

6п7.43

Э - 60

Д. Н. ЛЕВЧЕНКО Н. В. БЕРГШТЕЙН
А. Д. ХУДЯКОВА Н. М. НИКОЛАЕВА



ЭМУЛЬСИИ
НЕФТИ С ВОДОЙ
И МЕТОДЫ
ИХ РАЗРУШЕНИЯ

В книге «Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения» изложены современные требования к нефти, поступающей на нефтеперерабатывающие заводы, по содержанию в ней воды и солей. Приведены теоретические основы образования, а также физико-химические свойства эмульсий, образующихся при добыче нефти и ее обессоливании на нефтеперерабатывающих заводах.

Описаны методы разрушения нефтяных эмульсий и предупреждения их образования. Даны подробные сведения о реагентах — деэмульгаторах, применяемых в Советском Союзе и за границей. Приведена технология производства наиболее эффективных деэмульгаторов и результаты их промышленного применения.

Описаны технологические схемы промышленных термохимических и электрообессоливающих установок на современных нефтеперерабатывающих заводах, типы и конструкции наиболее совершенных электродегидраторов. Приведены методы исследования эмульсий, испытаний деэмульгаторов и лабораторного контроля процессов обезвоживания и обессоливания нефти. Кратко изложены свойства сточных вод, получаемых при обезвоживании и обессоливании нефти.

Даны некоторые технико-экономические показатели эффективности применения активных неионогенных деэмульгаторов.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности и студентов соответствующих вузов.

В книге содержится 72 рисунка, 46 таблиц, 121 литературная ссылка.

172 829/

Тюменский индустриальный институт
Абонемент
ИНВ. №

Проверено 1975

ВВЕДЕНИЕ

✓ 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 в производственных процессах нефтяных эмульсий улучшаются свойства нефти и нефтепродуктов и увеличивается срок службы нефтеперерабатывающих установок.

Содержащаяся в нефти пластовая вода с растворенными в ней солями (10—30%), преимущественно хлоридами, является не только ненужной примесью, но вызывает сильную коррозию нефтеперегонного оборудования и ухудшает качество остаточных газотурбинных и котельных топлив, сырья для каталитических процессов, для получения беззольного кокса и др.

Известно, что количество добываемой эмульсионной нефти увеличивается в зависимости от продолжительности эксплуатации месторождения.

В настоящее время, например, на нефтепромыслах США получают 60—70% от общей добычи устойчивых нефтяных эмульсий, подлежащих обезвоживанию, в то время как в 30-х годах эмульсионных нефтей добывали только 35%.

В Советском Союзе многие крупные нефтепромыслы введены в эксплуатацию сравнительно недавно, поэтому относительное количество обводненных нефтей меньше, чем в США. Однако количество эмульсионных нефтей с большим содержанием воды у нас с каждым годом увеличивается.

В последние годы достигнуты большие успехи в исследовании и разрушении нефтяных эмульсий. Доказано, что «в основе этой весьма важной отрасли нефтяной промышленности лежат закономерности современной физико-химии эмульсий и поверхностных явлений. Эти закономерности используются при деэмульгировании нефтяных эмульсий, т. е. для возможно быстрого их расслоения — выделения из них эмульгированной воды вместе с растворенными в ней солями» [1].

- Образование эмульсий при добыче нефти — основная причина больших потерь нефти, удорожания ее транспортировки и подготовки к переработке.

- При увеличении содержания воды в нефти на 1% транспортные расходы возрастают на 3—5% при каждой перекачке. На нефтепромыслах нефтяную эмульсию разрушают, нагревая ее с реагентом — деэмульгатором. Пластовую воду отделяют в отстойниках и резервуарах до минимального остаточного содержания ее в нефти [2, 3].

Одновременно с пластовой водой из нефти удаляется значительная часть хлористых солей.

Но даже при глубоком обезвоживании до содержания 0,1% воды в нефтях большинства наших месторождений остается 100—300 мг/л хлористых солей вместо допускаемых 5—10 мг/л.

На современных заводах США [4] в электродегидраторах достигается полное обезвоживание нефти.

По литературным данным [121], обессоливанием нефти с 40—50 до 8—10 мг/л можно в 1,5 раза увеличить продолжительность работы установок, а также снизить требования к материалам для изготовления аппаратуры.

- В настоящее время на наши заводы поступают нефти, содержащие до 2% пластовой воды, а следовательно, 3—5 г/л хлоридов. Для полного удаления солей вся нефть подвергается обессоливанию на специальных электрообессоливающих установках (ЭЛОУ). С этой целью нефть интенсивно смешивается с пресной водой в смесителях или в сырьевых насосах, а образовавшаяся эмульсия воды в нефти разрушается и расслаивается в электродегидраторах. Наиболее быстрое и полное разрушение нефтяных эмульсий достигается при их подогреве с применением эффективных реагентов — деэмульгаторов. Расход деэмульгаторов составляет 20—100 г на 1 т нефти.

ТРЕБОВАНИЯ К НЕФТИ,
ПОСТУПАЮЩЕЙ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЕ ЗАВОДЫ

ЗАГРЯЗНЕНИЯ В НЕФТИ

Обязательным спутником нефти в пласте является вода с растворенными в ней неорганическими солями. В процессе добычи на многих месторождениях пластовая вода своим напором вытесняет нефть из пористой породы к скважинам.

В зависимости от свойств пласта, скорости отбора нефти, ее вязкости и др. приток воды в скважине вместе с нефтью может быть различным. Обычно в начальный период добычи на новом месторождении идет безводная или малообводненная нефть, но со временем обводненность нефти увеличивается и на старых промыслах достигает 80—90%.

Так, разработка девонских месторождений сопровождается значительным обводнением нефти, которое достигает в настоящее время 24—38,5% [5]. Средняя обводненность добываемой нефти в объединении «Башнефть» по годам показана на рис. 1.

Средняя обводненность нефти в СССР [6] составляет около 50%. Так, в 1959 г. на 129 млн. т добытой нефти было извлечено 123 млн. м³ пластовой воды, а в 1962 г. на 186 млн. т — около 200 млн. м³ воды.

О количестве обводненных нефтей, добываемых в различных районах Советского Союза, можно судить по данным, приведенным в табл. 1 и 2.

— Даже при небольшом содержании пластовой воды в нефти удорожается транспортировка ее по трубопроводам. Увеличение транспортных расходов связано не только с перекачкой воды, но и с увеличением вязкости нефти, образующей с водой эмульсию. При содержании в нефти эмульгированной воды более 10—20% вязкость нефти достигает таких величин, что ее перекачка по трубам значительно затрудняется. Так, вязкость ромашкинской нефти возрастает с 17 до 22,4 сст с увеличением содержания в ней воды от 5 до 10% и до 33,3 сст при содержании воды 20%.

— Образование устойчивых нефтяных эмульсий приводит также к большим потерям, так как при отделении воды от нефти в отстойниках и резервуарах часть нефти сбрасывается вместе с водой в виде эмульсии, что загрязняет сточные воды. Та часть эмульсии, которая

Объем добычи и деэмульгирования нефти на промыслах СССР

Республики	1959 г.			1961 г.			1962 г.		
	добыча, млн. т	деэмульгирование		добыча, млн. т	деэмульгирование		добыча, млн. т	деэмульгирование	
		млн. т	% к добыче		млн. т	% к добыче		млн. т	% к добыче
Всего по СССР . . .	129,3	37,7	29,2	165,2	53,2	32,1	186,1	73,1	39,2
В том числе:									
РСФСР	102,6	24,8	24,0	134,1	35,9	26,6	151,4	55,3	36,6
Азербайджанская ССР	17,0	7,9	44,0	18,3	9,3	51,0	19,3	9,7	50,2
Туркменская ССР	4,6	4,6	91,5	6,1	3,9	64,0	6,1	3,6	59,0
Украинская ССР	4,6	0,4	25,0	2,8	0,3	10,7	3,7	0,3	8,1
Прочие	3,5	—	—	3,9	3,8	97,5	5,6	4,2	75,0

улавливается в ловушках, собирается и накапливается в земляных амбарах и нефтяных прудах. При этом из эмульсии испаряются легкие фракции нефти, она «стареет» и загрязняется механическими примесями.

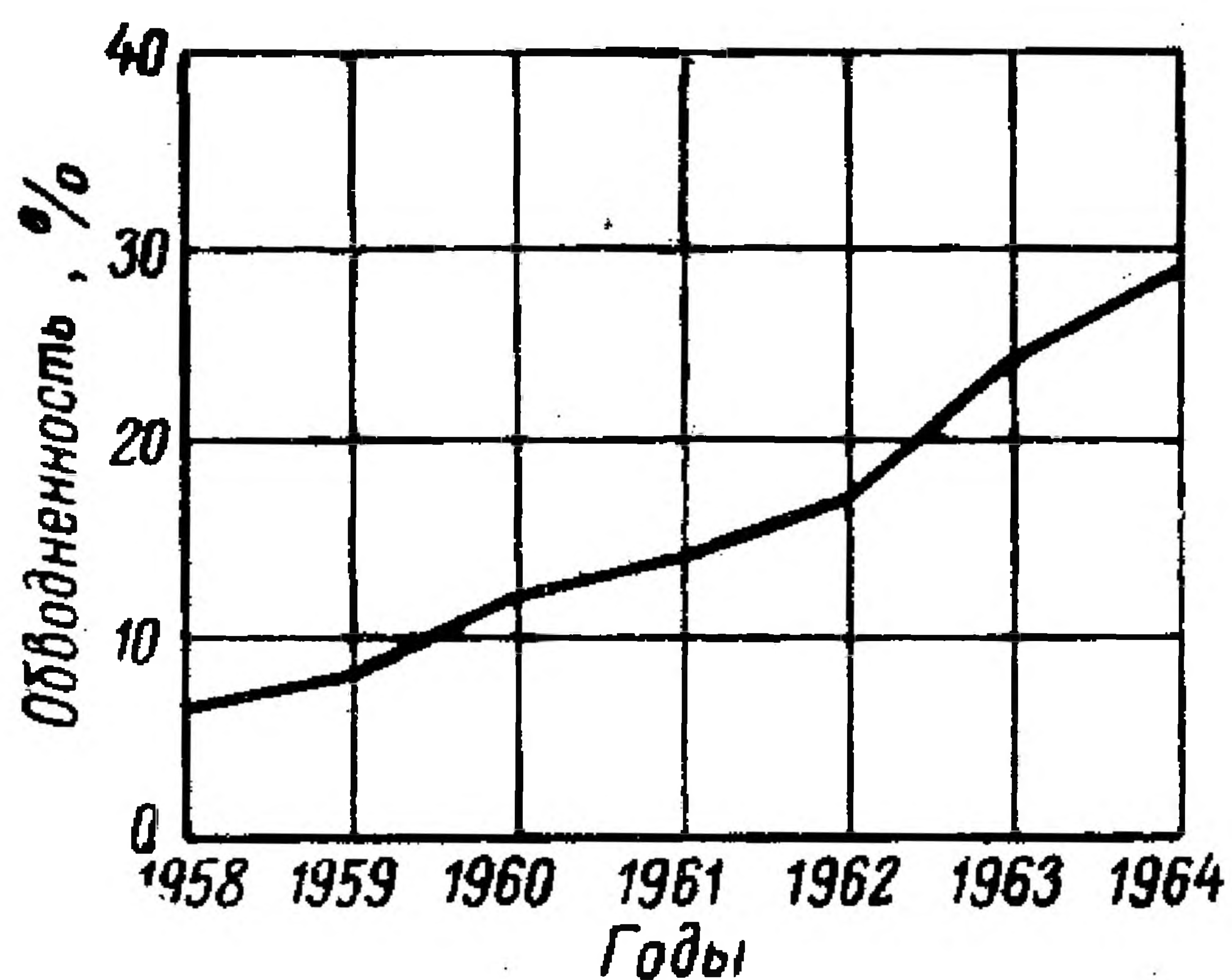


Рис. 1. Средняя обводненность нефти, добываемой в объединении Башнефть.

Однако бывают исключения, например, в бузовнинской нефти содержится около 2% механических примесей.

Механические примеси нефти состоят из взвешенных в ней высокодисперсных частиц песка, глины и других твердых пород, которые, адсорбируясь на поверхности глобул воды, способствуют стабилизации эмульсий воды в нефти. При большом содержании механических примесей ускоряется износ труб, по которым движется поток нефти. В отстойниках, резервуарах и трубах при подогреве нефти часть

**Количество деэмульгируемой нефти в Урало-Поволжье
и в Краснодарском крае**

(в % к общей добыче нефти)

Районы	1959 г.	1960 г.	1961 г.	1962 г.
Башкирская АССР	41,1	50,4	49,9	59,4
Оренбургская область	31,5	21,5	25,9	33,1
Татарская АССР	6,5	7,9	9,7	12,1
Куйбышевская область	20,3	25,9	33,2	39,1
Волгоградская область	4,7	6,1	15,9	22,2
Саратовская область	38,0	38,9	45,7	57,6
Краснодарский край	22,0	46,8	47,6	33,9

высокодисперсных механических примесей коагулирует, выпадает на дно и отлагается на стенках, образуя слой грязи и твердого осадка. При этом уменьшается производительность аппаратов, а при отложении осадка на стенках труб уменьшается их теплопроводность.

Содержание воды, солей и механических примесей в нефти отрицательно сказывается во время ее переработки на нефтеперерабатывающих заводах.

При большом содержании воды в нефти, поступающей на установки АВТ или АТ, нарушается технологический режим их работы, повышается давление в аппаратах и снижается их производительность, а также расходуется избыточное количество тепла на подогрев нефти.

Известно, что теплота испарения воды почти в 8 раз больше, чем бензина. Поэтому на испарение содержащейся в нефти воды расходуется в восемь раз больше тепла, чем на испарение такого же количества бензина. Аналогичная зависимость верна и при конденсации паров воды и бензина.

Еще более вредное действие, чем вода, оказывают на работу нефтеперерабатывающих установок хлористые соли, содержащиеся в нефти. Как известно, неорганические соли в нефти не растворяются и попадают в нее в виде растворов в эмульгированной воде. Концентрация солей в пластовых водах, сопутствующих нефти, обычно значительно ниже концентрации насыщенных растворов (см. табл. 3 и 5). Поэтому кристаллы солей, как правило, не содержатся в добываемых нефтях. Однако при испарении части воды, содержащейся в нефти, отделении газа в сепараторах, транспортировке, подогреве на установках обезвоживания и отстое подогретой нефти в емкостях кристаллы могут появиться. При содержании в нефти даже небольших количеств кристаллов сильно усложняется процесс обессоливания, так как кристаллики, обволакиваясь гидрофобной пленкой нефти, очень плохо вымываются водой.

При отложении солей и механических примесей в теплообменниках снижается коэффициент теплоотдачи и увеличивается расход топлива на подогрев нефти, забиваются трубы, что приводит к частым остановкам и весьма трудоемкой их очистке. При отложении солей и механических примесей на стенках печных труб снижается теплопроводность стенок, уменьшается свободное сечение труб, снижается производительность и, в конечном итоге, прогорают печные трубы.

Кроме того, механические примеси и кристаллические соли вызывают сильную эрозию печных труб и ретурбентов.

При перегонке нефти соли и механические примеси накапливаются в остаточных нефтепродуктах — мазутах и гудронах и ухудшают их качество, особенно газотурбинных топлив, сырья для каталитических процессов, для получения беззольного электродного кокса и др.

Ниже приведены средние данные по содержанию хлористых солей (в мг/л) в нефтях различных месторождений, обезвоженных до 1% остаточной пластовой воды:

Ромашкинская	1500—2500	Котуртепинская	1000—1200
Арланская	2300—2500	Озексуатская	600—800
Туймазинская (девонская)	2200—2500	Мангышлакская	1000—1100
Бавлинская	2000—2300	Усть-балыкская	} 800—1000
Южно-пермская (чернушинская)	1000—1200	Мегионская	
Мухановская	2000—2200	Гнединцевская	800—1200
Введенская	1600—1800	Глинско-розбышевская	1500—2000
Шкаповская	2200—2500	Качановская	1750—2100
Серноводская	2000—2500	Комсомольская	800—1000
Бугурусланская	2000—2500	Кашкарская	1200—1800
		Артемовская	70—125
		Бузовнинская	75

Содержание солей в пластовой воде, сопутствующей нефти, может несколько изменяться в процессе добычи нефти, особенно на тех нефтепромыслах, где применяется закачка воды в пласт (например, Ромашкинское месторождение). Из вышеприведенных данных видно, что в большинстве нефтей Советского Союза, имеющих в настоящее время промышленное значение, содержится большое количество хлористых солей, поэтому их обязательно нужно промывать водой для обессоливания.

В нефти, поступающей на переработку, должны практически полностью отсутствовать хлористые соли, а механических примесей должно быть не более 0,005%.

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛАСТОВЫХ ВОД

Глубинные воды нефтяных месторождений по химическому составу [7] можно разделить на хлоркальциевые и щелочные.

В различных горизонтах одних и тех же месторождений могут быть воды или обоих типов, или только хлоркальциевые, или только щелочные.

Хлоркальциевые воды, в основном, представляют собой раствор смеси хлоридов натрия, магния и кальция различной концентрации.

К хлоркальциевым водам относятся воды некоторых горизонтов месторождений Азербайджана, Дагестана, Туркмении, Грозненского и Эмбенского районов, Ухты и др.

Щелочные воды можно разделить на две подгруппы — хлоридно-щелочные и хлоридно-сульфатно-щелочные. Хлоридно-щелочные воды характеризуются полным отсутствием или наличием небольших количеств сульфатов (до 1%-экв). Эти воды представляют собой растворы хлоридов и карбонатов щелочей в различных соотношениях.

Хлоридно-сульфатно-щелочные воды являются наименее минерализованными. К щелочным относятся воды нефтяных месторождений Сахалина и некоторых горизонтов месторождений Дагестана.

Для месторождений Поволжья, приуроченных к отложениям Кунгура, содержание хлористых солей в пластовых водах составляет 9—15% и для отложений карбона и девона 22—25%.

В пластовых водах нефтяных месторождений Советского Союза соотношение хлоридов натрия, магния и кальция изменяется в широких пределах.

Для сопоставления в табл. 3 приведены результаты анализа пластовых вод Ромашкинского и Арланского месторождений. Как видно из этих результатов, соотношение хлоридов натрия, магния и кальция совершенно другое: для арланской нефти соответственно 56 : 10 : 34 и для ромашкинской 86 : 6 : 8.

Таблица 3

Результаты анализа пластовых вод

Ионы	Содержание ионов			
	Ромашкинское месторождение *		Арланское месторождение **	
	мг-экв / 100 г	%-экв	мг-экв / 100 г	%-экв
Na ⁺ + K ⁺	219,58	34,20	353,0	43,93
Ca ⁺⁺	74,00	11,69	31,7	3,94
Mg ⁺⁺	22,85	3,61	17,1	2,13
Cl ⁻	316,36	49,99	401,6	49,97
SO ₄ ⁻	0,07	0,01	0,24	0,03
HCO ₃ ⁻	Отсутствует		0,13	0,02

* $\rho_4^{20} = 1,1430$; pH = 5,4.

** $\rho_4^{20} = 1,1801$; pH = 6,5.

Вместе с хлоридами в пластовой воде некоторых месторождений нефти могут содержаться значительные количества сульфатов и карбонатов. Как видно из табл. 3, в пластовой воде Ромашкинского и Арланского месторождений сульфаты и карбонаты содержатся в незначительных количествах или их нет совсем.

При содержании больших количеств сульфатов в пластовой воде значительно затрудняется подготовка и переработка нефти, так как уже при 40° С растворимость сульфатов в воде уменьшается, они выпадают в осадок и отлагаются на стенках оборудования и труб.

Минерализация пластовых вод нефтяных месторождений (в мг-экв/л) обычно характеризуется следующими показателями [7]: плотностью; количеством сухого остатка (в %); суммой миллиграмм-эквивалентов ионов, содержащихся в 1 л, 1 кг или 100 г воды.

При исследовании химического состава солей, растворенных в воде, определяют не количество той или иной соли, а содержание ионов металлов и кислотных остатков, так как точно установить, в какие комбинации объединены ионы, невозможно. Поэтому наиболее рациональным методом выражения состава солей, растворенных в пластовой воде, является миллиграмм-эквивалентная и процентно-эквивалентная форма.

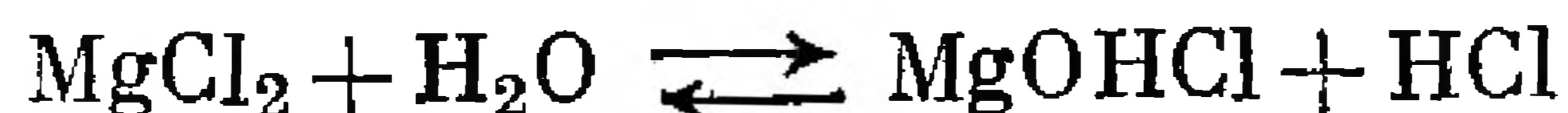
Результаты всех анализов вод нефтяных месторождений обычно выражают в миллиграмм-эквивалентной форме (см. табл. 5), а также по Пальмеру, который предложил объединить отдельные ионы в определенные группы.

В водах многих нефтяных месторождений присутствуют иодистые и бромистые соли щелочных и щелочно-земельных металлов. В некоторых водах, возможно, содержатся сульфиды натрия, железа, кальция и нафтенаты. Кроме указанных соединений, которые дают истинные растворы, в воде могут присутствовать и соли кремниевой кислоты, соединения никеля, марганца, магния, способные образовывать с водой коллоидные растворы и суспензии.

Вещества, содержащиеся в пластовой воде в виде коллоидных растворов, мало изучены, но их присутствие может влиять на образование устойчивых нефтяных эмульсий.

КОРРОЗИОННОЕ ДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В НЕФТИ

Присутствие хлоридов в нефти — основной фактор, обуславливающий потенциальное корродирующее действие нефти в процессе ее перегонки. При подогреве нефти до 120° С и выше в присутствии даже следов воды происходит интенсивный гидролиз хлоридов с выделением сильно корродирующего агента — хлористого водорода. Гидролиз хлоридов идет согласно следующим уравнениям:



С повышением температуры скорость гидролиза хлоридов значительно увеличивается; так, по данным американских исследователей, хлористый магний в нефти гидролизуется на 90% при 343° С [8, 9]. Из содержащихся в нефти хлоридов наиболее легко гидролизуется хлористый магний, за ним следует хлористый кальций и труднее всех гидролизуется хлористый натрий. Доля хлоридов, конвертированных в хлористый водород, увеличивается при уменьшении концентрации хлоридов, что видно из рис. 2. Это подтверждается также исследованиями авторов, которыми в лабораторных условиях опре-

делено количество хлористого водорода, образующегося при подогреве ромашкинской нефти с различным содержанием хлоридов до 150° С в течение 2 ч. Результаты определения приведены в табл. 4.

Таблица 4

Выделение хлористого водорода из нефти при подогреве

Содержание в нефти		Количество выделившегося хлористого водорода мг/л
воды %	хлоридов мг/л	
2,0	4150	1,7
0,1	40	0,5
Следы	5—8	0

Как видно из данных табл. 4, выделение хлористого водорода не обнаружено только при содержании хлоридов в нефти 8 мг/л и менее.

Даже небольшое количество хлористого водорода может значительно усилить коррозию конденсационного оборудования установок АТ и АВТ, вызываемую сероводородом, выделяющимся при перегонке сернистых нефтей. Сероводород, реагируя с железом, образует нерастворимый в воде сульфид железа, который покрывает тонкой пленкой стенки аппаратов и таким образом защищает их от дальнейшего действия коррозионных агентов. Выделившийся хлористый водород разлагает защитную пленку сульфида железа, при этом выделяются новые порции коррозионного сероводорода и образуется растворимое в воде хлористое железо.

В результате обнажается поверхность металла и протекает интенсивная сопряженная коррозия сероводородом и хлористым водородом. Необходимо также отметить, что одновременно с химической коррозией соленая вода, содержащаяся в нефти, вызывает и электрохимическую коррозию оборудования, которая довольно интенсивно протекает уже при обычных температурах, например, в нижней части резервуаров.

При небольшом содержании хлоридов хорошие результаты [11] дает химический способ подавления хлористоводородной коррозии

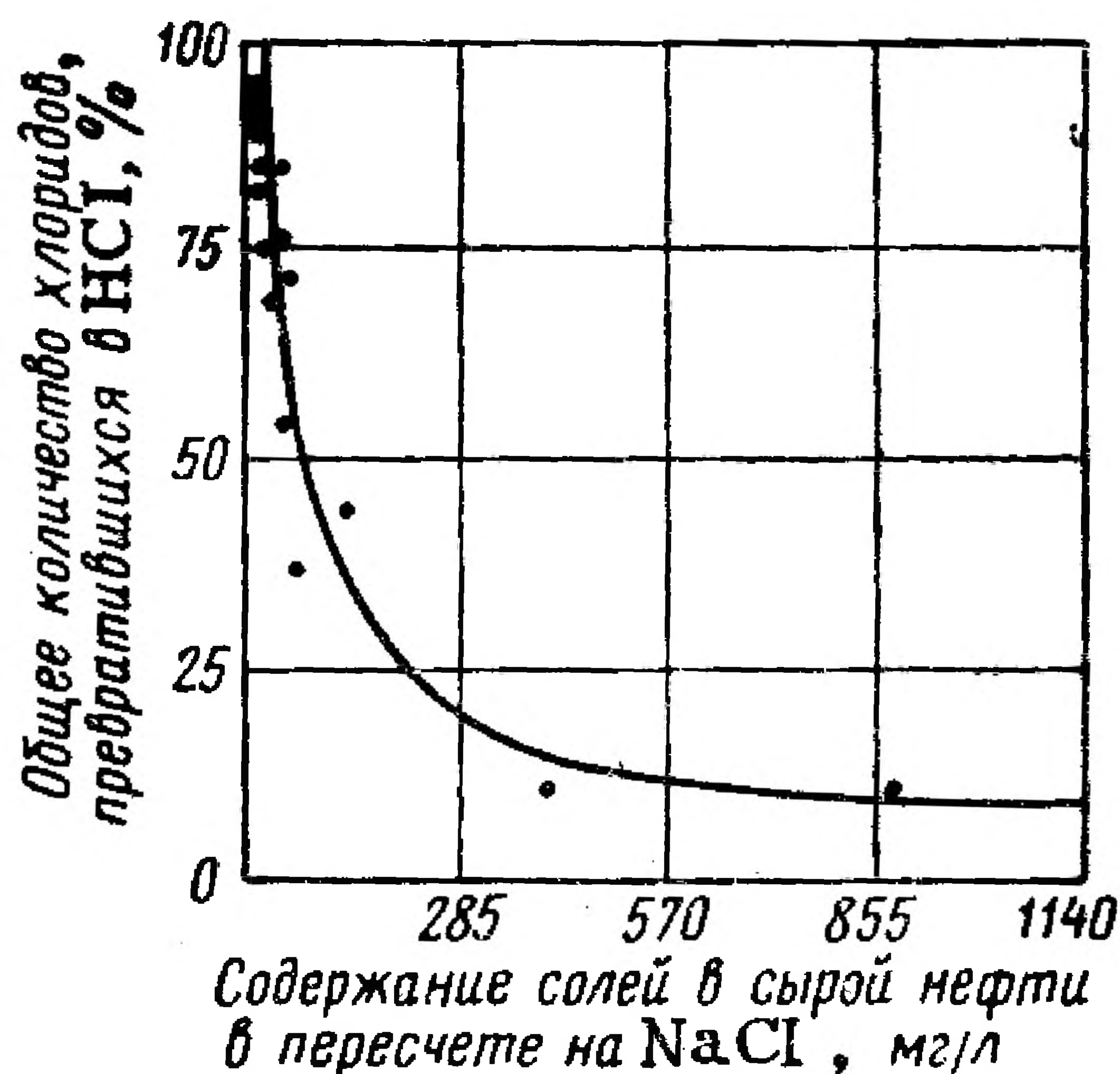


Рис. 2. Зависимость конверсии хлоридов в хлористый водород от их концентрации.

на АВТ с применением смеси каустической и кальцинированной соды. Однако при этом ухудшается качество мазутов, используемых как газотурбинное и котельное топлива. Наиболее рационально возможно полное обессоливать и обезвоживать нефть.

Вместе с водой и солями при полном обессоливании из нефти в значительной степени удаляются механические примеси, мышьякостые соединения, металлоорганические соединения ванадия и других металлов, которые обычно концентрируются на поверхности глобул эмульгированной воды (табл. 5). При разрушении эмульсии они удаляются вместе с промывной водой.

Таблица 5

Содержание металлов в нефти до и после обессоливания [10]

Показатели	Сырая нефть	Обессоленная нефть	
		после первой ступени	после второй ступени
<i>Уэйбернская нефть</i>			
Плотность ρ_4^{20}	0,889	—	—
Содержание:			
хлоридов (в пересчете на NaCl), мг/л . . .	200	11,5	0
зола, 1 ч. на 1 млн. ч.	373	100	94
элементов в золе по спектральному анализу, 1 ч. на 1 млн. ч.			
Fe	2,75	0,67	0,13
Ni	12,8	13,7	11,4
V	22,5	15,4	11,0
Ca	6,7	0,8	0,5
Na	110,0	9,0	0,4
<i>Техас-оклахомская нефть</i>			
Содержание:			
хлоридов, мг/л	78	7,0	1,5
мышьяка в дистиллятах, 1 ч. на 1 млрд. ч.			
фракция 82—182° С	86	5,3	1,3
» 82—204° С	107	14,7	3,3

Если раньше под обессоливанием понимали только удаление основной массы хлоридов до содержания 40 мг/л в нефти, поступающей на переработку, то теперь обессоливание нефти означает полное удаление хлоридов и значительное уменьшение содержания многих соединений, которые мешают дальнейшей переработке нефти, а также снижают качество остаточных нефтепродуктов.

При глубоком обессоливании нефти до содержания хлоридов 5 мг/л практически полностью удаляются соединения мышьяка, попадающие в бензиновую фракцию и являющиеся сильным ядом для платинового катализатора в процессе риформинга. Содержание ванадия в золе нефти после ее обессоливания уменьшается в 2 раза, почти полностью удаляется железо, кальций и натрий. Известно,

что особенно сильным коррозионным агентом в газотурбинных топливах является ванадий в присутствии натрия. Поэтому снижение содержания соединений ванадия в нефти попутно с полным удалением хлористого натрия имеет большое значение при дальнейшей ее переработке.

Согласно современным требованиям, в топочных мазутах не должно содержаться золы более 0,05%, ванадия в топливе для газовых турбин не более 0,0001%, а для котельных агрегатов 0,0003%.

На современных нефтеперерабатывающих заводах США (в Лейк-Чарлзе, Делавере и др.) обеспечивается глубокое обессоливание (содержание хлоридов снижают до 1 мг/л) нефти и тем самым бесперебойная работа установок АВТ в течение двух лет и более [4]. Таким образом, достигается большой экономический эффект. Установки, перерабатывающие нефть с большим содержанием хлоридов, работают без остановки менее года.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБРАЗОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ И ИХ УСТОЙЧИВОСТИ

ОБРАЗОВАНИЕ ЭМУЛЬСИЙ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

✓ Эмульсии представляют собой дисперсные системы двух жидкостей, не растворимых или малорастворимых друг в друге, одна из которых диспергирована в другой в виде мелких капелек (глобул).

✓ Диспергированная жидкость является *внутренней*, или *дисперсной фазой*, а жидкость, в которой она находится, называется *дисперсионной средой* (*внешней, сплошной*).

← Свойства эмульсий близки к свойствам коллоидных растворов, хотя величина диспергированных частиц у них различна. Эмульсии относятся к микрогетерогенным системам, частицы которых видны в микроскоп, а коллоидные растворы — к ультрамикрогетерогенным системам, частицы которых в микроскоп не видны [12].

✓ При образовании эмульсии увеличивается поверхность дисперсной фазы, поэтому для осуществления процесса эмульгирования должна быть затрачена определенная работа, которая концентрируется на поверхности раздела фаз в виде свободной поверхностной энергии. Энергия, затраченная на образование единицы межфазной поверхности, называется *поверхностным (межфазным) натяжением*. Глобулы дисперсной фазы имеют сферическую форму, так как такая форма имеет наименьшую поверхность и наименьшую свободную энергию для данного объема.

✓ Свободная энергия капель дисперсной фазы способствует их слиянию (коалесценции), но помехой этому в устойчивых эмульсиях являются *стабилизаторы эмульсии*. В эмульсиях чистых, несмешивающихся жидкостей, не содержащих эмульгаторов, капли быстро сливаются и эмульсия разрушается.

Количество глобул воды в 1 л 1%-ной высокодисперсной эмульсии исчисляется триллионами, а общая площадь поверхности — десятками квадратных метров. На такой огромной поверхности может адсорбироваться большое количество стабилизирующих эмульсию веществ.

✓ Эмульсии, характеризующиеся высокой степенью дисперсности, являются термодинамически устойчивыми равновесными системами, не требующими введения эмульгатора-стабилизатора. Называются они критическими, или лиофильными, эмульсиями в отличие от

обычных лиофобных эмульсий. Критическими эмульсиями они называются потому, что такие же эмульсии образуются из двух ограниченно смешивающихся жидкостей (анилин и вода, изоамиловый спирт и вода) при температурах, близких к критическим температурам смешения.)

Все двухфазные дисперсные системы делятся на две группы по величине удельной свободной межфазной энергии, измеряемой поверхностным натяжением σ . К первой группе относятся *лиофобные дисперсные системы* — термодинамически агрегативно неустойчивые, характеризующиеся некоторым временем существования, с относительно высоким межфазным натяжением $\sigma > \sigma_m$, большим граничного значения σ_m . Ко второй группе относятся *лиофильные дисперсные системы* — термодинамически устойчивые, самопроизвольно образующиеся эмульсии со значением межфазной поверхностной энергии, меньшим граничного значения σ_m .

Лиофильные системы являются полукolloидами (семиколлоидами) и характеризуются высокой дисперсностью. Предельный случай лиофильных систем соответствует безграничной взаимной растворимости, когда $\sigma = 0$, т. е. образованию однофазной системы — истинного раствора, обычного, или высокомолекулярного, в данной среде.

Непрерывный переход от лиофобных к лиофильным системам, т. е. от грубодисперсных систем через полукolloиды к истинным растворам может быть осуществлен различными путями. Лиофильные эмульсии, например, могут образоваться непосредственно из обычных лиофобных эмульсий типа «масло в воде» при введении поверхностно-активного компонента (мыла) в достаточно большом количестве. При этом межфазное натяжение становится меньше критического значения и самопроизвольное эмульгирование происходит в результате своеобразного обращения фаз: наружная среда — вода поглощается масляной фазой, содержащей большое количество коллоидально растворенного мыла.

Образование обычных лиофобных эмульсий происходит не только при механическом воздействии на систему, но и при действии на каплю силы, способствующей уменьшению прочности стабилизирующей оболочки; так, под действием электрического поля высокого напряжения наряду с деэмульгированием происходит диспергирование воды в масле.

О механизме образования эмульсий имеется много различных гипотез, однако не все они подтверждаются опытными данными. В Советском Союзе большие исследования по этому вопросу были проведены акад. П. А. Ребиндером и его школой [1, 13]. В их трудах механизм образования эмульсии представлен в следующем виде.

Первой стадией диспергирования является растягивание капли жидкости в цилиндр, что сопровождается увеличением поверхности дисперсной фазы и происходит с затратой работы для преодоления молекулярных сил поверхностного натяжения. Вытянутая капля становится неустойчивой и распадается на мелкие частицы, приобретающие сферическую форму. Этот распад является второй стадией процесса, сопровождается уменьшением поверхности и свободной поверхностной энергии. Образующиеся при перемешивании цилиндрики жидкости начинают распадаться на капельки только тогда, когда их длина становится больше длины окружности сечения. В третьей стадии происходят одновременно процессы коалесценции при столкновении капель и диспергирования образовавшихся капель. Однако чем меньше становятся капельки, тем труднее происходит их вытягивание. Под действием увеличивающегося капиллярного давления более мелкие капли делаются все более жесткими, сопротивляющимися изменению формы. Установлено, что диспергирование происходит не только при растяжении капель, но и даже при небольшом сжатии.

По характеру дисперсной фазы и дисперсионной среды различают эмульсии двух типов: первые так называемые эмульсии прямого типа — эмульсии неполярной жидкости в полярной (Н/В); и вторые —

обратного типа — эмульсии полярной жидкости в неполярной (В/Н). Устойчивые лиофобные нефтяные эмульсии, образующиеся при добыче нефти и ее обессоливании, как правило, относятся к эмульсиям второго типа (В/Н). Тип эмульсии обычно устанавливают при определении свойств ее дисперсионной среды. Эмульсии Н/В смешиваются с водой, не смачивают гидрофобную поверхность и обладают высокой электропроводностью. Эмульсии В/Н смешиваются с маслом или нефтью, смачивают гидрофобную поверхность и не обладают заметной электропроводностью.

Тип светлых эмульсий можно также определить по их окрашиванию: эмульсии В/Н окрашиваются маслорастворимыми красителями (судан III), а Н/В — водорастворимыми красителями (метилевый голубой). Эмульсии типа Н/В обладают совершенно иными свойствами, чем эмульсии В/Н, и методы разрушения их различны.

Установлено [13], что тип образующейся эмульсии в значительной степени зависит от соотношения объемов несмешивающихся жидкостей — дисперсионной средой стремится стать та жидкость, объем которой больше. При смешении жидкостей в присутствии эмульгатора значение соотношения объемов жидкостей значительно снижается, а иногда и совсем теряется. Установлено также, что на тип эмульсии влияет гидрофобность или гидрофильность стенок и поверхности мешалки, в которой происходит смешение двух фаз.

Эмульгаторы, обладающие гидрофобными свойствами, образуют эмульсию типа В/Н, а эмульгаторы гидрофильные — эмульсию типа Н/В. Необходимо отметить весьма интересное свойство — антагонистичность гидрофобных и гидрофильных эмульгаторов. При совместном присутствии одни эмульгаторы стремятся вытеснить другие, что приводит иногда к обращению фаз, т. е. к превращению эмульсии Н/В в эмульсию В/Н и наоборот.]

Разработанный П. А. Ребиндером метод характеристики элементарной устойчивости (см. следующий раздел этой главы) в зависимости от «выживания» эмульсии одного из двух типов объясняет также обращение фаз. Наиболее вероятный механизм обращения фаз можно представить следующим образом: эмульгатор как поверхностно-активное вещество, адсорбируясь на поверхности глобул, например эмульсии Н/В, превращает отдельные участки поверхностного слоя в смачиваемые маслом (нефтью). При определенном количестве эмульгатора и диспергированной фазы защитный поверхностный слой стремится выгнуться в обратную сторону, в результате чего дисперсионная среда превращается в дисперсную фазу.

Обращение фаз изучали многие исследователи на самых разнообразных эмульсиях с разными эмульгаторами. Например, Батнагар [13] весьма обстоятельно изучил обращение фаз под действием электролитов на эмульсиях воды и парафинового масла, применяя в качестве эмульгатора мыла олеиновой, стеариновой и линолевой кислот. На основании проведенных исследований он сделал следующие выводы:

имеется отчетливое влияние валентности электролита; так, для обращения эмульсии Н/В трехвалентные электролиты (сульфаты алюминия и хрома) требуются в меньшем количестве, чем двухвалентные;

металлы, образующие положительно заряженные ионы в электролитах, по способности вызывать обращение эмульсии можно расположить в следующий

ряд: $Al > Cr > Ni > Pb > Ba > Sr$ (кальций, двухвалентное железо и магний по своему действию аналогичны стронцию);

природа присутствующего эмульгатора влияет на количество электролитов, требующихся для обращения фаз, но влияние валентности электролитов по-прежнему имеет место.

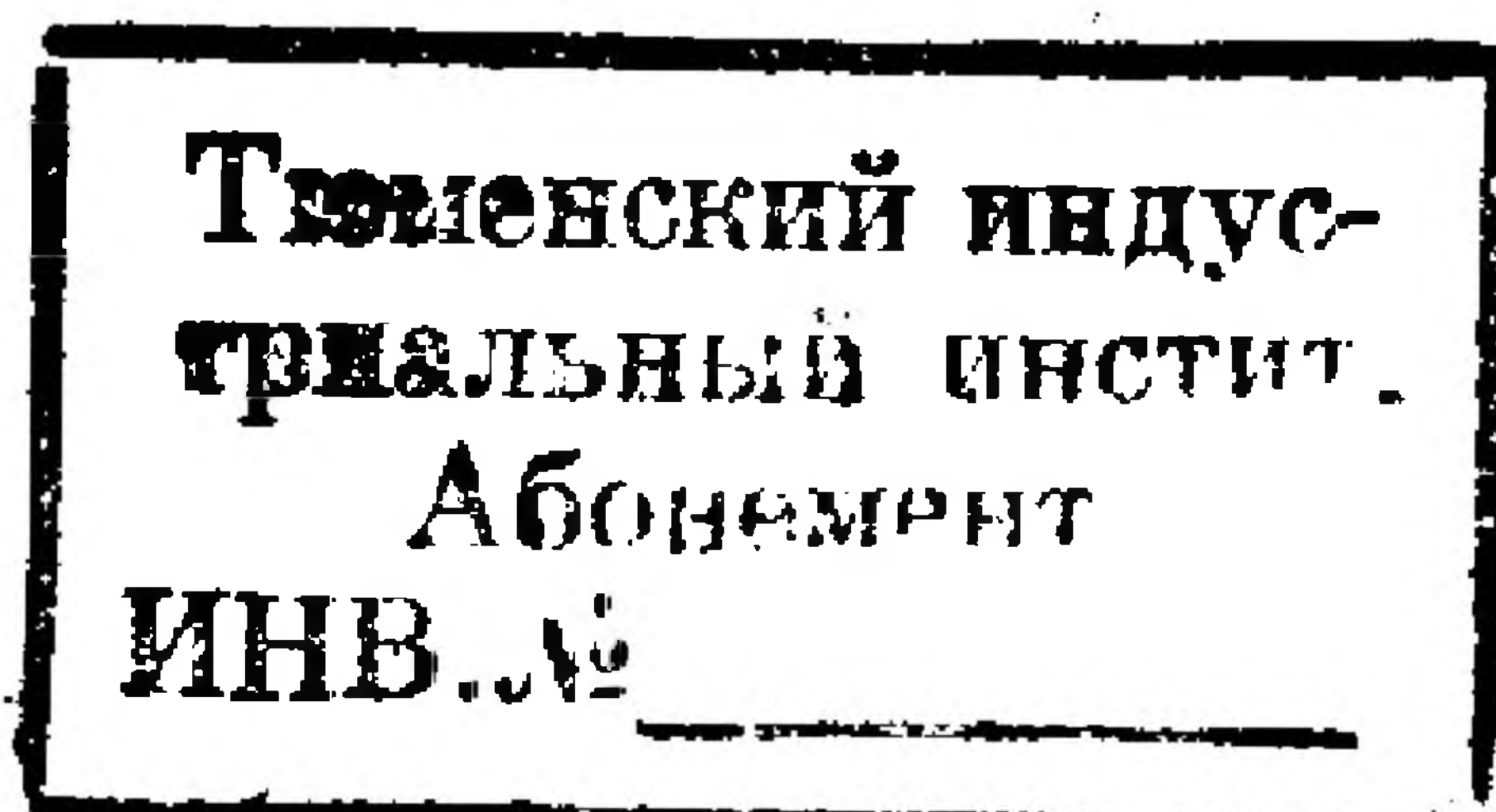
Часто в результате обращения фаз образуются так называемые *множественные эмульсии*, в которых дисперсная фаза сама является эмульсией, содержащей глобулы другой фазы. Множественная эмульсия может возникать при одновременном присутствии в системе двух эмульгаторов, противоположных по своему действию.

По величине концентрации дисперсной фазы все эмульсии делят на разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные. Под разбавленными эмульсиями, в данном случае, понимают высокодисперсные эмульсии, содержащие до 0,1% дисперсной фазы по величине частиц они близки к коллоидным растворам, т. е. диаметр капелек около 10^{-5} см. Разбавленные эмульсии агрегативно устойчивы без введения эмульгаторов, по своим свойствам они больше всего похожи на лиофобные золи. Примером разбавленной эмульсии может быть эмульсия машинного масла в воде, образующаяся при конденсации пара в процессе работы паровой машины.

170829 / К концентрированным эмульсиям относятся высокодисперсные системы с сравнительно большим содержанием дисперсной фазы (до 74 объемн. %). Указанный максимальный предел концентрации относится к монодисперсным эмульсиям и соответствует максимально возможному объемному содержанию недеформированных капель независимо от их размера. Реальные эмульсии получаются обычно полидисперсными, и этот предел для них является условным, так как упаковка капель бывает иной, чем в монодисперсных эмульсиях, например, между большими каплями могут помещаться мелкие. В концентрированных эмульсиях диаметр диспергированных капель составляет более 0,1 мк, капельки хорошо видны под обычным микроскопом, следовательно, такие эмульсии относятся к микрогетерогенным системам. Они легко седиментируют, особенно когда разница в плотностях дисперсной фазы и дисперсионной среды велика.

Эмульсии, образующиеся при добыче и обессоливании нефти, относятся преимущественно к эмульсиям этого вида. Агрегативная устойчивость таких эмульсий весьма разнообразна и определяется многими факторами, которые подробно изложены в последующих главах.

