, см/с	$10^{-3}$ - $10^{-4}$	$10^{-4}$ - $10^{-5}$

Из табл. 1.2 видно, что для стойкой эмульсии по сравнению с малоустойчивой эмульсией характерны более высокая концентрация механических примесей, эмульгаторов, высокое содержание солей и воды, низкая скорость седиментации и большее поверхностное натяжение.

### 1.1.3. Способы разрушения эмульсий типа «вода в нефти»

Наряду с проблемой образования стойких эмульсий, имеющей большое значение во многих технических процессах, важна также обратная проблема – разрушение эмульсий. Подобно тому, как не существует общих правил для приготовления эмульсий, так же и не существует общих правил для их разрушения. Для каждой системы могут встречаться особые специфические затруднения, и метод, применяемый для разрушения одной эмульсии, может оказаться совершенно неприменимым для другой [13].

Задача полного обезвоживания нефти перед ее переработкой значительно усложняется для так называемых тяжелых битуминозных нефтей, добыча которых в ближайшие годы может быть начата в промышленных масштабах. При добыче битуминозных нефтей применяют термический способ (сжигание части нефти в пласте) или подогрев в пласте водяным паром, что приводит к образованию высокодисперсных эмульсий пресной воды в тяжелой нефти, при этом плотность воды близка к плотности нефти. Такие водонефтяные эмульсии очень трудно разрушаются существующими способами, даже при применении самых эффективных деэмульгаторов. Очевидно, для подготовки и переработ-

ки тяжелых битуминозных нефтей потребуется разработка иных способов.

В процессе добычи термическим воздействием на битуминозный пласт, экстракцией растворителями и другими способами образуются устойчивые высокодисперсные водонефтяные эмульсии с большим содержанием механических примесей. Поэтому очень усложняется их обезвоживание, обессоливание и подготовка к переработке на качественные нефтепродукты. К таким нефтям относится, например, нефть Мордово-Кармальского месторождения (Республика Татарстан), которая добывалась способом термического воздействия на пласт (частичное сжигание нефти в пласте). Эта нефть очень трудно обессоливается на ЭЛОУ при жестком технологическом режиме и расходе деэмульгатора, в несколько раз превышающем его расход для обычных нефтей. При добыче такой нефти способом термического воздействия на пласт получается высокодисперсная водонефтяная эмульсия, содержащая по данным [2], более 50 % глобул воды размером до 10 мкм. Эта эмульсия очень трудно разрушается даже в электродегидраторе и с применением эффективных деэмульгаторов. Расход эффективного деэмульгатора при обессоливании битуминозной нефти на пилотной ЭЛОУ в 20-30 раз больше, чем для обычной нефти.

В технике большое внимание в области деэмульгирования уделялось разрушению природных нефтяных эмульсий. Изучение разрушения таких систем, часто стабильных, привело к установлению различных методов деэмульгирования.

В настоящее время существует несколько методов разрушения нефтяных эмульсий типа вода–масло. К ним относятся:

- внутритрубная деэмульсация за счет подачи реагентов;
- гравитационное разделение нефти и воды;
- центрифугирование;
- фильтрация через твердые поверхности;
- термохимическое воздействие;
- электродегидрирование;
- барботаж попутным нефтяным газом;
- ультразвуковое излучение;
- комбинации перечисленных методов.

Далее рассмотрим каждый из этих методов более подробно.

### *1.1.3.1. Внутритрубная деэмульсация*

Путевая (внутритрубная) деэмульсация широкое распространение получила в 70-х гг. XIX в. в связи с появлением высокоэффективных деэмульгаторов (дипроксамин-157, сепарол, диссолван-4411, 4440 и др.). До появления внутритрубной широко применяли внутрискважинную деэмульсацию нефти, которая увеличивает производительность фонтанных и компрессорных лифтов и разрушает эмульсии в самом стволе скважины. Применение внутритрубной деэмульсации было вызвано стремлением увеличить производительность существующих установок подготовки нефти и улучшить качество ее подготовки.

Сущность внутритрубной деэмульсации как процесса разрушения нефтяной эмульсии в самом трубопроводе базируется на следующем положении. В поток нефтяной эмульсии вводят деэмульгатор, который, перемешиваясь при движении с эмульсией, разрушает ее. Несмотря на кажущуюся простоту, процесс разрушения эмульсий в самом трубопроводе весьма сложен.

Так, например, введением водорастворимых ПАВ в эмульсию типа В/М она разрушается при интенсивном перемешивании потока, в то время как разрушение этих же эмульсий при введении нефтерастворимых ПАВ происходит при других физических явлениях (диффузия, конвекция), не требующих интенсивного перемешивания.

Целесообразность разделения процесса деэмульсации на две фазы и осуществление первой из них непосредственно в трубопроводах объясняется также особенностями механизма доведения реагента до глобул пластовой воды, заключающегося в разрушении бронирующих оболочек глобул под воздействием реагентов-деэмульгаторов и гидродинамических процессов.

