

**Е. С. ОРЫНГОЖИН<sup>1</sup>, А. А.\*ШУКМАНОВА<sup>2</sup>, Ы. НУРБЕРГЕНОВ<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт горного дела им. Д.А. Кунаева,

<sup>2</sup>Каспийский общественный университет

## **ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ И АНАЛИЗ МЕТОДОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ**

*В статье исследованы причины образования тяжелых нефтей и сделан анализ методов их разработки, а также подготовке нефти к переработке. Эффективность деэмульгаторов определяется: их расходом; качеством подготовленной нефти – содержанием в ней остаточных хлоридных солей, воды и механических примесей; минимальной температурой и продолжительностью подготовки нефти. При оценке деэмульгатора необходимо принимать во внимание также чистоту выделенной при деэмульгировании воды (т.е. содержание в ней нефти) и возможность повторного образования эмульсии. При слишком большом расходе неионогенного деэмульгатора вместо расслоения эмульсии можно получить даже более стабильную эмульсию.*

**Ключевые слова:** тяжелые нефти, анализ, методы, переработка.

*Бұл мақалада ауыр мұнайлардың пайда болу себептеріне зерттеулер жасалды және оларды игерудің, сонымен қатар өндіруге дайындау жұмыстарының әдістері жасалды. Демульгаторлардың тиімділігі олардың сапалығына, аз жұмсалыуына байланысты болады, сонымен қатар демульгатор құрамындағы хлорлы тұздардың, судың және механикалық қоспаларына да байланысты, тағы да мұнай дайындаудағы температураға байланысты болады. Демульгаторларды бағалау кезінде оның қарқындылығына (мұнай құрамындағы) және эмульсияның қайта пайда болуына көңіл бөлу қажет. Ионегенді демульгаторлардың көп мөлшерде жұмасын қадағалау керек.*

**Түйін сөздер:** ауыр мұнайлар, анализ, әдістер, өндіру.

*This article explores the causes of the formation of heavy oils and analyzes the methods for their development, as well as the preparation of oil for refining. The effectiveness of demulsifiers is determined by: their consumption; the quality of the prepared oil - the content of residual chloride salts, water and mechanical impurities in it; minimum temperature and duration of oil preparation. When evaluating the demulsifier, it is also necessary to take into account the purity of the water emitted during demulsification (i.e. the oil content in it) and the possibility of the re-formation of the emulsion. If the consumption of the nonionic demulsifier is too high, instead of separation of the emulsion, an even more stable emulsion can be obtained.*

**Key words:** heavy oil, analysis, methods, refining.

Нефть – природная многокомпонентная органическая жидкость. Ее основу составляет смесь нафтеновых, ароматических и парафиновых углеводородов. Присутствуют также производные углеводородов: кислород-, серо- и азотсодержащие вещества, высокомолекулярные продукты окисления и окислительной конденсации, металлоорганические соединения, углеродистые частицы (карбены и карбоиды) и некоторые другие вещества. В сырой нефти, получаемой путем заводнения, неизбежно содержатся большое количество воды, неорганические соли, частицы горных пород и газы. Содержание этих компонентов может варьироваться в широких пределах. Оно зависит от месторождения нефти. Водонефтяные эмульсии обычно формируются под действием сдвиговых напряжений и градиентов давления при прохождении перфورا-

ционных отверстий, задвижек, сужений и изгибов трубопроводов. Битумные эмульсии закачивают в продуктивные нефтяные пласты для контроля их проницаемости по отношению к воде.

Результаты многочисленных исследований минерального состава пластовых вод показывают, что основную долю растворенных веществ составляют хлориды натрия, магния и кальция. Кроме них (в зависимости от месторождения), могут присутствовать йодистые и бромистые соли щелочных и щелочноземельных металлов, сульфиды натрия, железа, кальция, соли ванадия, мышьяка, германия и других. Но в отличие от хлоридов, содержание которых исчисляется процентами и десятками процентов от общего количества растворенного вещества, содержание остальных солей выражаются сотыми, тысячными и еще меньшими долями процентов. В связи с этим минерализацию пластовой воды часто измеряют по содержанию ионов хлора в единице объема с последующим пересчетом на эквивалент натриевых солей [1-3].