К высококонцентрированным, или желатинированным, эмульсиям относятся дисперсные системы жидкость — жидкость с большим содержанием дисперсной фазы (более 74 объемн. %). Высокодисперсные эмульсии обладают совершенно иными свойствами, чем концентрированные. Вследствие плотной упаковки капель они не способны к седиментации и обладают механическими свойствами, похожими на свойства гелей. К эмульсиям такого вида относятся консистентные смазки.



УСТОЙЧИВОСТЬ ЭМУЛЬСИЙ. ЭМУЛЬГАТОРЫ И СТАБИЛИЗАТОРЫ ЭМУЛЬСИЙ

Для нефтяных эмульсий самым важным показателем является их устойчивость, т. е. способность в течение определенного времени не разрушаться и не разделяться на две несмешивающиеся фазы.

С термодинамической точки зрения, как указывалось ранее, нефтяные эмульсии принадлежат к неустойчивым системам, которые все время стремятся достигнуть состояния равновесия. Агрегативная устойчивость эмульсий измеряется временем их существования и для разных нефтяных эмульсий колеблется от нескольких секунд до многих лет. Установлено [1, 13, 14, 15], 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 τ :

$$\tau = \frac{H}{v} \text{ сек}$$

где H — высота столба эмульсии, см; v — средняя линейная скорость самопроизвольного расслоения системы, см/сек.

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 смешении нефти с водой возможно образование эмульсии двух типов: вода в нефти (В/Н) и нефть в воде (Н/В). Способность двух взаимно нерастворяющихся жидкостей образовывать эмульсии того или иного типа предложено характеризовать величиной

$$\gamma = \frac{\tau_{\text{в}}}{\tau_{\text{н}}} \cdot \frac{V_{\text{н}}}{V_{\text{в}}}$$

С увеличением показателя γ возрастает способность к образованию эмульсий типа В/Н, а с уменьшением — к образованию эмульсий типа Н/В. Соотношение времени жизни капель нефти $\tau_{\text{н}}$ и воды $\tau_{\text{в}}$ 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 ($\tau_{\text{в}} > \tau_{\text{н}}$), 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. Е. К. Венстрем, Н. Н. Серб-Сербиной и др. [16, 17] установлено, что элементарная устойчивость τ эмульсии возрастает с увеличением концентрации стабилизаторов до насыщения адсорбционного слоя или, как показано А. А. Трапезниковым [18, 19], до достижения оптимальных структурно-механических свойств слоя.

Об устойчивости нефтяных эмульсий, механизме образования адсорбционного слоя и его роли, о влиянии твердых частиц на эмульсию имеется достаточно сведений в литературе [14, 20—27].

П. А. Ребиндер приходит к выводу [16, 1], что стабилизацию нефтяных эмульсий обеспечивают:

сильно поверхностно-активные вещества, например нафтеновые и жирные кислоты, низшие смолы; эти вещества способствуют интенсивному диспергированию системы, при адсорбции на границе фаз создают неструктурированные молекулярные слои;

вещества со слабыми поверхностно-активными свойствами, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и ангидриды, высшие смолы; эти соединения образуют структурированные слои, которые обеспечивают высокую стабилизацию эмульсий;

твердые вещества минерального и органического характера; благодаря их избирательному смачиванию фазами прилипают к дисперсионным каплям и образуют прочные бронированные слои; частицы твердых эмульгаторов должны быть значительно меньше капелек воды.

Образование на глобулах воды стабилизирующих адсорбционных слоев со структурно-механическими свойствами препятствует их коалесценции при столкновении. Состав и строение этих слоев весьма разнообразны и зависят от состава нефти и содержания в ней диспергированных частиц. Большое значение имеют также содержание в пластовой воде, соиздающей нефти, растворенных и диспергированных веществ и кислотность воды. Для исследования свойств и состава природных эмульгаторов были сделаны попытки непосредственно выделить их из нефтяных эмульсий и исследовать их состав.

В. Г. Беньковский [28] впервые разработал оригинальную методику выделения и исследования состава эмульгаторов из нефтяных эмульсий. При исследовании состава эмульгаторов из нефтей Мангышлака [29] оказалось, что они состоят в основном из асфальтенов, смол, парафинов и минеральных примесей. Другими исследователями установлено, что в органической части эмульгаторов содержатся нафтеновые кислоты, смолы, асфальтены, парафин, церезин, порфирины, углистые частицы, металлические и кремнийорганические соединения.

В образовании адсорбционных слоев принимают участие вещества с высокой поверхностной активностью, такие как нафтенаты и соединения типа порфиринов. Порфирины и металл-порфириновые комплексы (остатки хлорофилла и гематина [30]) обнаружены во многих нефтях. Из металл-порфириновых соединений в нефтях наиболее

распространены соединения никеля и ванадия, встречаются также соединения цинка, меди, кальция, магния, железа и титана.

Для высокопарафинистых нефтей (озексуатская, мангышлакская) одним из основных стабилизаторов эмульсии являются микрокристаллы высокомолекулярных парафинов [31] и церезинов с высокой температурой плавления, которые адсорбируются на межфазной поверхности. Неорганическая часть эмульгаторов состоит из глины, песка и горных пород, содержащихся в высокодисперсном состоянии в нефти или в пластовой воде. Неорганическая часть эмульгаторов часто прочно связана с органической и трудно от них отделяется.

Имеются основания считать, что эмульгаторами и стабилизаторами эмульсий В/Н являются все вещества, содержащиеся в нефти в виде коллоидного раствора или высокодисперсной суспензии. Это подтверждается тем, что если значительную часть эмульгаторов перевести из коллоидного раствора в истинный, то эмульгируемость нефти резко снизится. Так, если нефть, склонную к образованию устойчивых эмульсий, разбавить ароматическими углеводородами, то такая смесь уже не даст устойчивых эмульсий. Очевидно, это происходит потому, что асфальтены, смолистые вещества, порфирины, микрокристаллы парафина и церезина хорошо растворяются в ароматических углеводородах, образуя истинный раствор. Вещества же, образующие истинный раствор в нефти (например, нафтеновые кислоты), могут быть эмульгаторами только в том случае, если они вступают в реакцию с солями, содержащимися в эмульгированной воде, с образованием соединений, не растворимых в нефти.

В последнее время многие исследователи считают, что основными стабилизаторами эмульсий В/Н являются коллоиднодиспергированные в нефти в виде мицелл асфальто-смолистые вещества [20, 21]. Ультрацентрифугированием эти коллоиды можно выделить из нефти в неизменном виде. Коллоидные частички, участвовавшие в образовании мицелл, накапливаются на поверхности раздела фаз нефть-вода и образуют механически прочную пленку. Установлено также, что величина поверхностного натяжения нефти обратно пропорциональна содержанию асфальтенов и коксуемости (по Конрадсону). В присутствии нафтеновых мыл эмульсии В/Н преимущественно образуются: когда имеется избыточная нефть; когда концентрация мыла настолько мала, что образуется молекулярно-дисперсный раствор; когда вязкость нефтяной фазы больше, чем водной. Мыла нафтеновых кислот могут образоваться только в том случае, когда контактирующая с нефтью пластовая вода имеет щелочную реакцию, большинство же пластовых вод известных месторождений имеют кислую реакцию.

Адсорбция диспергированных деэмульгаторов на водно-нефтяной поверхности, утолщение межфазного слоя и гелеобразование протекают во времени, поэтому эмульсия В/Н со временем становится более устойчивой, чем только что образовавшаяся — происходит так называемое «старение» эмульсии. Старение нефтяных эмульсий в начальный период идет очень интенсивно, потом постепенно замедляется и часто уже через сутки прекращается. Об изменении

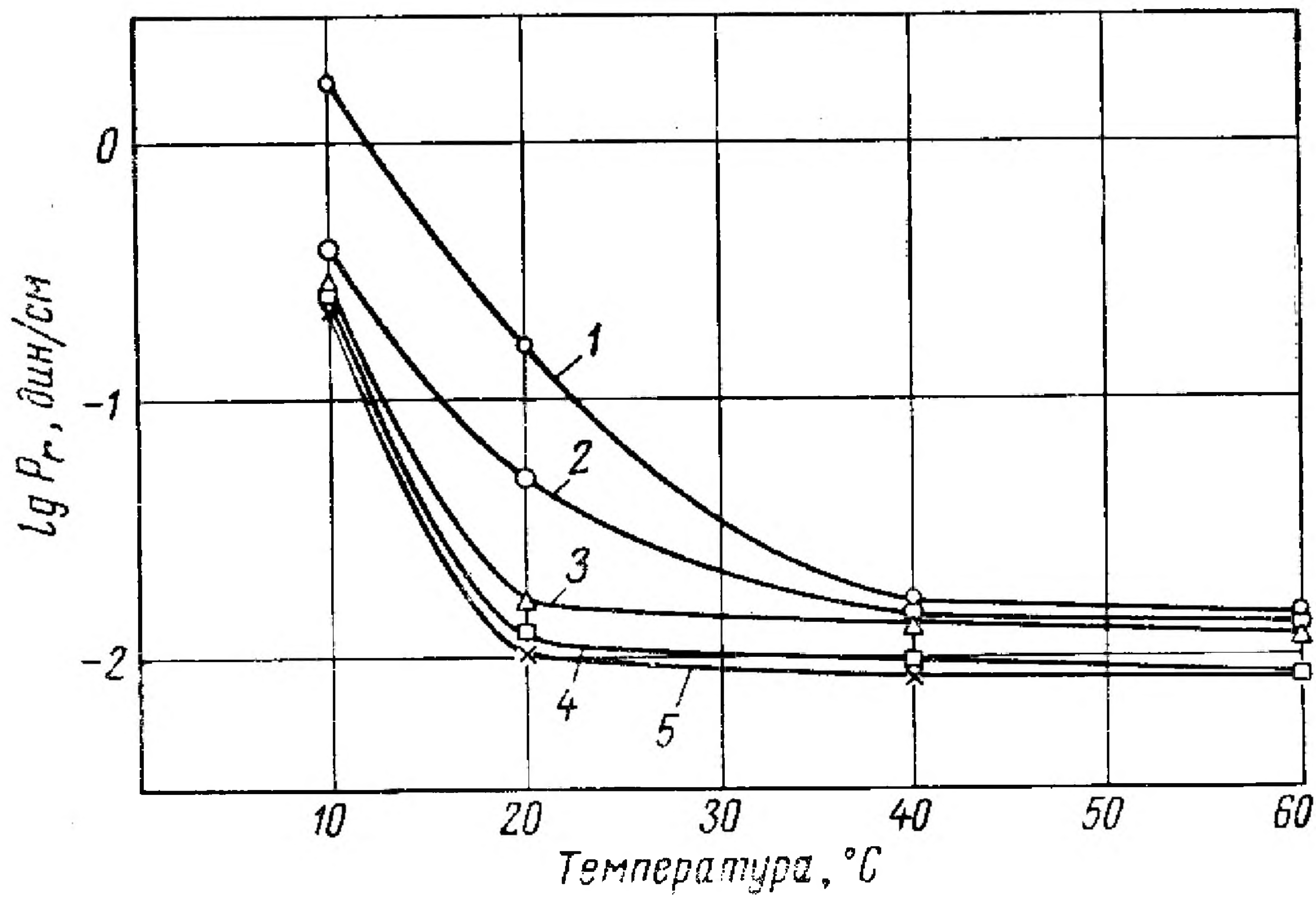


Рис. 3. Изменение механической прочности слоя на границе ромашкинской нефти и пластовой воды в зависимости от температуры при продолжительности опыта:

1 — 5 ч; 2 — 2 ч; 3 — 1 ч; 4 — 0,5 ч; 5 — 0,25 ч.

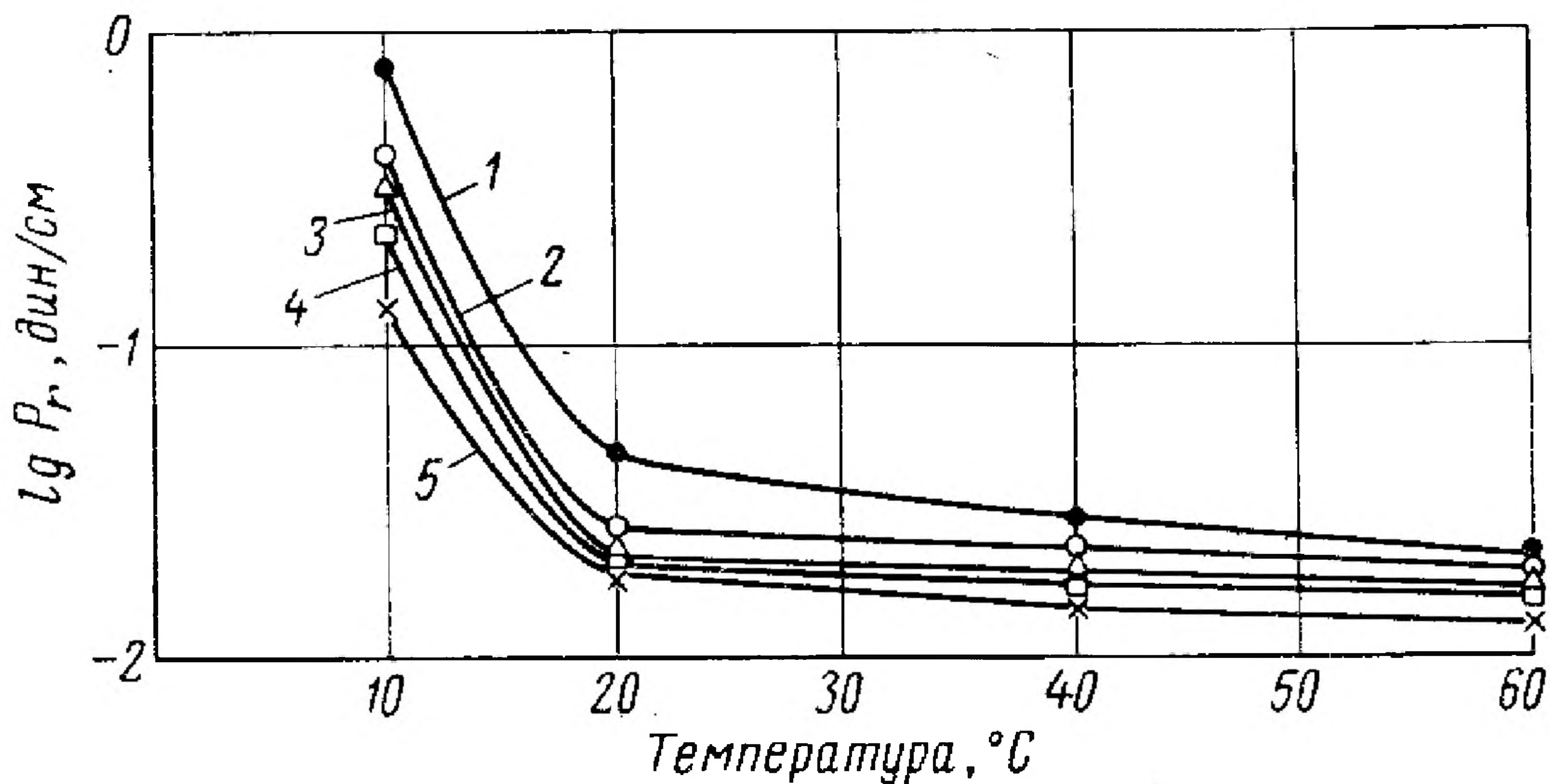
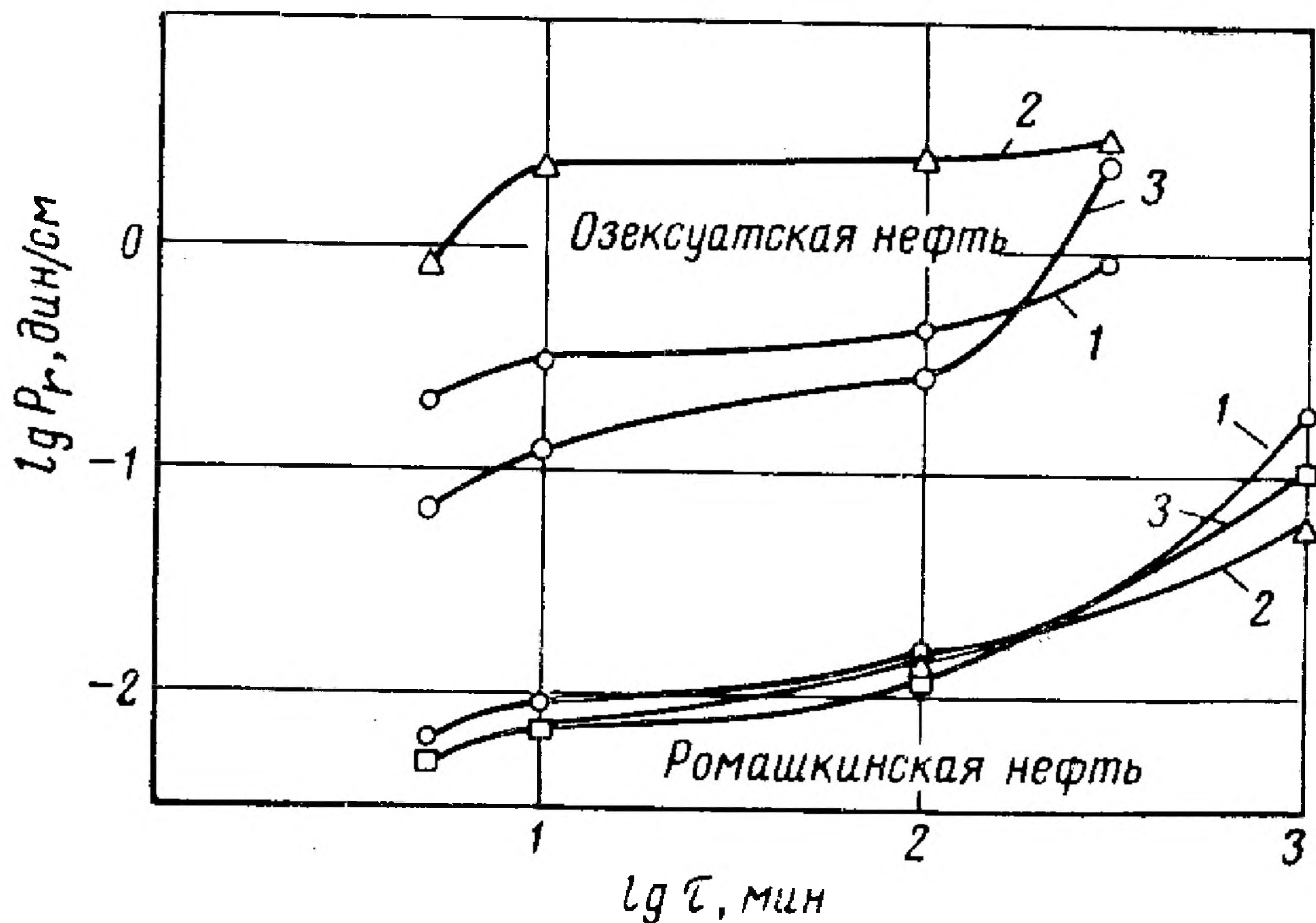


Рис. 4. Изменение механической прочности слоя на границе арланской нефти и пластовой воды. (Обозначения кривых те же, что и на рис. 3.)

Рис. 5. Влияние концентрации деэмульгатора ОЖК на механическую прочность слоя ромашкинской и озексуатской (при 30° С) нефтей:

1 — 0,00625%; 2 — 0,0125%; 3 — 0,025%.



механической прочности образующегося межфазного слоя можно судить по максимальному напряжению сдвига на границе раздела нефть — вода, измеренному через определенные промежутки времени.

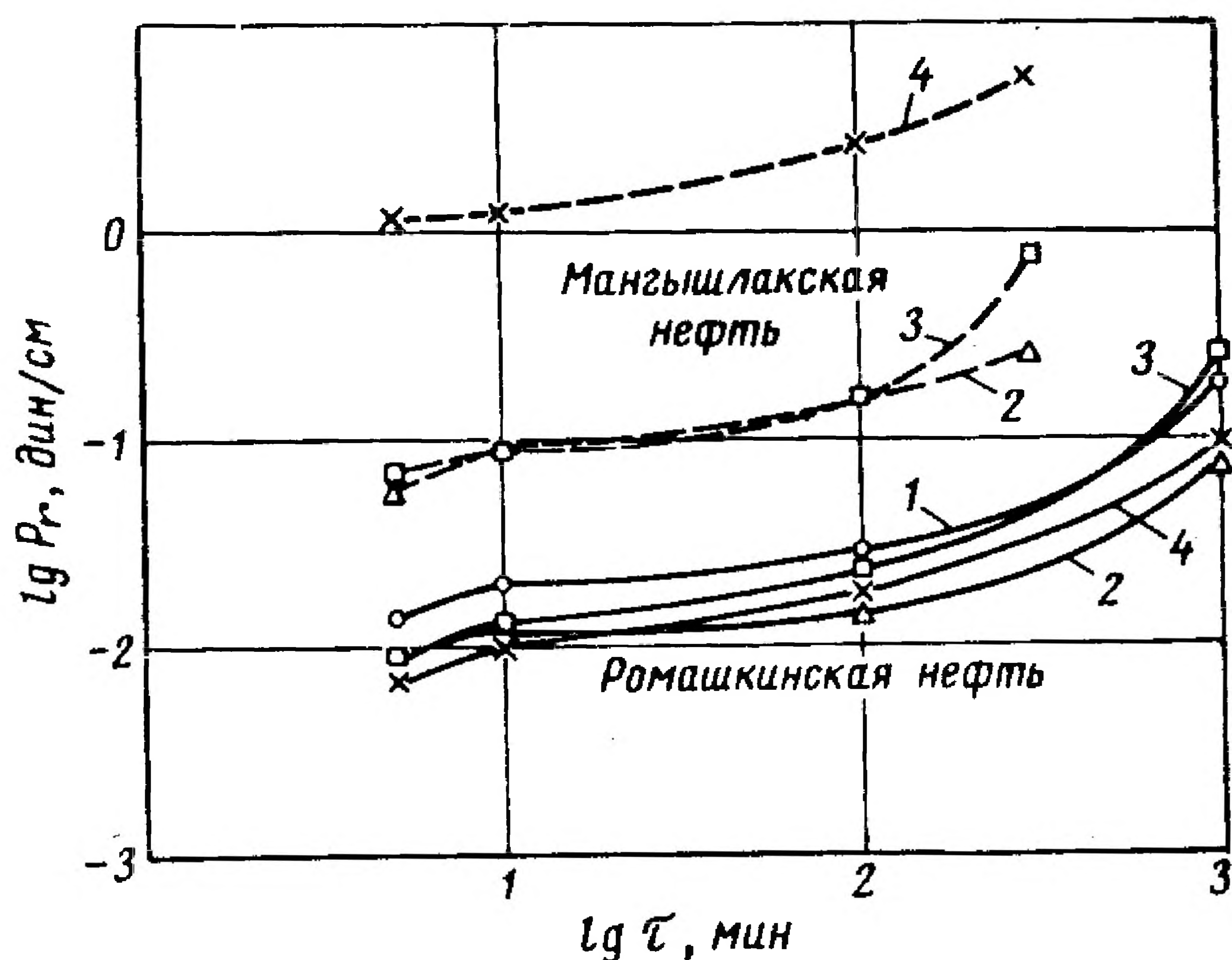


Рис. 6. Влияние концентрации деэмульгатора ОЖК на механическую прочность слоя ромашкинской и мангышлакской нефтей:

1 — 0,00625%; 2 — 0,0125%; 3 — 0,025%; 4 — 0,05%.

Для нескольких нефтей, образующих устойчивые эмульсии, было исследовано изменение механической прочности межфазных слоев на



Рис. 7. Влияние концентрации деэмульгатора диссольтвана 4411 на механическую прочность слоя арланской и мангышлакской нефтей:

1 — дистиллированная вода; 2 — 0,00625%; 3 — 0,0125%; 4 — 0,025%; 5 — 0,05%.

приборе СНС-2 по методике, разработанной в Институте физической химии АН СССР (см. гл. VIII).

Механическую прочность межфазного слоя на границе нефть — вода измеряли через 5, 10, 100, 300, 1000 и 1500 мин формирования

слоя ромашкинской, арланской, мангышлакской и озексуатской нефтей. Все эти нефти различны по составу и свойствам, образуют при перемешивании с водой весьма устойчивые эмульсии. Изменение механической прочности слоя P_r на границе нефть — пластовая вода для нефтей двух месторождений в зависимости от температуры показаны на рис. 3 и 4. Механическая прочность образующегося слоя парафинистых нефтей при 30°C во много раз больше, чем ромашкинской и арланской при 20°C из-за высокого содержания микрочастиц парафина и церезина.

Механическая прочность поверхностных слоев высокопарафинистых нефтей (мангышлакской, озексуатской) в значительной степени зависит от температуры. Наибольшее уменьшение прочности слоя (почти в 4 раза) наблюдается у этих нефтей при повышении температуры от 20 до 30°C . В то же время для таких нефтей, как ромашкинская и арланская, снижение прочности слоя в этом температурном интервале небольшое. Особенно влияют на снижение прочности слоя деэмульгаторы; чем эффективнее деэмульгатор, тем больше он снижает прочность слоя. На рис. 5, 6, 7 приведены кривые изменения прочности слоя во времени под действием некоторых деэмульгаторов. Как видно из приведенных графиков, эффективные деэмульгаторы при малых концентрациях способствуют значительному уменьшению механической прочности слоя ромашкинской и арланской нефтей.

Старение нефтяных эмульсий имеет большое практическое значение, так как свежие эмульсии разрушаются значительно легче и быстрее, чем постаревшие. Для прекращения процесса старения необходимо как можно быстрее смешивать свежеполученные эмульсии с деэмульгатором, если невозможно предупредить их образование. Деэмульгатор с высокой поверхностной активностью, адсорбируясь на поверхности глобул воды, не только способствует вытеснению и разрушению образовавшегося гелеобразного слоя, но и препятствует дальнейшему его упрочнению. Поэтому процесс старения эмульсии, оставшейся в нефти после смешения ее с деэмульгатором, должен полностью прекратиться.

Для высокопарафинистых нефтей основными стабилизаторами эмульсии являются микрочастицы 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 (выше 100°C), что и подтверждается практикой деэмульгирования эмульсий этих нефтей. Для наиболее эффективного разрушения и прекращения старения нефтяных эмульсий на современных нефтепромыслах и заводах деэмульгатор подают в свежеполученные эмульсии или предупреждают их образование подачей деэмульгатора перед смешением нефти с водой.

механической прочности образующегося межфазного слоя можно судить по максимальному напряжению сдвига на границе раздела нефть — вода, измеренному через определенные промежутки времени.

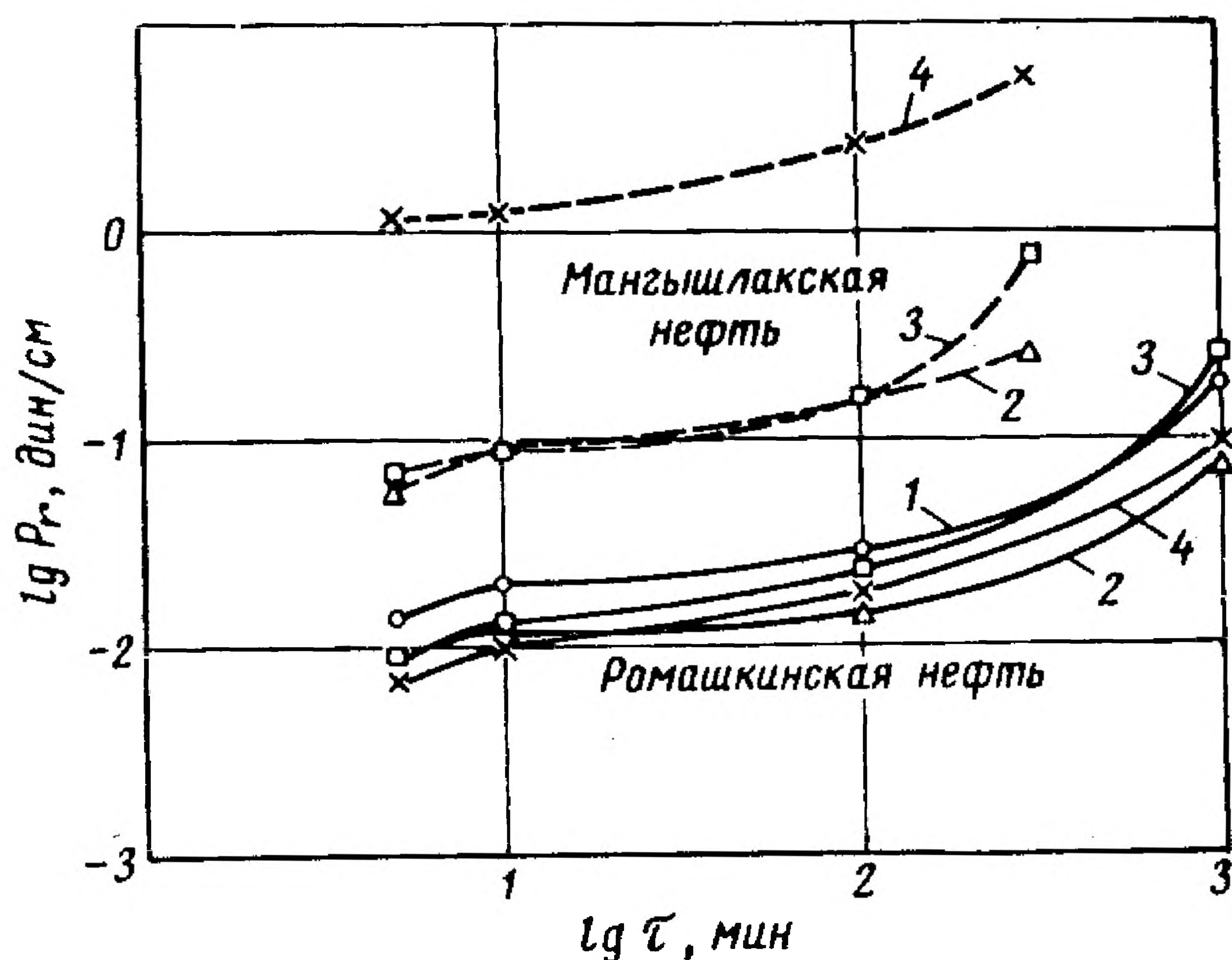


Рис. 6. Влияние концентрации деэмульгатора ОЖК на механическую прочность слоя ромашкинской и мангышлакской нефтей:

1 — 0,00625%; 2 — 0,0125%; 3 — 0,025%; 4 — 0,05%.

Для нескольких нефтей, образующих устойчивые эмульсии, было исследовано изменение механической прочности межфазных слоев на



Рис. 7. Влияние концентрации деэмульгатора диссольтвана 4411 на механическую прочность слоя арланской и мангышлакской нефтей:

1 — дистиллированная вода; 2 — 0,00625%; 3 — 0,0125%; 4 — 0,025%; 5 — 0,05%.

приборе СНС-2 по методике, разработанной в Институте физической химии АН СССР (см. гл. VIII).

Механическую прочность межфазного слоя на границе нефть — вода измеряли через 5, 10, 100, 300, 1000 и 1500 мин формирования

слоя ромашкинской, арланской, мангышлакской и озексуатской нефтей. Все эти нефти различны по составу и свойствам, образуют при перемешивании с водой весьма устойчивые эмульсии. Изменение механической прочности слоя P_r на границе нефть — пластовая вода для нефтей двух месторождений в зависимости от температуры показаны на рис. 3 и 4. Механическая прочность образующегося слоя парафинистых нефтей при 30°C во много раз больше, чем ромашкинской и арланской при 20°C из-за высокого содержания микрокристаллов парафина и церезина.

Механическая прочность поверхностных слоев высокопарафинистых нефтей (мангышлакской, озексуатской) в значительной степени зависит от температуры. Наибольшее уменьшение прочности слоя (почти в 4 раза) наблюдается у этих нефтей при повышении температуры от 20 до 30°C . В то же время для таких нефтей, как ромашкинская и арланская, снижение прочности слоя в этом температурном интервале небольшое. Особенно влияют на снижение прочности слоя деэмульгаторы; чем эффективнее деэмульгатор, тем больше он снижает прочность слоя. На рис. 5, 6, 7 приведены кривые изменения прочности слоя во времени под действием некоторых деэмульгаторов. Как видно из приведенных графиков, эффективные деэмульгаторы при малых концентрациях способствуют значительному уменьшению механической прочности слоя ромашкинской и арланской нефтей.

Старение нефтяных эмульсий имеет большое практическое значение, так как свежие эмульсии разрушаются значительно легче и быстрее, чем постаревшие. Для прекращения процесса старения необходимо как можно быстрее смешивать свежеполученные эмульсии с деэмульгатором, если невозможно предупредить их образование. Деэмульгатор с высокой поверхностной активностью, адсорбируясь на поверхности глобул воды, не только способствует вытеснению и разрушению образовавшегося гелеобразного слоя, но и препятствует дальнейшему его упрочнению. Поэтому процесс старения эмульсии, оставшейся в нефти после смешения ее с деэмульгатором, должен полностью прекратиться.

Для высокопарафинистых нефтей основными стабилизаторами эмульсии 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 (выше 100°C), что и подтверждается практикой деэмульгирования эмульсий этих нефтей. Для наиболее эффективного разрушения и прекращения старения нефтяных эмульсий на современных нефтепромыслах и заводах деэмульгатор подают в свежеполученные эмульсии или предупреждают их образование подачей деэмульгатора перед смешением нефти с водой.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

ДИСПЕРСНОСТЬ

✓ Под дисперсностью эмульсии понимают степень раздробленности дисперсной фазы в дисперсионной среде. Для эмульсий, так же как и для других дисперсных систем (коллоидных растворов и суспензий), дисперсность является основной характеристикой, определяющей их свойства. Дисперсность эмульсии измеряется величиной диаметра эмульгированных частиц d , либо обратной ей величиной $D = 1/d$, называемой обычно дисперсностью, или выражается удельной межфазной поверхностью, приходящейся на единицу объема дисперсной фазы.

Диаметр диспергированных частиц (глобул) в эмульсиях обычно составляет 0,1—10 мк (10^{-5} — 10^{-3} см). В наиболее дисперсных коллоидных системах содержатся частицы от 1 до 100 мк (10^{-7} — 10^{-5} см), а при дальнейшем дроблении вещества и переходе от агрегатов молекул вещества к отдельным молекулам диаметром порядка 10^{-8} см получают истинные растворы.

✓ Дисперсные системы очень редко состоят из частиц одного размера, их можно приготовить только искусственно — такие системы называются *монодисперсными*.

Большинство же эмульсий, суспензий, пен, коллоидных растворов являются *полидисперсными* системами, т. е. содержат частицы самых разных размеров. Удельная поверхность всякой дисперсной системы $S_{уд}$ равна общей поверхности между фазами S , деленной на объем дисперсной фазы V . Удельную поверхность эмульсий, содержащих сферические частицы радиусом r , можно вычислить по уравнению:

$$S_{уд} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} \text{ 1/см}$$

т. е. удельная поверхность обратно пропорциональна размеру частиц.

Изменение удельной поверхности частиц различных размеров показано на рис. 8 [9]. Кривая $S_{уд} = f(r)$ имеет вид равносторонней гиперболы, она асимптотически приближается к оси абсцисс в области грубодисперсных систем. Слева кривая обрывается, когда коллоидные частицы достигают размеров молекул и поверхность

раздела между фазами исчезает. Точно установить границу между коллоидной и молекулярной степенью дисперсности нельзя, она может быть сдвинута в ту или иную сторону в зависимости от химической природы вещества.

Степень дисперсности эмульсий и суспензий можно определять различными методами. Наиболее простым и надежным методом является седиментационный анализ, основанный на зависимости скорости оседания или всплывания диспергированных частиц от их величины.

По закону Стокса при условии, что частицы шарообразные и движутся равномерно, скорость оседания частицы равна:

$$v = \frac{2}{9} r^2 \frac{(D-d)g}{\eta} \text{ см/сек}$$

где r — радиус частиц, см; $v = H/t$ — скорость оседания, см/сек; η — вязкость среды, г/(см·сек); D — плотность вещества частицы, г/см³; d — плотность среды, г/см³; g — ускорение силы тяжести, см/сек².

Если скорость оседания определена опытным путем, то можно вычислить радиус частицы по формуле:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2(D-d)g}} \text{ см}$$

Точность определения дисперсности седиментационным методом зависит от условий выполнения анализа [32]. Следует также иметь в виду, что для частиц размером менее 50 мкм и более 100 мкм наблюдаются заметные отклонения от закона Стокса.

Методика седиментационного анализа на весах Фигуровского и торзионных следующая. Исследуемую пробу нефтяной эмульсии обратного типа перед анализом разбавляют керосином, чтобы концентрация эмульсии не превышала 2,5%, и после перемешивания наливают в цилиндр диаметром 40—45 мм и высотой 200 мм для седиментации. В эмульсию погружают стеклянную чашечку весов диаметром 20—25 мм, подвешенную на тонкой стеклянной нити к кварцевому коромыслу длиной 250 мм. Высота осаждения 90—110 мм (от мениска эмульсии до дна чашечки). За опусканием конца кварцевого коромысла наблюдают при помощи отсчетного микроскопа. Через определенные промежутки времени измеряют величину прогиба кварцевого коромысла, которая зависит от количества осевших на чашечку диспергированных частиц воды. Первое измерение положения кварцевого коромысла производят после погружения чашечки и прекращения колебания, вызванного погружением, а последующие измерения — через определенные промежутки времени, за которые конец коромысла переместился на одно или несколько делений отсчетной шкалы микроскопа.

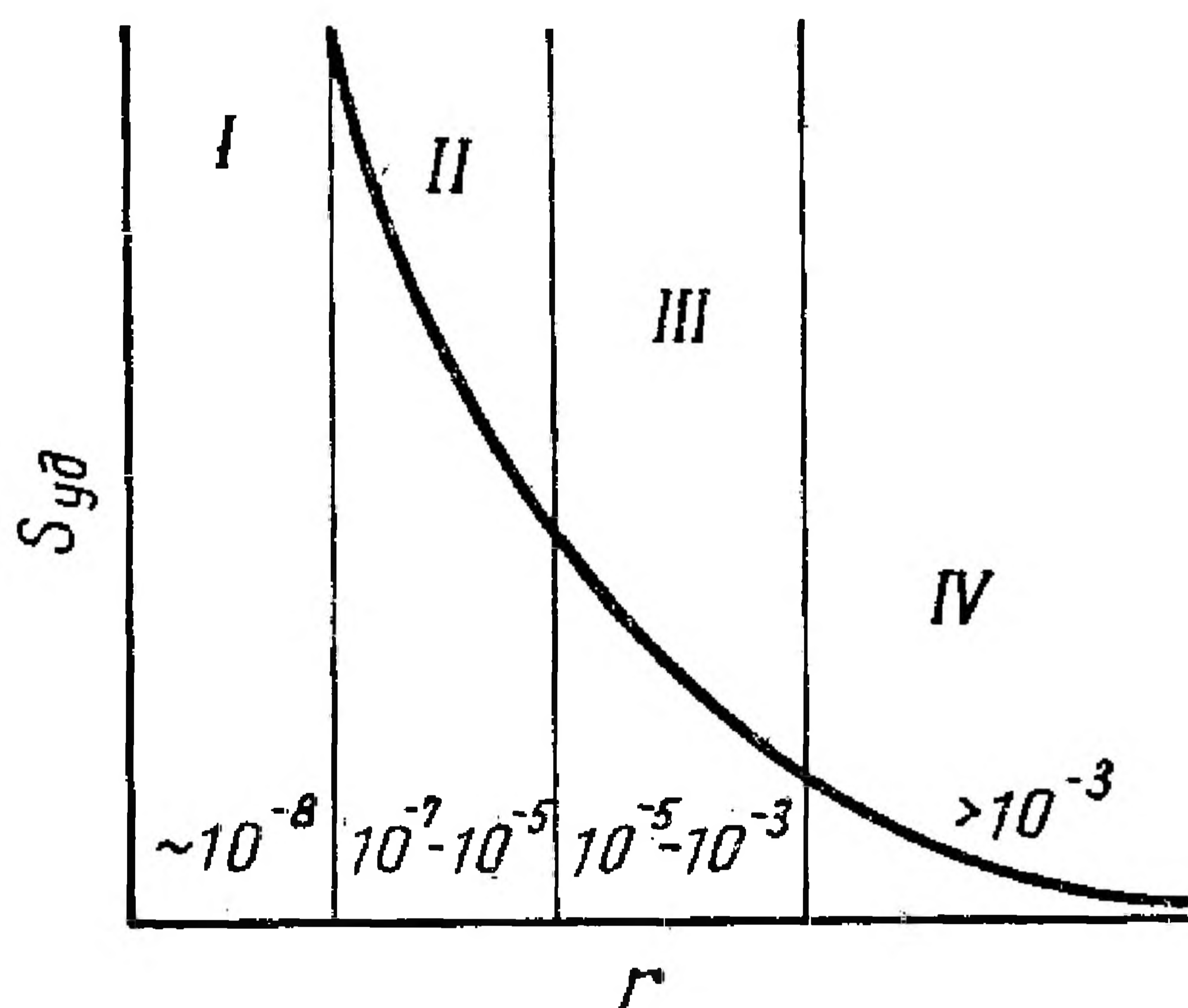


Рис. 8. Характер зависимости удельной поверхности дисперсных систем от размеров ее частиц:

I, II, III, IV — системы соответственно молекулярно-дисперсные, коллоидные, микрогетерогенные, грубодисперсные.

По полученным данным строят седиментационную кривую накопления осадка за определенное время. Чаще всего для полидисперсных систем это плавные кривые, близкие к параболам (рис. 9).

Ординаты каждой точки такой кривой выражают количество диспергированного вещества Q , выпавшего к данному моменту времени.

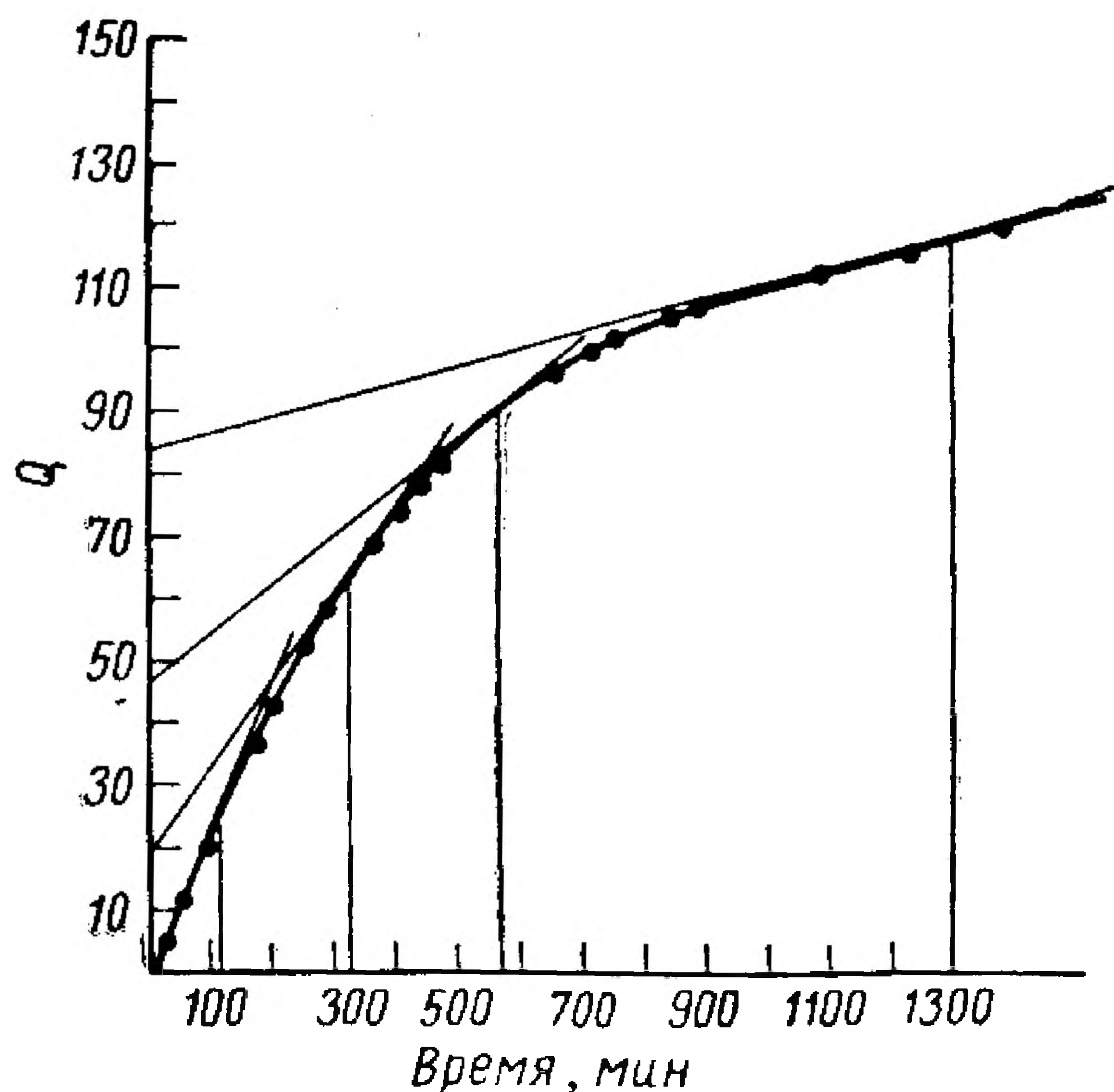


Рис. 9. Седиментационная кривая полидисперсной нефтяной эмульсии.