Процессам перемешивания раствора реагента с эмульсией всегда придавалось большое значение. Необходимость перемешивания реагента с эмульсией воды в нефти всегда связывалась с идеей механического распределения капель реагентоносителя среди глобул пластовой воды, «доведение реагента до каждой капли» достигалось за счет образования большого количества потенциальных центров для проявления коалесценции при последующем отстое.

Но исследования показали, что механизм доведения реагента до глобул пластовой воды связан не с механическим распределением капель реагента среди этих глобул. Сущность явлений, происходящих

при интенсивном перемешивании реагента с эмульсией и обусловливающих последующее быстрое расслоение эмульсии, состоит в том, что здесь имеют место два процесса: коалесценция и дробление находящихся в нефти капель в такой форме, что последовательно протекающие процессы взаимных коалесценций и дроблений обуславливают смешение содержимого капель и равномерное распределение реагента в глобулах пластовой воды. Это объясняется тем, что капли воды, попадающие в турбулентный поток нефти, под воздействием турбулентных пульсаций начинают дробиться.

Эффект дробления в турбулентном потоке связан с тем, что скорость жидкости в трубопроводе меняется от зоны к зоне и у различных точек капель этот эффект будет различным. Это приводит к тому, что на поверхности капель действуют различные динамические напоры, которые обуславливают их деформацию и последующий распад на более мелкие частицы. Дробление капель раствора реагента и пластовой воды в зоне повышенных скоростей сменяется процессом слияния друг с другом как однородных (пластовая вода + пластовая вода или раствор реагента + раствор реагента) капель, так и разнородных (пластовая вода + раствор реагента) в зоне более низких скоростей. С увеличением времени перемешивания эмульсии до определенного предела вероятность распределения реагента в глобулах пластовой воды за счет взаимного смешения их содержимого при слиянии, последующем дроблении и новом слиянии уже с другими каплями резко возрастает и достигает своего оптимума, выше которого перемешивание эмульсии становится бессмысленным. Существование оптимума может быть объяснено тем, что, хотя увеличение числа капель при дроблении и уменьшение их размеров приводит к возрастанию времени, необходимого для последующего их отстоя, резкое возрастание вероятности содержания какого-то количества реагента в каждой капле скажется на снижении прочности бронирующих оболочек и создаст предпосылки для эффективной деэмульсации нефти.

Эффективность внутритрубной деэмульсации зависит от многих факторов. К ним можно отнести эффективность (ГЛБ) или поверхностную активность самого деэмульгатора; интенсивность и длительность перемешивания эмульсии с ПАВ; количество воды, содержащейся в эмульсии, и дисперсность эмульсии; температура транспортируемой по системе сбора эмульсии и темп ее падения; физико-химические свойства транспортируемой нефти и воды и особенно вязкость сплош-

ной фазы – дисперсионной среды. Остановимся подробно лишь на факторах, которые играют особую роль при разрушении стабильных нефтяных эмульсий.

*Интенсивность перемешивания* нефтяной эмульсии с ПАВ зависит от режима движения в трубопроводе, т.е. от критерия Рейнольдса. С увеличением скорости потока эмульсии и числа Рейнольдса  $Re$  интенсивнее происходит перемешивание этой эмульсии с ПАВ и, казалось бы, это должно способствовать эффективному разрушению. Однако практика показывает, что не всегда так бывает [18].

Достижение максимального эффекта при внутритрубной деэмульсации зависит не только от обводненности нефти, но и от физико-химических свойств самих фаз, образующих эмульсию, а также от эффективности применяемого деэмульгатора и температурного режима обрабатываемой эмульсии.

При небольшой обводненности (1-3 %) легкой нефти плотностью  $880 \text{ кг/м}^3$  устойчивость эмульсии повышается, поэтому интенсивность и длительность перемешивания таких эмульсий должна быть увеличенной.

При обводненности легкой нефти до 50 % эмульсии при больших числах Рейнольдса ( $Re = 2 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^4$ ) дисперсность внутренней фазы и устойчивость эмульсии повышаются, при числах Рейнольдса ( $Re = 3 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^3$ ) эмульсии получают грубодисперсными и практически нестабильными, если к тому же в эти эмульсии подается незначительное количество (15-10 г/т) эффективного ПАВ. Продолжительность перемешивания таких эмульсий с ПАВ не должна превышать 30 мин.

При обводненности легкой нефти свыше 50 % с интенсивностью перемешивания вплоть до  $Re = 4 \cdot 10^4$  и подаче эффективного ПАВ происходит инверсия эмульсии В/М → М/В, резко падает вязкость эмульсии и существенно сокращаются энергетические затраты на ее транспортировку.

Для тяжелой нефти плотностью выше  $880 \text{ кг/м}^3$  расход ПАВ и время перемешивания в среднем увеличиваются на 20-25 %.

Технологии транспортирования различных типов эмульсий и места введения ПАВ в каждом конкретном случае корректируются.

*Температура транспортируемой по системе сбора эмульсии и темп ее падения* оказывают большое влияние на образование и стабильность нефтяной эмульсии. Сохранение температуры эмульсии, выходящей из скважины, или повышение ее в начале сборной системы