Помимо измерения минерализации свободной пластовой воды при подготовке нефти и переработке измеряют содержание солей в единице объема нефти. Сама нефть не содержит хлорных солей. Они попадают в нее вместе с эмульгированной водой. Наличие солей в нефти вызывает особенно тяжелые и разнообразные осложнения при переработке. Содержание солей в нефти нередко достигает 2000–3000 мг/л и в отдельных случаях доходит до 0,3–0,4%. Нормальная переработка таких нефтей оказывается совершенно невозможной. К числу осложнений из-за наличия солей в нефти можно отнести следующие.

Соли отлагаются, главным образом, в горячей аппаратуре. Растворенные в воде соли выделяются при испарении воды. Поскольку последнее происходит в основном на поверхности нагрева или в непосредственной близости от нее, часть выкристаллизовавшихся солей прилипает к этим поверхностям, оседая на ней в виде прочной корки. Иногда эти соляные корки отламываются, извлекаются потоком нефти далее и осаждаются в последующей аппаратуре.

Коррозия аппаратуры: коррозия, т.е. разъедание нефтепромысловых оборудований при подготовке нефти вызывается выделением свободной соляной кислоты в процессе гидролиза некоторых хлористых солей.

Отложение солей в трубах, уменьшающее их проходные сечения, обуславливает резкое понижение производительности. Уменьшение ассортимента вырабатываемых продуктов. Соли в основном, так же как и при наличии механических примесей, концентрируются только при перегоне в мазутах и гудронах. По имеющимся наблюдениям, в аппаратуре осаждаются только 10–20% солей, содержащихся в исходном сырье.

В научно-технической литературе существует несколько определений понятия «эмульсия», но наиболее общим является следующее: эмульсия – это гетерогенная система, состоящая из двух несмешивающихся или малосмешивающихся жидкостей, одна из которых диспергирована в другой в виде мелких капелек (глобул) диаметром, превышающим 0,1 мк. Дисперсная система с более мелкими частицами принадлежит уже к коллоидному раствору.

Эмульсии относятся к микрогетерогенным системам, частицы которых видны в обычный оптический микроскоп, а коллоидные растворы – к ультрамикророгенным системам, их частицы не видны в обычный микроскоп.

Процесс разделения водонефтяной эмульсии можно представить в виде следующей схемы: нагревание водонефтяной эмульсии – ввод и растворение деэмульгатора – адсорбция синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) – вытеснение природных эмульгаторов – коалесценция глобул воды – седиментация капель [4-7].

Агрегативная устойчивость эмульсий измеряется временем их существования и для разных нефтяных эмульсий колеблется от нескольких секунд до многих лет. Установлено, что агрегативная устойчивость эмульсии является кинетическим понятием, так как удельная свободная межфазная энергия системы определяется средней кинетической энергией теплового движения, а не минимумом термодинамического потенциала.

По Ребиндеру, устойчивость эмульсии определяется временем ее существования  $\tau$  (с):

$$\tau = \frac{H}{v}, \text{ сек} \quad (1)$$

где  $H$  – высота столба эмульсии, см;  $v$  – средняя линейная скорость самопроизвольного расслоения системы, см/с.

Самопроизвольные процессы в таких системах являются односторонними, и устойчивое состояние соответствует полной коалесценции и расслоению системы на две объемные фазы с минимальной поверхностью раздела.

При смешивании нефти с водой возможно образование эмульсии двух типов вода в нефти (В/Н) и нефть в воде (Н/В). Способность двух взаимно нерастворимых жидкостей образовывать эмульсии того или иного типа предложено характеризовать величиной  $\gamma$ , которая определяется следующей формулой (2):

$$\gamma = \frac{\tau_B \cdot V_H}{\tau_H \cdot V_B} \quad (2)$$

С увеличением показателя  $\gamma$  возрастает способность к образованию эмульсий типа В/Н, а с уменьшением – к образованию эмульсий типа Н/В. Соотношение времени жизни капель нефти  $\tau_H$  и воды  $\tau_B$  на границе раздела фаз является мерой способности системы к обращению фаз, определяющей выживание эмульсии первого или второго типа.