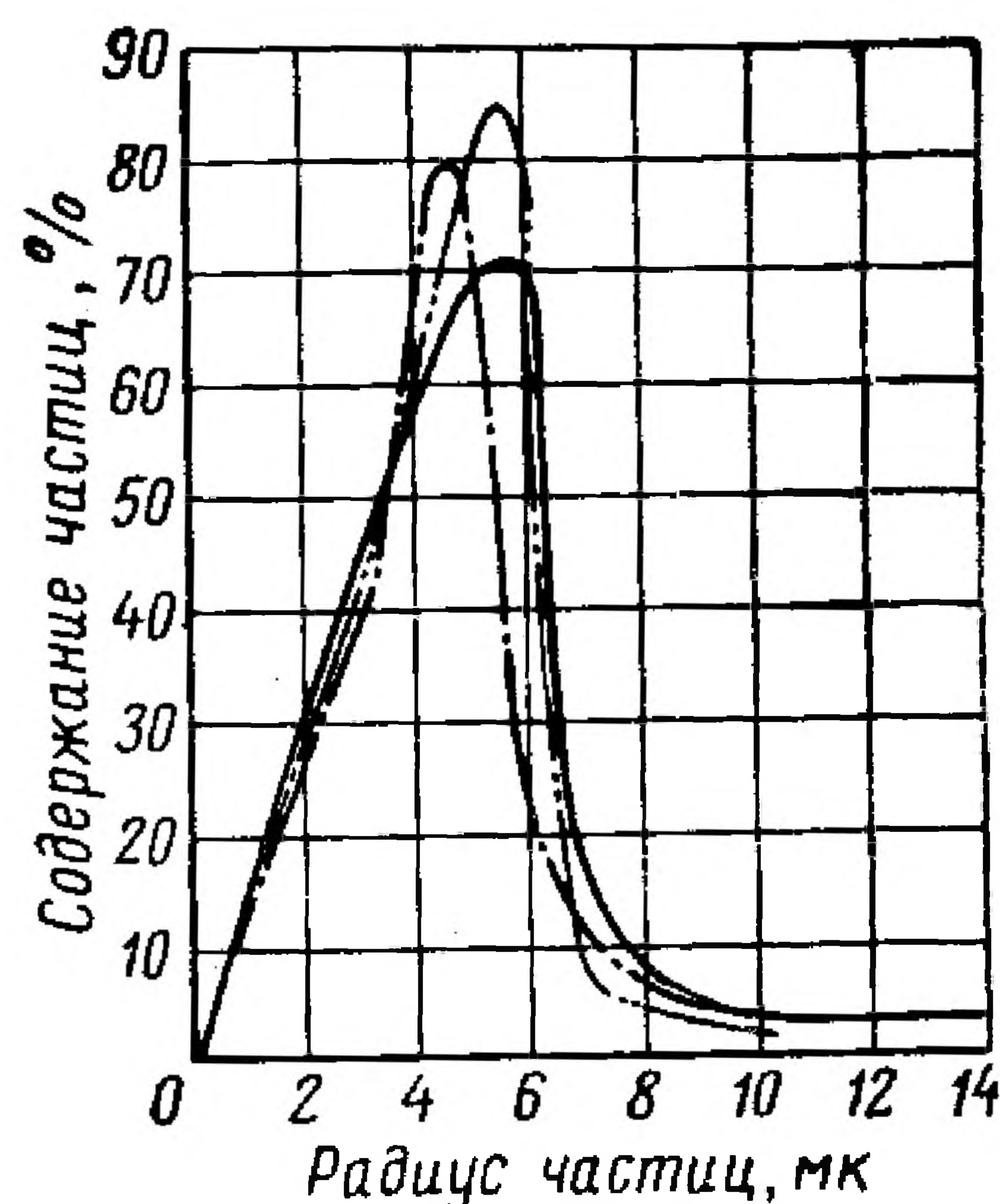


Рис. 10. Дифференциальные кривые распределения глобул воды в 10%-ной эмульсии ромашкинской нефти, полученные при параллельных опытах.

На основании полученных результатов, зная общее количество дисперсной фазы, можно построить кривую распределения частиц разного диаметра для полидисперсной эмульсии (рис. 10).

Весы Фигуровского обладают большой чувствительностью, однако работа с ними сопряжена с большими неудобствами из-за хрупкости стеклянной ча-

Таблица 6

Сравнительные результаты седиментационного анализа эмульсии В/Н ромашкинской нефти на весах Фигуровского и торсионных

Скорость вращения мешалки об/мин	Размер частиц мк	Содержание фракций, %	
		на весах Фигуровского	на торсионных весах
1000	0—2	6	6
	>2—4	20	18
	>4—6	10	15
	>6—10	11	14
	>10	53	47
2000	0—2	23	20
	>2—4	54	55
	>4—6	7	15
	>6—10	11	8
	>10	5	2

печки и кварцевого коромысла. Чтобы избежать этого неудобства, стеклянные весы Фигуровского можно заменить фабричными пружинными торсионными весами (типа ВТ, Киевского завода КЗМО) на 500 мг с металлической чашечкой. Для удобства проведения седиментационного анализа к фабричным торсионным весам сделана подвижная площадка, на которую устанавливают цилиндр с эмульсией (рис. 11).

Анализ и подготовку к нему на торсионных весах проводят так же, как и на кварцевых. После погружения чашечки торсионных весов в эмульсию фиксируют начальную массу чашечки в миллиграммах. Дальнейшие замеры производят через каждые 20—40 сек в начале опыта, а в конце опыта — через

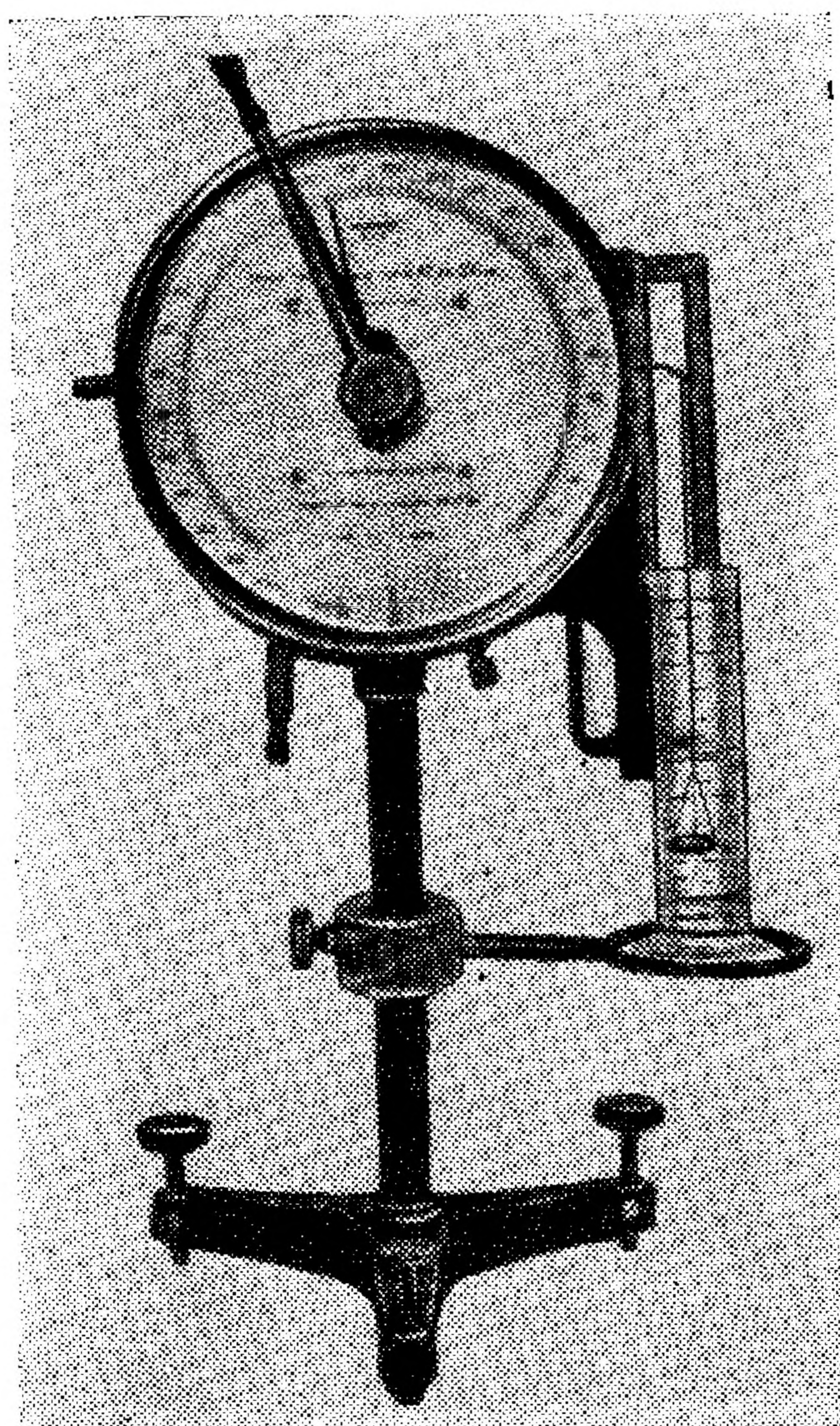


Рис. 11. Торсионные весы, приспособленные для седиментационного анализа эмульсий.



Рис. 12. Эмульсия ромашкинской нефти с 12% воды под микроскопом ($\times 190$, одно деление соответствует 3 мк).

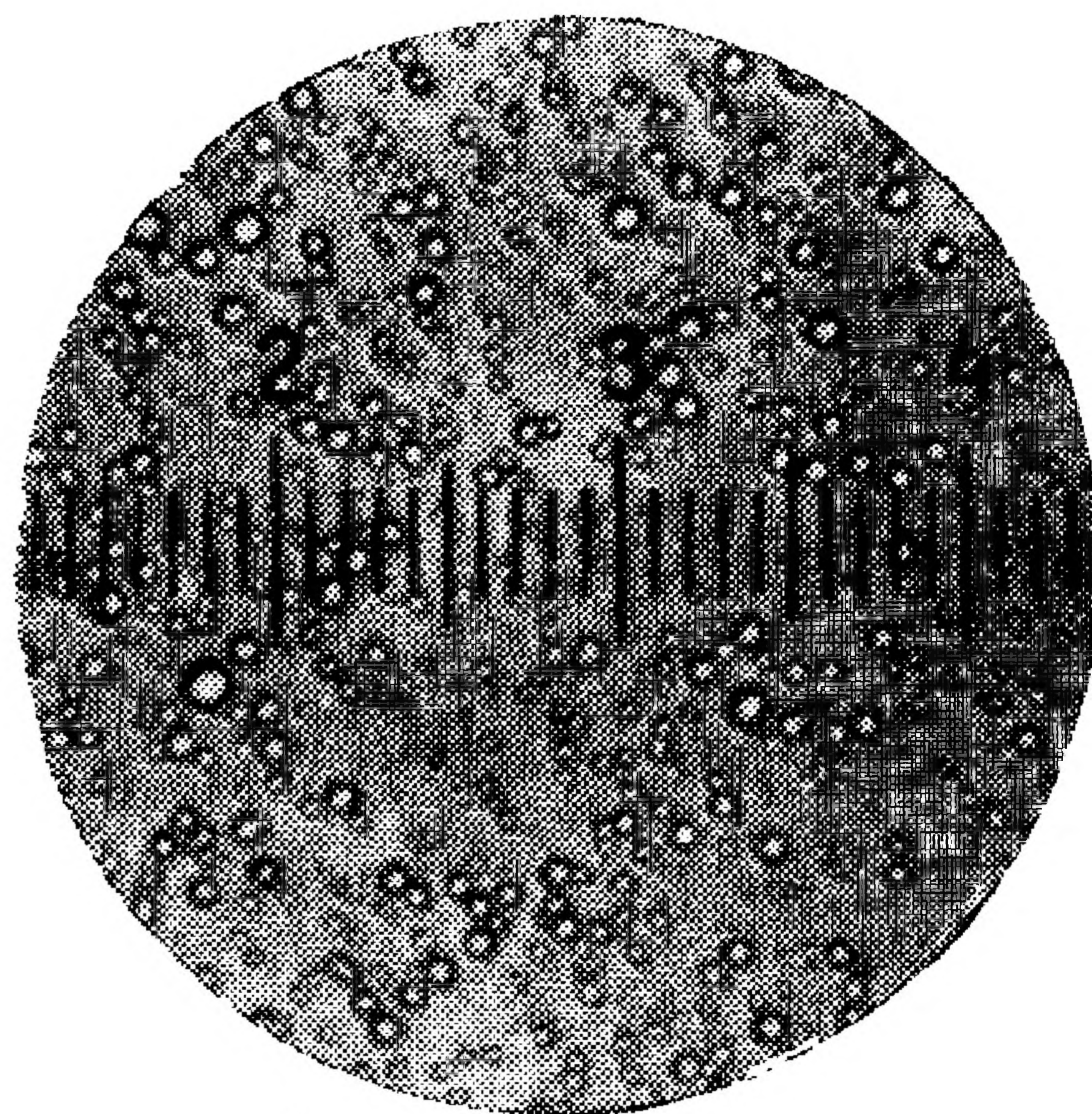


Рис. 13. Эмульсия арланской нефти с 20% воды под микроскопом.

20—40 мин. Запись проводят до тех пор, пока почти полностью не прекратится увеличение массы за 30 мин. На основании полученных данных, как и для кварцевых весов, строят график оседания эмульгированных частиц и определяют процентное содержание частиц разного диаметра.

При выполнении седиментационного анализа необходимо следить за тем, чтобы прибор не подвергался сотрясениям и термическому воздействию. Результаты седиментационного анализа нефтяных эмульсий В/Н ромашкинской нефти на весах Фигуровского и торсионных весах приведены в табл. 6. Анализу

подвергали 5%-ные эмульсии воды в нефти, полученные при различной интенсивности, перемешивания на лабораторной мешалке в течение 10 мин. Перед анализом эмульсию разбавляли керосином в отношении 1 : 1.

Общее количество (100% эмульгированных частиц), как и для кварцевых весов, определяли предварительным центрифугированием того же образца эмульсии, разбавленной керосином, со скоростью 2000 об/мин в течение 10 мин.

Результаты анализов, полученные на весах Фигуровского и торсионных, для одних и тех же эмульсий близки. Следовательно, седиментационный анализ нефтяных эмульсий с достаточной точностью можно проводить на торсионных весах, как более удобных и портативных.

Может быть применен также микроскопический метод для определения дисперсности эмульсии. При помощи микроскопа можно определить размеры отдельных частиц, применяя специальные измерительные приспособления, например окулярный микрометр (рис. 12, 13). Однако по этому методу нельзя получить точных результатов, так как практически измерению подвергается лишь незначительная часть имеющихся в эмульсии частиц. Кроме того, при микроскопическом анализе эмульсий нельзя избежать ошибок, получаемых вследствие испарения жидкости в тонком слое, а также деформации частиц покровным стеклом. Поэтому микроскопический дисперсный анализ менее надежен и его можно применять, главным образом, для качественной характеристики эмульсий.

ВЯЗКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ

Индивидуальные жидкости и истинные растворы в большинстве случаев подчиняются закону вязкого течения Ньютона

$$F = \eta \frac{dv}{dl}$$

где F — напряжение сдвига; dv/dl — градиент скорости; η — коэффициент вязкости (динамическая вязкость), который при данной температуре является постоянной величиной.

Эмульсии и многие золи не подчиняются закону Ньютона; они называются аномальными, или неньютоновскими жидкостями. Причиной аномалии вязкости эмульсий является деформация диспергированных частиц с увеличением приложенного напряжения. С возрастанием приложенной силы капельки заэмульгированной жидкости удлиняются, превращаясь из шариков в эллипсоиды, что облегчает течение и приводит к понижению эффективной вязкости эмульсии.

Вязкость эмульсии определяют различными методами, обычно принятыми для вязких жидкостей. Описание методик определения вязкости и их теоретическое обоснование приведены во многих специальных работах и руководствах [33, 34], нет необходимости приводить их в настоящей книге. Некоторые из этих методов, применяемые для чистых жидкостей, непригодны для эмульсий, обладающих структурной вязкостью.

Вязкость *динамическая* η измеряется в физической системе единиц СГС в пуазах. Вязкость воды, принимаемая за эталон, при 20°C равна $1,0050 \text{ спз}$. Кроме того, часто применяют *кинематическую* вязкость ν , которая равна отношению динамической вязкости данной жидкости к ее плотности (г/см^3) при той же температуре и измеряется в стоксах:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \text{ см}^2$$

Плотность эмульсии определяют существующими методами, общепринятыми для жидкостей. Ее легко можно подсчитать, зная плотность нефти и воды, образующих эмульсию, и их процентное содержание.

Исследованием вязкости дисперсных систем и, в частности эмульсий, занимались многие исследователи, которыми предложено несколько уравнений для расчета вязкости систем с различным содержанием диспергированного вещества.

Первым и основным является уравнение Эйнштейна [35], при выводе которого предполагалось, что диспергированные частицы находятся в виде упругих шариков, диаметр которых мал по сравнению с расстоянием между ними, но велик по сравнению с размерами молекулы. Уравнение Эйнштейна имеет следующий вид:

$$\eta' = \eta (1 + 2,5\varphi)$$

где η' — вязкость дисперсной системы; η — вязкость дисперсионной среды; φ — отношение объема диспергированного вещества к общему объему системы.

Так как уравнение Эйнштейна не дает достаточно правильных результатов при расчете вязкости эмульсий, Тейлор [36] предложил следующее уравнение:

$$\eta = \eta_e \left\{ 1 + 2,5\varphi \frac{\eta_i + 2/5\eta_e}{\eta_i + \eta_e} \right\}$$

где η' — вязкость эмульсии; η_i — вязкость внутренней фазы; η_e — вязкость внешней фазы.

Гатчек и Сибри пришли к выводу, что выше определенного градиента скорости вязкость эмульсии, полученной ротационным методом, становится постоянной. В области постоянной вязкости уравнение Гатчека для вязкости эмульсии имеет следующий вид [8]:

$$\eta' = \eta_e \frac{1}{1 - \sqrt[3]{\varphi}}$$

Для определения вязкости эмульсий предложены и другие уравнения. Однако ни одно из них не является универсальным. Это можно объяснить большим разнообразием эмульсий, свойства которых зависят от многих факторов.

Монсон [37] экспериментально исследовал отношение вязкости эмульсии В/Н к вязкости чистой нефти для 20 образцов эмульсий,

приготовленных из калифорнийской нефти пяти сортов, при различных соотношениях объемов фаз и температурах. Он установил, что величины вязкости, вычисленные по уравнениям Эйнштейна и Гатчека, расходятся с экспериментальными данными, а также, что наибольшая вязкость эмульсий типа В/Н для сырой нефти любых сортов приблизительно равна вязкости чистой нефти, умноженной на коэффициент 1,3 для эмульсии, содержащей 10% воды, и 1,8; 2,7 и 4,1 для эмульсий, содержащих соответственно 20, 30 и 40% воды. Монсон считает, что повышение температуры, необходимое для того, чтобы вязкость эмульсии была равна вязкости чистой нефти при 38° С, равно приблизительно 1° С на 1% содержащейся в эмульсии воды.

В лаборатории ВНИИ НИ была определена вязкость эмульсий ромашкинской нефти типа В/Н с различным содержанием воды. При этом установлено, что имеется прямая зависимость между вязкостью и содержанием воды в пределах 2,4—15% и вязкость этих эмульсий близка к подсчитанной по уравнению Эйнштейна. Однако при содержании воды в эмульсии более 15% вязкость эмульсии резко увеличивается и не описывается уравнением Эйнштейна.

В статье Боудола [38] приведены экспериментальные кривые зависимости вязкости стабильных эмульсий ганноверской нефти от содержания воды и температурная зависимость для 50%-ной эмульсии. Из этих кривых видно, что для ганноверской нефти, содержание воды в которой не превышает 40%, имеется прямолинейная зависимость между вязкостью и концентрацией воды в эмульсии. Очевидно, изменение вязкости нефтяных эмульсий в значительной степени зависит от физико-химической характеристики нефти, из которой получена эмульсия.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Электропроводность. В связи с широким применением электродегидраторов для разрушения эмульсий типа В/Н в процессах обессоливания и обезвоживания нефти особое значение имеет *электропроводность* нефтяных эмульсий.

Безводная нефть, как известно, является диэлектриком и ее проводимость равна 10^{-10} — 10^{-15} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$, а электропроводность чистой воды равна 10^{-7} — 10^{-8} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$. При содержании в воде растворенных солей ее электропроводность увеличивается в десятки раз. Электропроводность нефтяной эмульсии обуславливается в основном содержанием воды в эмульсии, степенью ее дисперсности и содержанием растворенных в ней электролитов и кислот. Например, нефть с малым содержанием воды, находящейся в высокодисперсном состоянии, имеет электропроводность 10^{-6} — 10^{-7} $ом \cdot см^{-1}$, а при увеличении содержания воды проводимость увеличивается в десять раз и более [40]. Увеличению электропроводности нефтяной эмульсии способствует также повышение кислотности воды (рН менее 7), содержащейся в эмульсии.

Экспериментально установлено, что в эмульсии, находящейся в электрическом поле, глобулы воды располагаются вдоль его силовых линий (рис. 14), что приводит к резкому увеличению электропроводности эмульсий. Это явление объясняется тем, что глобулы воды имеют в десятки раз большую диэлектрическую проницаемость (~ 80), чем глобулы нефти (~ 2). Если образовавшиеся цепочки глобул воды разрушать, например, размешиванием, то проводимость эмульсии снижается.

При повышении электропроводности нефтяной эмульсии увеличивается расход электроэнергии на подогрев эмульсии. Важным показателем для нефтяных эмульсий является *критическая напряженность электрического поля* *, которая обуславливается предельным содержанием воды в эмульсии, поступающей в электродегидратор. Критическая напряженность зависит не только от количества, состава и дисперсности воды, но от состава и физико-химической характеристики нефти.

Электрокинетический потенциал. На поверхности диспергированных частиц коллоидных растворов и эмульсий в присутствии электролитов происходит избирательная адсорбция одного из ионов, образующих двойной электрический слой. В результате избирательной адсорбции ионов и образования двойного электрического слоя на поверхности капелек эмульсии возникает электрический заряд.

Разность потенциалов между способной к передвижению жидкой фазой и тонкой пленкой жидкости, удерживаемой поверхностью раздела, называется *электрокинетическим потенциалом* или ξ -потенциалом. Образование двойного электрического слоя на поверхности капелек эмульсии прямого типа Н/В, стабилизированных маслами, в значительной степени обуславливает устойчивость эмульсии. Эти эмульсии, так же как и типичные гидрозоли, подчиняются известному правилу Шульце-Гарди о возможности перезарядки частиц при помощи поливалентных ионов [13].

Вследствие того что у капелек эмульсии возникают одноименные заряды и силы взаимного отталкивания, они не могут приблизиться друг к другу настолько, чтобы произошло их слияние. При

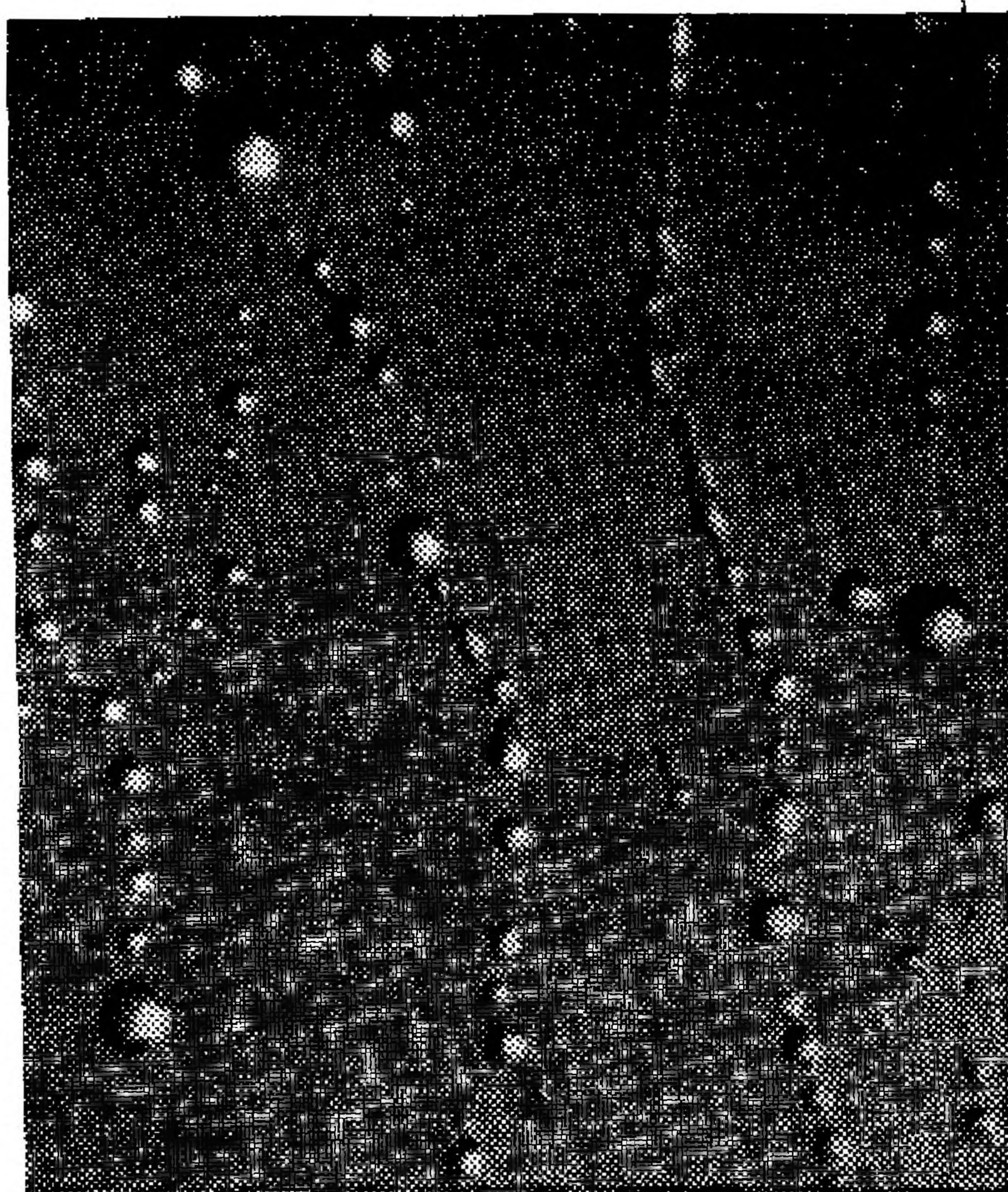


Рис. 14. Расположение глобул воды эмульсии ромашкинской нефти в электрическом поле.

* Критическая напряженность (v/cm) электрического поля — это та напряженность, при которой наступает пробой.

добавке электролитов потенциал частиц может быть понижен до минимального предела, что приведет к разрушению дисперсной системы, т. е. к коагуляции или коалесценции частиц. Влияние зарядов капелек на устойчивость эмульсии и действие на них электролитов имеют большое значение для разбавленных эмульсий типа Н/В, которые ведут себя в данном случае как гидрофобные золи.

Устойчивость эмульсий типа В/Н, как указывалось ранее, объясняется, главным образом, наличием структурно-механического барьера на границе двух фаз. Образование двойного электрического слоя у эмульсий обратного типа представлялось невозможным вследствие малой диэлектрической проницаемости дисперсионной среды. Однако работами последних лет показано, что даже в неполярных средах может происходить некоторая ионизация и что образующийся двойной электрический слой может играть существенную роль в устойчивости эмульсий обратного типа, особенно разбавленных.

Исследованиями А. Б. Таубмана и С. А. Никитиной с сотр. [39] показано, что нельзя однозначно истолковывать механизм очень большой устойчивости эмульсий прямого типа, образующихся при смешении углеводов с водой в присутствии неионогенных ПАВ. Адсорбционные слои, образующиеся, например, в растворах ОП-10, сами по себе не обладают сильно выраженной структурно-механической прочностью и значение ξ -потенциала таких эмульсий недостаточно для их стабилизации. Большая устойчивость этих систем обеспечивается прочностью межфазных надмолекулярных структур в форме фазовых пленок ультраэмульсии.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ДЕЭМУЛЬГИРОВАНИЕ
НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

СПОСОБЫ ДЕЭМУЛЬГИРОВАНИЯ

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 элементарных стадии: столкновение 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 другим способом ослабить структурно-механическую прочность слоев, обволакивающих глобулы воды, и сделать их гидрофильными.

Наконец, необходимо создать наилучшие условия для быстрого и полного отстоя крупных капель воды от нефти.

Согласно закону Стокса, скорость движения выпадающих частиц прямо пропорциональна квадрату их радиуса, разности плотностей диспергированных частиц и среды, ускорению силы тяжести и обратно пропорциональна вязкости среды, окружающей частицы. При достаточно малом размере частиц (сотые доли микрона и меньше) скорость их осаждения настолько мала, что практически в течение длительного времени не наблюдается заметного расслоения эмульсии. Следовательно, ускорить выпадение капелек воды можно, увеличив их размер, разность плотностей воды и нефти и уменьшив вязкость нефти.

Разность плотностей можно увеличить, повысив температуру, так как коэффициент расширения воды при температуре примерно до 100°C меньше коэффициента расширения нефти. На практике при разности температур, применяемых в процессах обезвоживания и обессоливания, можно увеличить разность плотностей на 10—

20%. Вязкость нефти с повышением температуры уменьшается. Это уменьшение вязкости с температурой для разных нефтей различно и зависит от их состава.

Способы деэмульгирования нефтяных эмульсий условно можно разделить на следующие группы:

механические — фильтрация, центрифугирование, обработка ультразвуком и др.;

термические — подогрев и отстаивание при атмосферном давлении и под избыточным давлением; промывка нефти горячей водой;

электрические — обработка в электрическом поле переменного или постоянного тока;

химические — обработка эмульсии различными реагентами — деэмульгаторами.

В промышленности наибольшее применение нашли комбинированные способы разрушения нефтяных эмульсий, которые нельзя отнести только к одной из указанных выше групп. Основным современным способом деэмульгирования и обезвоживания нефти на промыслах является *термохимический отстой* под давлением до 15 ат с применением эффективных реагентов — деэмульгаторов. Этот способ — самый простой в осуществлении и обслуживании и по подсчету американских специалистов самый дешевый [40]. Для обезвоживания нефти, главным образом на нефтеперерабатывающих заводах, применяют способ, сочетающий термохимический отстой под избыточным давлением с обработкой эмульсии в электрическом поле высокой напряженности.

Этим двум способам, как наиболее перспективным и широко распространенным в промышленности, уделено наибольшее внимание в данной книге.

Для обезвоживания малоустойчивых нефтяных эмульсий на нефтепромыслах применяют обычный способ отстаивания воды в резервуарах после смешения с деэмульгатором без подогрева или при подогреве до 30—50° С. Большой эффект дает также в сочетании с отстаиванием промывка нефтяной эмульсии пластовой водой с деэмульгатором. Для этой цели сконструированы специальные резервуары с маточниками [41].

В зависимости от устойчивости эмульсии опытным путем устанавливается технологический режим (температура, время отстаивания, расход деэмульгатора и др.) обработки полученных на промыслах нефтяных эмульсий. Более быстрое разделение фаз нефтяной эмульсии достигается центрифугированием, при котором силы гравитационного поля заменены в десятки тысяч раз большими центробежными силами. Основным недостатком центрифугирования является относительно низкая производительность сложного аппарата, требующего высококвалифицированного обслуживания. Однако для ограниченного количества весьма устойчивых и загрязненных механическими примесями эмульсий, таких как амбарные ловушечные эмульсии, получаемые при промывке мазута, и др., может найти применение метод центрифугирования.

Разрушение ловушечных нефтяных эмульсий в жидкостных саморазгружающихся сепараторах, разработанных НИИхиммаш, в сочетании с эффективными деэмульгаторами опробовано в заводских условиях с положительными результатами [42]. Обычно такие эмульсии нефти, как ловушечная, являются множественными и поэтому трудно разрушаются термохимическими и электрическими способами. Жидкостные сепараторы применяют также для обезвоживания и обессоливания флотского мазута [43] и др.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ОБЕЗВОЖИВАНИЕ

Обезвоживание заключается в разрушении эмульсии, образующейся на промыслах при добыче нефти, и удалении соленой пластовой воды, содержащейся в нефти в дисперсном состоянии. Вследствие того что неорганические соли не растворяются в нефти, они растворены в диспергированной воде или взвешены в нефти в виде мелких кристалликов. При обезвоживании вместе с водой удаляется основная масса солей. Однако даже при глубоком обезвоживании нефти до содержания пластовой воды 0,1% для большинства нефтей содержание хлористых солей из-за сильной минерализации пластовой воды составляет около 100—300 мг/л, а при наличии кристаллов солей — еще больше.

Для удаления оставшихся солей применяют процесс обессоливания, промывая нефть пресной водой с последующим удалением воды вместе с растворенными в ней солями. В обоих процессах основную роль играет деэмульгирование нефти.

Эмульсии нефти с пресной водой при обессоливании более устойчивы, чем с пластовой. Это частично объясняется тем, что пресная вода имеет меньшую плотность, чем пластовая, поэтому и отстаивается она значительно медленнее при одних и тех же условиях. Кроме того, при обезвоживании из нефти удаляются более крупные глобулы воды по сравнению с оставшимися в нефти. Чтобы вымыть оставшиеся мелкие глобулы пластовой воды, необходимо пресную воду тщательно перемешивать с нефтью, раздробив воду, по меньшей мере, до размеров оставшихся глобул. Этим объясняется тот факт, что чем меньше остается в нефти солей, тем труднее их вымыть. Удалить из нефти оставшиеся 50 мг/л солей значительно труднее, чем снизить их содержание, например, с 3000 до 50 мг/л.

Особенно трудно вымыть из нефти кристаллы солей, а возможность их образования в нефтях восточных месторождений, содержащих пластовую воду с высокой концентрацией солей, не исключена в газосепараторах и при подогреве сырой нефти. Образовавшиеся кристаллы соли в нефти обволакиваются гидрофобной нефтяной пленкой, препятствующей их растворению в воде.

При подогреве нефти ее деэмульгирование в обоих процессах ускоряется. С повышением температуры уменьшается прочность защитных слоев глобул воды в результате повышения растворимости эмульгаторов в нефти и расплавления бронирующих кристаллов

Изменение вязкости и плотности нефтей в зависимости от температуры

Нефть	Вязкость (в сст) при										Плотность ρ_4^t при				
	10° С	20° С	30° С	40° С	50° С	70° С	90° С	110° С	130° С	150° С	10° С	20° С	30° С	40° С	50° С
Арланская	93,3	41,6	27,7	20,0	10,9	5,3	2,9	1,8	1,1	0,8	—	0,893	—	—	—
угленосной сви- ты	49,9	15,0	11,1	8,5	6,8	4,7	3,2	2,3	1,8	1,4	—	0,878	0,871	0,865	0,859
каширского го- ризонта	28,0	18,0	12,9	9,8	6,5	3,4	2,1	1,2	0,7	0,5	0,8739	0,8670	0,8587	0,8502	0,8417
Ромашкинская де- вонская	—	10,8	7,8	—	4,9	3,6	2,8	2,4	2,1	1,9	—	0,854	—	—	—
Туймазинская девон- ская	7,2	4,8	3,8	2,9	2,5	1,8	1,5	1,2	1,1	1,0	—	0,823	—	—	—
Шкаповская девон- ская	6,7	4,7	4,3	3,5	3,0	2,2	1,7	1,4	1,2	1,0	0,8185	0,8110	0,8035	0,7960	0,7885
Каменноложская уг- леносной свиты															

Примечание. Вязкость и плотность нефтей при температурах до 50° С взяты как экспериментальные данные из справочников [44, 45, 46], а вязкость нефтей при более высоких температурах подсчитана по имеющимся трем точкам по формуле Фульчера-Гаммана [34, 35]:

$$\lg \frac{\eta_t}{\eta_0} = \frac{C}{t - t_0}$$

где η_0 — вязкость жидкости при очень высокой температуре, t_0 — температура, при которой вязкость становится очень большой; C — коэффициент, характеризующий скорость снижения вязкости с изменением температуры.

парафина и церезина. Кроме того, с повышением температуры значительно снижается вязкость нефти и увеличивается разница плотностей воды и нефти, что способствует более быстрому отстою воды.

В табл. 7 приведены данные, характеризующие изменение вязкости и плотности различных нефтей в зависимости от температуры. Из этих данных видно, что вязкость нефти уменьшается неравномерно: сначала резко, затем замедляется (чем выше температура, тем медленнее снижается вязкость). В основном вязкость большинства нефтей снижается при температурах до 70°C (рис. 15). При дальнейшем повышении температуры снижение вязкости невелико. Однако оно значительно влияет на скорость процесса деэмульгирования.

Как видно из данных таблицы, нефти значительно различаются между собой по вязкости, которая по-разному изменяется с повышением температуры. Например, при 10°C вязкость арланской нефти угленосной свиты очень высока — $93,3\text{ сст}$, ромашкинской значительно ниже — 28 сст , шкаповской — $7,2\text{ сст}$. При 70°C вязкость указанных нефтей равна соответственно: $5,3$; $3,4$ и $1,8\text{ сст}$ и разница в значениях гораздо меньше. Однако вязкость шкаповской нефти все еще остается самой низкой, а вязкость арланской — самой высокой. При повышении температуры до 110°C значения вязкости ромашкинской и шкаповской нефтей становятся одинаковыми ($1,2\text{ сст}$), уступая арланской нефти всего на $0,6\text{ сст}$. При температурах выше 110°C вязкость ромашкинской нефти меньше вязкости шкаповской (см. рис. 15). При 130°C вязкость арланской и шкаповской нефтей равна $1,1\text{ сст}$. При 150°C вязкость ромашкинской нефти — $0,5\text{ сст}$, арланской $0,8\text{ сст}$, шкаповской $1,0\text{ сст}$. Так же медленно, как шкаповской, меняется вязкость туймазинской нефти (см. рис. 15).

Некоторые авторы предлагают при подборе оптимального температурного режима деэмульгирования нефти руководствоваться вязкостной характеристикой данной нефти и выбирать для деэмульгирования температуру, при которой вязкость становится меньше 4 сст , поскольку при такой вязкости отстой воды идет достаточно успешно и дальнейший подогрев нецелесообразен [47]. Такие нефти,

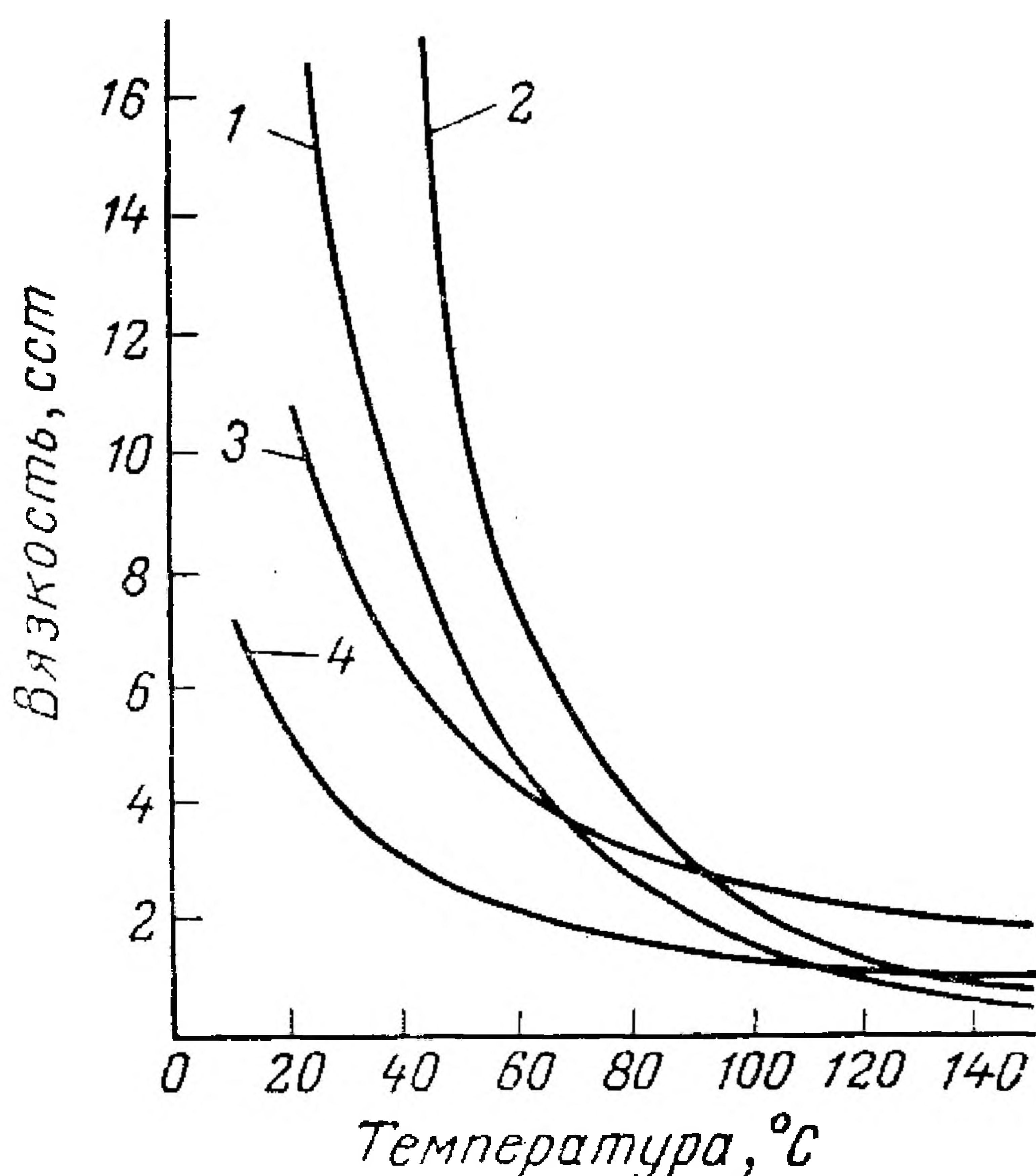


Рис. 15. Зависимость вязкости нефтей от температуры:

1, 2, 3, 4 — нефти соответственно ромашкинская, арланская угленосная, туймазинская, шкаповская.

как шкаповская или туймазинская, нет смысла нагревать до 90°C и выше, так как их вязкость при температурах ниже 90°C значительно меньше 4 сст.

Вязкость арланской и ромашкинской нефтей при температурах ниже 70°C довольно велика и скорость ее уменьшения с повышением температуры значительна. Поэтому целесообразно арланскую и ромашкинскую нефти нагревать до более высокой температуры.

Вязкость нефти зависит также от давления. В применяемых диапазонах давлений она изменяется на 10—20% *.

Из приведенных в табл. 7 значений плотности нефтей при разных температурах видно, что изменение плотности нефти при подогреве (температурная поправка) в широком диапазоне температур приблизительно постоянно и составляет 0,0006—0,0008 на 1°C . Плотность воды (дистиллированной) с изменением температуры меняется неравномерно. Если в интервале температур 10— 30°C температурная поправка на 1°C составляет в среднем всего 0,0002, а при 30— 50°C — 0,0004, то с каждым следующим интервалом в 20°C ее среднее значение увеличивается примерно на 0,0001, составляя 0,0007 при 100°C и 0,0009 при 140°C . Таким образом, разница в плотностях воды и нефти увеличивается лишь до 80— 100°C .

При сочетании подогрева с действием деэмульгатора достигается особенно большой эффект разрушения нефтяных эмульсий. Деэмульгатор, адсорбируясь на границе раздела фаз, способствует пептизации и растворению в нефти защитных слоев глобул воды.

Существует много разновидностей термохимического обезвоживания нефти на промыслах. Учитывая специфические условия нефтепромыслового хозяйства, в каждом отдельном случае выбирают тот способ, который наиболее пригоден для обезвоживания той или иной нефти. Технологический режим обезвоживания нефти также подбирают для каждой нефти в зависимости от ее свойств и имеющихся реальных возможностей.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Технологическая схема (рис. 16) промышленной термохимической установки следующая: эмульсионная нефть с 10—20% воды вместе с деэмульгатором, подаваемым на прием сырьевого насоса, прокачивается через теплообменник или печь, где нагревается до 40 — 60°C , и направляется в резервуар, в котором после соответствующего отстоя происходит расслаивание эмульсии на нефть и воду. Отстой нагретой эмульсии в резервуаре в зависимости от ее характера и стабильности длится от нескольких часов до суток и более. Отстоявшуюся воду спускают из резервуара во время поступления в него горячей нефти, либо после некоторого отстоя.

* См. номограмму, Инженер-нефтяник, № 10, 68 (1966).

Деэмульгатор на прием сырьевого насоса подают для обеспечения необходимого смешения его с нефтью и увеличения времени контактирования. В отдельных случаях для более вязких нефтей лучшие результаты получаются при подаче деэмульгатора в горячую нефть с последующим перемешиванием в специальных смесителях. На некоторых установках для отстоя эмульсионной нефти и отделения воды выделяют специальный резервуар-отстойник с утепленными стенками, оборудованный переточной трубой, через которую обезвоженная нефть сверху резервуара непрерывно перепускается в товарные резервуары, а отстаивающаяся вода систематически сбрасывается. Зачастую эмульсионную нефть в такой резервуар-отстойник подают через маточник, расположенный внизу резервуара (под водой).

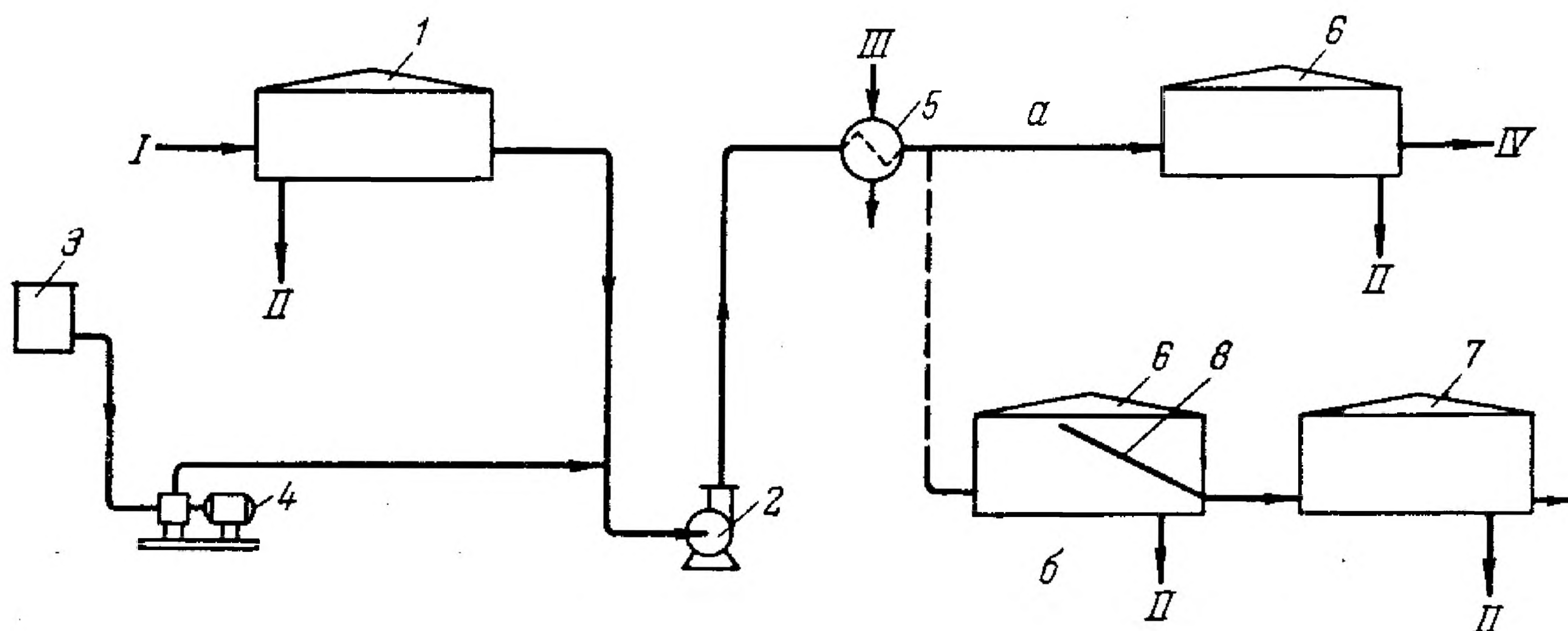


Рис. 16. Схема термохимического обезвоживания нефти при атмосферном давлении:

a — в резервуаре без перетока; *б* — в резервуарах с перетоком (пунктирная линия); 1 — резервуар сырой нефти; 2 — сырьевой насос; 3 — мерник деэмульгатора; 4 — дозировочный насос; 5 — теплообменник; 6 — резервуар для отстоя нефти; 7 — резервуар обезвоженной нефти; 8 — переточная труба.

Линии: I — сырая нефть; II — вода в канализацию; III — пар; IV — обезвоженная нефть.

Уровень воды в резервуаре поддерживают сравнительно высокий (200—400 см) для создания контакта поступающей нефти с водой и содержащимся в ней деэмульгатором. При прохождении нефти через слой воды изменяется соотношение масс воды и нефти, увеличивается число столкновений водяных капель с массой воды, что способствует их укрупнению и выпадению. Кроме того, при подаче эмульсионной нефти через столб отстоявшейся воды, содержащей деэмульгатор, сокращается его расход на процесс обезвоживания.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ В ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ОТСТОЙНИКАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Обезвоживание нефти в резервуарах при атмосферном давлении имеет ряд крупных недостатков, связанных с большим давлением насыщенных паров легких фракций, содержащихся в нефти. При подогреве нефти часть этих фракций улетучивается, что приводит

к потерям газа и ценных фракций. При таком способе обезвоживания возможна загазованность резервуарного парка и нарушение правил пожарной безопасности. Отстой в резервуарах применим только для тяжелых нефтей, не содержащих большого количества легколетучих фракций; при этом нельзя поднимать температуру нефти выше начала ее кипения. Ведение процесса обезвоживания при сравнительно низкой температуре снижает его эффективность и требует большего времени для отстоя нефти. Поэтому при термохимическом обезвоживании нефти в резервуарах отстой часто продолжается сутками, что загружает резервуарный парк.

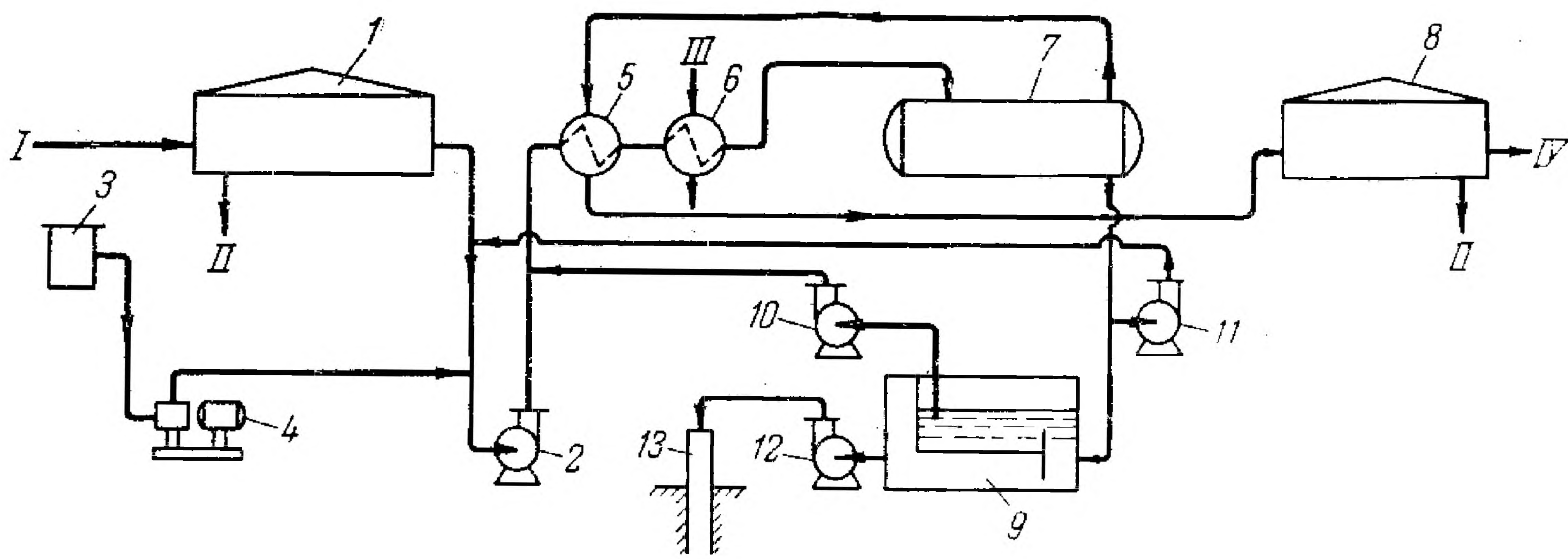


Рис. 17. Схема установки термохимического обезвоживания нефти под давлением:

1 — резервуар сырой нефти; 2 — сырьевой насос; 3 — мерник деэмульгатора; 4 — дозировочный насос; 5 — теплообменник; 6 — пароподогреватель; 7 — термоотстойник; 8 — резервуар обезвоженной нефти; 9 — нефтеловушка; 10 — насос для откачки ловушечной нефти; 11, 12 — водяные насосы; 13 — поглощающая скважина.

Линии: I — сырая нефть; II — вода в канализацию; III — пар; IV — обезвоженная нефть.

При обезвоживании нефти в термохимических отстойниках под давлением указанные выше недостатки устраняются, так как в процессе деэмульгирования нефти под соответствующим давлением можно подогреть нефть до необходимой оптимальной температуры, избежав испарения легких фракций.

На рис. 17 приведена принципиальная технологическая схема установки термохимического обезвоживания нефти под давлением: сырая нефть из резервуара 1 совместно с деэмульгатором, подаваемым из мерника 3 дозировочным насосом 4, прокачивается насосом 2 через теплообменник 5 и пароподогреватель 6 в термоотстойник 7, где происходит отделение воды от нефти.

Время пребывания нефти в отстойнике обычно 1—3 ч. Обезвоженная нефть после термоотстойника направляется через теплообменник 5 (где отдает тепло поступающей сырой нефти) в резервуар обезвоженной нефти 8. Отстоявшаяся вода из термоотстойника сбрасывается в нефтеловушку 9 и после отстоя закачивается насосом 10 в поглощающую скважину 13. Для закачки сточной воды в поглощающую скважину одного отстоя в ловушке часто бывает

недостаточно, необходимо доочистить сбрасываемую воду при помощи специальных фильтров или другим способом. Собранная в нефтеловушке нефть откачивается насосом 10 обратно в сырую нефть для обезвоживания. Часть сточных вод (до 50%), дренируемых из термоотстойника, направляется насосом 11 на прием сырьевого насоса 2 с целью вторичного использования деэмульгатора, содержащегося в сточной воде.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ОБЕЗВОЖИВАНИЯ И ОБЕССОЛИВАНИЯ

Нефти некоторых месторождений, в пластовой воде которых содержится мало солей (районы Баку, Тюмени и др.), при глубоком обезвоживании обессоливаются до 30—90 мг/л. Однако большинство нефтей Советского Союза нужно промывать пресной водой для удаления солей. В отдельных случаях на нефтепромыслах наряду с обезвоживанием производят и обессоливание нефти на термохимических установках.

Такие установки отличаются от описанной выше тем, что в технологической схеме имеется не одна, а две ступени термоотстойников. Перед второй ступенью (в отличие от первой) для отмывки солей подается 5—10% пресной воды, а при необходимости и деэмульгатор. Часто из-за недостаточного отстоя в термоотстойниках в две ступени не удается полностью обезводить нефть (до 0,2% воды). Оставшаяся вода вместе с содержащимися в ней солями дополнительно отстаивается в резервуарах в течение 4—6 ч. Термохимическим способом достигается обессоливание нефти до остаточного содержания солей не более 50 мг/л и воды 0,2%.

Схема установки термохимического обезвоживания и обессоливания нефти приведена на рис. 18. Часть воды после ступени обессоливания может быть направлена на ступень обезвоживания при небольшой обводненности исходного сырья. Такое мероприятие обеспечивает частичную промывку нефти в первой ступени без дополнительных затрат на промывную воду и ее подогрев. В схеме предусмотрен также возврат части воды после первой ступени для вторичного использования содержащегося в ней деэмульгатора.

Применяемые при обезвоживании и обессоливании нефти отстойники обычно имеют горизонтальную форму, объем их равен 80—120 м³, диаметр 3,0—3,2 м. Ввод сырья в отстойник осуществляется в одном конце аппарата, вывод обезвоженной (или обессоленной) нефти и спуск воды — в другом конце. Разработана конструкция горизонтального термоотстойника с подачей сырья через маточник, расположенный горизонтально в нижней его части по всей длине. Обезвоженная нефть отводится через коллектор с отверстиями, расположенный в верхней части аппарата. Эти отстойники находятся в стадии испытаний.

На многих нефтепромыслах имеются шаровые отстойники емкостью 600 м³, диаметром 10,5 м. Сырье вводится в среднюю часть

аппарата или снизу, через маточник. Вывод обработанной нефти находится наверху аппарата, а вывод воды — внизу.

Институтом «Гипростокнефть» разработана промывная колонна с тарелками для промывки нефти от воды и солей противоточной струей воды, содержащей деэмульгатор. Эта колонна в настоящее время находится в стадии испытаний [3, 48].

Обезвоживание и обессоливание нефти в термоотстойниках проводят обычно при $60-100^{\circ}\text{C}$, под избыточным давлением 3—6 ат. Содержание воды в обезвоженной нефти в зависимости от стойкости эмульсии, эффективности деэмульгатора и времени отстоя колеблется от следов до 1—2%. Содержание солей в обезвоженной нефти типа

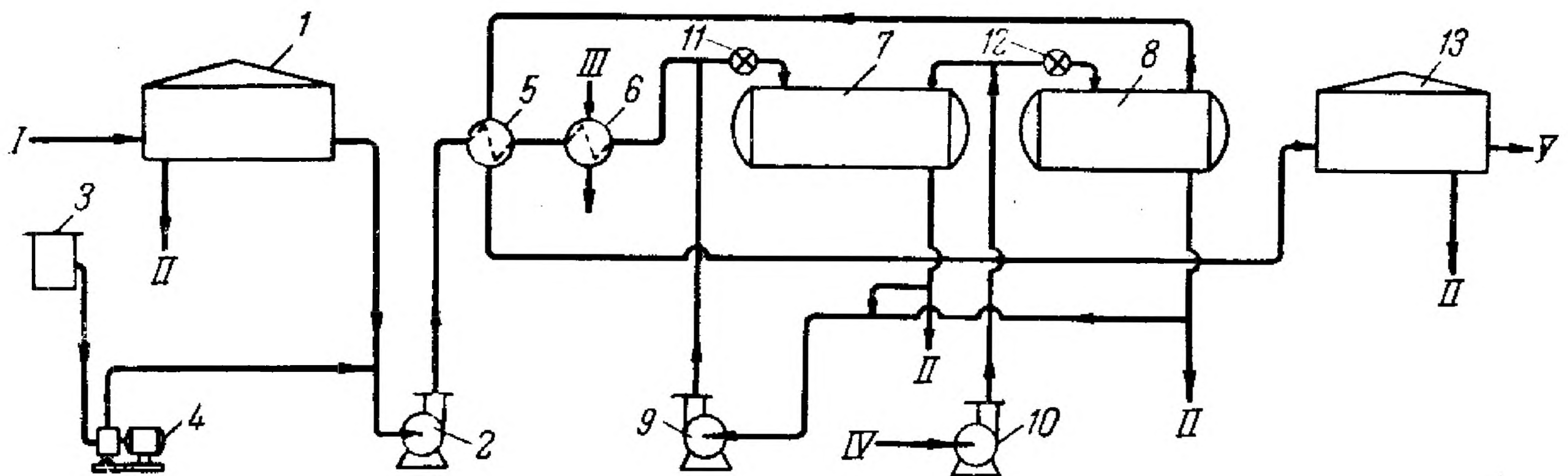


Рис. 18. Принципиальная схема установки термохимического обезвоживания и обессоливания нефти:

1 — резервуар сырой нефти; 2 — сырьевой насос; 3 — мерник деэмульгатора; 4 — дозировочный насос; 5 — теплообменник; 6 — пароподогреватель; 7, 8 — термоотстойники; 9, 10 — водяные насосы; 11, 12 — смесители; 13 — резервуар обессоленной нефти.
Линии: I — сырая нефть; II — вода в канализацию; III — пар; IV — пресная вода; V — обессоленная нефть.

ромашкинской и др. изменяется от нескольких сот до нескольких тысяч миллиграммов на 1 л. После обессоливания в нефти содержится от следов до 0,5% воды и 30—100 мг/л солей.

ВЫБОР РАЦИОНАЛЬНОЙ СХЕМЫ И РЕЖИМА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ

При выборе схемы и условий обезвоживания необходимо учитывать обводненность и стабильность эмульсионной нефти, степень и способ ее подогрева, место подачи деэмульгатора, интенсивность перемешивания и др. Основной задачей является наиболее быстрое и полное удаление воды и механических примесей из нефти при минимальном расходе тепла и реагентов. Для всех современных схем обезвоживания обязательна полная герметизация, обеспечивающая максимальное снижение потерь легких фракций при подготовке нефти.

В некоторых случаях для деэмульгирования высокообводненных нефтей выгодно применять ступенчатую схему. На многих промыслах нефть предварительно обезвоживают, подавая деэмульгатор в сборный коллектор, по которому нефть из разных скважин направляется в промежуточный резервуар, где отстаивается основная масса воды.

Затем предварительно обезвоженная нефть направляется на установку термохимического обезвоживания. При таком способе предварительной подачи деэмульгатора в сборный коллектор и удалении основного количества пластовой воды из нефти до ее поступления на обезвоживающую установку не нужно тратить тепло на подогрев значительного количества воды. Кроме того, увеличивается пропускная способность установки в пересчете на обезвоженную нефть и облегчаются условия перекачки, так как вязкость обезвоженной нефти уменьшается.

Большим преимуществом подачи деэмульгатора в сборный коллектор, т. е. в непосредственной близости от места добычи, является то, что свежую эмульсию легче разрушить. Еще лучше подавать деэмульгатор непосредственно в забой скважины — до штуцера, чтобы предотвратить образование стойкой эмульсии нефти с водой. На нефтепромыслах США и Мексики широко применяют подачу деэмульгатора в устье скважины. Иногда устанавливают также дозатор для подачи и дозировки деэмульгатора в поток нефти.

Большое значение имеет также степень и длительность перемешивания эмульсионной нефти с водным раствором деэмульгатора. Оптимальная степень перемешивания деэмульгатора с нефтью определяется свойствами деэмульгатора и нефти. В зависимости от поверхностной активности деэмульгатора и его способности адсорбироваться на межфазной поверхности меняется и необходимая степень смешения. Так, деэмульгаторы с меньшей поверхностной активностью нужно более интенсивно перемешивать с нефтью. Однако при интенсивном перемешивании могут дробиться глобулы воды и увеличиваться количество высокодисперсных частиц. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо определить оптимальные условия перемешивания.

Как уже отмечалось, обычно на обезвоживающих установках деэмульгатор в нефть подают на прием сырьевого центробежного насоса, который одновременно выполняет функции смесителя. Однако для вязких нефтей перемешивание в насосе в холодном виде зачастую бывает недостаточным, а для маловязких нефтей слишком интенсивным. Поэтому лучше всего иметь на линии подогретой эмульсии специальное смесительное устройство для регулирования степени перемешивания нефти с деэмульгатором.

Существуют смесители разных типов: диафрагмы; задвижки или клапаны, регулирующие давление; колонки с насадкой; а также смесители с вращающимся ротором. Диафрагмы и колонки не дают возможности регулировать степень перемешивания и быстро забиваются механическими примесями. Простейшим регулируемым смесителем является задвижка, при помощи которой поддерживают соответствующий перепад давления в линии подачи смеси нагретой нефти и деэмульгатора. Степень перемешивания жидкости зависит от величины перепада давления на задвижке: чем больше перепад давления, тем больше скорость струи и сильнее перемешивание; степень перемешивания жидкости можно регулировать, изменяя

перепад давления на смесительной задвижке. Оптимальное значение перепада давления устанавливают опытным путем в каждом конкретном случае, обычно оно колеблется в пределах 0,3—0,7 ат.

В целях сокращения расхода деэмульгатора для сильно обводненных нефтей целесообразно применять двухступенчатое обезвоживание нефти с двукратной подачей деэмульгатора: сначала на первую ступень для предварительного удаления основной массы воды, затем на вторую для окончательного обезвоживания. Поскольку объем жидкости, поступающей на вторую ступень (после удаления воды), значительно меньше, чем на первую, то и расход деэмульгатора соответственно уменьшается.

Чтобы обеспечить надежность и экономичность процесса обессоливания, необходимо выбрать соответствующий теплоноситель для нагрева нефти. Водяной пар, особенно в промышленных условиях, весьма дорог. Поэтому на многих установках вместо пароподогревателей устанавливают печи, применяя в качестве топлива газ или нефть. Однако при подогреве нефти в печах возникает опасность прогара печных труб, так как в поступающей нефти содержится много солей и механических примесей. Чтобы устранить эту опасность, в печах нагревают хорошо обезвоженную и обессоленную нефть, циркулирующую по замкнутому контуру и используемую для нагрева в теплообменниках сырья, поступающего на установку.

СПОСОБЫ РАЗРУШЕНИЯ ЭМУЛЬСИЙ ТИПА Н/В

Эмульсии типа Н/В встречаются, главным образом, при переработке нефти и применении нефтепродуктов. Эти эмульсии обладают специфическими свойствами, и те методы деэмульгирования, которые применяют для эмульсий типа В/Н, совершенно непригодны для них.

Эмульсии Н/В хорошо смешиваются с водой во всех отношениях, в результате сточные воды загрязняются нефтепродуктами, поэтому разрушение таких эмульсий связано, главным образом, с очисткой сточных вод, сбрасываемых в водоемы и реки. Такие эмульсии образуются при защелачивании и промывке водой дистиллятов и нефтепродуктов, на предприятиях, применяющих эмульсол для охлаждения металлорежущих инструментов, в паровых турбинах и др. Иногда в этих случаях получают высокодисперсные, весьма устойчивые эмульсии, величина капелек масла которых (конденсатные эмульсии) равна десятым долям микрона. Полностью разрушить такие эмульсии очень трудно.

Существует несколько способов разрушения эмульсий Н/В, однако эффективность их зависит от состава эмульгатора, концентрации, дисперсности эмульсии и др.

Наиболее часто эмульсии Н/В разрушают при помощи электролитов с поливалентными ионами. Этот способ эффективен только для эмульсий, образованных с применением ионных эмульгаторов (мыла и др.). Электролиты взаимодействуют с ионной группой эмульгатора,

образуя нерастворимые в воде соединения и тем самым ликвидируя их действие как эмульгатора.

Эмульсии, образованные неионогенными эмульгаторами, разрушаются электролитами высокой концентрации значительно труднее. В таких случаях лучше вытеснять эмульгатор из адсорбционного слоя веществами, не способными стабилизировать эмульсию, например амиловым спиртом.

Имеется много патентов [13] на способы разрушения эмульсий Н/В при помощи кислот. Исследования Шеррика, изучавшего адсорбцию водородных ионов, происходящую при добавлении кислот к нефтяным эмульсиям, показали, что для полного деэмульгирования нужна определенная концентрация водородных ионов. По эффективности действия кислоты можно расположить в следующий ряд: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{CH}_3\text{COOH}$. Он также обнаружил, что при использовании хлорного железа происходит адсорбция ионов, в результате чего эмульсия разделяется на два слоя. В некоторых случаях эмульсии нефти в воде хорошо разрушаются при добавлении солей с двух- и трехвалентными катионами (хлористый кальций, хлористый алюминий).

Весьма устойчивые высокодисперсные, конденсатные эмульсии образуются при работе паровых турбин. Мелкие частицы смазывающего масла уносятся паром и при его конденсации образуется эмульсия Н/В, которая очень трудно разрушается. Конденсат, содержащий даже небольшие количества масла, непригоден для питания паровых котлов высокого давления, так как тонкая пленка масла на поверхности котла способствует перегреву его стенок. Действие этой пленки усиливается с увеличением толщины пленки, поэтому очень важно очищать от масла конденсат паровых турбин.

Для очистки применяют всевозможные фильтры, например, Гатчек предложил фильтровать воду через фильтр, покрытый слоем карбоната кальция (фильтрпресс). Чистая вода проходит через фильтр, смачиваемый водой, а масло задерживается. Для разрушения эмульсии и улавливания из конденсатной воды масла многие предлагают фильтрацию через активированный уголь. Этот уголь задерживает масло и после фильтрации может быть регенерирован экстракцией легко испаряющимся растворителем. Примерно 1 кг активированного угля задерживает из конденсатной эмульсии около 150 г масла.

Часто для удаления масла или других нефтепродуктов из эмульсии Н/В к ней добавляют реагенты, образующие студенистые осадки, адсорбирующие масло. Капельки масла заряжены отрицательно, поэтому добавка электролитов способствует их коалесценции. Для этой цели обычно применяют технический сульфат алюминия вместе с карбонатом натрия или каустической содой. Образуется хлопьевидный осадок гидрата алюминия, который адсорбирует масляные капельки и может быть легко отфильтрован через кварцевый или другой фильтр. В этом процессе необходимо, чтобы $\text{pH} \approx 8$ во избежание растворения осадка. Кроме сульфата алюминия предложены

квасцы, алюминат натрия, сульфат трехвалентного железа, гидроксид железа и др.

Существуют электрические методы разрушения эмульсии Н/В и выделения масла, основанные на электрофорезе или сложных электрохимических явлениях. Нагретую эмульсию Н/В разлагают постоянным током, пропускаемым между электродами; масло скапливается у анода, и для его удаления через определенные промежутки времени меняют направление тока, при этом масло всплывает на поверхность воды.

Имеются также патенты на способы разрушения нефтяных эмульсий при совместном действии электрического и магнитного полей, а также при действии магнитного поля различной частоты.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И КОМБИНИРОВАННЫЕ СПОСОБЫ ОБЕССОЛИВАНИЯ НЕФТИ

СУЩНОСТЬ ДЕЭМУЛЬГИРОВАНИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Для интенсификации деэмульгирования эмульсий В/Н широко применяют электрическое поле переменного тока. Под его влиянием между глобулами воды образуются дополнительные электрические поля и возникают электрические силы, способные преодолеть сопротивление стабилизирующих слоев глобул воды. В результате действия основного и дополнительных электрических полей происходит столкновение глобул и разрушение образовавшихся вокруг них пленок, способствующее их коалесценции в крупные капли, которые легко отделяются от нефти под действием силы тяжести.

Для выяснения механизма разрушения эмульсии в электрическом поле необходимо рассмотреть поведение капель воды в нефтяной эмульсии, находящейся в электрическом поле, и изменение самого поля под влиянием этих капель. В безводной нефти между двумя плоскими параллельными электродами, находящимися под высоким напряжением, возникает однородное электрическое поле, силовые линии которого параллельны друг другу (см. рис. 19, а). Совершенно иначе располагаются силовые линии поля между электродами, погруженными в эмульсию В/Н, где однородность поля нарушается (рис. 19, б, в).

Диспергированные в нефти глобулы воды, диэлектрическая проницаемость которой в 40 раз больше, чем нефти (около 80), стремятся расположиться вдоль силовых линий поля, образуя цепочки из капель воды. При этом несколько изменяется направление электрических силовых линий, вследствие чего электрическое поле становится неоднородным.

В результате индукции электрического поля диспергированные капли воды поляризуются. Электрические заряды в капле смещаются к ее краям вдоль силовых линий: положительные — по направлению поля, отрицательные — в противоположном направлении (см. рис. 19, б), и капля превращается в диполь. Поскольку силы, действующие на электрические заряды капли, если не считать некоторого заряда, приобретаемого каплей, погруженной в нефть, равны и противоположны по знаку, капля остается на месте, вытягиваясь вдоль линии поля (см. рис. 19, б). Две смежные капли воды, расположенные

на одной силовой линии, вследствие близости их концов и разной полярности расположенных в них зарядов взаимно притягиваются (см. рис. 19, в). Сила взаимодействия капель равна:

$$F = \frac{k\varepsilon^2 r^6}{d^4}$$

где k — коэффициент пропорциональности; ε — напряженность электрического поля; r — радиус капли; d — расстояние между центрами капель.

Если расстояние между каплями незначительно, а размеры их достаточно велики, то сила притяжения становится настолько больш-

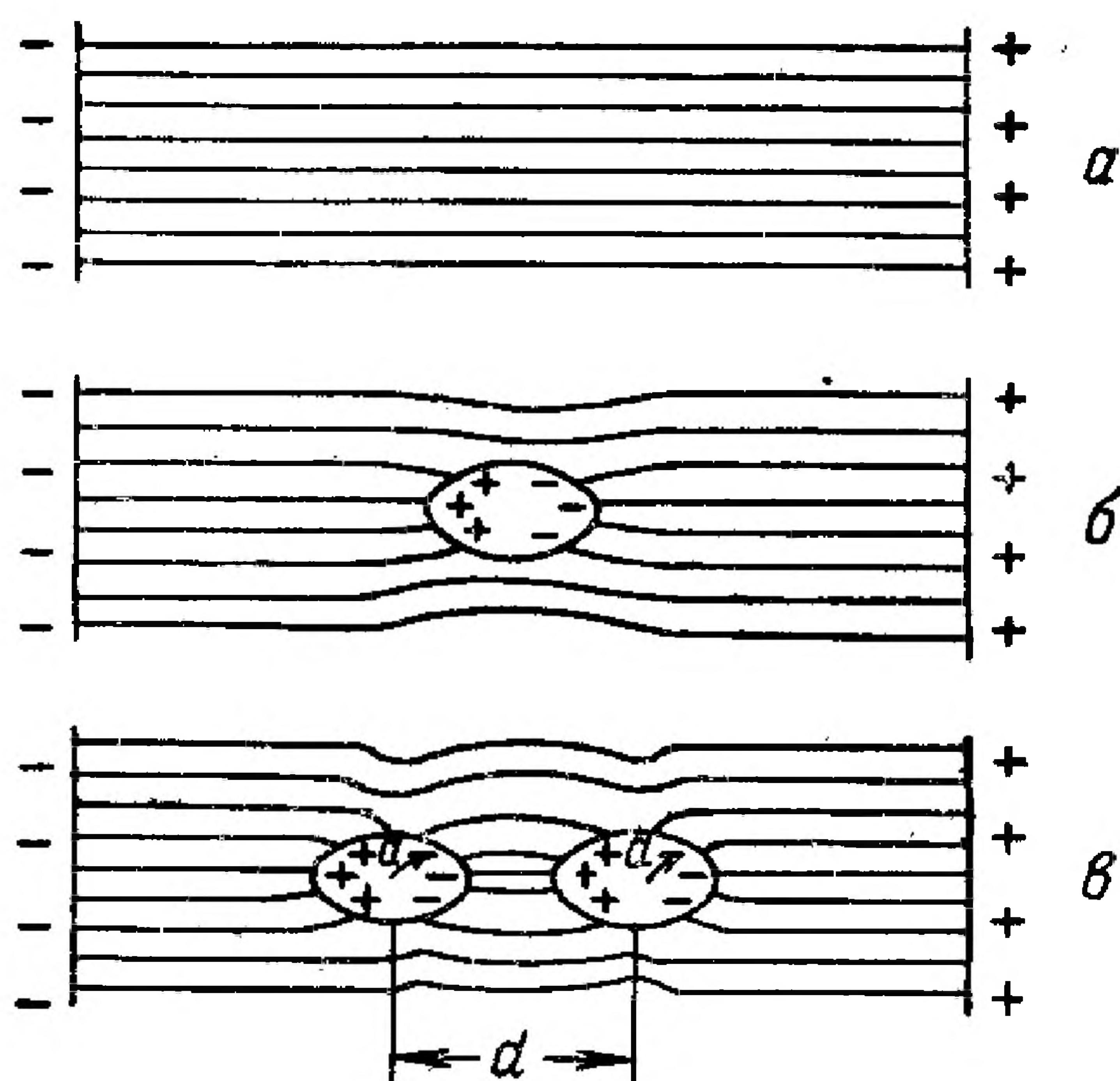


Рис. 19. Диспергированные в нефти глобулы воды в электрическом поле. (Обозначения в тексте).

шой, что оболочки нефти, разделяющие капли, сдавливаются и разрушаются, а капли сливаются в более крупные. В высокодисперсной 5%-ной эмульсии без эмульгатора капли воды обычно находятся, в среднем, на расстоянии двух диаметров друг от друга, и процесс их слияния под влиянием электрического поля протекает почти мгновенно. По мере слияния капель и их выпадения под действием силы тяжести расстояния между оставшимися каплями увеличиваются, силы притяжения уменьшаются и коалесценция замедляется. При малом содержании воды коалесценция продолжается вследствие случайных сближений капель, имеющих место при турбулентном движении жидкости. При 1% воды в нефти среднее расстояние между диспергированными каплями равно примерно четырем диаметрам и силы дипольного притяжения по сравнению с аналогичными силами в 5%-ной эмульсии в 16 раз меньше. Если содержание воды в нефти всего 0,1%, то расстояние между каплями в среднем равно восьми диаметрам и дипольные силы меньше, чем в 5%-ной эмульсии, в 256 раз, т. е. практически почти никакого слияния и осаждения воды не происходит. Поэтому конечное содержание воды в нефти, обработанной в электрическом поле переменного тока, колеблется от следов до 0,1% [10].

Взаимодействие между каплями воды, диспергированными в нефти, можно усилить, увеличив напряженность электрического поля. Это объясняется тем, что с увеличением напряженности поля растет поляризация капель и силы дипольного притяжения увеличиваются пропорционально квадрату напряженности электрического поля.

Однако чрезмерно повышать напряженность поля нельзя во избежание побочных процессов, ведущих к электрическому диспергированию капель. Сущность этого явления заключается в следующем. Капли воды, вытягиваясь под влиянием сил дипольного притяжения, удлиняются, в результате чего обволакивающие их пленки, адсорбированные на границе раздела фаз, натягиваются и на вытянутых концах капель лопаются. Разрыв пленок иногда сопровождается выбросом облака мельчайших водяных частичек, которые разбрызгиваются вокруг места разрыва.

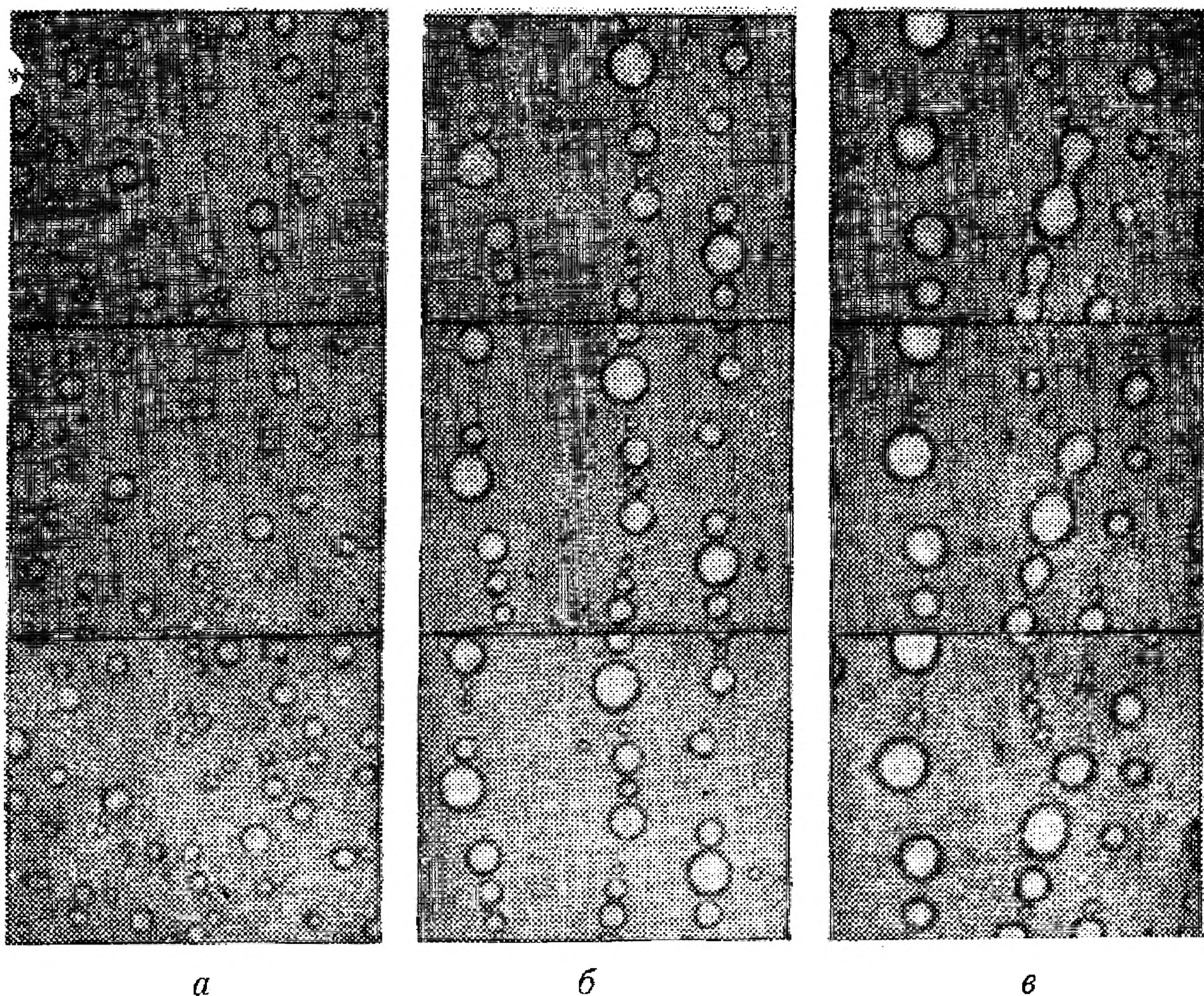


Рис. 20. Поведение эмульсии в электрическом поле:

a — до действия электрического поля; *б* — начальная стадия действия электрического поля; *в* — слияние капель воды.

Явление электрического диспергирования нефти весьма нежелательно, так как при этом затрудняется слияние водяных капель, а образующиеся высокодисперсные капельки очень трудно удаляются из нефти. Этот процесс усиливается с повышением напряженности электрического поля. Верхним пределом допустимой напряженности поля можно считать 4—5 кв/см.

На рис. 20 (*a*, *б*, *в*) приведены фотографии эмульсии, находящейся в электрическом поле переменного тока напряженностью 1—2 кв/см, снятые под микроскопом. В отсутствие электрического поля капельки воды медленно движутся в различных направлениях, иногда сталкиваются между собой, но не всегда сливаются. Сразу после подачи напряжения к электродам скорость движения глобул воды резко увеличивается и большинство из них оказывается связанным в цепочки вдоль силовых линий основного и дополнительных полей.

На рис. 21 хорошо видно, как крупные капли создают вокруг себя сильные местные поля и как более мелкие капли тянутся к ним, окружая их и пытаясь слиться с ними. Сравнивая смежные кадры киноплёнки, можно легко проследить, как идет слияние капелек воды в более крупные. Близлежащие капельки воды в цепочках, а также капли, столкнувшиеся между собой, вытягиваются на концах навстречу друг другу. Между ними происходит электрический разряд (пробой) в виде тонкой мерца-

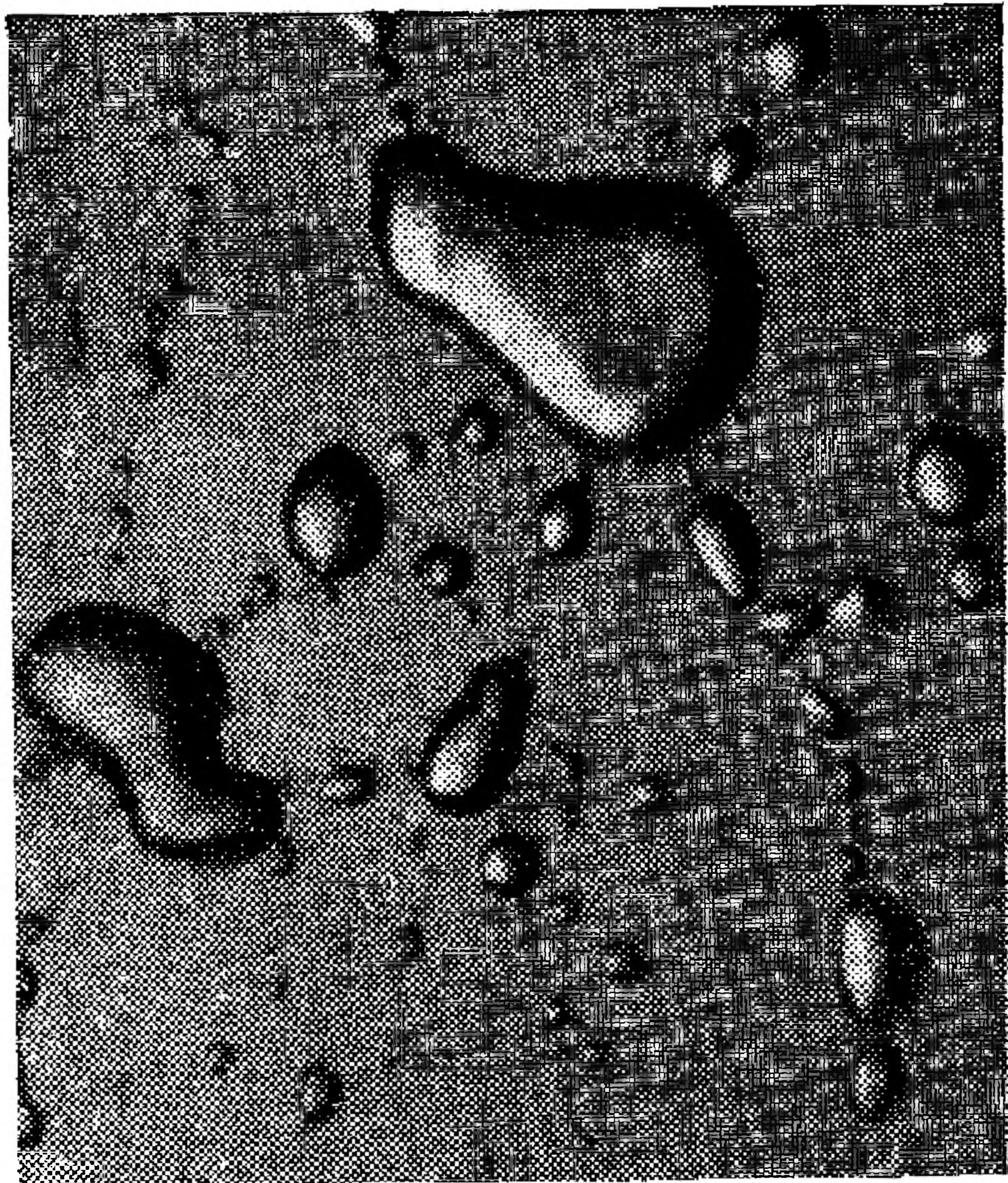


Рис. 21. Коалесценция глобул воды под действием электрического поля.

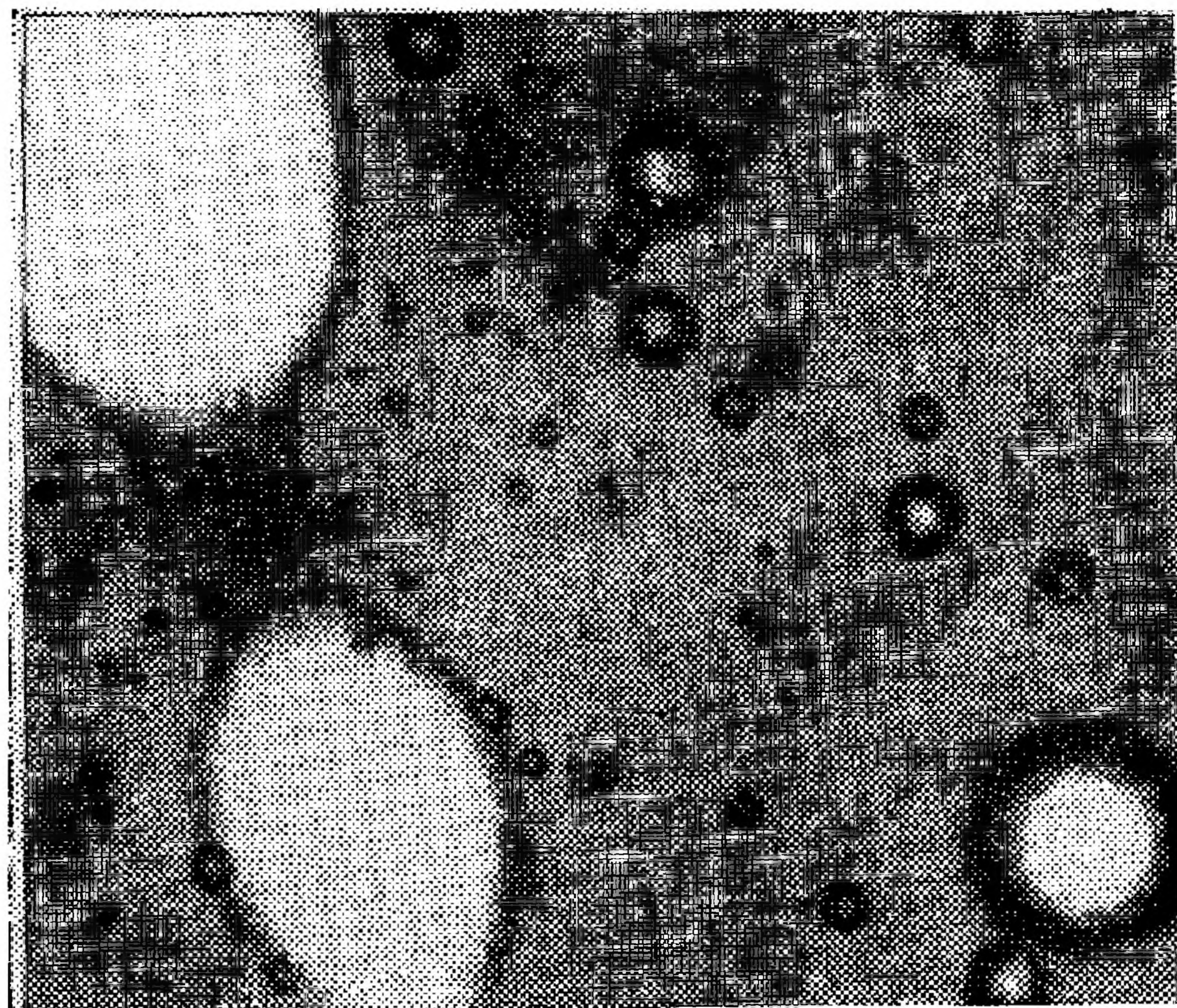


Рис. 22. Диспергирование воды при слиянии глобул под действием электрического поля.