В условиях образования нефтяных эмульсий при добыче и обессоливании нефти на границе раздела нефть – вода могут существовать более продолжительное время капли воды ( $\tau_B > \tau_H$ ), поэтому образуется эмульсия типа В/Н.

Наиболее важным фактором, определяющим устойчивость нефтяных эмульсий, является образование на поверхности капелек воды адсорбционно-сольватных слоев и повышение их структурно-механических свойств. От концентрации эмульгаторов – стабилизаторов эмульсии в нефти и их состава главным образом зависит устойчивость образующихся нефтяных эмульсий. Серб–Сербиной Н.Н. и др. установлено, что элементарная устойчивость времени эмульсии возрастает с увеличением концентрации стабилизаторов до насыщения адсорбционного слоя или, как показано Трапезниковым А.А., до достижения оптимальных структурно-механических свойств слоя.

Неорганическая часть эмульгаторов состоит из глины, песка и горных пород, находящихся в высокодисперсном состоянии в нефти или в пластовой воде. Неорганическая часть эмульгаторов часто прочно связана с органической и трудно от нее отделяется [8-12].

Для высокопарафинистых нефтей основными стабилизаторами эмульсий являются микрокристаллы парафина и церезина, т.е. те инертные высокоплавкие вещества, на которые деэмульгаторы оказывают слабое действие, особенно при сравнительно низких температурах. Для разрушения поверхностного слоя высокопарафинистых нефтей необходимо совместное действие деэмульгатора и более высокой температуры ( $\approx 80^{\circ}\text{C}$ ), что и подтверждается практикой деэмульгирования эмульсий этих нефтей.

В настоящее время наиболее распространены тепловое воздействие и использование деэмульгаторов для ускорения осаждения капель при отстое.

Влияние температуры на эффективность процессов деэмульсации нефти многосторонне. При ее увеличении уменьшается вязкость нефти; ускоряется процесс осаждения капель пластовой воды; увеличивается разность плотностей воды и нефти; повышается эффективность действия деэмульгаторов (вследствие возрастания подвижности их молекул); ослабевают бронирующие оболочки путем растворения; происходит десорбция отдельных компонентов; снижаются вязкости тонких прослоек нефти и улучшаются условия контакта при сближении капель.

Деэмульгирование нефтяных эмульсий лежит в основе обоих процессов подготовки нефти к переработке – ее обезвоживания и обессоливания. При обезвоживании деэмульгированию подвергают исходную эмульсионную нефть, при обессоливании – искусственную эмульсию, создаваемую при перемешивании нефти с промывной водой.

Механизм разрушения нефтяных эмульсий можно разбить на три элементарные стадии столкновения глобул воды: слияние их в более крупные капли; выпадение капель или выделение в виде сплошной водной фазы. Чтобы обеспечить максимальную возможность столкновения глобул воды, увеличивают скорость их движения в нефти различными способами: перемешиванием в смесителях, мешалках, при помощи подогрева, ультразвука, электрического поля, центробежных сил и др. Однако для слияния капель воды одного столкновения недостаточно, нужно при помощи деэмульгаторов или других способов ослабить структурно-механическую прочность слоев, обволакивающих глобулы воды, и сделать их гидрофильными.

Поверхностно-активными являются вещества, которые, находясь в растворе, обладают способностью скапливаться (адсорбироваться) на его границе раздела и снижать поверхностное натяжение. Это может происходить только в том случае, если молекулы вещества взаимодействуют с молекулами растворителя намного слабее, чем молекулы растворителя между собой. В то же время большое различие в строении молекул растворенного вещества и растворителя приводит к тому, что вещество перестает растворяться, как, например, вода и углеводороды нефти. Таким образом, высокая поверхностная активность вещества обеспечивается слабым взаимодействием его молекул с молекулами растворителя и достаточной растворимостью вещества. Сочетание таких двух противоположных свойств в поверхностно-активном веществе свя-

зано с дифильной природой его молекулы. Для типичного поверхностно-активного вещества, каким, например, является обычное мыло (натриевая соль высших жирных кислот, например, стеариновой, пальмитиновой и др.), имеющая структурную формулу  $\text{CH}_3-(\text{CH})_{17}-\text{COO}^-\text{Na}^+$ , характерно сочетание в молекуле длинного неполярного углеводородного радикала, слабо взаимодействующего из-за своего неполярного характера с водой, но обладающего большим сродством к ней из-за наличия полярного карбоксильного аниона. Таким образом, молекула поверхностно-активного вещества состоит из неполярного, гидрофобного (липофильного) углеводородного радикала и полярной, гидрофильной части. Причем от соотношения этих частей в молекуле вещества, или, как принято называть, от его гидрофильно-липофильного баланса зависят растворимость их в воде и углеводородах, поверхностная активность, смачивающая способность и ряд других поверхностных свойств.

В связи с этим процесс разрушения нефтяных эмульсий является больше физическим, чем химическим процессом, зависящим от:

- компонентов 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 деэмульгатором [1].

В работе предлагается состав для разрушения водонефтяных эмульсий и защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии. Состав для водонефтяной эмульсии включает в себя блок-сополимер этилен и пропиленоксидов, в качестве которого используется простой полиэфир, получаемый полимеризацией окиси пропилена с глицерином или гликолем при последующей сополимеризации с окисью этилена и имеющий молекулярную массу 4000–6000. В качестве добавки состава служит продукт взаимодействия указанного простого полиэфира с карбоновой кислотой, которая представляет собой фракцию  $\text{C}_5-\text{C}_9$ , или  $\text{C}_{10}-\text{C}_{16}$ , или  $\text{C}_{16}-\text{C}_{22}$  синтетических жирных кислот, либо олеиновую кислоту, либо дикарбоновую малоновую кислоту, а в качестве растворителя состав содержит либо спирт  $\text{C}_1-\text{C}_3$ , либо ароматический углеводород при следующем соотношении компонентов, мас. %: простой полиэфир – 5–50; простой полиэфир с кислотой – 3–50; растворитель – остальное. В преимущественном варианте состав дополнительно содержит первичный амин  $\text{C}_{10}-\text{C}_{14}$  в количестве 0,5–5,0%. Способ дает возможность эффективного разделения при низких температурах.

Предлагается состав [2] для обезвоживания и обессоливания нефти, содержащий неионогенный деэмульгатор типа блок-сополимера окисей этилена и пропилена и растворитель. Он отличается тем, что включает дополнительно кубовый остаток производства бутиловых эфиров этиленгликоля и диэтиленгликоля, (%): моноэтиленгликоль – 0,2–1,6; диэтиленгликоль – 0,2–1,6; бутиловый эфир этиленгликоля – 0,6–5,2; бутиловый эфир диэтиленгликоля – 3,7–30,0; смесь бутиловых эфиров три-, тетра- и пентаэтиленгликолей – 0,2–1,6. Таким образом, соотношение компонентов (%) следующее: блок-сополимер окисей этилена и пропилена – 15–50; кубовый остаток – 5–40; растворитель – до 100.

Для деэмульгирования сырой нефти используют композицию [2], состоящую из продуктов сополимеризации полиолов, полиалкиленоксидов и ароматических углеводородов с функциональными группами типа глицидэфирных групп или ОН-групп, связанных с углеводородными радикалами. Отношение ОН-групп, содержащихся в полиолах, к ОН-группам, имеющимся в ароматических соединениях, 0,1:1,2. В частности, композиция содержит продукт реакции бисфенола А и эпихлоргидрина.