ющей нити (как между двумя заряженными шариками), и капли мгновенно сливаются между собой. При этом то тут, то там между соединяющимися каплями появляются облака брызг (рис. 22).

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ЭЛЕКТРОДЕГИДРАТОРЫ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Обезвоживание и обессоливание нефти при помощи электрического поля осуществляют под давлением в электродегидраторах, снабженных электродами, к которым подводится высокое напряжение переменного тока промышленной частоты. Существует несколько типов и конструкций электродегидраторов, отличающихся формой, габаритами и принципом работы. Имеются электродегидраторы вертикальные, шаровые и горизонтальные с электродами разных конструкций и различными системами ввода сырья в электрическое поле.

Здесь рассмотрены основные типы электродегидраторов, применяющихся в нашей промышленности.

ВЕРТИКАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЕГИДРАТОРЫ

Вертикальный электродегидратор (рис. 23) представляет собой вертикальную цилиндрическую емкость диаметром 3 м, высотой 5 м и объемом 30 м³ с полусферическими днищами. Электродегидратор рассчитан на избыточное давление 4 ат и температуру не выше 80—90° С. Сырье в электродегидратор вводится через вертикально вмонтированную по его оси трубу, оканчивающуюся на половине высоты аппарата распределительной головкой, обеспечивающей поступление сырья в виде тонкой веерообразной и горизонтальной струи.

Обработанная нефть выводится в центре верхнего днища электродегидратора, а отстоявшаяся вода — через нижнее днище. Внутри аппарата, над распределительной головкой и под нею, имеется по одному горизонтальному электроду. Электроды подвешены на изоляторах и питаются от двух высоковольтных трансформаторов мощностью по 5 ква. Напряжение между электродами обычно 15—33 кв. Под влиянием напряжения между ними возникает соответствующее электрическое поле, в котором и обрабатывается эмульсия, поступающая в межэлектродное пространство.

Диаметр электродов в зависимости от стойкости поступающей эмульсии и ее электропроводности равен 1,3—2,7 м. (С увеличением диаметра электродов при одной и той же производительности аппарата увеличиваются размеры электрического поля и время пребывания эмульсии в нем, что способствует более полному ее разрушению. Однако при увеличении диаметра электродов сила тока растет пропорционально его квадрату, так как сечение и электропроводность столба жидкости, заключенного между электродами, пропорциональны квадрату диаметра электродов. При чрезмерном увеличении

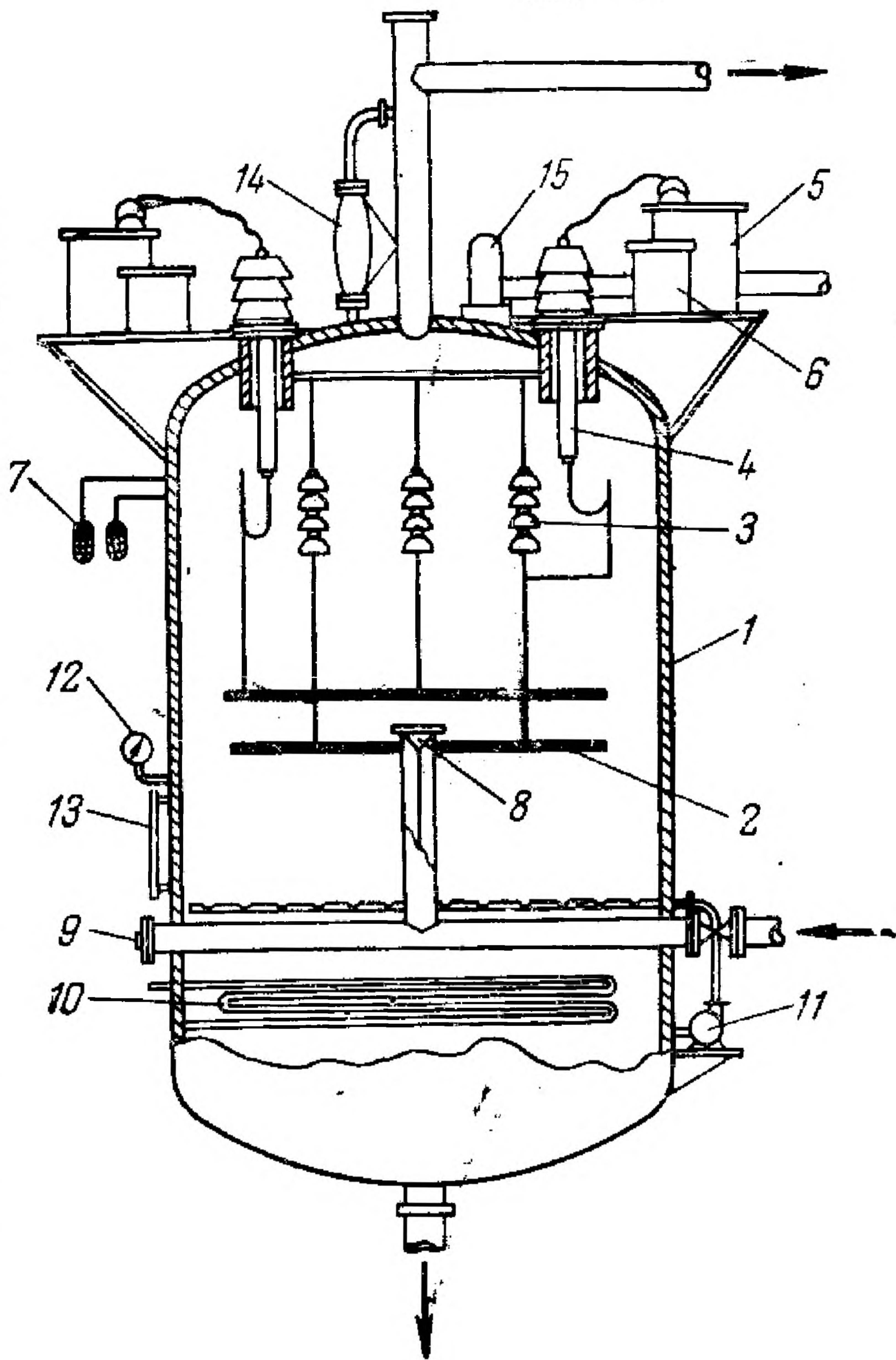


Рис. 23. Вертикальный электродегидратор:

1 — корпус; 2 — электроды; 3 — подвесные изоляторы; 4 — проходные изоляторы; 5 — трансформаторы; 6 — реактивные катушки; 7 — сигнальные лампы; 8 — распределительная головка; 9 — тяга для регулирования щели в распределительной головке; 10 — змеевик; 11 — шламовый насос; 12 — манометр; 13 — мерное стекло; 14 — поплавковый выключатель; 15 — предохранительный клапан.

силы тока снижается напряжение между электродами вследствие падения напряжения в реактивных катушках, включенных последовательно с первичными обмотками трансформаторов для защиты их от перегрузки и токов короткого замыкания. При этом понижается напряженность электрического поля и эффективность его воздействия на эмульсию. Поэтому желательно в каждом отдельном случае экспериментально подбирать оптимальные размеры электродов. Диаметр электродов можно изменить, добавляя или отнимая по нескольку колец в каждом из них.

✓ Большое значение имеет расстояние между электродами, которое составляет 10—14 см. При этом напряженность электрического поля, равная напряжению, приложенному к электродам, деленному на расстояние между ними, колеблется в пределах 1,5—2,4 кв/см. Изменение расстояния между электродами существенно влияет на работу электродегидратора. С увеличением межэлектродного расстояния увеличивается объем эмульсии нефти, находящейся в электрическом поле, а следовательно, время пребывания ее в этой зоне электродегидратора, что может значительно ускорить процесс деэмульгирования.

Сила тока при увеличении расстояния между электродами понижается, так как сопротивление с увеличением столба жидкости повышается. Увеличение сопротивления в данном случае зависит не только от величины столба жидкости между электродами, но и от наличия цепочек из капелек воды, вероятность образования которых снижается с увеличением расстояния между электродами. Однако несмотря на то, что при раздвижении электродов продолжительность действия электрического поля на эмульсию увеличивается, а сила тока уменьшается, нельзя чересчур увеличивать расстояние между ними, поскольку с увеличением расстояния между электродами соответственно снижается напряженность электрического поля. Поэтому расстояние между электродами подбирают экспериментально.

✓ В большинстве случаев в вертикальных электродегидраторах оно составляет 11—12 см, а напряженность электрического поля 2 кв/см.

Время пребывания эмульсии в электрическом поле составляет несколько минут. Производительность типового вертикального электродегидратора составляет 15—25 м³/ч, а в некоторых случаях 30 м³/ч. Если пренебречь наличием в нефти некоторого количества воды, которая под действием поля оседает вниз, и принять, что вся поступающая в электродегидратор жидкость в зоне между электродами движется вверх по всему сечению аппарата без завихрений и мертвых зон, то линейную скорость подъема нефти можно получить, разделив производительность электродегидратора на его сечение, составляющее около 7 м². Таким образом, линейная скорость движения нефти между электродами составляет около 2—4 м/ч, или 3—6 см/мин.

Учитывая, что расстояние между электродами равно 10—14 см, а распределительная головка, через которую нефть поступает в электрическое поле, расположена обычно над нижним электродом на

одной трети расстояния между электродами, можно найти время, за которое жидкость перемещается от головки к верхнему электроду, т. е. время пребывания эмульсии в электрическом поле, примерно равное 1—3 мин. Разделив расстояние между головкой и верхним днищем аппарата (~ 2 м) на полученную линейную скорость движения нефти вверх по электродегидратору, можно найти также время пребывания нефти в аппарате, т. е. время отстоя. В зависимости от производительности оно составляет 30—60 мин.

Роль распределительной головки в электродегидраторе весьма разнообразна: она должна не только обеспечивать веерообразное поступление сырья в зону между электродами, но и сообщать вытекающей из нее жидкости значительную скорость, чтобы эта жидкость, получив соответствующий запас кинетической энергии, двигалась в межэлектродном пространстве от центра к стенкам аппарата. При этом обеспечивается, во-первых, равномерная загрузка эмульсией всего электрического поля, создаваемого электродами, во-вторых, поперечное движение жидкости в зоне между электродами. При движении по горизонтали, перпендикулярно электрическим силовым линиям поля разрушаются водяные цепочки, образующиеся вдоль этих линий и отрицательно влияющие на процесс деэмульгирования нефти. При наличии большого количества цепочек значительно повышается электропроводность столба жидкости между электродами, следовательно, резко увеличивается сила тока. При образовании сплошных цепочек от электрода к электроду возникает короткое замыкание.

Разрушение цепочек струей нефти дает возможность применять в высокообводненной и соленой среде электрическое поле с довольно высоким градиентом (2—3 кв/см).

Однако нельзя допускать очень быстрого вытекания эмульсии из распределительной головки, так как это приводит к дальнейшему дроблению содержащихся в ней глобул воды. Для каждой нефти подбирают оптимальную скорость струи экспериментально, регулируя перепад давления перекрытием щели в распределительной головке. Последний поддерживают в зависимости от качества нефти в пределах 0,2—1,0 ат. О величине перепада давления на распределительной головке судят по разнице между показаниями манометров, установленных на входном коллекторе электродегидратора (давление до головки) и на самом аппарате (давление после головки).

Величину щели в распределительной головке регулируют, поднимая или опуская конус головки при помощи системы тяг, выведенных наружу. Следует отметить, что система тяг часто выходит из строя, а сама головка забивается грязью до такой степени, что не поддается никакому перемещению. Поэтому во время ремонта многих электродегидраторов устанавливают постоянные щели в распределительных головках шириной 5—8 мм, что обеспечивает при полной производительности электродегидратора и отсутствии отложений перепад давления 0,5—0,7 ат.

Важными и очень уязвимыми элементами электродегидратора являются подвесные и проходные изоляторы. Подвесные изоляторы служат для подвески электродов внутри аппарата, проходные изоляторы (бушинги) — для ввода в аппарат к электродам высокого напряжения от повысительных трансформаторов, установленных наверху электродегидратора. Каждый электрод подвешивают внутри аппарата на трех гирляндах из подвесных изоляторов. В каждой гирлянде имеется четыре стандартных изолятора — фарфоровых типа П-4,5 или стеклянных типа ПС-4,5. Напряжение к электродам подается через проходные изоляторы (рис. 24), представляющие собой эбонитовые втулки с токоведущим стержнем внутри. На втулку надет стальной фланец, при помощи которого она установлена в штуцер аппарата. Наружная верхняя часть эбонитовой втулки защищена от атмосферных осадков ребристой фарфоровой крышкой, а нижняя часть втулки погружена в нефть. Эбонитовые, фарфоровые и стеклянные изоляторы очень часто выходят из строя в результате поверхностных разрядов, разрушающих структуру диэлектрика.

Условия работы подвесных и проходных изоляторов в электродегидраторах очень трудны и совершенно отличаются от тех, в которых обычно работают изоляторы высоковольтных электроустановок. Изоляторы в электродегидраторах работают в среде горячей нефти, содержащей соленую воду и механические примеси. Для многих нефтей, особенно с большим содержанием механических примесей, изоляторы из перечисленных выше материалов совсем непригодны, так как они очень быстро разрушаются. Это происходит оттого, что механические примеси и соленая вода, случайно оказавшись вблизи изолятора, поляризуются под влиянием электрического поля, в котором он сам находится и, попадая на поверхность диэлектрика, образуют на нем мелкие токоведущие мостики, резко снижающие электрическую прочность изолятора и приводящие к местным разрядам. Со временем эти разряды усиливаются вследствие обугливания диэлектрика, и вдоль возникающих отдельных вольтовых дуг происходит сплошное перекрытие изолятора, его поверхностный пробой, ведущий к короткому замыканию электрода на корпус аппарата.

Для обеспечения надежной работы подвесных и особенно проходных изоляторов следят за полным погружением в нефть внутренней их части (ниже фланца). Для этого при установке изоляторов в штуцеры, расположенные наверху электродегидратора, тщательно спускают скопившийся между зеркалом нефти и фланцем изолятора воздух и газ, а во время нормальной работы электродегидратора избегают образования газовой подушки в нем. Во многих случаях для увеличения срока службы изоляторов их изготавливают из других изоляционных материалов или защищают последними.

Подбор материала для проходных и подвесных изоляторов является трудной задачей, так как требования, предъявляемые к та-

кому материалу, весьма жестки и разнообразны. Материал для изоляторов должен отличаться высокой электрической прочностью и не должен смачиваться водой. Поскольку изоляторы работают в среде горячей нефти, подбираемый для них материал должен быть теплостойким, не растворяться в нефти и не разрушаться от дей-

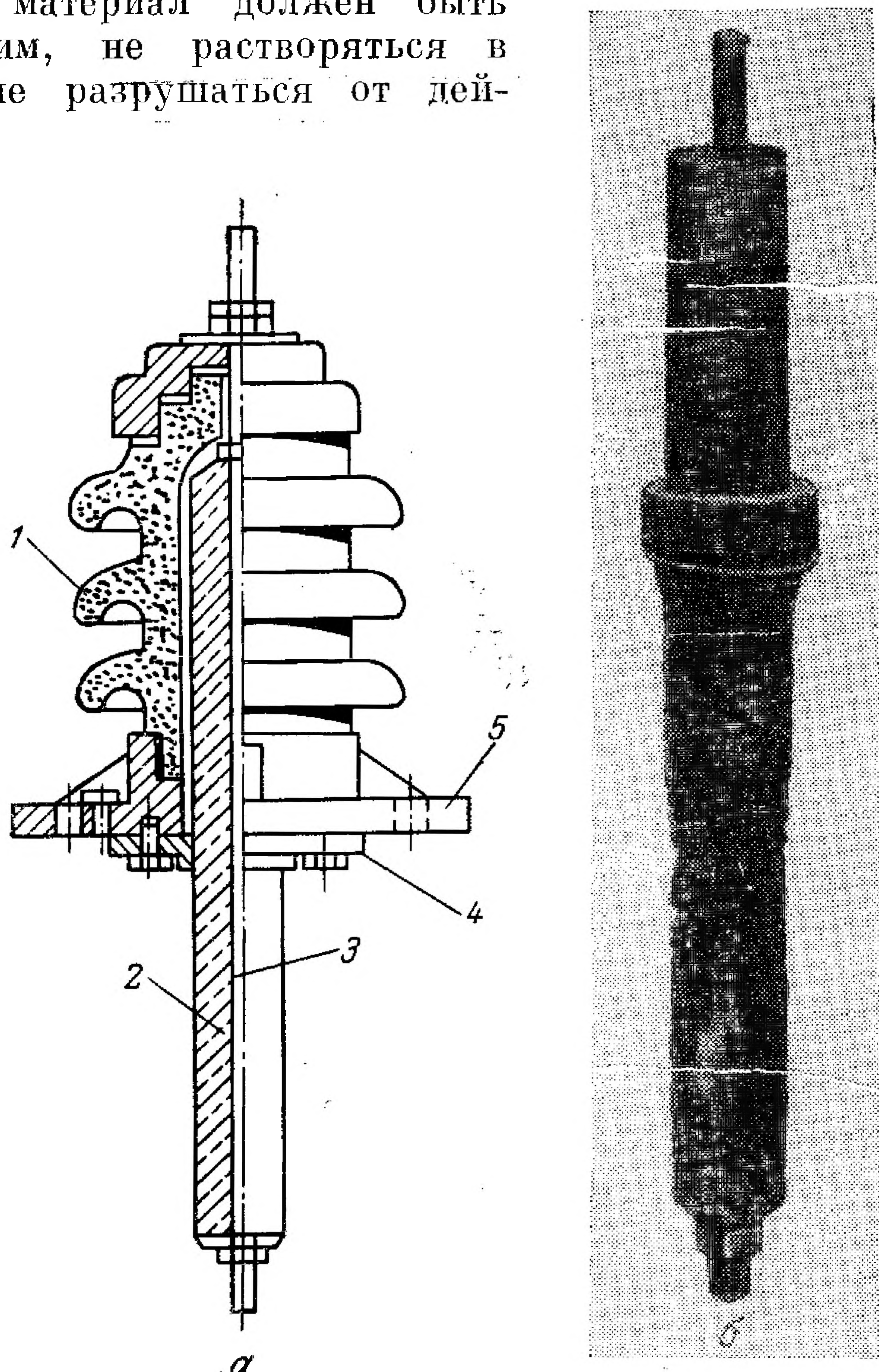


Рис. 24. Проходной изолятор:

a — схема: 1 — фарфоровая покрывка; 2 — изоляционная втулка; 3 — токоведущий стержень; 4, 5 — фланцы; *б* — изоляционная втулка, пробитая электрическим током.

ствия всевозможных соединений, содержащихся в ней, в том числе кислот. Материал для изоляторов должен обладать значительной механической прочностью, так как проходные изоляторы, являясь своеобразной запорной арматурой электродегидратора, работают под давлением аппарата; подвесные же изоляторы, поддерживая электроды, несут на себе соответствующую механическую нагрузку.

Наконец, материал для изоляторов должен хорошо поддаваться механической обработке, не быть хрупким, не колоться, не гореть.

На многих электрообессоливающих установках (ЭЛОУ) подвесные фарфоровые и стеклянные изоляторы часто пробивались и кололись, а установленные рядом (вертикально) проходные изоляторы из эбонита продолжали хорошо работать и их поверхность оставалась чистой. Поэтому на некоторых установках вместо гирлянд из подвесных изоляторов П-4,5 или ПС-4,5 стали применять эбонитовые стержни (круглые или прямоугольные) длиной около 600 мм. Опыт работы таких подвесных изоляторов показал, что если проходные эбонитовые изоляторы хорошо выдерживают высокое напряжение, то и подвесные изоляторы из эбонита работают успешно.

Известны и другие случаи, когда подвесные изоляторы из фарфора или стекла работают удовлетворительно, а проходные эбонитовые изоляторы быстро выходят из строя. В таких случаях на многих установках применяют проходные изоляторы из органического стекла, которое меньше поддается электрическому пробою. Если подвесные изоляторы П-4,5 или ПС-4,5 работают плохо, их тоже заменяют стержнями из оргстекла. Эбонитовые изоляторы (там, где они хорошо выдерживают высокое напряжение) обычно эксплуатируют при температуре нефти в электродегидрататорах $80-100^{\circ}\text{C}$, а на некоторых установках — при 110°C ; при наличии же изоляторов из органического стекла поднимать температуру в электродегидрататоре выше 90°C нельзя, так как при более высокой температуре оргстекло размягчается.

В связи с наметившейся за последнее время тенденцией вести обессоливание нефти в электродегидрататорах при температурах выше 100°C продолжаются поиски теплостойкого материала для изоляторов, способного обеспечить их надежную работу при повышенной температуре. Таким материалом оказался полимер тетрафторэтилена (фторопласт-4). Как известно, максимальная температура эксплуатации фторопласта-4 250°C . Полимер нерастворим и не набухает ни в одном из известных в настоящее время растворителей (за исключением фторированного керосина при 300°C). Ценным свойством фторопласта 4 является его исключительная стойкость к действию различных агрессивных сред (даже при высоких температурах). Перечисленные свойства вполне позволяют использовать фторопласт-4 в качестве прочного, упругого, химически стойкого морозо- и теплостойкого материала для изоляторов, обладающего при этом наилучшими диэлектрическими свойствами, мало изменяющимися в широком диапазоне температур и частоты тока.

Существенными недостатками фторопласта-4 являются: его текучесть при нагрузке, из-за чего нельзя допускать в нем больших механических усилий; структурные изменения, происходящие со временем в материале под действием высокого напряжения и ограничивающие срок его службы.

Из известных материалов фторопласт-4 больше всего подходит для изготовления изоляторов ЭЛОУ, работающих при высоких температурах. В табл. 8 приведены физико-механические свойства фторопласта-4 [49] и промышленного электротехнического эбонита, из которого готовят втулки для проходных изоляторов (ГОСТ 2748—53).

Таблица 8

Физико-механические свойства фторопласта-4 и электротехнического эбонита

Показатели	Фторопласт-4	Электротехнический эбонит
Плотность, $г/см^3$	2,1—2,3	$\leq 1,25$
Температура, $^{\circ}C$:		
плавления	327	—
разрушения	> 415	—
стеклования	—120	—
эксплуатации		
максимальная	250	—
минимальная	—269	—
Теплостойкость (по Мартенсу), $^{\circ}C$	—	50—80
Коэффициент линейного расширения, $^{\circ}C$	9×10^{-5}	—
Удельная теплоемкость, $ккал/(кг \cdot град)$	0,25	—
Водопоглощаемость, $г/дм^2$	0,00	$\leq 0,02$
Предел прочности при растяжении, $кг/см^2$	140—250	—
Относительное удлинение при разрыве, %	250—500	—
Предел прочности при изгибе, $кг/см^2$	110—140	≥ 700
Удельная ударная вязкость (хрупкость), $кг/см$	> 100	$\geq 1,5$
Твердость, $кг/мм^2$	3—4	9—4
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, $ом$	$(1,4—2,7) \times 10^{15}$	$\geq 10^{12}—10^{14}$
Удельное объемное электрическое сопротивление, $ом \cdot см$	$(1,1—1,9) \times 10^{18}$	$10^{14}—10^{15}$
Электрическая прочность, $кв/мм$	25—27	—
Электрическая прочность образца толщиной 4 мм, $кв$	—	≥ 60
Диэлектрическая проницаемость	2,0	$\leq 3,5$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 $гц$	0,0002	$\leq 0,01$
Дугостойкость, $сек$	250	—
Горючесть	Не горит	—
Коэффициент трения		
по стали 1X18H9T	0,07—0,1	—
по фторопласту-4	0,06—0,1	—

Из данных табл. 8 видно, что фторопласт-4 в несколько раз уступает эбониту по механической прочности, но превосходит его по теплостойкости и диэлектрическим свойствам. Учитывая высокие диэлектрические свойства фторопласта-4, Куйбышевский НИИ НП применил его для усиления существующих эбонитовых изоляторов, защитив их цилиндрическую поверхность от влияния внешней среды фторопластовой рубашкой. В лаборатории института создан

комбинированный проходной изолятор ИПФН-35/50-115 с насадкой из фторопластовых колец, который хорошо выдерживает температуру среды 115°C [50]. В этой же лаборатории изготовлены комбинированные изоляторы для работы при 135°C . Изоляторы были испытаны и проработали некоторое время на ЭЛОУ Куйбышевского и Ново-Уфимского НПЗ. Однако возможность длительной эксплуатации эбонитового изолятора с фторопластовой насадкой при $115-$

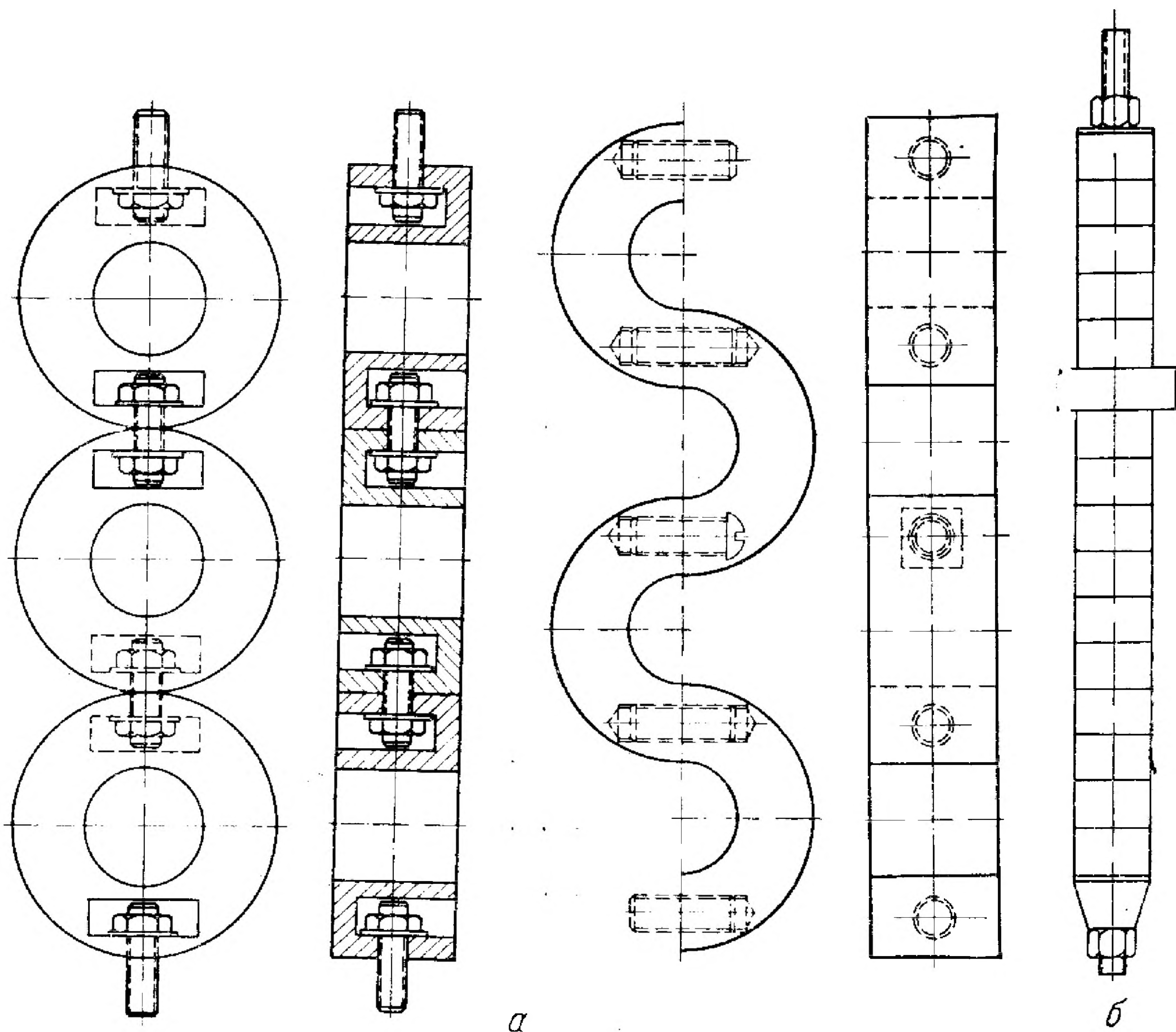


Рис. 25. Изоляторы из фторопласта-4:

a — втулка проходного изолятора; *б* — подвесные изоляторы.

135°C сомнительна, так как теплостойкость эбонита недостаточна для работы при такой температуре.

На Красноводском НПЗ для обеспечения надежной работы изоляторов в условиях высоких температур были изготовлены самодельные проходные и подвесные изоляторы из фторопласта-4 без применения эбонита [51]. Как видно из рис. 25 (*a* и *б*), втулка проходного изолятора и подвесной изолятор собраны из отдельных фторопластовых колец (или полуколец). Такая конструкция изоляторов обусловлена формой и размерами заготовок, выпускаемых химической промышленностью из отходов пленки фторопласта-4. Опыт этого завода показал, что изоляторы указанных конструкций хорошо выдерживают напряжение, обеспечивая нормальную работу электро-

дегидраторов при температуре выше 100°C . Однако такую конструкцию изоляторов нельзя считать совершенной. Теплостойкие изоляторы нужно изготавливать на специализированных предприятиях, где можно сразу прессовать под давлением и спекать заготовки фторопласта необходимой конфигурации, т. е. втулки для проходных изоляторов и круглые стержни — для подвесных. Такие изоляторы будут надежны в работе и обойдутся сравнительно недорого.

На рис. 26 приведена общая электрическая схема питания электродегидратора. Как уже отмечалось, высокое напряжение

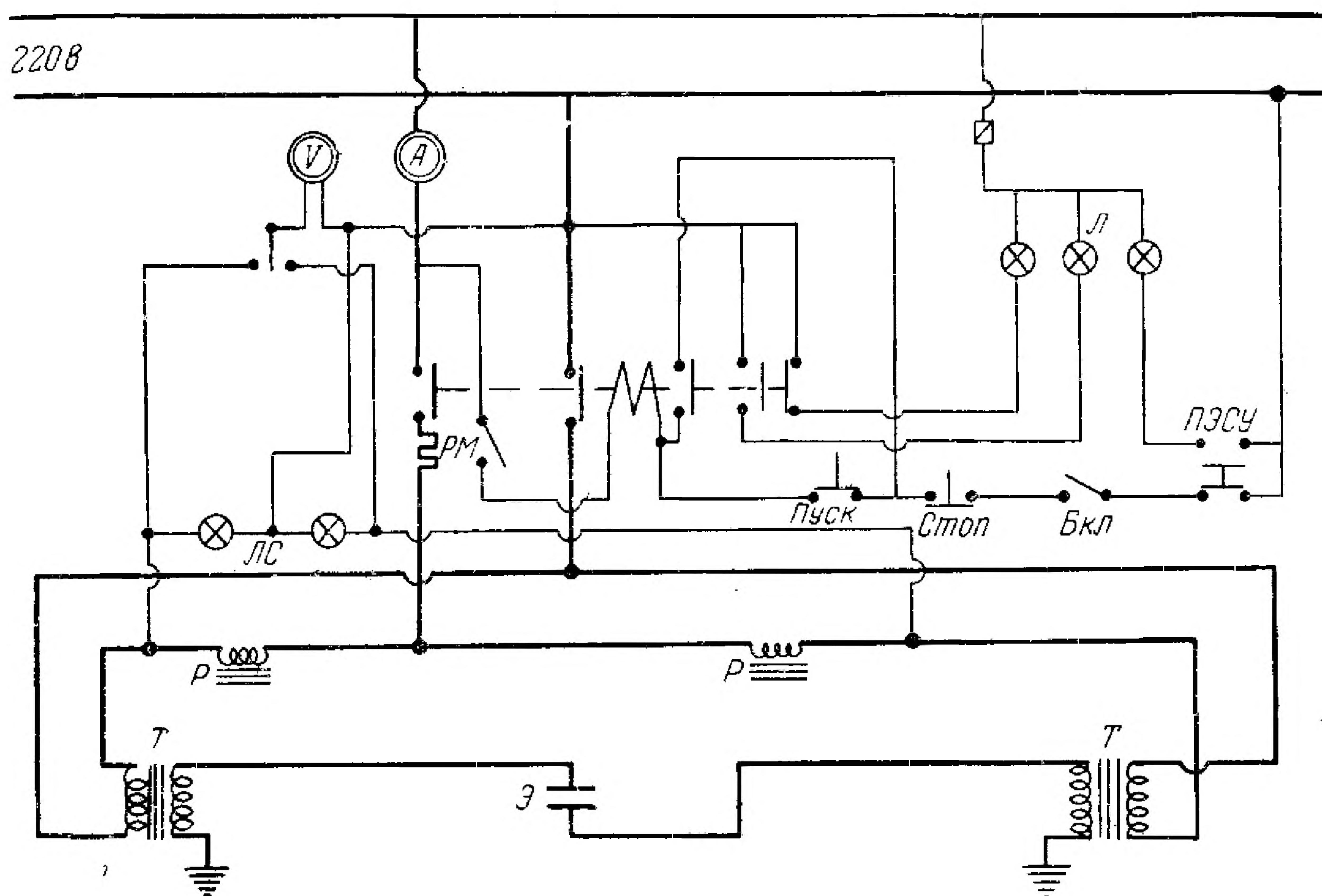


Рис. 26. Электрическая схема питания электродегидратора:

Э — электроды; Т — трансформатор; Р — реактивная катушка; РМ — реле максимального тока; А — амперметр; V — вольтметр; Бкл — блок-контакт лестницы; ПЭСУ — контакты пневмоэлектрического устройства; ЛС — сигнальные лампы на электродегидраторе; Л — сигнальные лампы на распределительном щите.

к электродам подается через проходные изоляторы от двух трансформаторов типа ОМ 5/1 мощностью 5 кВА с номинальным напряжением 220 или 380 В на первичной обмотке и 16 500 В на вторичной. Первичные обмотки трансформаторов включены в сеть параллельно, но противоположными концами, вследствие чего напряжения на вторичных обмотках противоположны друг другу, т. е. сдвинуты по фазе на 180° .

Поскольку начала этих обмоток заземлены, последние оказываются соединенными между собой последовательно, а их напряжения складываются. Таким образом, между высоковольтными выводами трансформаторов, питающими электроды, возникает напряжение, в 2 раза большее, чем напряжение каждого из них. Такая схема соединения трансформаторов дает возможность питать электроды напряжением 33 000 В в то время как каждый из электродов, а также

проходные и подвесные изоляторы находятся под напряжением 16 500 в по отношению к корпусу аппарата, что значительно облегчает работу изолятора.

На ряде ЭЛОУ в электродегидраторах первой ступени, где обычно находятся электроды большого диаметра, а в поступающей нефти содержится значительное количество воды и солей, сила тока достигает очень большого значения. Часто во избежание такого явления один из электродов (обычно верхний) заземляют, а напряжение подают только на второй, незаземленный электрод. Для предварительной обработки эмульсии напряжения на одном электроде бывает достаточно. Затем нефть поступает на вторичную обработку в электродегидраторах с более сильным полем. Иногда и в электродегидраторах второй ступени один электрод заземляют, когда требуется электрическое поле небольшой напряженности. При этом уменьшаются расходы на электрооборудование, изоляторы, а также расход электроэнергии в электродегидраторе.

Как упоминалось выше, для предотвращения перегрузки трансформаторов, возможной при увеличении проводимости электрического контура внутри электродегидратора, последовательно с первичной обмоткой трансформаторов включают реактивные катушки РОМ-13/6 мощностью 5 *кв*а. При прохождении тока через катушку на ней возникает определенное падение напряжения в результате ее индуктивного сопротивления. Вследствие этого напряжение на первичной обмотке трансформатора снижается. Чем больше сила тока, тем больше падает напряжение на реактивной катушке и тем меньше напряжение на трансформаторе. При коротком замыкании в трансформаторе почти все напряжение приходится на долю катушки, и сила тока в цепи ограничивается ее индуктивным сопротивлением.

Индуктивность реактивной катушки РОМ-13/6 при включении всех витков составляет 0,1 *гн*, а ее индуктивное сопротивление при частоте тока 50 *пер/сек* равно 31,4 *ом*.

Обычно включают одну треть витков катушки. Соответственно сопротивление катушки уменьшается примерно в 3 раза. При питании трансформаторов напряжением 220 в этого сопротивления вполне достаточно для надежного предохранения их при полном коротком замыкании. Ток короткого замыкания равен приблизительно 20 *а*.

Кроме реактивных катушек, ограничивающих силу тока в цепи электродегидратора, в схеме коммутации предусмотрены устройства, полностью отключающие питание при неполадках в аппарате. Отключение осуществляется при помощи регулятора уровня типа РУПК-16, установленного на верхнем днище электродегидратора, срабатывающего при понижении уровня нефти в аппарате и передающего соответствующий сигнал на пневмоэлектрическое сигнальное устройство (ПЭСУ). Контакты этого устройства размыкают цепь питания электродов и включают цепь аварийной (желтой) сигнальной лампочки. Необходимо отметить, что это очень ответственный участок схемы питания, так как подача напряжения в электро-

дегидратор при наличии в нем газа или воздуха недопустима во избежание пробоев изоляторов и взрыва.

В схеме имеется также лестничный блок-контакт, срабатывающий при попытке человека проникнуть на верхнюю площадку аппарата без предварительного отключения напряжения. Кроме того, имеются приборы, измеряющие напряжение на зажимах первичных обмоток трансформаторов и суммарную силу тока в этих обмотках. Предусмотрены также сигнальные лампы, две из которых установлены на электродегидраторах. По их накалу можно судить о величине напряжения на электродах. Чем ярче они горят, тем выше напряжение, и, наоборот, свечение ламп вполне указывает, что сила тока в электродегидраторе большая и он работает в режиме, близком к короткому замыканию.

При обслуживании электродегидратора необходимо следить за температурой, давлением, перепадом давления на распределительной головке, производительностью, подачей реагента и промывной воды, сбросом отстоявшейся воды и ее уровнем в электродегидраторе, силой тока и напряжением. Давление в аппарате поддерживается специальным регулятором давления, установленным на линии обработанной нефти, чтобы не допустить вскипания нефти и образования газовой подушки. Перепад давления регулируют, изменяя величину щели распределительной головки. При этом наблюдают за горением сигнальных лампочек на электродегидраторе. Если они синхронно мигают, значит между электродами образуются водяные цепочки.

Большое значение имеет регулировка уровня воды в электродегидраторе, так как зеркало воды является дополнительным электродом; между ним и нижним электродом возникает дополнительное электрическое поле, которое также действует на эмульсию, попадающую в его зону. Поэтому не следует сильно снижать уровень воды в электродегидраторе, так как при этом уменьшается напряженность нижнего поля. Кроме того, при чрезмерном снижении уровня воды ухудшаются условия ее отстоя и в дренируемой воде содержится значительное количество нефти. В то же время нельзя сильно повышать уровень воды в электродегидраторе, так как при этом могут возникнуть водяные цепочки между нижним электродом и зеркалом воды, т. е. произойдет так называемое замыкание нижнего электрода на корпус аппарата.

При спуске воды из электродегидратора через специальные фонари наблюдают за качеством дренируемой воды и следят за накалом сигнальных ламп у электродегидратора. Если они (особенно лампа, связанная с трансформатором, питающим нижний электрод) горят тускло, спуск воды увеличивают. Как только нижняя лампа ярко загорается, дренирование уменьшают до нормы, соответствующей количеству поступающей с нефтью воды. Очень важно осуществлять дренирование воды плавно и равномерно.

Часто при замыкании нижнего электрода начинают усиленно сбрасывать воду из электродегидратора. При этом резко понижается давление в аппарате и в нем образуется газовая подушка, а напряжение

отключается. Поэтому желательно иметь автоматический регулятор уровня воды. Имеется несколько вариантов его работы. По одному из них регулятор реагирует на разницу в значениях плотности воды и нефти, по другому — на разницу в значениях их диэлектрических проницаемостей. Есть приборы, дающие сигнал на открытие водяного клапана при увеличении электропроводности среды и т. д. Для нормальной работы перечисленных приборов необходим хороший отстой воды от нефти и четкий раздел фаз.

Для более полного разрушения эмульсии у каждого электродегидратора имеется циркуляционный (шламовый) насос, предназначенный для перекачки плохо отстоявшейся воды снизу аппарата под нижний электрод. Но циркуляция выделившегося шлама малоэффективна, и применяют ее редко. Редко также используется паровой змеевик, установленный в нижней части электродегидратора и предназначенный для дополнительного нагрева жидкости в аппарате. В большинстве случаев его удаляют при первой чистке электродегидратора от грязи.

Вертикальные электродегидраторы применяют на нефтеперерабатывающих заводах и на некоторых нефтепромыслах как для обезвоживания нефти, так и для ее обессоливания. Из-за сравнительно небольшой производительности указанных электродегидраторов (300—600 *т/сутки*) их обычно соединяют параллельно по 6—12 штук.

ШАРОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЕГИДРАТОРЫ

В связи с увеличением добычи и переработки нефти в Советском Союзе вертикальные электродегидраторы оказались слишком малыми. Для обессоливания всей нефти, поступающей на современный нефтеперерабатывающий завод, нужно несколько электрообессоливающих установок (ЭЛОУ), каждая из которых состоит из батареи электродегидраторов. Эксплуатация многих небольших аппаратов очень неудобна, требует значительного количества обслуживающего персонала и весьма неэкономична. Поэтому возникла необходимость создания укрупненного электродегидратора, обладающего большой пропускной способностью.

На Московском НПЗ была разработана и освоена конструкция сферического электродегидратора большой производительности, которая легла в основу типового шарового электродегидратора, входящего в состав укрупненных установок ЭЛОУ (рис. 27). Диаметр этого электродегидратора 10,5 м, а объем аппарата 600 м³. Производительность (в зависимости от нефти) равна 300—500 м³/ч. Аппарат рассчитан на избыточное рабочее давление 6 ат. Принцип действия этого электродегидратора тот же, что и вертикального, только вместо одного стояка с распределительной головкой для ввода сырья и одной пары электродов в шаровом электродегидраторе их соответственно по три. Распределительные головки стояков расположены симметрично в экваториальной плоскости шара на расстоянии 3 м от его вертикальной оси.

Соответственно трем вводам с распределительными головками внутри электродегидратора подвешены на изоляторах три пары горизонтальных электродов диаметром 2—3 м. Каждой головке соответствует своя пара электродов, подвешенных, как и в вертикальных электродегидраторах, один под другим по центру головок. Верхний электрод каждой пары расположен над соответствующей головкой, нижний электрод — под нею. Расстояние между верхним и нижним электродами каждой пары 13—17 см.

Нефть поступает в электродегидратор по всем трем вводам соответственно через три распределительные головки. Горизонтальные щели последних направляют каждый поток нефти перпендикулярно силовым линиям электрического поля, создаваемого соответствующей парой электродов. Размер щелей в головках регулируется штурвалами, расположенными под аппаратом, от 0 до 25 мм. Электроды питаются током высокого напряжения от трансформаторов типа ОМ-66/35 мощностью по 50 ква, установленных на площадке, смонтированной наверху аппарата. Напряжение внутрь электродегидратора подается через проходные изоляторы, установленные в верхнем днище аппарата. Всего имеется шесть трансформаторов и шесть проходных изоляторов — по два на каждую пару электродов. Номинальное напряжение на первичных обмотках трансформаторов 380 в. Напряжение на вторичных обмотках в зависимости от способа соединения равно 11, 16,5 или 22 кв. Трансформаторы питаются от сети трехфазного тока 3×380 в. Три пары трансформаторов подключены соответственно к трем линейным напряжениям сети, что обеспечивает ее равномерную загрузку.