К сырой нефти добавляют  $(1-1000) \cdot 10^{-4}\%$  деэмульгатора и 0,5–3,0 об.% промывочной воды в случае, если концентрация рассола в сырой нефти  $< 3$  об.%. Рассол отделяют от сырой нефти и деэмульгатора путем электростатического обессоливания при 105–150°C и напряжении 20–200 В/мм в течение 1–30 мин. Деэмульгатор содержит (%): 35–75 растворителя типа дипропиленмонобутилового эфира, изопарафиновых и циклопарафиновых углеводородов, диэтиленгликольмонобутилового эфира и бензильного спирта; 5-15 тяжелой ароматической нефти; 10–60 диспергатора эмульсии.

Состав для обезвоживания и обессоливания нефти, включающий простой полиэфир, высококипящие фракции М-2, флотореагент – оксаль Т-66 и смесь этиленгликоля и воды в объемном соотношении, равном 1,85:1, отличается тем, что в качестве простого полиэфира он содержит полиэфир 5002-2Б-40 при следующем соотношении компонентов (мас.%): простой полиэфир 5002-2Б-40 – 30–50; высококипящая фракция М-2 – 15–20; флотореагент – оксаль Т-66 – 30–40; смесь этиленгликоля воды в объемном соотношении 1,85:1 – 5–10. Устройство для разрушения водонефтяных эмульсий, состоит из цилиндрического корпуса, приспособление для закручивания потока нефти с тангенциальными входными отверстиями, патрубка ввода воды; оно снабжено также вихревой камерой в виде параболоида вращения для создания акустического волнового поля, установленной соосно корпусу в патрубке ввода воды, и успокоителем [3].

Многообразие деэмульгаторов обуславливается месторождениями сырья, а также тем фактом, что каждый продукт обладает высокой деэмульгирующей способностью только при обработке эмульсий ограниченной группы нефтей с определенными физико-химическими свойствами, как самой нефти, так и эмульгируемой воды. Многообразие деэмульгаторов является также следствием различных технологических параметров обработки водонефтяных эмульсий, таких как температура обработки, гидродинамические параметры нефтяного потока в установке и т.д.

Таким образом, эффективность деэмульгаторов определяется: их расходом; качеством подготовленной нефти – содержанием в ней остаточных хлористых солей, воды и механических примесей; минимальной температурой и продолжительностью подготовки нефти. При оценке деэмульгатора необходимо принимать во внимание также чистоту выделенной при деэмульгировании воды (т.е. содержание в ней нефти) и возможность повторного образования эмульсии. При слишком большом расходе неионогенного деэмульгатора вместо расслоения эмульсии можно получить даже более стабильную эмульсию.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Мищенко И.Т. Скважинная добыча нефти //РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – Москва, 2007 – С. 826-832.

- 2 Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. – Москва: Химия, 1985. – 168 с.
- 3 Разработка нефтяных месторождений /Под ред. Н.И. Хисамутдинова, Г.З. Ибрагимова. – М.: ВНИИОЭНГ, 1994. – Т. 3. – 149 с.
- 4 Покрепин Б.В. Разработка нефтяных и газовых месторождений.– М.:ИнФолио, 2010 г.
- 5 Сармурзина Р.Г., Соколовский Д.В. и др. Извлечение вторичной нефти с помощью ЭАВ – тез.докл. VI конф. Понефтехимии, Гурьев, 1984г.
- 6 Bernath P. F. Infrared fourier transform emission spectroscopy (англ.) // Chem. Soc. Rev. – 1996. –Vol. 25. – P. 111-115.
- 7 Bernath P. F. Infrared emission spectroscopy (англ.) // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem. – 2000. – Vol. 96. – P. 177-224.
- 8 Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry / Lindon J. – 2nd Ed.– Academic Press, 2010. –3312 p.
- 9 Larkin P. J. Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. – Elsevier, 2011. – 230 p.
- 10 Stuart B. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. – Wiley, 2004. – 242 p.
- 11 Gusev A. I., Rempel A. A. Nanocrystalline materials. – cambridge: cambridge international science publishing, 2004.– 351 p.
- 12 Желтов Ю.П. Разработка нефтяных месторождений.– М.:Недра,1986.