Питание разных пар электродов различными по фазе напряжениями не имеет существенного значения для работы электродегидратора, так как расстояния между разными парами электродов большие (около 2,5 м). Каждая пара трансформаторов включена в цепь так же, как в вертикальных электродегидраторах: первичные

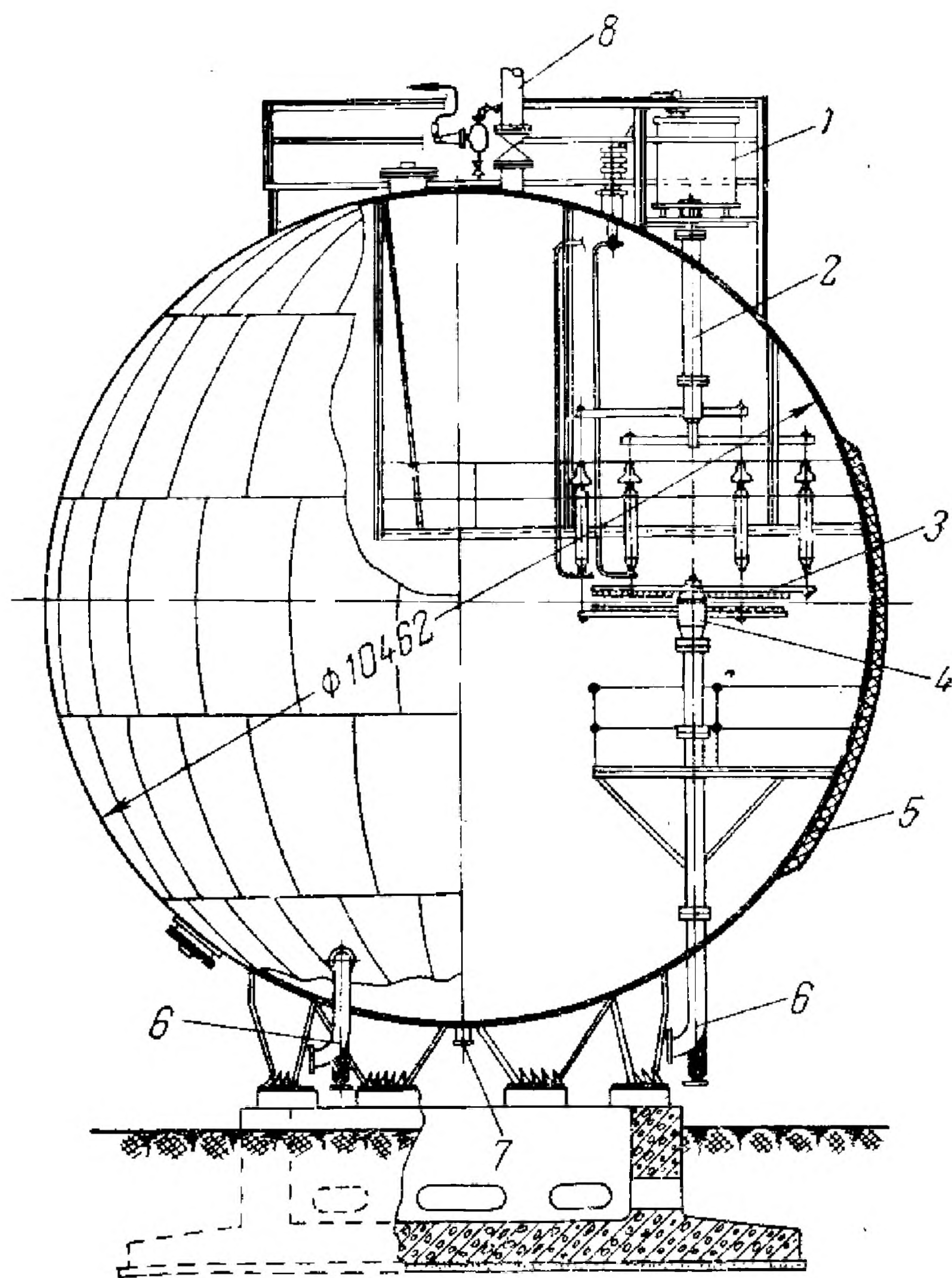


Рис. 27. Шаровой электродегидратор:

1 — трансформатор; 2 — устройство для регулирования расстояния между электродами; 3 — электрод; 4 — распределительная головка; 5 — теплоизоляция; 6 — штуцер для ввода сырой нефти; 7 — дренажный штуцер; 8 — штуцер для вывода обессоленной нефти.

обмотки трансформаторов подключены к напряжению противоположными концами, вследствие чего и полярность высоковольтных обмоток противоположна. Начала этих обмоток заземлены. Концы обмоток через проходные изоляторы подключены к электродам. Ввиду разных полярностей к электродам подводится двойное напряжение. Напряжение между электродами обычно равно 33 000 или 44 000 в, напряженность электрического поля 2—3 кв/см. Для ограничения силы тока и защиты электрооборудования от короткого замыкания в цепь первичных обмоток каждого трансформатора включены реактивные катушки типа РОМ-50/05.

Вся система коммутации, защиты и сигнализации осуществлена примерно так же, как у вертикальных электродегидраторов. Только в шаровом электродегидраторе напряжение на каждый электрод подается отдельным автоматом, соответственно сила тока в первичных обмотках трансформаторов замеряется отдельно. В вертикальных электродегидраторах оба электрода питаются от одного фидера, и установленный на щите амперметр замеряет суммарную силу тока в обоих трансформаторах.

При нормальной работе шарового электродегидратора сила тока одного трансформатора не превышает 30—35 а. На некоторых ЭЛОУ соединяют все верхние электроды, подводя к ним напряжение от одного трансформатора. Аналогично осуществляют питание трех нижних электродов от второго трансформатора, высвобождая таким образом четыре трансформатора, четыре реактивные катушки к ним, четыре проходных изолятора и прочее электрооборудование. Такая система питания электродов значительно проще. К ее недостаткам следует отнести то, что при падении напряжения в результате замыкания на одном из верхних или нижних электродов остальные два тоже оказываются без напряжения, и электродегидратор необходимо останавливать.

Как и в вертикальных электродегидраторах, в верхней части шарового находится вывод обработанной нефти, установлен предохранительный клапан, открывающийся при превышении давления, и вмонтирован поплавковый выключатель для отключения напряжения при образовании газовой подушки в аппарате. Отстоявшаяся вода спускается через нижний штуцер в аппарате.

Таким образом, шаровой и вертикальный электродегидраторы по принципу действия мало отличаются между собой. Можно считать, что шаровой электродегидратор состоит из трех параллельно установленных по треугольнику и касающихся вертикальных электродегидраторов емкостью 200 м³. Поэтому сказанное раньше по поводу особенностей работы вертикальных электродегидраторов относится к шаровым.

Следует отметить, что шаровые электродегидраторы, несмотря на их большую производительность, имеют ряд недостатков. Они громоздки и трудоемки в изготовлении. Ввиду больших габаритов их доставляют на место назначения в виде 22 лепестков, которые на месте сваривают вручную. Кроме того, шаровые электродегидра-

торы не могут работать при высоких температуре и давлении, так как это связано со значительным увеличением толщины их стенок. Толщина стенки типового шарового электродегидратора емкостью 600 м^3 , рассчитанного на $90\text{—}100^\circ \text{С}$ и избыточное давление 6 ат , равна 24 мм . Такая большая толщина стенки вызвана значительным диаметром аппарата ($10,5 \text{ м}$). Вес аппарата около 70 Т , а вместе с площадками, лестницами и электрооборудованием — 100 Т . Расчеты показывают, что шаровой электродегидратор, предназначенный для работы при более высокой температуре, например 140°С , требующей избыточного рабочего давления в аппарате около 10 ат , должен иметь толщину стенки 40 мм и общий вес 140 Т . Сварка лестников указанной толщины связана с большими трудностями, так как при этом требуется термическая обработка на месте монтажа электродегидратора.

ГОРИЗОНТАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЕГИДРАТОРЫ

В Советском Союзе и за рубежом стали строить горизонтальные электродегидраторы, диаметр которых примерно в 3 раза меньше диаметра шарового, вследствие чего при одном и том же давлении расчетная толщина их стенки в 1,5 раза меньше толщины стенки шарового электродегидратора. В США строят горизонтальные электродегидраторы диаметром $3,0\text{—}3,6 \text{ м}$ и длиной, определяемой производительностью установки. Эти аппараты рассчитаны в основном на температуру $135\text{—}150^\circ \text{С}$ и давление до 20 ат . Указанные электродегидраторы в большинстве случаев работают непосредственно в схеме установок первичной переработки нефти. В Советском Союзе первые горизонтальные электродегидраторы были построены на ЭЛОУ Красноводского НПЗ. В настоящее время на ЭЛОУ многих нефтеперерабатывающих заводов и на нефтепромыслах работают горизонтальные электродегидраторы диаметром $3,0\text{—}3,4 \text{ м}$ и объемом $80\text{—}160 \text{ м}^3$, рассчитанные на температуру до 100°С и избыточное давление 6 ат .

Принцип работы и конструкция указанных электродегидраторов примерно такие же, как вертикальных и шаровых. Вдоль аппарата (рис. 28) по оси на равных расстояниях друг от друга установлены вертикальные стояки, оканчивающиеся на половине его высоты распределительными головками для ввода сырья. Над и под каждой головкой подвешены электроды, создающие электрическое поле вокруг головок. Каждая пара электродов питается через свои бусинги от отдельной пары трансформаторов типа ОМ 5/1 мощностью 5 ква . Все вспомогательное технологическое и электрическое оборудование аналогично оборудованию описанного выше вертикального электродегидратора. Таким образом, указанный горизонтальный электродегидратор по существу состоит из нескольких установленных в ряд вертикальных электродегидраторов емкостью по $20\text{—}25 \text{ м}^3$ и высотой $3,0\text{—}3,2 \text{ м}$.

Гипронефтемашем разработаны две конструкции типовых — горизонтальных электродегидраторов: диаметром $3,0$ и $3,4 \text{ м}$

соответственно рассчитанные на избыточное рабочее давление 10 ат и температуру 140° С [52] и на давление 18 ат и температуру 160° С. Первая конструкция (типа ЭГФ) подобна описанной выше. Сырье также подается через распределительные головки в межэлектродное пространство соответствующих пар электродов. Разница заключается в том, что все верхние и все нижние электроды объединены между собой, питают их соответственно два трансформатора типа ОМ-66/35 мощностью по 50 ква, включаемые противоположными концами,

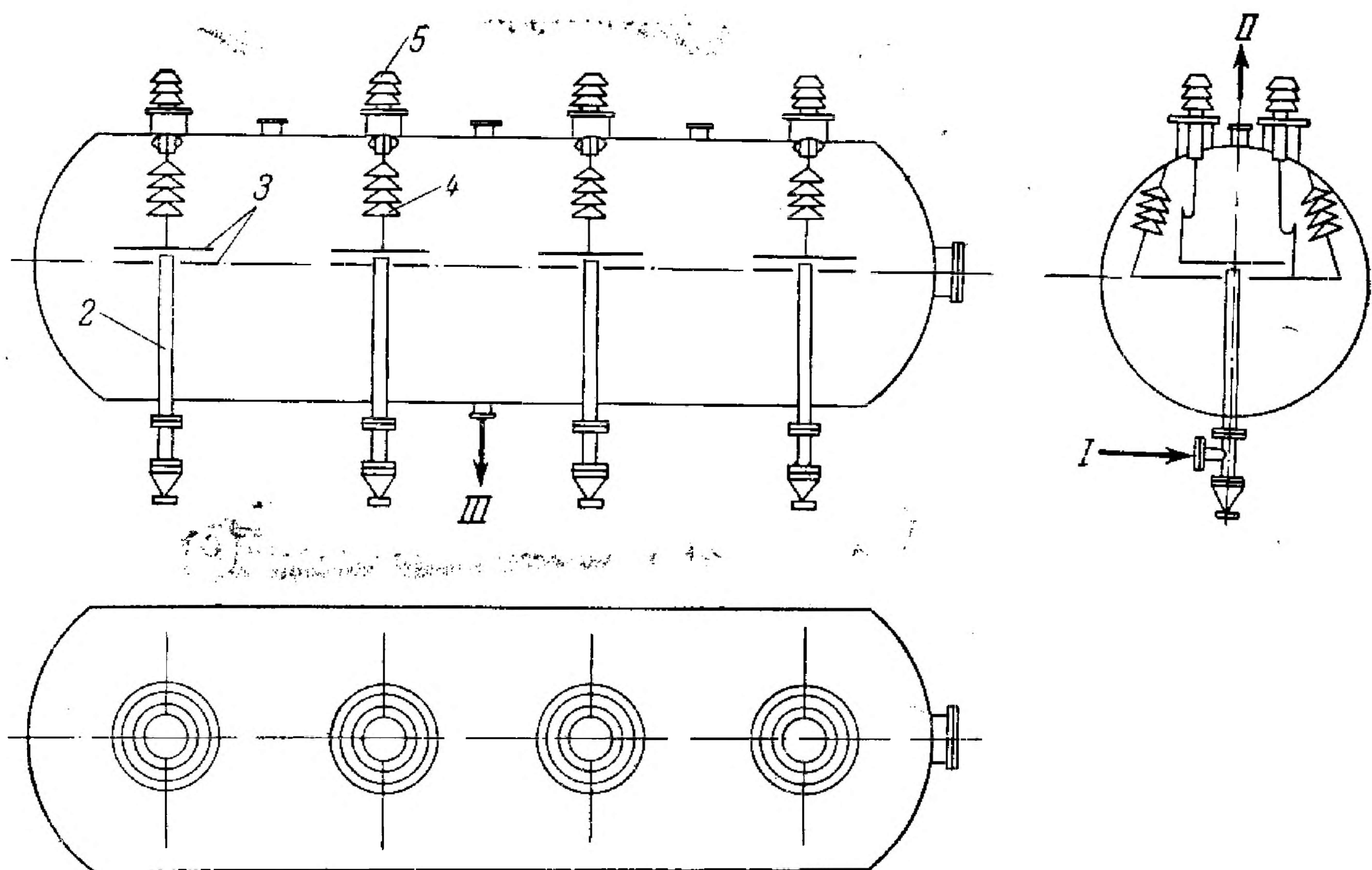


Рис. 28. Горизонтальный электродегидратор с подачей сырья в межэлектродное пространство:

1 — корпус; 2 — стояки с распределительными головками для ввода сырья; 3 — электроды; 4 — подвесные изоляторы; 5 — проходные изоляторы.
Линии: I — сырая нефть; II — обессоленная нефть; III — вода.

чтобы их напряжение суммировалось. Напряжение между электродами 33 или 44 кв, расстояние между ними 15 см. Напряженность электрического поля 2,2—3,1 кв/см.

Вторая конструкция горизонтального электродегидратора (типа ЭГ) значительно отличается от всех предыдущих. В электродегидраторе этой конструкции (рис. 29) немного выше половины высоты аппарата по всей его длине подвешены горизонтально друг над другом два прямоугольных рамных электрода, занимающие почти все продольное сечение аппарата и питающиеся от двух противоположно включенных трансформаторов типа ОМ-66/35 мощностью по 50 ква. Расстояние между электродами 25—40 см.

В отличие от ранее описанных в указанном электродегидраторе подача сырья осуществляется не через распределительные головки, расположенные в межэлектродном пространстве, а снизу — через расположенный вдоль аппарата горизонтальный маточник, обеспечивающий равномерное поступление сырья по всему горизонтальному

сечению электродегидратора. При этом сырье, поступаая в аппарат, попадает сначала не в нефть, как при подаче сырья между электродами, а в слой отстоявшейся воды, откуда поступает сначала в зону под электродами, затем проходит через электроды в межэлектродное пространство, после чего вытесняется в зону над электродами и выше,

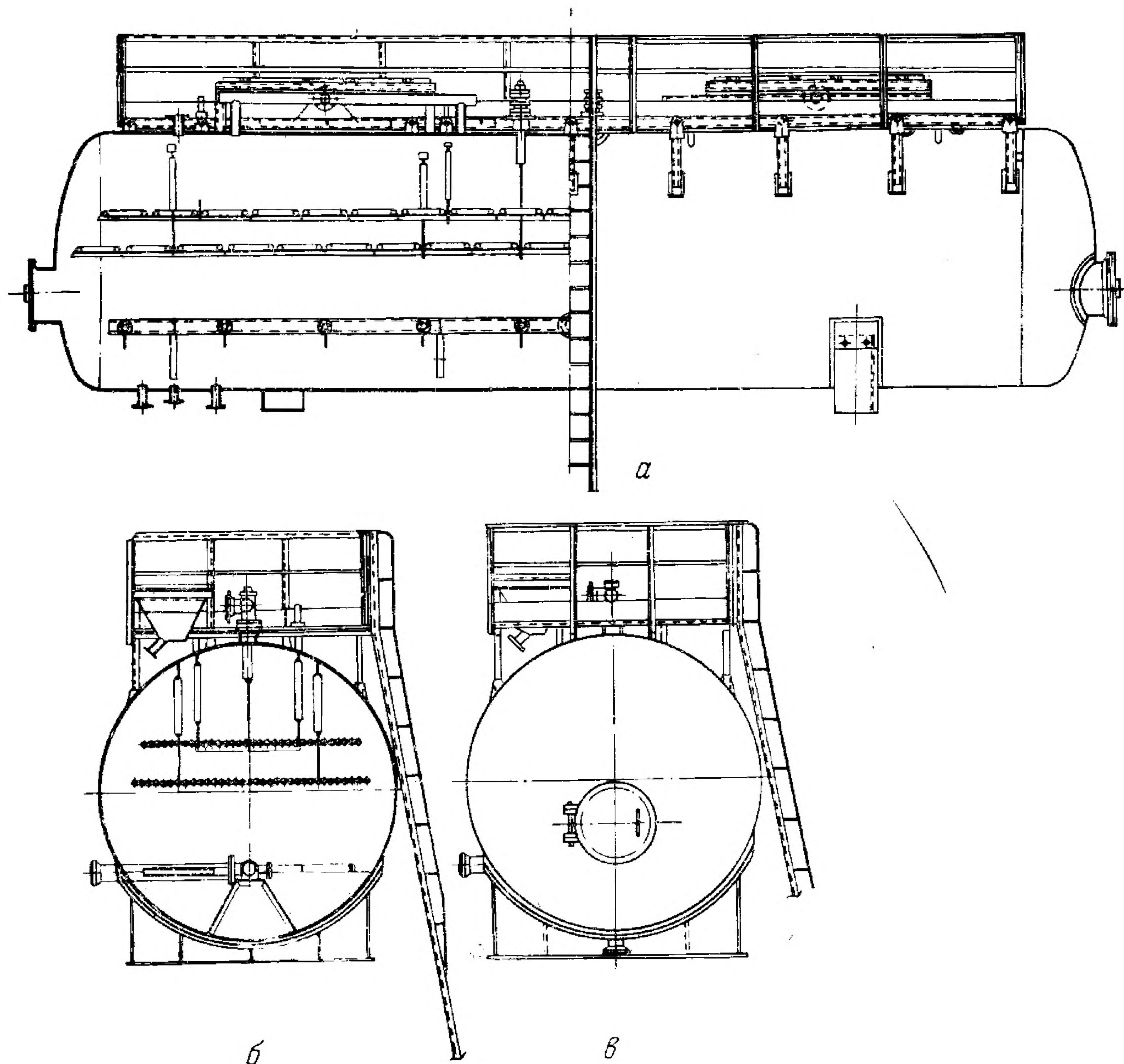


Рис. 29. Горизонтальный электродегидратор типа ЭГ конструкции Гипронефтемаша:

a — продольный разрез; *б* — поперечный разрез; *в* — вид сбоку.

к выкидным коллекторам обработанной нефти, расположенным наверху электродегидратора равномерно по всей длине.

Такая система ввода сырья в аппарат имеет ряд преимуществ. При движении нефти с умеренными линейными скоростями через слой воды, благодаря ее контактированию с последней и с растворенным в ней деэмульгатором, обеспечивается более глубокое удаление воды и солей. Кроме того, при прочих одинаковых условиях (и одинаковой производительности) увеличивается путь движения нефти и время ее пребывания в аппарате, так как ввод сырья в данном случае расположен значительно ниже, чем в других

электродегидрататорах. При этом улучшаются условия отстоя воды, диспергированной в нефти.

Наконец, при таком способе подачи сырья в аппарат значительно разгружается электрическое поле, поскольку в нефти, поступающей в зону действия силовых линий основного поля, содержится относительно немного воды, так как большая ее часть удаляется из нефти во время ее прохождения через пространство между зеркалом воды и нижним электродом. Крупные частицы воды, подвергаясь воздействию относительно слабого поля, создаваемого между нижним электродом и зеркалом воды, выпадают из нефти по пути к электродам. В зону сильного поля между электродами попадает нефть со сравнительно мелкими частицами воды, не успевшими выделиться из нефти и нуждающимися в воздействии электрического поля большой напряженности.

Таким образом, в аппарате с описанной выше системой ввода сырья можно обрабатывать нефть с большим содержанием воды, не опасаясь чрезмерного увеличения силы тока между электродами, если только производительность электродегидрататора и линейная скорость движения нефти вверх аппарата не слишком велики.

Производительность любого электродегидрататора и обуславливаемая ею линейная скорость подъема нефти ограничиваются, главным образом, скоростью выпадения взвешенных в ней частиц воды. Скорость движения нефти вверх аппарата не должна превышать скорости оседания диспергированных частиц, поскольку в противном случае вместе с обработанной нефтью увлекаются фракции мелких частиц воды, не успевших отделиться от нефти.

Поэтому для сравнения эффективности электродегидрататоров различных конструкций и форм интересно сопоставить значения линейной скорости движения нефти в этих аппаратах при одной и той же удельной производительности, например объем нефти, равный объему аппарата, в 1 ч.

Лучше всего сопоставлять линейные скорости движения нефти в межэлектродном пространстве электродегидрататоров, где происходит отделение основной массы воды. Для удобства расчета условно принимаем, что вся поступающая в аппарат жидкость движется вверх с одинаковой скоростью по всему поперечному сечению. Такую условную среднюю линейную скорость движения нефти в электродегидрататоре можно найти, разделив его производительность на площадь горизонтального сечения аппарата в зоне между электродами, т. е. примерно на половине высоты аппарата. Поперечное сечение вертикального электродегидрататора одинаково по всей высоте, а у горизонтального и, особенно, у шарового оно значительно меняется, приобретая самое большое значение в экваториальной плоскости. Поэтому скорость движения жидкости в экваториальной плоскости аппарата минимальная.

В табл. 9 приведены результаты соответствующего расчета.

Из приведенного в таблице расчета видно, что самые малые скорости возникают в горизонтальных электродегидрататорах, где

Расчет условных линейных скоростей подъема нефти в зоне электродов различных электродегидраторов при производительности объем нефти, равный объему аппарата, в 1 ч

Показатели	Электродегидратор		
	вертикальный	шаровой	горизонтальный
Объем V , m^3	$\frac{\pi D^2}{4} \cdot H =$ $= \frac{\pi \cdot 3^2}{4} \cdot 4,3 = 30$	$\frac{\pi D^3}{6} = \frac{\pi \cdot 10,5^3}{6} =$ $= 600$	$\frac{\pi D^2}{4} \cdot l =$ $= \frac{\pi \cdot 3,4^2}{4} \cdot 17,6 = 160$
Сечение S , m^2	$\frac{\pi D^2}{4} = \frac{\pi \cdot 3^2}{4} = 7$	$\frac{\pi D^2}{4} =$ $= \frac{\pi \cdot 10,5^2}{4} = 86$	$Dl = 3,4 \cdot 17,6 = 60$
Линейная скорость $v = \frac{Q}{S} = \frac{V}{S}$, $m/ч$	$\frac{\frac{\pi D^2}{4} \cdot H}{\frac{\pi D^2}{4}} = H =$ $= 4,3$	$\frac{\frac{\pi D^3}{6}}{\frac{\pi D^2}{4}} = \frac{2}{3} D = 7$	$\frac{\frac{\pi D^2}{4} \cdot l}{Dl} = \frac{\pi D}{4} =$ $= 2,7$

Примечание. D — диаметр аппарата, m ; H — высота аппарата, m ; l — длина аппарата, m ; Q — производительность.

они примерно в 3 раза меньше скоростей в шаровых электродегидраторах при такой же удельной загрузке аппарата. Этим объясняется высокая удельная производительность горизонтального электродегидратора по отношению к его объему.

В табл. 10 приведены значения производительности различных электродегидраторов и соответствующих им линейных скоростей в зоне электродов.

Таблица 10

Производительность и линейные скорости подъема нефти в зоне электродов для различных электродегидраторов

Электродегидратор	Производительность, объем/ч	Линейная скорость, $m/ч$
Вертикальный	0,5—1,0	2,2—4,3
Шаровой	0,5—0,8	3,5—5,6
Горизонтальный ($D = 3,4 m$)	0,8—2,0	2,1—5,3

Как видно из данных табл. 10, с самой большой скоростью движется нефть в шаровом электродегидраторе при сравнительно небольшой удельной производительности, а с самой малой —

в горизонтальном электродегидраторе. Если задаться определенной линейной скоростью, например 3,6 м/ч (1 мм/сек), считая ее оптимальной, то для электродегидраторов разных форм можно получить следующие значения удельной производительности: для вертикального 0,8; для шарового 0,5; и для горизонтального 1,3 объема в 1 ч.

Следовательно, если исходить из линейных скоростей подъема нефти в аппарате, а они являются решающими для определения его пропускной способности, то удельная производительность горизонтального электродегидратора диаметром 3,4 м в 2,6 раза больше, чем шарового. Учитывая сравнительно небольшую толщину стенки горизонтального электродегидратора и его большую удельную производительность при его использовании достигается большая экономия металла по сравнению с шаровым электродегидратором. В табл. 11 приведены характеристики этих электродегидраторов.

Таблица 11

Характеристика шарового и горизонтального электродегидраторов

Показатели	Электродегидратор	
	шаровой	горизонтальный типа 1ЭГ-160
Объем, м ³	600	160
Производительность, м ³ /ч . .	400	200
Давление, ат	7	10
Диаметр, м	10,5	3,4
Длина (высота), м	—	17,6
Толщина стенки, мм	24	18
Вес аппарата (с электродами и площадками), Т	100	37
Расход металла на 1 м ³ /ч производительности, т . . .	0,25	0,18

Как видно из данных табл. 11, расход металла на горизонтальный электродегидратор 1ЭГ-160, рассчитанный на избыточное рабочее давление 10 ат, на 25% меньше, чем на шаровой, рассчитанный на 7 ат.

Кроме перечисленных конструкций горизонтальных электродегидраторов заслуживает внимания электродегидратор Горьковского НПЗ, который по принципу действия близок к группе электродегидраторов с подачей сырья в межэлектродное пространство [53]. Представляют интерес также горизонтальные электродегидраторы фирмы «Wagner Вюго», применяемые в Карабаше (НПУ Иркенефть, ТатарССР). Они оборудованы цилиндрическими электродами, подвешенными вертикально вокруг 44 сырьевых вводов.

За рубежом широко применяют электродегидраторы фирмы «Petresco» (США) с подачей сырья в межэлектродное пространство и горизонтальные электродегидраторы фирмы «How Backer» (США)

с нижней подачей сырья. На рис. 30 показан горизонтальный электродегидратор с нижней подачей сырья, а на рис. 31 — его разрез [4]. Электроды установлены горизонтально и расположены по всей

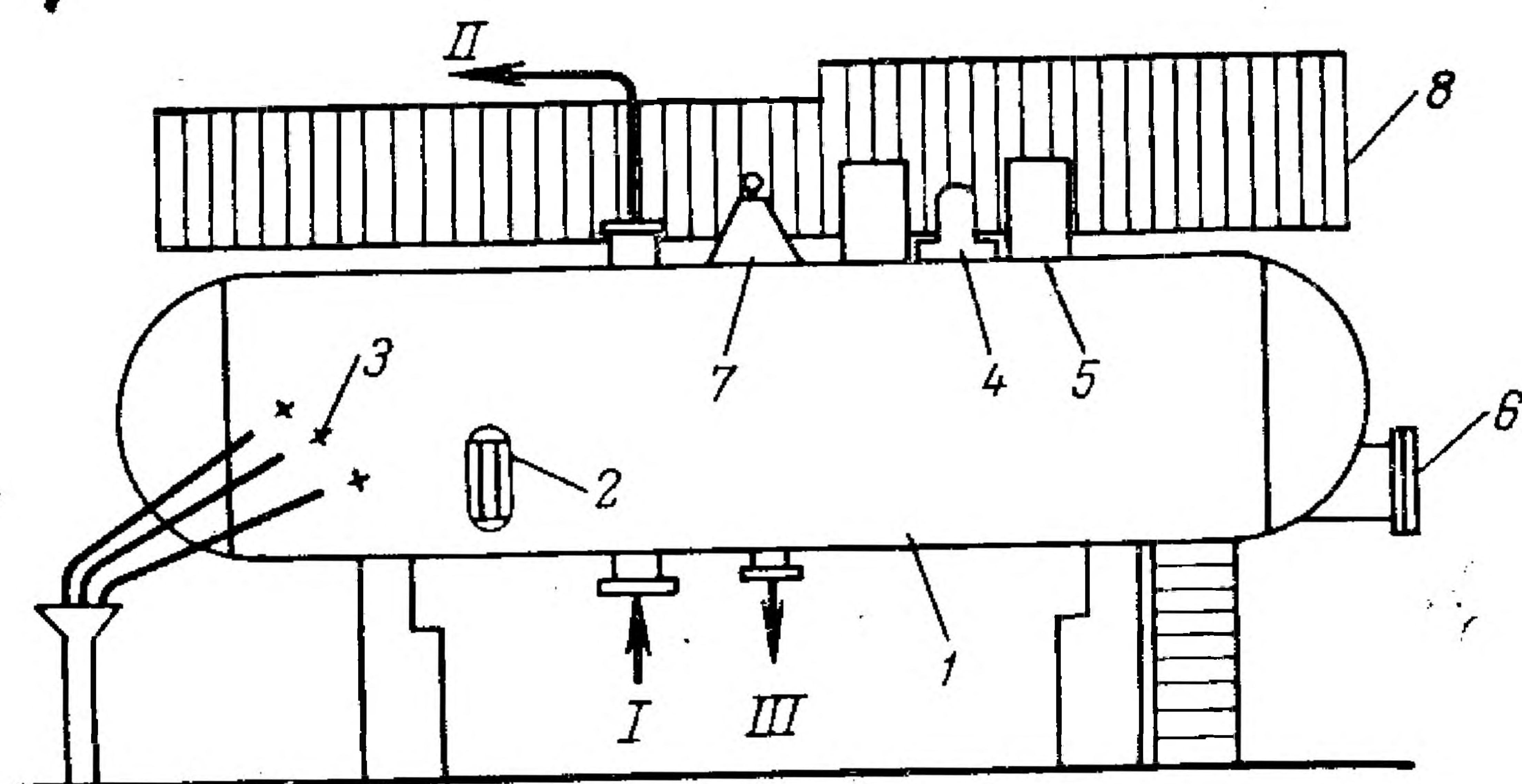


Рис. 30. Горизонтальный электродегидратор с нижней подачей сырья:

1 — корпус; 2 — указатель уровня фаз; 3 — пробоотборные краны; 4 — бушинг; 5 — трансформатор; 6 — лаз; 7 — автомат отключения; 8 — площадка для обслуживания.
Линии: I — сырая нефть; II — обессоленная нефть; III — соленая вода в канализацию.

длине аппарата. Верхний из них подвешен на изоляторах и находится под электрическим напряжением, а нижний заземлен. Распределительное устройство, через которое сырье вводится в аппарат, нахо-

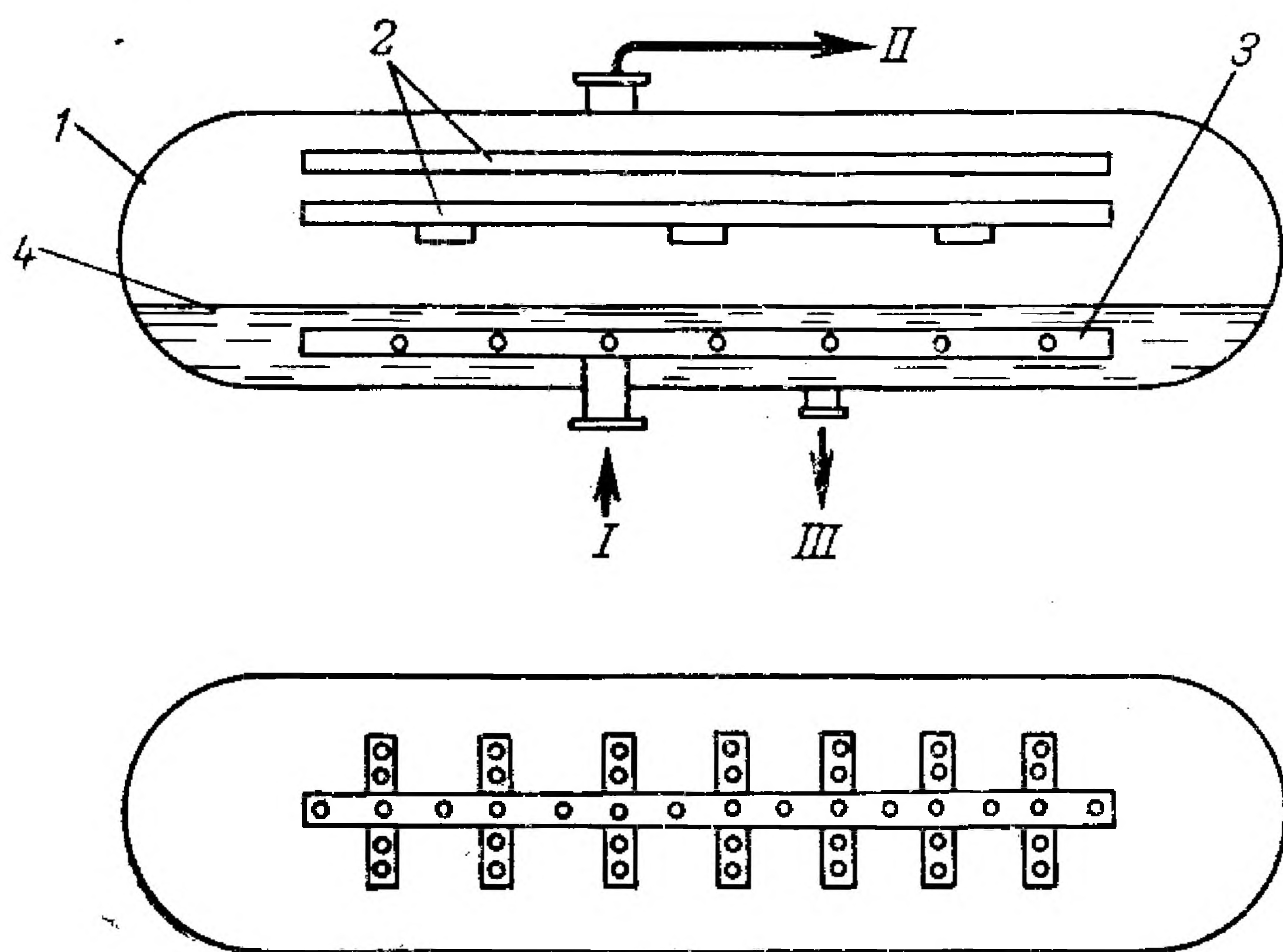


Рис. 31. Разрез горизонтального электродегидратора:

1 — корпус; 2 — электроды; 3 — распределитель нефти, входящей в электродегидратор; 4 — уровень воды в электродегидраторе.

Линии: I — сырая нефть; II — обессоленная нефть; III — вода в канализацию.

дится ниже электродов под слоем воды. Избыточное давление в аппарате равно 10 ат. Аппарат оборудован регулятором давления и уровня воды; автоматом, отключающим напряжение в случае образования газовой подушки, и т. д.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ И РЕЖИМ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ И ОБЕССОЛИВАНИЯ НЕФТИ В ЭЛЕКТРОДЕГИДРАТОРАХ

На нефтепромыслах нефть поступает на ЭЛОУ после обработки в термохимических отстойниках, где отделяется основная масса пластовой воды, содержащейся в нефти, что облегчает работу следующих за ними электрических ступеней. На нефтеперерабатывающих заводах многие электрообессоливающие установки также имеют в начале схемы термохимическую ступень, на которую подают обычно только раствор деэмульгатора. На электрические ступени поступает 3—7% промывной воды и до 50 г/т раствора щелочи. Щелочь необходима для создания нейтральной или слабощелочной среды, благодаря чему ускоряется процесс деэмульсации, уменьшается сила тока в электродегидраторах и коррозия аппаратуры ЭЛОУ. При разрушении стойких эмульсий деэмульгатор подают и на следующие ступени для более полного деэмульгирования нефти.

Действующие на нефтеперерабатывающих заводах электрообессоливающие установки по степени связи с перегонными установками можно разбить на четыре группы: самостоятельные ЭЛОУ со сбросом обработанного сырья в резервуары обессоленной нефти; со сбросом обессоленной нефти в коллектор, питающий сырьевые насосы установок прямой перегонки нефти; совмещенные с электродегидраторами, расположенными на одной площадке с установкой первичной перегонки, и с использованием тепла дистиллятов и мазута для нагрева сырой нефти; встроенные ЭЛОУ, электродегидраторы которых включены непосредственно в схему установки первичной перегонки.

На рис. 32 приведена принципиальная технологическая схема типовой электрообессоливающей установки, состоящей из 12 вертикальных электродегидраторов. Сырая нефть вместе с промывной водой, деэмульгатором и щелочью прокачивается насосом 1 через теплообменник 2 и пароподогреватель 3 в вертикальные электродегидраторы 5 первой ступени, где удаляется основная масса солей вместе с промывной водой. Нефть после первой ступени электродегидраторов поступает в промежуточную емкость 7, откуда вместе со свежей водой и щелочью забирается насосом 8, закачивающим указанную смесь в электродегидраторы 5 второй ступени для вторичной обработки. Обработанная нефть после второй ступени направляется в промежуточную емкость 11, из которой насосом 12 прокачивается через теплообменник 2 и холодильник 13 в резервуары обессоленной нефти. Отстоявшаяся в электродегидраторах вода направляется в водоотделитель 14 для дополнительного отстоя, после чего сбрасывается в канализацию. Уловленная в водоотделителе нефть вновь поступает на прием сырьевого насоса ЭЛОУ.

Вода и реагенты в отдельных случаях подаются не на всасывающую линию сырьевых насосов, а на нагнетательную. Необходимое смешение нефти с водой и реагентами в данном случае достигается при помощи смесительных клапанов 4 и 9, установленных перед каждой ступенью электродегидраторов. Степень перемешивания регу-

лируется перепадом давления на смешительном клапане. Кроме того, имеются клапаны 6 и 10 на выходе нефти соответственно из первой и второй ступеней, при помощи которых регулируют давление в электродегидраторах каждой ступени.

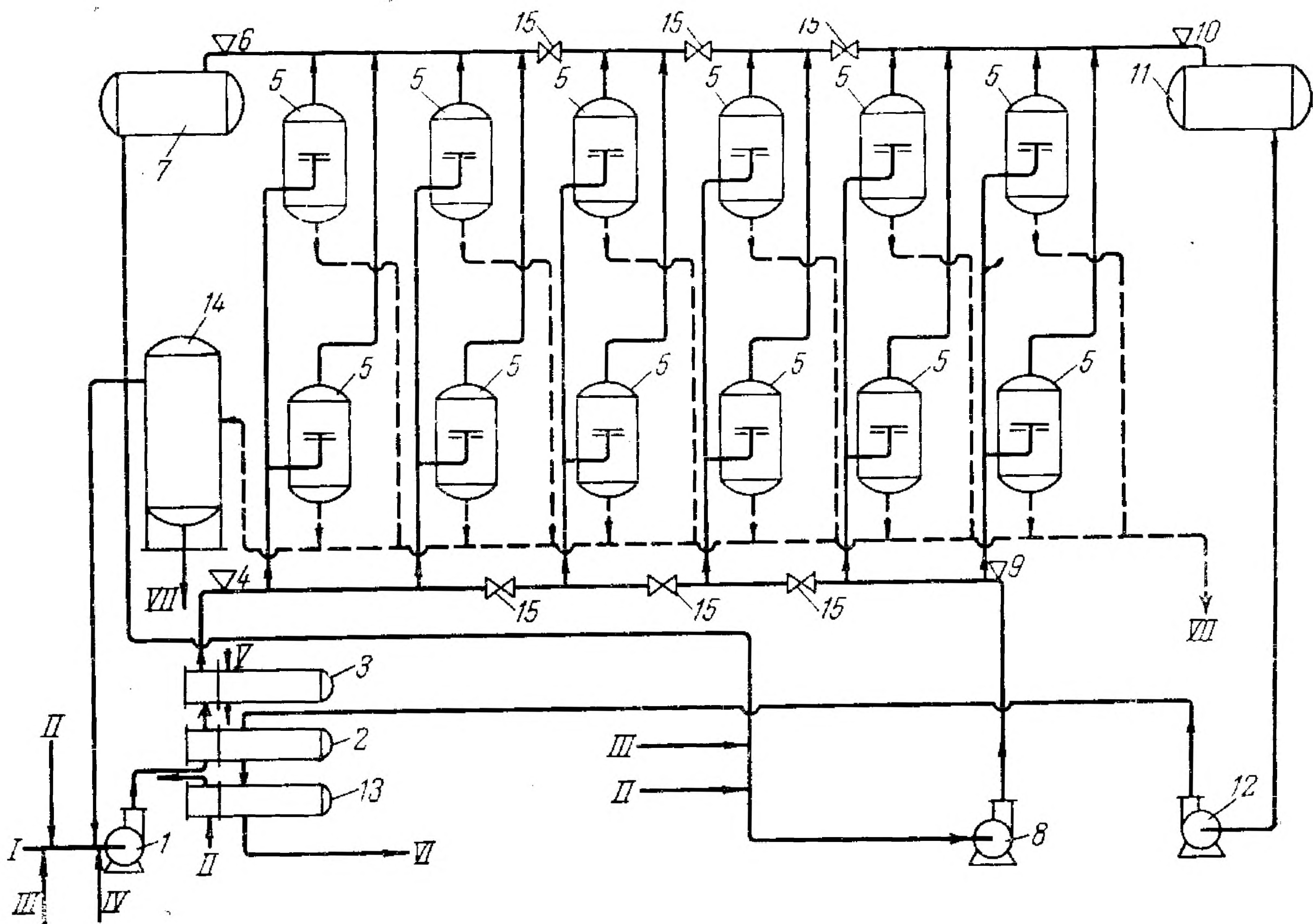


Рис. 32. Технологическая схема электрообессоливающей установки с вертикальными электродегидраторами:

1 — сырьевой насос; 2 — теплообменник; 3 — пароподогреватель; 4, 9 — смешительные клапаны; 5 — электродегидраторы; 6, 10 — регуляторы давления; 7 — емкость обезвоженной нефти; 8, 12 — насосы; 11 — емкость обессоленной нефти; 13 — холодильник; 14 — водоотделитель; 15 — секущая задвижка.

Линии: I — сырая нефть; II — свежая вода; III — щелочь; IV — деэмульгатор; V — пар; VI — обессоленная нефть; VII — вода в канализацию.

В схеме на коллекторах сырой и обессоленной нефти указаны секущие задвижки 15, при помощи которых можно менять число электродегидраторов по ступеням. Перекрывая соответственно по одной задвижке на обоих коллекторах, можно сделать по шесть электродегидраторов в каждой ступени, либо оставить четыре в первой и восемь во второй, либо наоборот. Открывая все шесть задвижек, можно соединить все двенадцать электродегидраторов в одну ступень. Обычно включают одинаковое количество электродегидраторов на каждой ступени. При обработке нефтей, образующих стойкие эмульсии и требующих большого времени обработки и отстоя, особенно в первой ступени, увеличивают количество аппаратов в этой ступени. Если в первой ступени нефть обрабатывается

сравнительно легко, целесообразно подключить большее число аппаратов во вторую ступень, что способствует более полному удалению промывной воды из нефти и, в конечном счете, более глубокому ее обессоливанию.

На рис. 33 приведена принципиальная технологическая схема ЭЛОУ с термохимическим отстойником и двумя шаровыми электродегидраторами. Сырая нефть прокачивается сырьевым насосом через теплообменник 2 и пароподогреватель 3 в термоотстойник 4 после которых поступает в электродегидратор 5, затем в электродегидратор 6 и дальше через теплообменник 2 в резервуары обессоленной

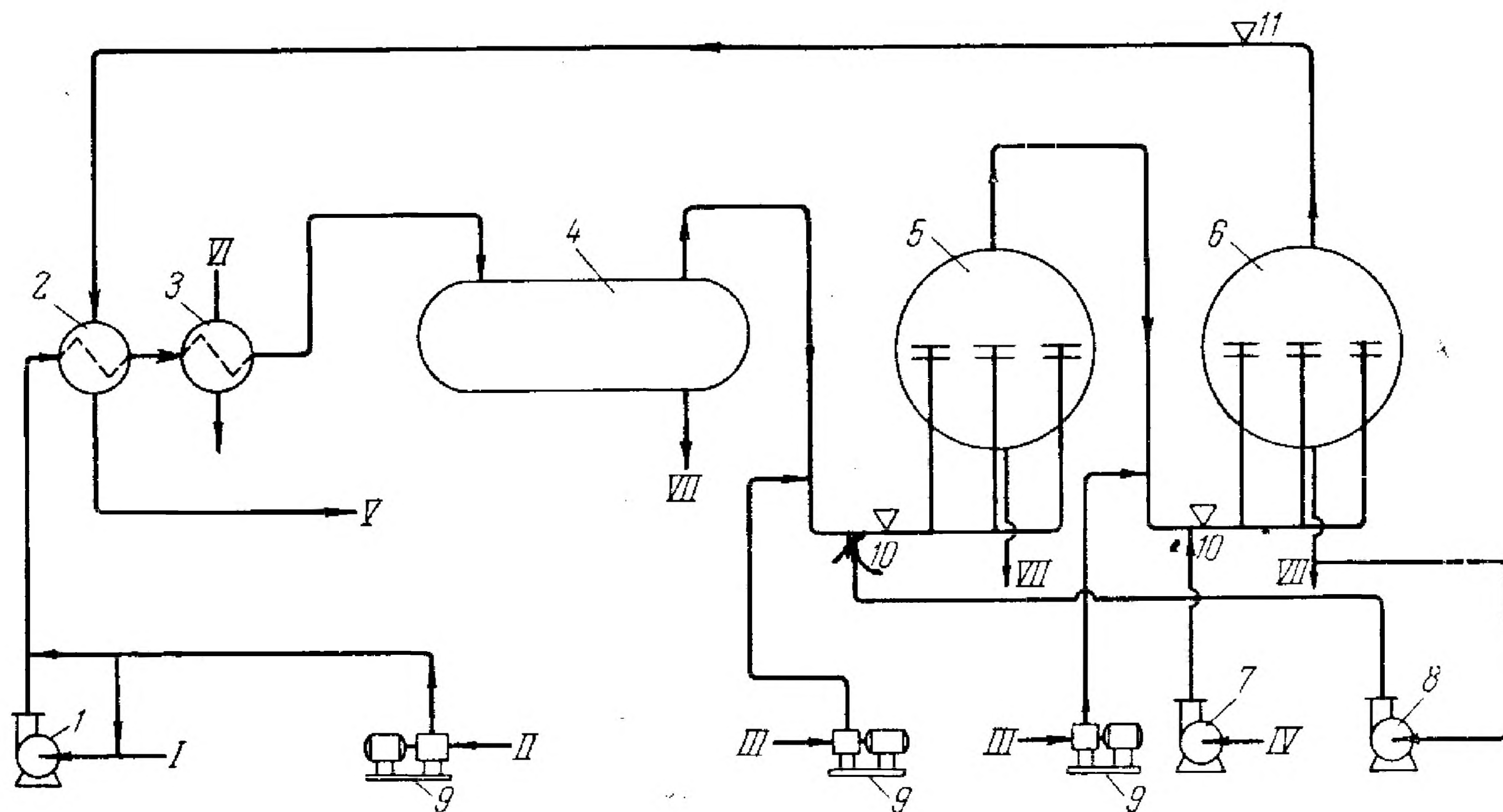


Рис. 33. Технологическая схема электрообессоливающей установки с шаровыми электродегидраторами:

1 — сырьевой насос; 2 — теплообменник; 3 — пароподогреватель; 4 — термоотстойник; 5, 6 — электродегидраторы; 7, 8 — водяные насосы; 9 — дозировочные насосы; 10 — смешительные клапаны; 11 — регулятор давления.
Линии: I — сырая нефть; II — деэмульгатор; III — щелочь; IV — свежая вода; V — обессоленная нефть; VI — пар; VII — вода в канализацию.

нефти. Деэмульгатор в нефть подается перед термохимической ступенью на всасывающую или нагнетательную линию сырьевого насоса, вода и щелочь — перед каждым электродегидратором.

В первый электродегидратор насосом 8 подается вода, дренируемая из второго электродегидратора. На входе в каждую ступень установлены смешительные клапаны 10 с регулируемым перепадом давления. На выходе из второго электродегидратора имеется клапан 11, регулирующий давление в аппарате.

В ЭЛОУ, совмещенных с установками первичной перегонки, основная схема движения нефти и подачи реагентов примерно та же, только вместо пароподогревателей в схему включены теплообменники, в которых нефть нагревается за счет тепла продуктов перегонки. Обработанная нефть после ЭЛОУ поступает на всасывание сырьевого насоса перегонной установки.

На ЭЛОУ, встроенных в АВТ (или АТ), нефть также подогревается за счет тепла продуктов перегонки, а электродегидраторы, как уже отмечалось, работают под давлением сырьевого насоса установки. После ЭЛОУ нефть под давлением электродегидраторов поступает в следующую серию теплообменников, а затем в колонну.

Совмещенные и встроенные ЭЛОУ имеют большие преимущества по сравнению с электрообессоливающими установками, работающими самостоятельно. Размещение электродегидраторов на территории

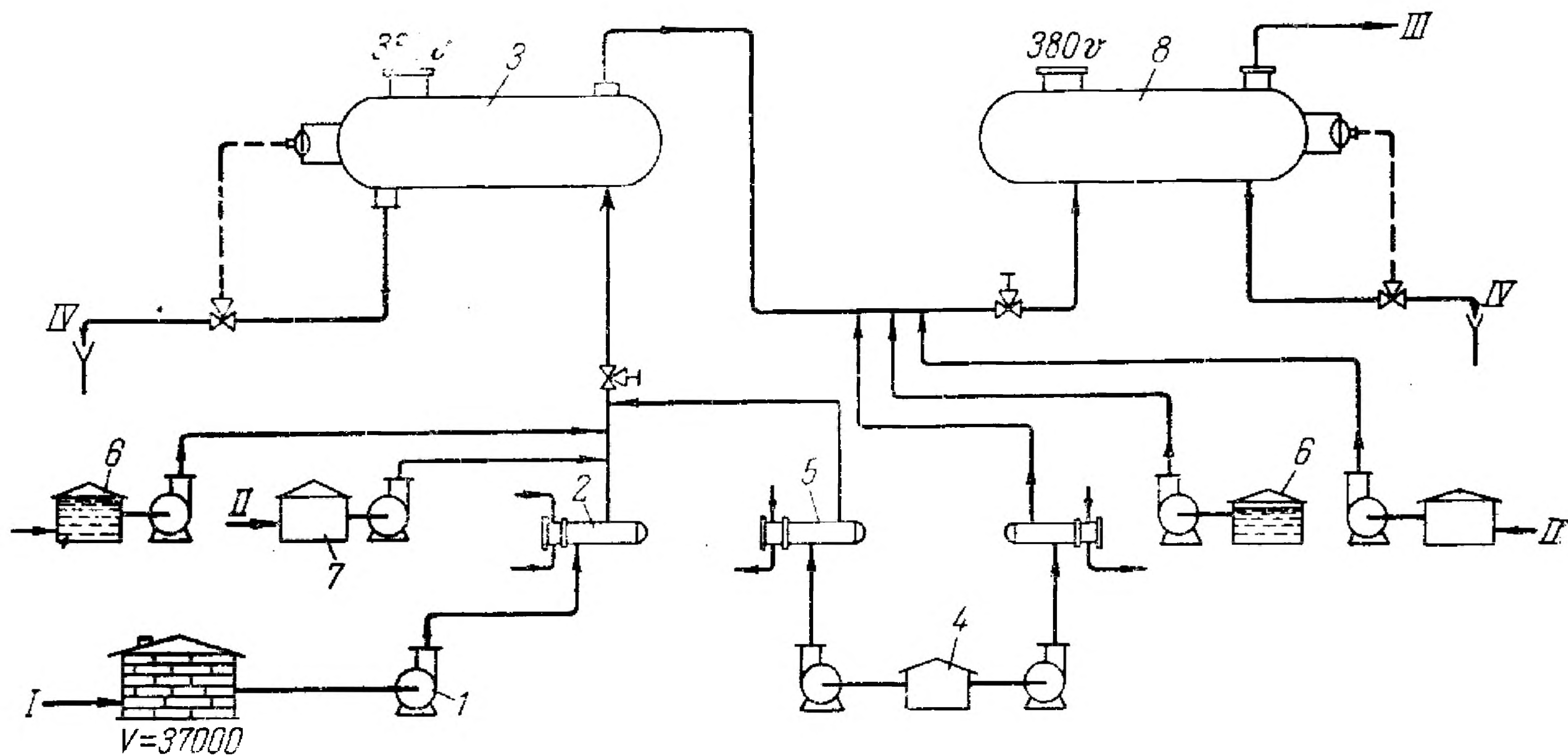


Рис. 34. Принципиальная схема установки обессоливания нефти на заводе в Делавере:

1 — сырьевой насос; 2 — теплообменники; 3 — электродегидратор первой ступени; 4 — емкость для воды; 5 — подогреватель воды; 6 — емкость для деэмульгатора; 7 — емкость для щелочи; 8 — система из трех электродегидраторов (вторая ступень обессоливания).
Линии: I — сырая нефть; II — щелочь; III — обессоленная нефть; IV — вода в канализацию.

нефтеперегонной установки очень экономично, так как тепло продуктов перегонки используется для нагрева сырой нефти, а горячая нефть направляется на переработку. Кроме того, при совмещении установок на одной площадке исключается применение промежуточных резервуаров, сокращаются расходы на насосное помещение, щит КИП и обслуживающий персонал.

Жесткую связь установки обессоливания с прямогонной системой, при которой обессоленная нефть из электродегидраторов поступает к сырьевым насосам или в теплообменники и колонну, широко применяют на современных зарубежных нефтеперерабатывающих заводах. Например, в США все нефтезаводы независимо от качества поступающей нефти имеют установки для ее обезвоживания и обессоливания, смонтированные вместе с прямогонными установками [10].

На рис. 34 приведена принципиальная схема установки обессоливания в две ступени. Сырая нефть из резервуара прокачивается насосом 1 через систему теплообменников 2 в горизонтальный электродегидратор 3 первой ступени. Одновременно в нефть подаются

горячая вода, деэмульгатор и раствор щелочи. Нефть после первой ступени вместе с новой порцией воды и щелочи направляется на вторую ступень обессоливания, состоящую из трех горизонтальных электродегидраторов, после чего поступает непосредственно на установку прямой перегонки. Процесс обессоливания проводят при температуре $120\text{--}130^\circ\text{C}$ и избыточном давлении $8\text{--}10\text{ ат}$. Напряжение между электродами $32\text{--}33\text{ кв}$. Нефть после обессоливания воды и солей практически не содержит.

Вследствие глубокого обессоливания нефти, несмотря на высокое ($3\text{--}5\%$) содержание в ней серы обеспечивается длительный межремонтный пробег установок. Атмосферная часть нефтеперегонной установки работает без остановки более 2 лет. Столько же работают без перерыва установки АВТ на заводе в Лейк-Черзле, где обессоливание нефти проводят при 120°C ; содержание солей в обработанной нефти не превышает 10 мг/л . В нефти, поступающей на завод, содержится $200\text{--}250\text{ мг/л}$ солей и до $0,5\%$ воды.

Обессоливание нефти на заводе в Полсборо также проводят в аппаратуре, смонтированной на площадках прямоугольных установок. При этом применяют комбинированный процесс, сочетающий термохимическую и электрическую обработку. Сырая нефть, содержащая 150 мг/л солей и более, прокачивается сырьевым насосом через систему теплообменников, где нагревается до $120\text{--}140^\circ\text{C}$, и вместе с водой, деэмульгатором и щелочью поступает через смесительный клапан в электродегидратор с распределительным маточником, расположенным внизу аппарата, под водой и двумя горизонтальными электродами, подвешенными в его верхней части. Избыточное давление в электродегидраторе около 10 ат . Содержание солей в обессоленной нефти не более $5\text{--}10\text{ мг/л}$.

Обессоливание нефти на заводе в Ричмонде осуществляют с применением деэмульгатора третолойт. Кроме деэмульгатора в нефть добавляют ингибитор коррозии кантол [4].

Обобщая опыт работы отечественных и зарубежных электрообессоливающих установок, можно сказать, что наиболее эффективны и экономичны горизонтальные электродегидраторы. Эти аппараты имеют большую удельную производительность, могут быть изготовлены как для низких температур и давлений, так и для высоких, транспортируются по железной дороге, наименее металлоемки.

На нефтеперерабатывающих заводах лучше всего строить электрообессоливающие установки либо совмещенные с прямоугольной установкой, либо встроенные в нее. Хотя встроенные ЭЛОУ, казалось бы, более экономичны, чем совмещенные, так как при их применении не нужны сырьевые насосы прямоугольной части установки, в некоторых случаях выгоднее применять совмещенные ЭЛОУ.

Нужно иметь в виду, что давление печного насоса, под которым иногда работают электродегидраторы, зачастую значительно выше того, которое необходимо поддерживать в аппарате, чтобы нагретая нефть оставалась жидкой. При большем давлении толщина стенок электродегидратора должна быть соответственно увеличена. Если

и температура в электродегидраторе выше, чем необходимо для полного удаления воды и солей, то его работа еще больше усложняется, поскольку увеличивается электрическая проводимость нефти и сила тока. Кроме того, при повышении температуры усложняются условия работы изоляторов. Поэтому при проектировании ЭЛОУ не следует стремиться к чрезмерно высоким температурам и давлениям, так как многие нефти хорошо обессоливаются при 70—90° С. Обессоливание нефти при более высоких температурах (100—160° С) выгодно лишь в том случае, если при этом в нефти уменьшается содержание остаточных солей и увеличивается пропускная способность электродегидраторов.

При жестком соединении ЭЛОУ с прямоугольной частью установки нефть в колонну поступает сразу после электродегидраторов, поэтому нужно вести обессоливание очень ровно и четко. Для этого необходимо: создать условия для бесперебойной работы электродегидраторов, в том числе проходных и подвесных изоляторов; применять для обессоливания нефти высокоэффективные деэмульгаторы (неионогенные), способные обеспечить полное вымывание солей, четкий раздел фаз в электродегидраторах и минимальное образование отложений в аппаратуре; полностью автоматизировать установку.

Для улучшения работы ЭЛОУ необходимо обеспечить также надежную работу регуляторов уровня воды в электродегидраторах, создать и освоить приборы, измеряющие электропроводность обработанной нефти и рН дренируемой воды в потоке. При помощи прибора, контролирующего электропроводность обессоленной нефти, можно своевременно обнаружить и ликвидировать нарушения технологического режима и устранить возможность попадания воды в нефть, поступающую на перегонку. Прибор для определения рН показывает правильность подачи щелочи в нефть. При рН < 7 увеличивают подачу щелочи, при рН > 7 — уменьшают.

Большое значение имеет равномерная подача деэмульгатора в нефть и необходимый контакт нефти с промывной водой и реагентами. Применяемые на ЭЛОУ дозирочные насосы типа РПН не приспособлены для подачи высокоэффективных деэмульгаторов, расход которых невелик, и не обеспечивают точной дозировки реагента. Например, при производительности установки 400 м³/ч и подаче 30 г/т деэмульгатора в виде 2%-ного водного раствора закачивается около 500 л/ч жидкости. При подаче такого же количества деэмульгатора в нефть без разбавления закачивается всего около 10 л/ч жидкости.

Зарубежные фирмы, предлагая различные высокоэффективные деэмульгаторы, рекомендуют подавать их в нефть без дополнительного разбавления водой или другими растворителями. Отечественный нефтерастворимый деэмульгатор дипроксамин 157, обладающий низкой температурой застывания, также целесообразно подавать в нефть без растворителя. Поэтому на ЭЛОУ следует предусмотреть дозирочные насосы производительностью 10—100 л/ч для подачи деэмульгатора.

Для полного вымывания солей необходимо обеспечить тесный контакт между капельками содержащейся в нефти соленой воды и промывной воды. В зависимости от характера нефти и устойчивости образуемой эмульсии требуется в большей или меньшей степени перемешивать воду с нефтью. Степень перемешивания зависит также от природы деэмульгатора, его поверхностной активности и способности диффундировать в нефти. Обычно на ЭЛОУ нефть с водой и реагентами перемешивают при помощи смесительных диафрагм, регулируемых вручную задвижек или клапанов, перепад давления на которых регулируется автоматически. Последний способ перемешивания имеет существенный недостаток, так как при чрезмерном увеличении скорости струи в клапане может образоваться стойкая трудноразрушаемая эмульсия. Нередко при повышении перепада давления на смесительном клапане в нефти увеличивается содержание остаточной воды, а следовательно, солей.

Во избежание указанного явления за рубежом применяют смесители специальной конструкции с гидравлическим приводом от электромотора, позволяющим регулировать скорость вращения их подвижной части. Указанные смесители обеспечивают интенсивное перемешивание без образования стойкой эмульсии при минимальной затрате энергии. Перепад давления на таких смесителях не более $0,3 \text{ ат}$.

Для обеспечения глубокого обессоливания нефти существенное значение имеет также величина напряженности электрического поля. Поэтому к электродам электродегидраторов (особенно последней ступени) целесообразно подавать возможно большее напряжение (33 или 44 кв).

ПИЛОТНАЯ ЭЛЕКТРООБЕССОЛИВАЮЩАЯ УСТАНОВКА

Как указывалось ранее, устойчивость эмульсий воды в нефти может быть различной в зависимости от качества нефти, условий перемешивания и др. Поэтому целесообразно в каждом конкретном случае экспериментально (на пилотной установке) выбирать оптимальные условия деэмульгирования, расход деэмульгатора и другие показатели. Результаты, полученные на пилотной установке, можно использовать для проектирования промышленных установок и для выбора оптимального технологического режима действующих установок. Такая установка должна быть небольшой, компактной и гибкой в отношении изменения технологического режима ее работы. Она может работать на небольшом количестве нефти непосредственно на промысле, нефтеперерабатывающем заводе или в лаборатории.

Созданная во ВНИИ НП пилотная электрообессоливающая установка работает уже несколько лет, по ее образцу сооружены установки в других институтах и на заводах. На пилотной установке ВНИИ НП проводят отборочные сравнительные испытания синтезированных деэмульгаторов на нефтях различных месторождений, а также получают показатели для проектирования ЭЛОУ на новых заводах.

На рис. 35 приведена схема этой установки. Эмульсия или сырая нефть из бочки насосом 1 закачивается периодически в пропеллерную мешалку 2 с электрообогревом, куда добавляют заданное количество деэмульгатора и, если нужно, промывной воды. Мешалка одновременно служит и мерником сырой нефти или эмульсии. Приготовленная эмульсия с деэмульгатором забирается насосом 3 и через трубчатый подогреватель с электрообогревом 4 подается в электродегидратор 5. Сверху электродегидратора через погружной водяной холодильник 6 выходит нефть после деэмульгирования и отстоя.

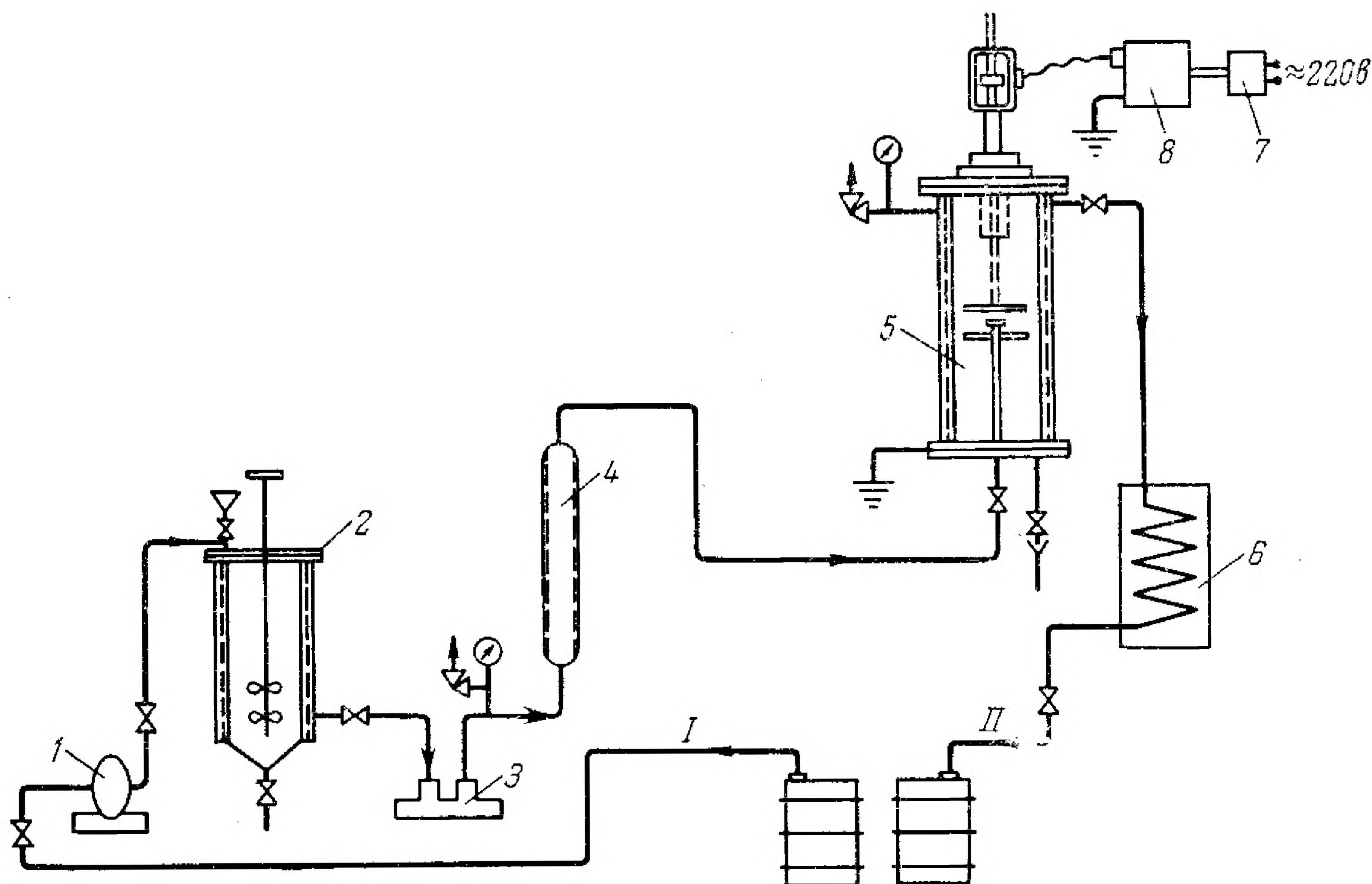


Рис. 35. Технологическая схема пилотной электрообессоливающей установки ВНИИ НП:

1, 3 — насосы; 2 — емкость с мешалкой; 4 — печь для подогрева сырья; 5 — электродегидратор; 6 — холодильник; 7 — ЛАТР; 8 — трансформатор повышающий.
Линии: I — сырая нефть; II — обессоленная нефть.

Снизу электродегидратора через холодильник выводится отстоявшаяся вода. К нижнему электроду электродегидратора через проходной изолятор подводится высокое напряжение (до 4,0 кВ) от высоковольтной обмотки трансформатора 8, второй конец которой заземлен.

Низкая сторона трансформатора питается от сети напряжением 220 в через ЛАТР 7.

Основным аппаратом установки является электродегидратор (рис. 36), который представляет собой полый цилиндр из цельнотянутой стальной трубы рабочим объемом около 10 л с верхним и нижним фланцами. Диаметр электродегидратора 150 мм, высота 570 мм. Через днище аппарата подведена трубка, на конце которой установлен горизонтальный распределитель 5 для ввода эмульсии. В средней

части электродегидратора над распределителем горизонтально расположены два круглых электрода 3, 4 в виде решетчатых дисков из листовой стали диаметром 110 мм и толщиной 5 мм. Расстояние между электродами 20 мм, его можно менять. Верхний электрод крепится стержнями к верхней крышке электродегидратора. Нижний подвешен на стержне, вставленном в полую металлическую трубку, установленную на верхней крышке электродегидратора при помощи проходного изолятора 2. Расстояние между верхним и нижним электродами регулируется втулкой с упорным винтом. На наружную часть стержня нижнего электрода надет шкив 1, при помощи которого можно вращать электрод со скоростью 50—100 об/мин для разрушения электропроводящих цепочек, образующихся из капелек воды.

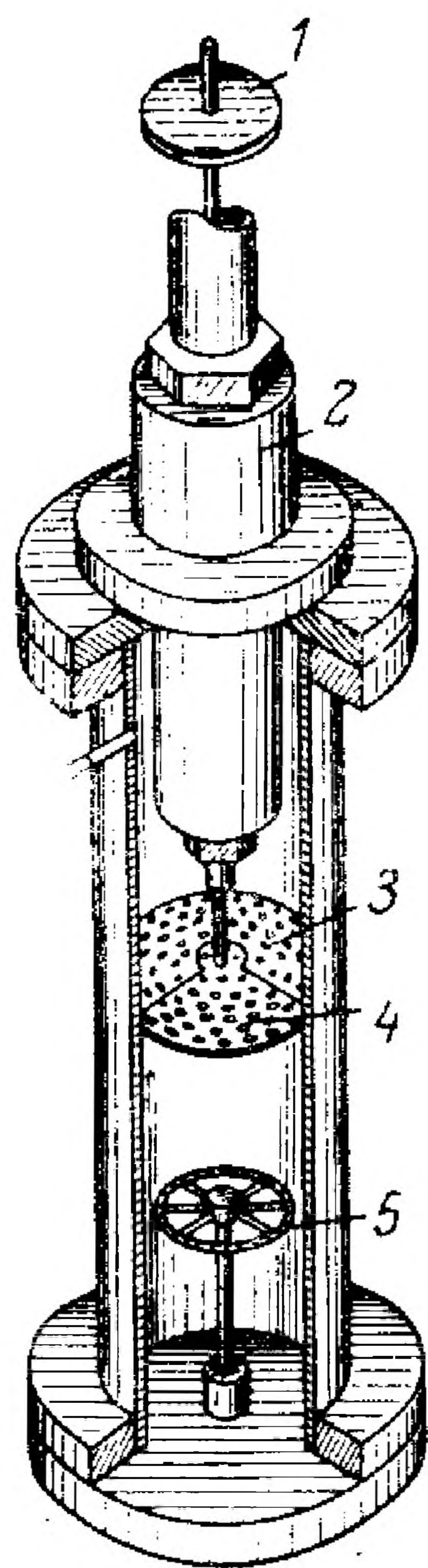


Рис. 36. Пилотный электродегидратор ВНИИ НП:

1 — шкив; 2 — изолятор; 3 — верхний электрод; 4 — нижний электрод; 5 — распределитель.

Проходной изолятор изготавливают из плексигласа для работы при температуре не выше 80° С, эбонита — не выше 105° С или фторопласта — до 160° С. По высоте электродегидратора имеются штуцеры для отбора проб нефти с различной высоты электродегидратора, а также карман для термометра и штуцер для манометра. Напряжение подается к нижнему электроду от высоковольтного трансформатора, верхний электрод заземлен. Электродегидратор помещен в специальную кабину, снабженную блок-контактом, обеспечивающим замыкание цепи при открывании дверцы кабины.

Установка имеет отдельный щит, на котором установлены трансформатор (ЛАТР) для регулировки обогрева и подачи напряжения, потенциометры и магнитный пускатель с кнопкой. Напряжение к трансформатору печи для электрообогрева подается при помощи электрических потенциометров, автоматически регулирующих температуру в мешалке и электродегидраторе. Давление в системе регулируется клапаном, установленным на линии выхода нефти из электродегидратора. Кроме того, на нагнетательной линии сырьевого насоса и на электродегидраторе установлены предохранительные клапаны, автоматически срабатывающие при увеличении в системе избыточного давления более 15 ат.

Пуск установки осуществляют следующим образом. Подогретую эмульсию с деэмульгатором подают в электродегидратор двухскальчатый насос производительностью 2—10 л/ч, насос предварительно устанавливают на заданную производительность. После заполнения электродегидратора (при открытом воздушнике), создания соответствующего давления и установления заданного температурного режима на электроды подают напряжение. Время отстоя в электроде-

гидраторе устанавливают по производительности сырьевого насоса. Когда заданный технологический режим установлен, через каждые 0,5 ч или 1 ч отбирают пробы нефти после электродегидрататора для определения в них содержания воды и хлоридов.

Пилотная установка может быть использована и для термохимического разрушения нефтяной эмульсии. Методика остается той же, только на электроды не подается напряжение. При небольшом изменении ввода сырья эмульсию нефти в электродегидрататор можно подавать через распределительную головку в межэлектродное пространство. В случае необходимости можно последовательно установить еще один такой же электродегидрататор и осуществить непрерывный двухступенчатый процесс обессоливания нефти. Для этого устанавливают второй скальчатый насос, непрерывно подающий подогретую промывную воду перед вторым электродегидрататором, и смеситель на линии между первым и вторым электродегидрататорами.

На установке с двумя электродегидрататорами можно проводить экспериментальные работы по различным вариантам схемы: первая ступень термохимическая, вторая электрическая; первая и вторая ступени электрические с различной напряженностью электрического поля; и т. д.

ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Поверхностно-активные вещества применяются для разрушения нефтяных эмульсий уже более пятидесяти лет. Предположение о химической природе адсорбционных сил и роли поверхностно-активных веществ в процессах подготовки и переработки нефти было впервые высказано Л. Г. Гурвичем еще в 1912—1916 гг. и изложено в его фундаментальном труде «Научные основы переработки нефти». Способ химического деэмульгирования нефтей запатентован в России в 1913 г. Л. Ф. Беркганом и в США в 1914 г. Барникелем [54, 55].

С тех пор синтезировано и предложено большое количество поверхностно-активных веществ в качестве деэмульгаторов нефтяных эмульсий. В США и других странах возникли специальные фирмы, выпускающие деэмульгаторы многих марок для нефтяной промышленности. Практически можно применять один — два универсальных и экономически выгодных деэмульгатора, пригодных для большинства нефтей, и небольшое число деэмульгаторов (более сложных и дорогих) для разрушения тяжелых эмульсий, образующихся с нефтями отдельных месторождений, ловушечных, амбарных и др.

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

Представление о расположении молекул ПАВ (поверхностно-активных веществ), адсорбированных на границе раздела фаз в эмульсиях В/Н, выдвинуто впервые Лангмюром и в настоящее время общепризнано. Согласно этому представлению полярная часть молекулы ПАВ, обладающая гидрофильными свойствами, погружена в воду, а неполярная гидрофобная — в нефть. Расположение молекул ПАВ на диспергированных частицах в эмульсиях прямого и обратного типа схематично показано на рис. 37.

В эмульсиях типа Н/В ПАВ (эмульгатор и деэмульгатор) располагается на межфазной поверхности так, что гидрофобные части молекулы направлены внутрь диспергированной частицы, а гидрофильные части наружу; в эмульсиях В/Н, наоборот, гидрофильные части погружены в глобулу воды, а гидрофобные образуют своеобразный частокол вокруг глобулы и направлены в нефть.

Процесс действия деэмульгаторов на эмульсию весьма сложен и мало изучен. Существует несколько представлений о механизме действия деэмульгаторов. Основы механизма деэмульгирования при помощи реагентов наиболее

полно разработаны в трудах П. А. Ребиндера и его школы. Основываясь на теории образования и устойчивости эмульсий, а также на опытных данных, они считают, что обладая большей поверхностной активностью, чем эмульгаторы, деэмульгаторы, вытесняют их из поверхностного слоя глобул воды. Следовательно, наиболее эффективными деэмульгаторами должны быть ПАВ с высокой поверхностной активностью и растворимые преимущественно в нефтяной фазе.

Деэмульгатор, адсорбируясь на межфазной поверхности капли воды, способствует диспергированию, пептизации или коллоидному растворению механически прочного гелеобразного слоя. Вытеснив с поверхностного слоя капли природные эмульгирующие вещества, деэмульгатор образует гидрофильный адсорбционный слой, не обладающий структурно-механической прочностью.

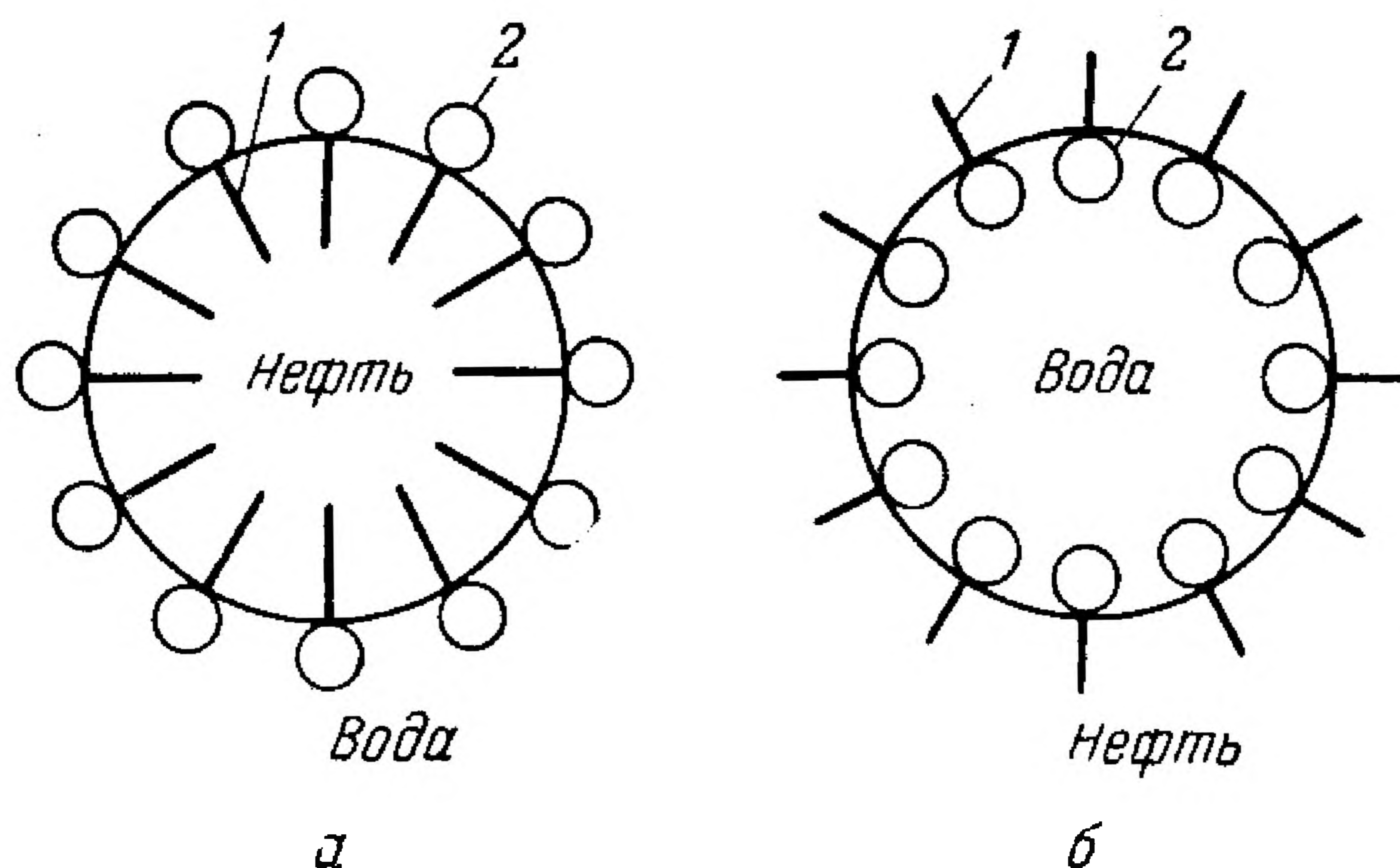


Рис. 37. Расположение молекул поверхностно-активного вещества на границе раздела фаз в эмульсиях:

a — Н/В; *б* — В/Н; 1 — гидрофобная часть молекулы ПАВ; 2 — гидрофильная часть молекулы ПАВ.

Вытесненные капли воды при столкновении сливаются (коалесцируют) в более крупные.

Для разрушения эмульсий, стабилизированных твердыми частицами (бронирующими эмульгаторами), деэмульгатор должен иметь хорошие смачивающие свойства для перевода этих частиц вглубь объема.

Некоторые исследователи считают, что при разрушении эмульсии деэмульгатором происходит обращение фаз, а потому деэмульгаторами являются поверхностно-активные вещества, способные образовывать эмульсию обратного типа по отношению к той, которую образуют эмульгаторы. Другие убеждены, что деэмульгаторы образуют комплексные соединения с гидрофобными веществами эмульгатора, вследствие чего последние теряют эмульгирующие свойства.

Рассматривая механизм разрушения эмульсий типа В/Н, Нойман [21] считает, что можно механически разрушать стабилизирующую пленку фильтрацией через насадки с острыми краями; адсорбировать стабилизирующие вещества, например, активированным углем; вытеснять стабилизирующие вещества с границы раздела фаз нефть — вода или нарушать ориентацию их частиц или молекул. ПАВ применяют в последнем методе.

Появление на межфазной поверхности более поверхностно-активного вещества способствует тому, что молекулы эмульгатора утрачивают свою прежнюю ориентацию и вещество диспергируется в нефтяной фазе. Разложение эмульсии происходит в результате не химической реакции, а коллоидно-физического процесса, поэтому Нойман считает, что в данном случае химическая структура деэмульгатора не играет существенной роли.

Относительно растворимости деэмульгатора в воде или нефти имеются самые разноречивые суждения. Наряду с мнениями о том, что деэмульгатор должен растворяться в воде, имеются указания [56, 57, 58], что высокоэффективный

деэмульгатор не должен хорошо растворяться ни в воде, ни в нефти — такое свойство обеспечивает максимальную концентрацию его на границе раздела фаз. Из практики же известно, что в нефтяной промышленности широко применяются как водорастворимые, так и нефтерастворимые деэмульгаторы. Преимущества нефтерастворимых деэмульгаторов заключаются в том, что они легче смешиваются с нефтью и не вымываются водой.

Некоторые исследователи придают большое значение выбору вещества для растворения деэмульгатора, считая, что при неправильно подобранном растворителе может уменьшиться деэмульгирующее действие. В качестве растворителей деэмульгатора кроме воды рекомендуется применять низкомолекулярные спирты (метиловый, изопропиловый и др.), ароматические углеводороды или их смеси в различных соотношениях.

Авторами проверено влияние некоторых растворителей на эффективность действия деэмульгаторов и установлено, что блоксополимеры окисей алкиленов действуют более эффективно в растворе ароматических углеводородов, деэмульгатор ОЖК — в водном растворе.

Для деэмульгаторов с высокой температурой застывания часто применяют растворители, которые в зимних условиях не замерзают. Кроме того, разбавленные растворы деэмульгаторов легче дозировать и удобнее подавать насосами.

Исследования поверхностно-активных веществ в качестве деэмульгаторов нефтяных эмульсий в СССР и за границей показали, что наибольшим деэмульгирующим действием обладают неионогенные вещества. Анионоактивные деэмульгаторы недавно также широко применялись при подготовке нефти к переработке и используются до сих пор, но в будущем они могут служить только в качестве добавок к неионогенным поверхностно-активным веществам.

Многими исследованиями установлено и промышленным опытом подтверждено, что смеси некоторых веществ обладают значительно большим деэмульгирующим действием, чем составляющие их компоненты в отдельности. Это явление называют синергизмом, или эффектом смешения. Механизм синергического деэмульгирующего действия до сих пор не изучен.

Один из первых образцов американских деэмульгаторов треталайт состоял из 83% олеата натрия (или калия), 4% фенола, 1% воды, силиката натрия, натриевого канифольного мыла и парафина. В попытках объяснить механизм действия каждого из этих компонентов большое значение придавалось фенолу, но это только предположения отдельных исследователей.

Синергический эффект обнаружен при смешении анионоактивных ПАВ с неионогенными, например сульфонафтенс с полигликолевыми эфирами и др. Однако синергически действующие смеси деэмульгаторов до сих пор составляют эмпирически. При разработке более совершенных деэмульгаторов синергический эффект имеет исключительно важное значение и глубокому его исследованию должно быть уделено большое внимание.

КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

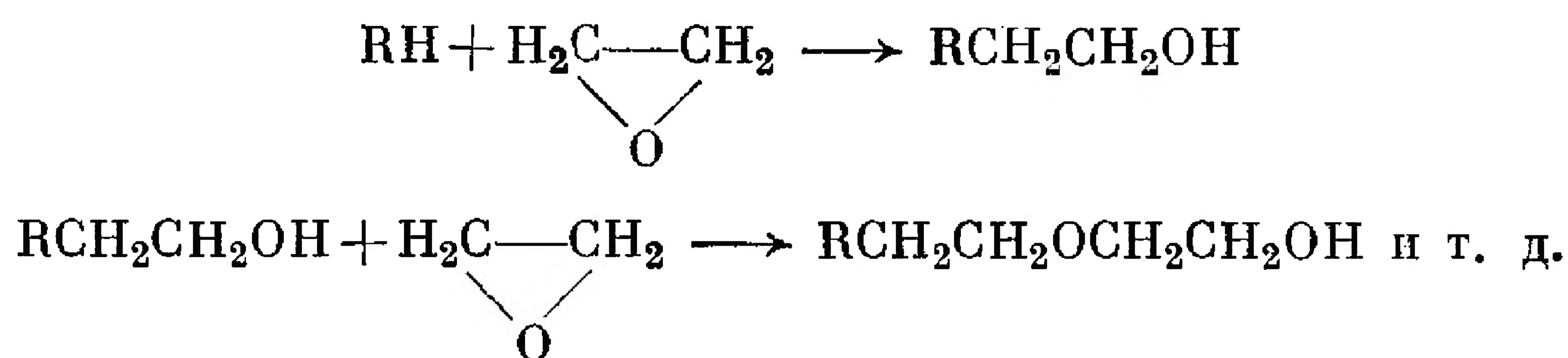
Поверхностно-активные вещества в водных растворах делятся на три основные группы: анионоактивные, катионоактивные и неионогенные. Анионоактивные и катионоактивные вещества в водных растворах диссоциируют на ионы, неионогенные вещества ионов в водных растворах не образуют.

Анионоактивные вещества в водных растворах диссоциируют на отрицательно заряженные ионы, в состав которых входит углеводородная часть молекулы, и на положительно заряженные ионы металла или водорода.

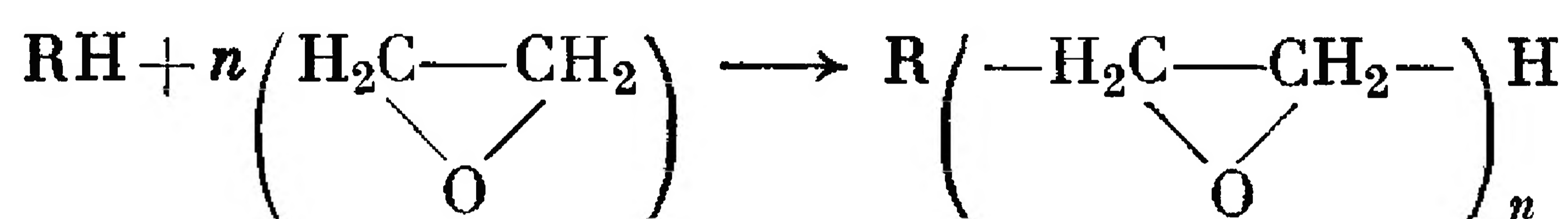
К анионоактивным веществам относятся карбоновые кислоты и их соли, сульфэфиры (алкилсульфаты), алкилсульфонаты и алкиларилсульфонаты.

Неионогенные вещества, как указывалось выше, в водных растворах на ионы не распадаются. Их получают присоединением окиси этилена к органическим веществам с подвижным атомом водорода, т. е. содержащим карбоксильную, гидроксильную, сульфгидрильную, аминную или амидную группы. Исходным сырьем для синтеза неионогенных ПАВ могут, таким образом, служить органические кислоты, спирты, фенолы, меркаптаны, амины и амиды кислот.

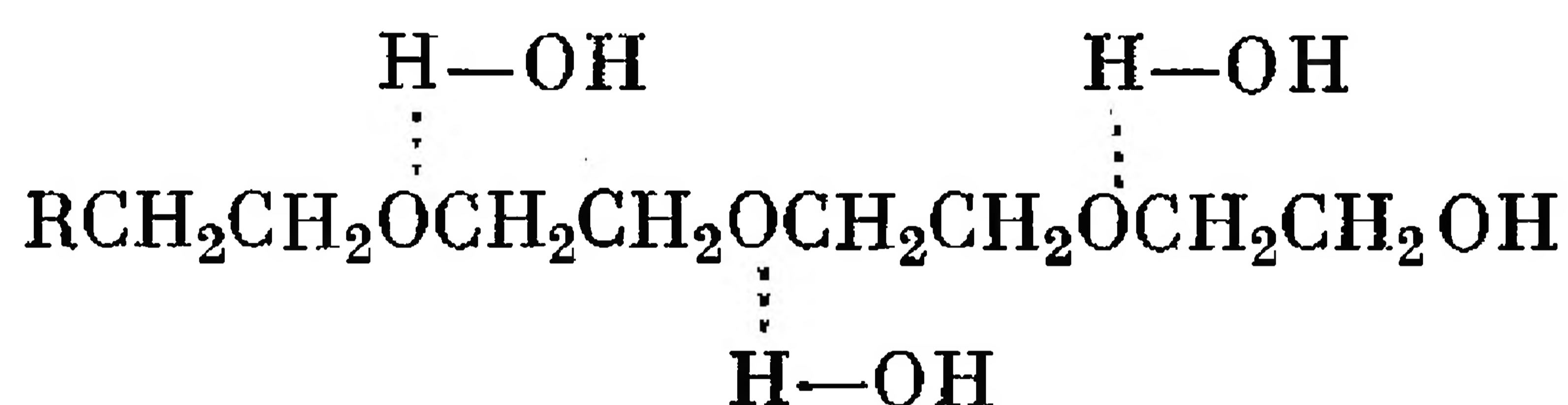
Реакция оксиэтилирования протекает следующим образом:



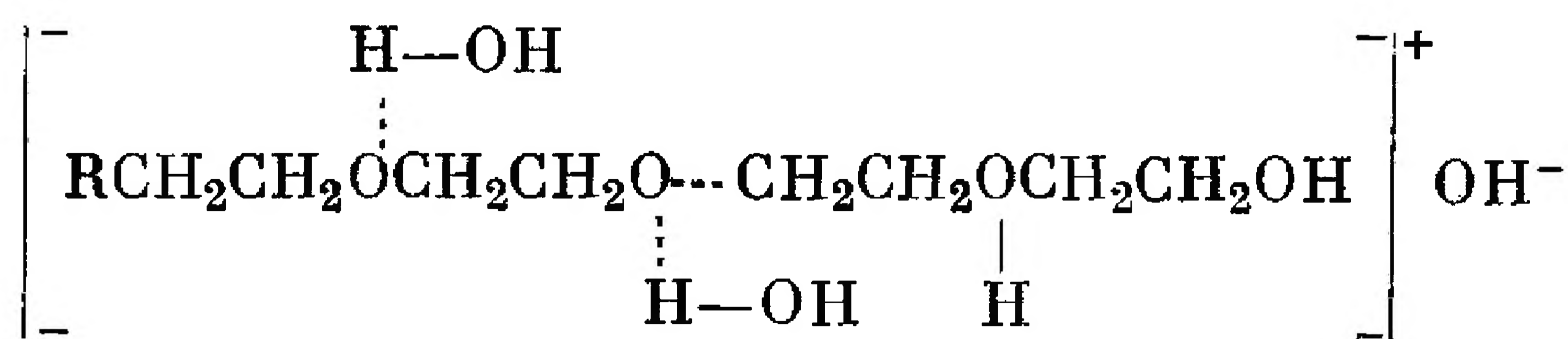
В результате



В водных растворах неионогенные вещества образуют гидраты вследствие появления водородной связи между водородными атомами молекул воды и эфирными кислородными атомами полиэтиленгликолевой цепи:



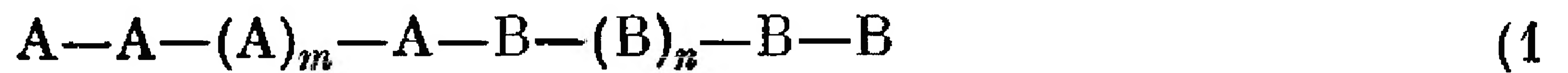
Гидратированная молекула приобретает способность растворяться в воде и при этом в незначительной степени диссоциирует на ионы:



Деэмульгирующую способность неионогенных соединений можно легко регулировать, изменяя количество молекул присоединяемой окиси этилена, т. е. длину полиоксиэтиленовой цепи. При удлинении оксиэтиленовой цепи растворимость поверхностно-активного вещества в воде увеличивается.

Гидрофобные свойства неионогенного вещества можно усилить, присоединив к нему окись пропилена. Вещество с оксипропиленовой цепью молекулярного веса более 1000 не растворяется в воде. Используя при синтезе неионогенных ПАВ цепи окисей алкиленов в виде блоксополимеров, можно широко изменять соотношение между гидрофобной и гидрофильной частями деэмульгатора и, следовательно, его свойства. Возможные блоксополимеры могут быть представлены в виде следующих общих формул.

1. Блоксополимер, в котором имеется только два блока — гидрофобный А и гидрофильный В:



где m — число групп окиси пропилена; n — число групп окиси этилена.

Исходными веществами для синтеза таких блоксополимеров могут быть одноатомные спирты, одноосновные кислоты и другие соединения, имеющие в своем составе один активный атом водорода. Например, $RO(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_nH$, если исходными веществами являются спирты.

2. Блоксополимер, состоящий из трех блоков: центрального — гидрофобного и двух концевых — гидрофильных, например:

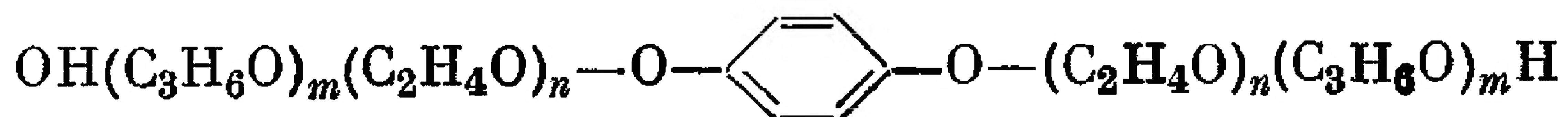
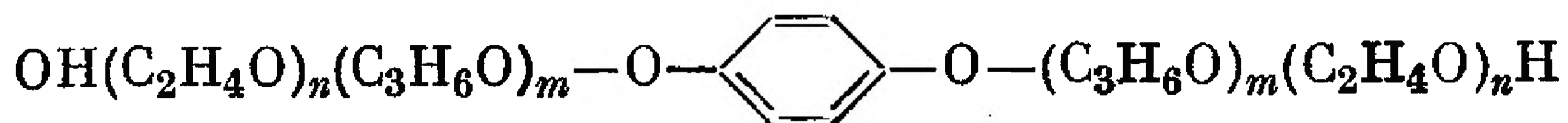


3. Блоксополимер, состоящий также из трех блоков, присоединенных в другом порядке — центральный (гидрофильный) и концевые (гидрофобные):

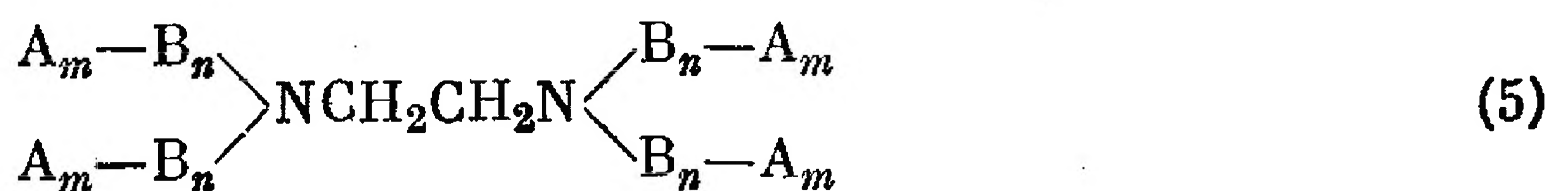
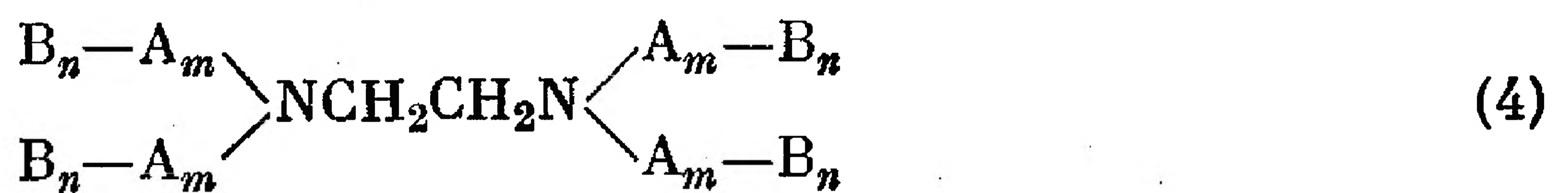


В качестве исходных веществ для получения блоксополимеров с общей формулой (2) и (3) служат двухатомные фенолы, двухатомные спирты, двухосновные кислоты и другие соединения с двумя активными атомами водорода.

Например, на основе двухатомного фенола можно получить следующие соединения, соответствующие формулам (2) и (3):



К соединениям этого типа относятся также ПАВ, имеющие в своем составе более трех блоков окисей алкиленов, например с четырьмя блоксополимерными цепями, синтезированными на основе этилендиамина:



Свойства таких веществ находятся в прямой зависимости от молекулярного веса окипропиленовых и оксиэтиленовых цепей и их количественного соотношения.

Наиболее перспективными деэмульгаторами являются блоксополимеры с общими формулами (2), (4) и (5).

Гидрофильная часть неионогенных ПАВ химически инертна, что дает возможность еще более усилить деэмульгирующее действие

этих веществ при использовании их в смеси с самыми различными компонентами для достижения синергического эффекта.

Сульфоэфиры продуктов оксиалкилирования. На конце оксиалкиленовых цепей продуктов оксиэтилирования и оксипропилирования имеется гидроксильная группа, которая может этерифицироваться серной и сульфаминовой кислотами или бисульфитом натрия. Неионогенные ПАВ при этом превращаются в анионоактивные.

При введении сульфогруппы в гидрофобную оксипропиленовую цепь неионогенное соединение становится водорастворимым, а при введении в оксиэтиленовую цепь — количество оксиэтиленовых групп в ней уменьшается. Поверхностная активность вещества при этом может увеличиться.

Амфотерные или амфолитные поверхностно-активные вещества. К амфотерным ПАВ относятся соединения, имеющие в молекуле одновременно основную — аминую и кислотную — карбоксильную, сульфоэфирную алкил- или арилсульфогруппы. В настоящее время описано и запатентовано относительно небольшое число веществ этого типа. Хорошими деэмульгаторами из этих веществ являются нефтяные аминосульфокислоты.

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ЗА РУБЕЖОМ

Как указывалось выше, впервые в промышленных масштабах для разрушения нефтяных эмульсий были применены в двадцатых годах растворы мыл (в США). Затем исследователи синтезировали и испытали большое число соединений. Наиболее эффективными оказались реагенты, полученные на основе ненасыщенных жирных кислот.

При введении сульфогруппы в эти соединения эффективность реагентов значительно увеличивается. Большое распространение в то время получили так называемые реагенты Твитчелла и Уокера.

Реагент Твитчелла представляет собой комплексную замещенную сульфокислоту, получаемую при взаимодействии серной кислоты с ароматическими углеводородами и ненасыщенной кислотой. Реагент Уокера представляет собой алкилированные ароматические сульфокислоты, активность которых можно регулировать, изменяя длину алкильной цепи.

Позже в качестве деэмульгаторов стали применять сульфированное касторовое масло, а также фенолформальдегидные, алкидные и глифталевые смолы. Основным сырьем для производства таких композиций служили фталевый ангидрид и касторовое масло.

Кроме того, в течение долгих лет основой для получения эффективных деэмульгаторов была олеиновая кислота, из которой получали алкилированные или арилированные амиды, продукт сульфировали по двойной связи и нейтрализовали.

В качестве деэмульгаторов были также предложены натровые соли сульфированных эфиров янтарной и фталевой кислот, амиды

сульфокислот (сульфоуксусной, сульфопропионовой, сульфомасляной) и др.

В конце второй мировой войны за границей наметилось новое направление в производстве деэмульгаторов. Начало развиваться производство неионогенных ПАВ, которые оказались гораздо более эффективными деэмульгаторами, чем анионоактивные вещества. Начиная с 40-х годов производство неионогенных поверхностно-активных веществ в США быстро увеличивалось и в 1962 г. достигло 90 тыс. т.

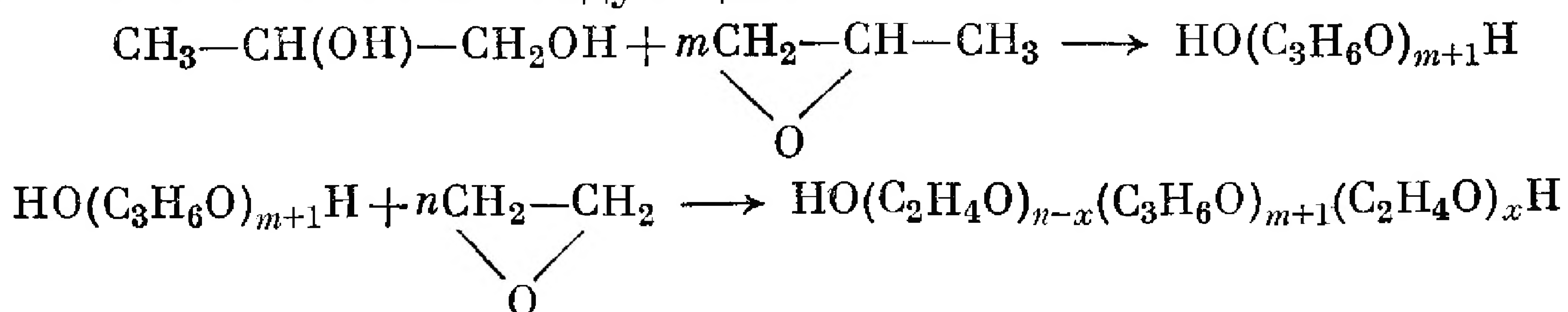
Неионогенные поверхностно-активные вещества экономически более эффективны, технологический процесс их получения более прост по сравнению с ПАВ других групп. Быстрый рост производства неионогенных ПАВ, нашедших большое применение во многих отраслях промышленности, объясняется еще и тем, что из одного и того же сырья на одной и той же установке можно получить несколько поверхностно-активных веществ с различными свойствами.

Свойства получаемых ПАВ зависят как от исходного вещества, взятого для оксиэтилирования, так и от соотношения длин гидрофильной и гидрофобной частей молекулы соединения. Наибольшее развитие получило производство неионогенных ПАВ оксиэтилированием жирных кислот, алкилфенолов, спиртов, аминов, меркаптанов и др.

Оксиэтилированные алкилфенолы широко применяются в промышленности как моющие вещества. Получают их на базе октилфенола, нонилфенола, додецилфенола и др. с содержанием оксиэтилированных групп от 1,5 до 30%. В качестве деэмульгаторов эффективными оказались оксиэтилированные алкилнафтолы, нонилфенол с 30 группами окиси этилена, а также продукты оксиэтилирования карбоновых, нафтенных и, особенно, сульфированных нафтенных и абиетиновой кислот, в которых сочетаются действие сульфогрупп и оксиэтиленовых цепей.

Все указанные неионогенные деэмульгаторы значительно эффективнее анионоактивных, но для их синтеза был ограничен выбор доступных гидрофобных веществ. Эта проблема была решена синтезом соединений нового типа, гидрофобная часть молекулы которых состоит из цепочек (блоков) окисей пропилена и бутилена.

Синтез соединений этого типа осуществляют в две стадии. Сначала готовят полиоксипропиленгликоль, который служит гидрофобным компонентом. Во второй стадии окись этилена конденсируют с полиоксипропиленгликолем, полученным в первой стадии. Предполагают, что окись этилена присоединяется к свободным гидроксильным группам, находящимся на каждом конце полиоксипропиленгликоля. Схема синтеза следующая:



Деэмульгирующая эффективность соединений такого типа с определенным соотношением содержащихся в них групп окиси этилена и окиси пропилена значительно больше, чем у всех известных ранее деэмульгаторов нефтяных эмульсий. Эти соединения в настоящее время являются самыми перспективными деэмульгаторами нефтяных эмульсий. Поэтому необходимо более подробно остановиться на зависимости свойств сополимеров окиси пропилена и окиси этилена

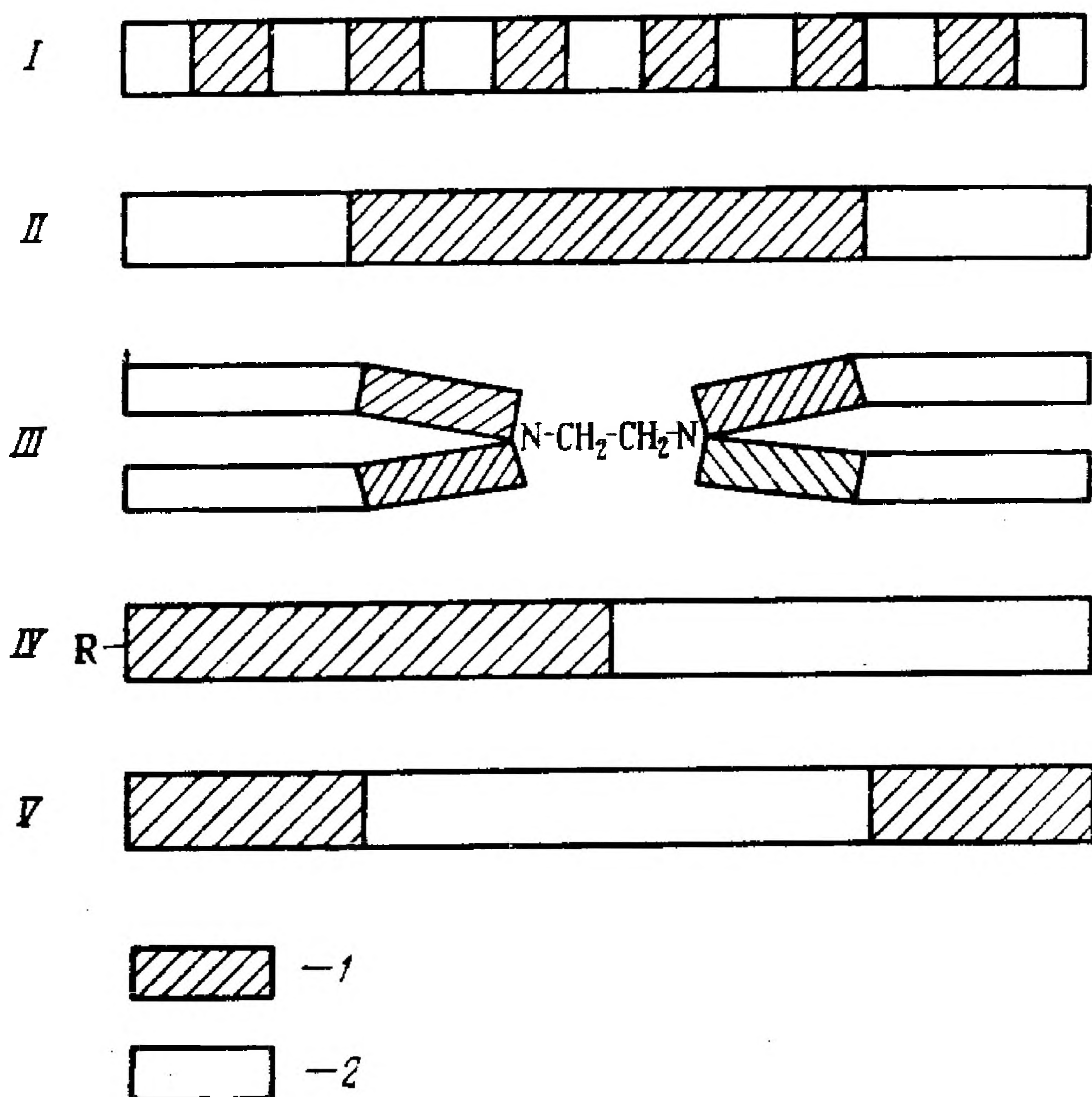


Рис. 38. Графическое изображение блоксополимеров окисей алкиленов:

1 — гидрофобный полиоксипропиленгликолевый остаток;
 2 — гидрофильный полиоксиэтиленгликолевый остаток;
 I—V — типы блоксополимеров.

от строения исходного вещества и порядка присоединения к нему окисей алкиленов.

Эти вещества можно разделить на пять типов, схематически представленных на рис. 38.

Соединения первого типа (рис. 38, I) — нерегулярные сополимеры, образующиеся при совместной полимеризации окисей этилена и пропилена в присутствии щелочных катализаторов. Нерегулярные сополимеры нашли применение в качестве гидравлических жидкостей и смазывающих материалов [59, 60, 61, 62].

Соединения второго типа (рис. 38, II) выпускает американская фирма «Wyandotte Chemicals Corp.» под торговой маркой «плюроник». Эти соединения широко применяют для разрушения нефтяных эмульсий, в качестве моющих, отбеливающих и пенных реагентов.

Разновидностью соединений второго типа являются вещества, которые получают последовательной полимеризацией гликолевой или щавелевой кислот с окисью пропилена [63]. Аналогичные по структуре вещества получены также при взаимодействии окиси бутилена с 2-метилбутадиолом-2,4 или с 2-метилпентадиолом-2,4. Полученные полимеры затем оксиэтилировали.

Соединения третьего типа (рис. 38, III) получают на основе азотсодержащих продуктов [64]. Согласно патентным данным [65], чаще всего применяют соединения, все реакционноспособные атомы водорода которых связаны с атомами азота, например аммиак, первичные амины (метиламин, амиламин), гидразин и его производные — этилендиамин, фенилендиамин, гексаметилендиамин, анилин и др. Наиболее эффективные ПАВ были получены на основе алифатических первичных диаминов. Использовали также диэтилентриамин и триэтилентетрамин. Вещества, полученные при полимеризации этилендиамина с окисями пропилена и этилена, выпущены фирмой «Wyandotte Chemicals Corp.» под торговой маркой «тетраник».

Соединения четвертого типа (рис. 38, IV), имеющие два блока, получают последовательной полимеризацией с окисями пропилена и этилена соединений жирного или жирноароматического рядов, содержащих один активный атом водорода. Чаще всего используют жирные или жирноароматические спирты [66, 67]. Эти соединения обладают хорошими моющими свойствами. Для получения блоксополимера только с двумя блоками необходимо сначала получить из окиси этилена или пропилена полимер одноатомного полигликоля, а затем присоединить к нему окись пропилена или этилена. Если к спирту RON присоединена окись пропилена, то полученное соединение имеет формулу $\text{RO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m\text{H}$. Этот одноатомный спирт может служить исходным соединением для образования только одной полиоксиэтиленовой цепи. Гидрофобный характер эфира усиливается с увеличением длины радикала R.

Де Гроот с сотр. [68, 69] при получении блоксополимеров использовал алифатические, алициклические и терпеновые спирты и фенолы. Хорошими деэмульгаторами являются соединения, полученные при обработке гекситов сначала окисью этилена, а затем окисью пропилена, или наоборот. Де Гроот получил эффективные деэмульгаторы при взаимодействии окиси пропилена с соединениями, содержащими первичные или вторичные аминогруппы, сульфамидные или карбоксильные группы. Некоторые исследователи осуществили синтез полиоксигликолей, обладающих гидрофобными свойствами, на основе окисей бутилена и стирола. Например, описаны сополимеры с окисью изобутилена и 1,2-эпоксибутаном.

Для разрушения нефтяных эмульсий использованы также сульфопроизводные, полученные при этерификации полипропиленгликолей (нерастворимых в воде) малеиновой кислотой с последующей обработкой бисульфитом натрия [70]. Концевые гидроксильные группы полиоксипропиленгликолевых производных могут также взаимодействовать с одной карбоксильной группой двухосновной

кислоты, а вторая карбоксильная группа остается свободной, увеличивая растворимость соединений в воде [71].

Соединения пятого типа (рис. 38, V) — это вещества, оксиэтиленовая цепочка которых заключена между гидрофобными остатками. Вещества этого типа применяют для разрушения нефтяных эмульсий, а также как гигроскопические и загущающие препараты.

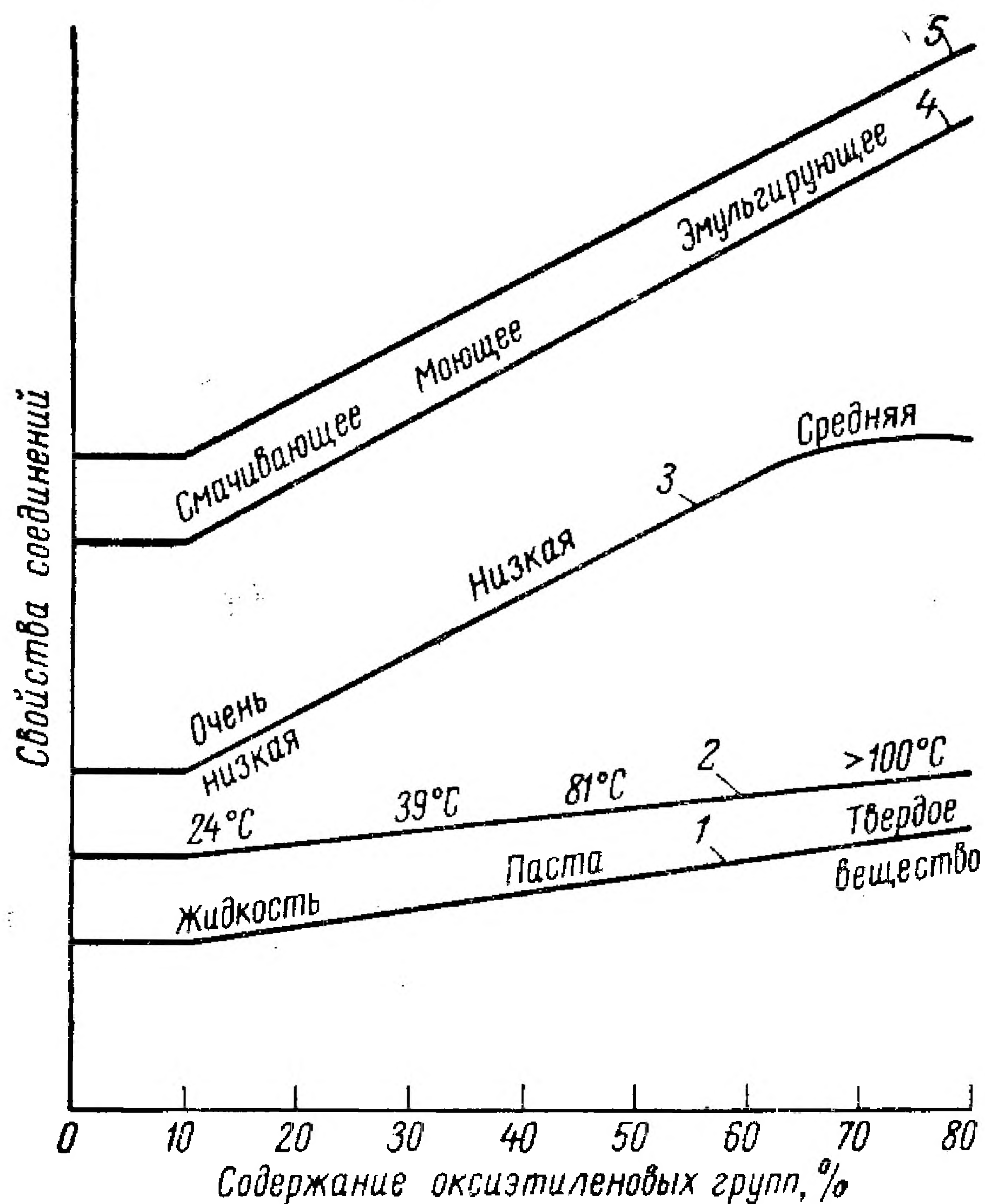


Рис. 39. Зависимость свойств соединений плюроник от содержания гидрофильных групп:

1 — вязкость; 2 — температура помутнения; 3 — пенообразующая способность; 4 — поверхностная активность; 5 — молекулярный вес.

В связи с возросшим спросом на соединения типа сополимеров окисей этилена и пропилена возникла необходимость исследования их свойств. Исследователи, изучавшие физико-химические свойства соединений плюроник и тетраник, установили, что полиоксипропиленгликоли низкого молекулярного веса нельзя использовать в качестве гидрофобного основания блоксополимеров. Лундстед с сотр. [63] синтезировал ряд полипропиленгликолей, чтобы установить, какие из них можно использовать в качестве гидрофобного основания блоксополимеров. Они определили, что растворимость в воде пропиленгликолей молекулярного веса 900—1000 составляет 0,1%. Увеличение молекулярного веса вещества выше 1200 практически не влияет на растворимость соединений в воде.

Варен и Стантон [72], изучая зависимость свойств соединений плуроник от величины гидрофобной и гидрофильной частей, установили общую закономерность изменения свойств этих соединений, графически представленную на рис. 39. Из графика видно, что температура помутнения и вязкость веществ плуроник возрастают с увеличением гидрофильности соединений. Максимальная растворимость, при которой блоксополимер смешивается с водой в любых соотношениях, как правило, достигается, когда полиоксиэтиленовая часть молекулы составляет 40% готового продукта.

Изменяя количество окиси этилена, сконденсированной с полиоксипропиленгликолем, можно получить различные продукты: от подвижных жидкостей до твердых веществ. Продукты, содержащие 40% оксиэтиленовых групп, представляют собой вязкие жидкости; при увеличении содержания полиоксиэтиленгликолевой части они становятся пастообразными, а затем воскообразными.

В табл. 12 приведена характеристика соединений этого класса. Каждый продукт обозначен буквой и двухзначной цифрой для плуроник и трехзначной цифрой — для тетраник. Первая цифра условно обозначает молекулярный вес гидрофобного элемента, а вторая — соотношение гидрофильной и гидрофобной групп (содержание гидрофильных групп в процентах к общему молекулярному весу). Буква L означает, что вещество находится в жидком состоянии, P — в виде пасты, а F — в виде твердого вещества. У плуроник L-62, L-64 и F-68 молекулярный вес гидрофобного элемента постоянный, а содержание оксиэтиленовых групп изменяется.

Таблица 12

Деэмульгирующая активность соединений плуроник и тетраник

Блоксополимер	Молекулярный вес гидрофобной части	Содержание гидрофильных групп %	Деэмульгирующая активность (в %) * при расходе блоксополимера		Содержание воды в обезвоженной нефти при расходе деэмульгатора 0,005%, %
			0,005%	0,01%	
П л ю р о н и к					
L-44	1 100—1 200	40	73	86	1,6
L-62	1 500—1 800	20	80	70	0,9
L-64	1 500—1 800	40	89	82	0,3
F-68	1 500—1 800	80	11	16	—
Т е т р а н и к					
304	834—2 000	40	9	13	—
504	2 500—4 000	40	60	82	2,2
702	3 125—4 286	20	34	45	—
704	4 167—6 000	40	85	76	0,6
707	8 334—15 000	70	10	16	—
904	6 000—9 600	40	40	59	—
908	36 000—45 000	80	21	30	—

* Количество воды, выделившейся из эмульсии нефти в течение 4 ч при 60° С.

Скорость растворения плуроник в воде зависит от количества как гидрофобных, так и гидрофильных групп. Плуроник L-44, молекулярный вес гидрофобной части которого 1100, а содержание

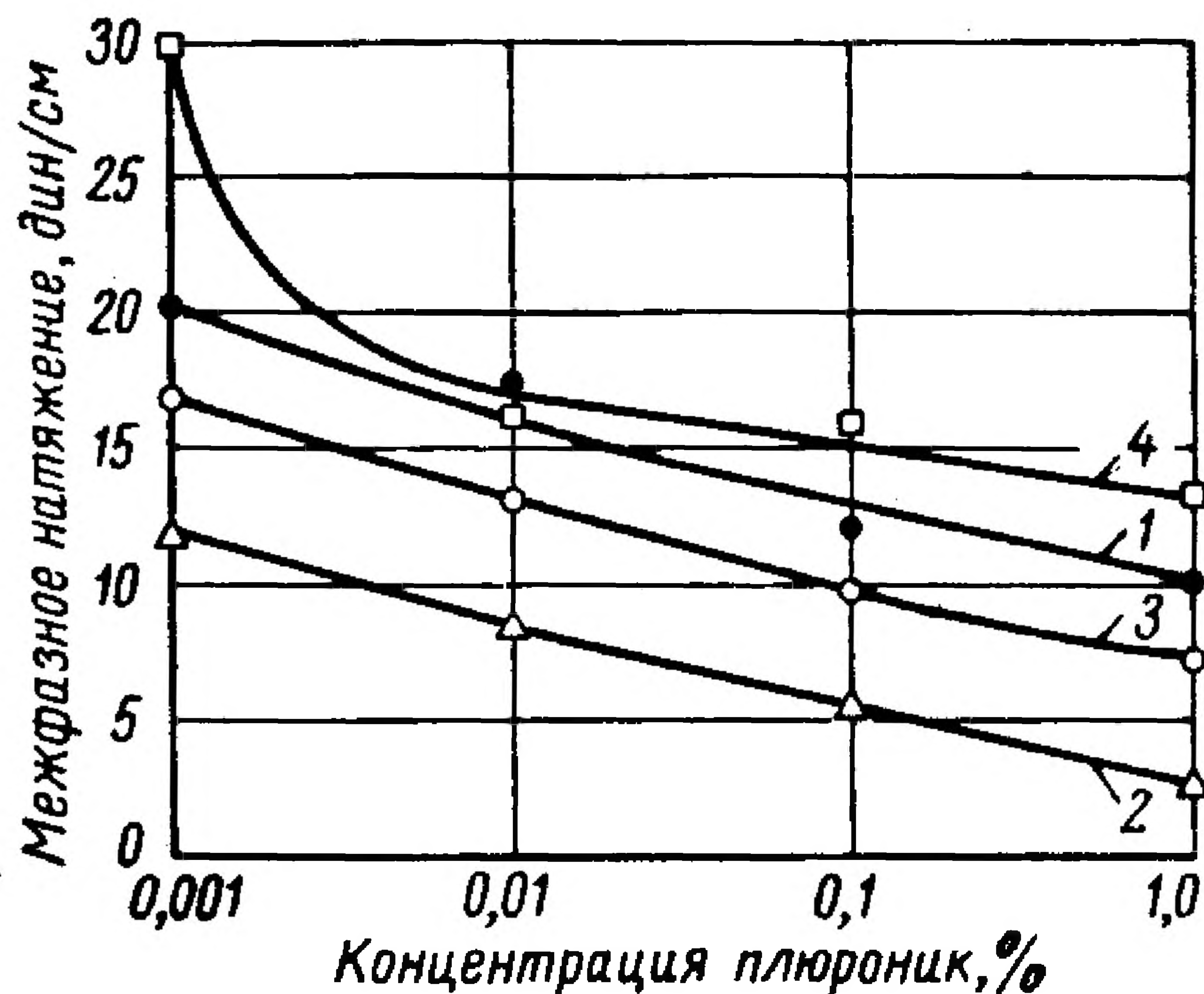


Рис. 40. Зависимость межфазного натяжения плуроник на границе с медицинским маслом при 30° С:

1 — L-44; 2 — L-62; 3 — L-64; 4 — F-68.

но пена очень нестабильна [73] и объем ее в состоянии покоя быстро уменьшается. С ростом температуры нестабильность пены увеличивается, а пенообразующая способность возрастает. Соединения этого класса относятся к мало вспенивающимся веществам.

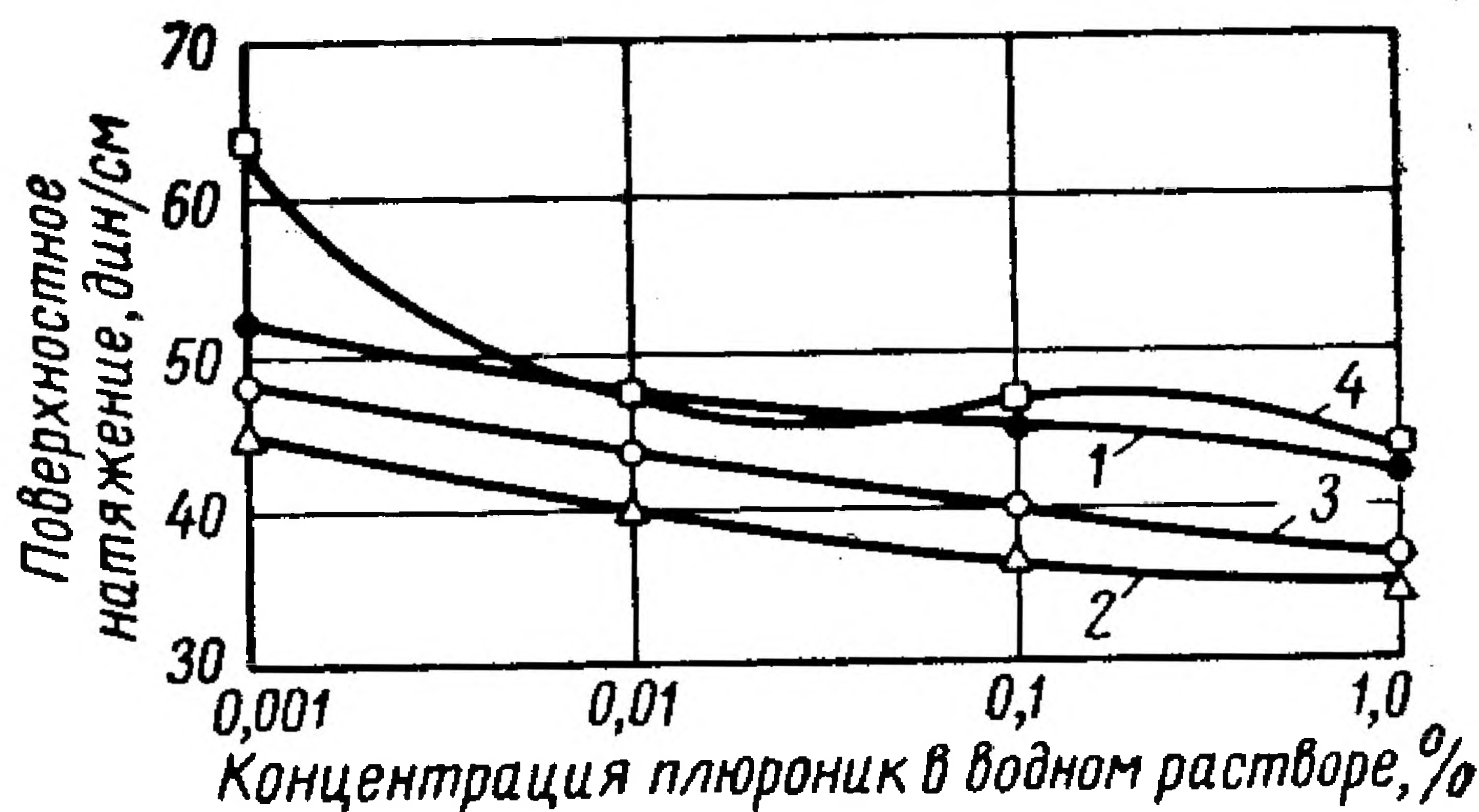


Рис. 41. Зависимость межфазного натяжения плуроник на границе с воздухом от их концентрации в воде:

1 — L-44; 2 — L-62; 3 — L-64; 4 — F-68.

Данные по деэмульгирующей активности образцов плуроник и тетраник отсутствуют, поэтому авторы исследовали их деэмульгирующую активность на эмульсиях ромашкинской и арланской нефтей.

Приведенные данные (см. табл. 12) показывают, что наибольшей деэмульгирующей активностью обладает плюроник L-64, деэмульгирующие свойства L-62 несколько меньше. При постоянной длине гидрофобного основания деэмульгирующая активность увеличивается с увеличением содержания оксиэтиленовых групп, достигая максимального значения при 40%, а затем резко уменьшается.

Деэмульгирующая активность плюроник L-44 и L-64 изменяется с увеличением молекулярного веса гидрофобного основания. Большей активностью обладает плюроник, молекулярный вес гидрофобного основания которого равен 1800. Деэмульгирующая активность тетраник также зависит от молекулярного веса гидрофобного

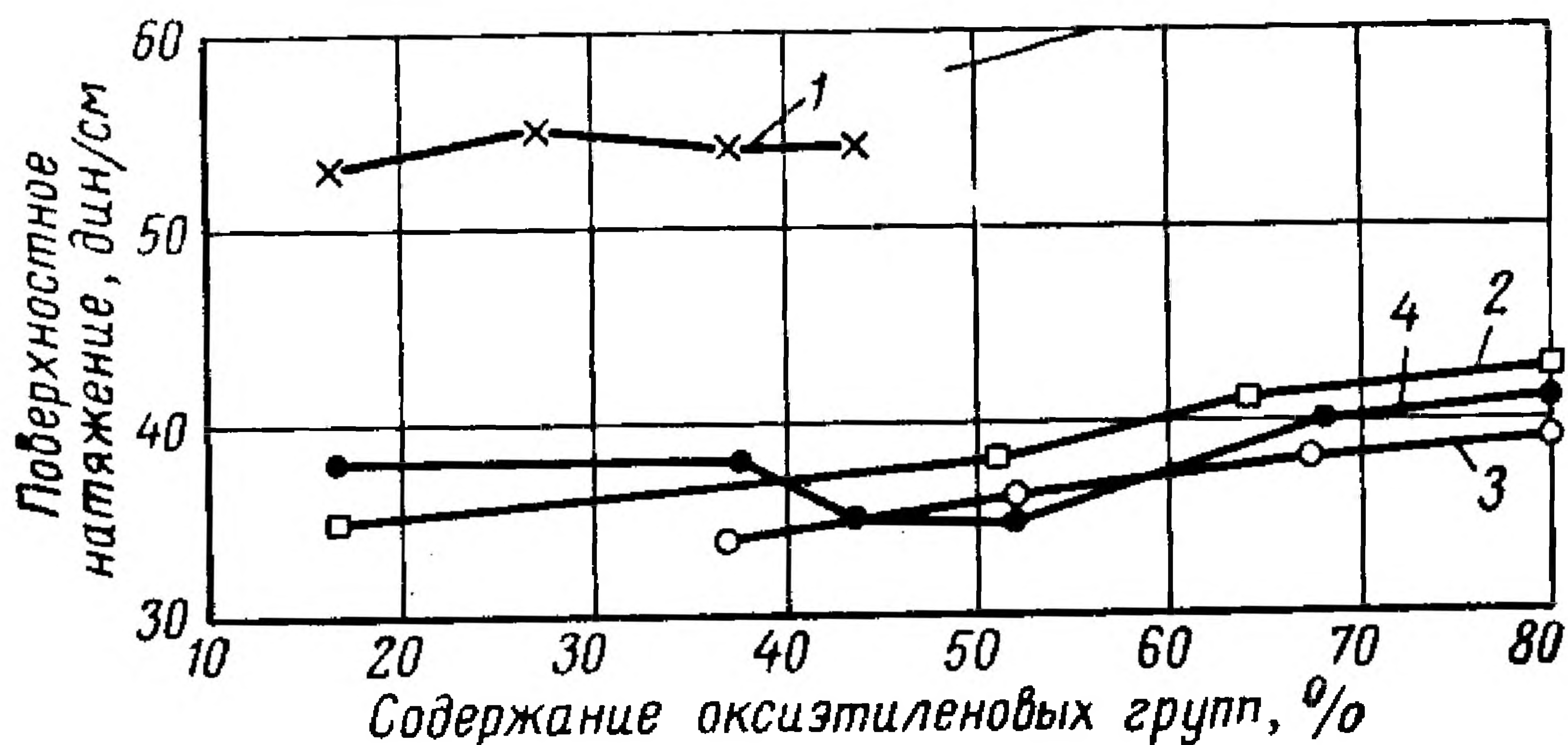


Рис. 42. Зависимость поверхностного натяжения плюроник от молекулярного веса пропиленгликолевой части в 1%-ных растворах при 25°С:

1 — 294; 2 — 1620; 3 — 2320; 4 — 1270.

основания и количества оксиэтиленовых групп. Наиболее эффективен тетраник 704. Из всего сказанного следует, что соединения плюроник и тетраник являются эффективными деэмульгаторами нефтяных эмульсий.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕИОНОГЕННЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

Как говорилось выше, неионогенные ПАВ можно синтезировать из различных органических соединений, имеющих в своем составе подвижный атом водорода. К таким веществам относятся органические кислоты, спирты, амины, амиды, меркаптаны. Окись этилена к этим соединениям присоединяют в присутствии небольшого количества (до 2%) щелочного катализатора при 140—200°С.

В процессе оксиэтилирования длина оксиэтиленовых цепей, присоединенных к отдельным молекулам исходного вещества, практически не бывает одинаковой, поэтому всегда получается смесь молекул с оксиэтиленовыми цепями различной длины. Полученное неионогенное вещество характеризуют по средней величине его оксиэтиленовых цепей.

Для получения вещества, обладающего наибольшей деэмульгирующей способностью, необходимо достичь оптимального соотношения

числа гидрофильных и гидрофобных групп, или так называемого гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Деэмульгирующее действие ПАВ зависит также от величины и строения гидрофобного радикала исходного вещества.

Синтез неионогенного деэмульгатора сводится, таким образом, к подбору органического соединения соответствующего состава и строения и присоединения к нему определенного (оптимального) количества окисей алкиленов.

Ниже дано описание свойств неионогенных ПАВ, синтезированных в СССР на основе различных органических соединений — органических кислот, сложных эфиров, фенолов, спиртов, аминов и амидов кислот. При этом рассматриваются неионогенные ПАВ, полученные как только оксиэтилированием указанных органических веществ, так и присоединением к ним окисей пропилена и этилена (блоксополимеры окисей алкиленов).

ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

Неионогенные ПАВ на основе жирных кислот

В Советском Союзе синтетические жирные кислоты в больших количествах получают окислением парафина. Ректификацией кислоты разделяют на фракции $C_5—C_6$, $C_7—C_9$, $C_{10}—C_{16}$; $C_{17}—C_{20}$ и выше C_{20} (кубовые остатки). Характеристика их дана в табл. 13.

Таблица 13

Характеристика фракций синтетических жирных кислот

Фракция	Выход %	Кислотное число мг КОН/г	Эфирное число мг КОН/г	Содержание неомыля- емых %
$C_5—C_6$	3,4	455	—	Отсутствие
$C_7—C_9$	10,5	398	0,6	0,4
$C_{10}—C_{16}$	36,7	258	2,2	1,6
$C_{17}—C_{20}$	30,5	196	4,2	4,6
$>C_{20}$	19,2	107	30,5	13,8

Авторами синтезированы неионогенные деэмульгаторы оксиэтилированием указанных фракций кислот (за исключением фракции $C_5—C_6$). Кроме того, синтезированы деэмульгаторы на основе фракций $C_{18}—C_{25}$ (кислотное число 170 мг КОН/г, эфирное 11,5 мг КОН/г) и $>C_{25}$ (кислотное число 58 мг КОН/г, эфирное 42 мг КОН/г). Для определения оптимальной длины оксиэтиленовой цепи из каждой фракции кислот синтезированы соединения с различным содержанием окиси этилена. При испытании на разрушение эмульсии ромашкинской нефти в процессе термохимического обессоливания

Оптимальное содержание окиси этилена в деэмульгаторах, синтезированных из фракций жирных кислот

Фракция	Оптимальное содержание окиси этилена		Фракция	Оптимальное содержание окиси этилена	
	число групп	%		число групп	%
C ₇ —C ₉	20—25	86—88	C ₁₈ —C ₂₅	30—35	80—82
C ₁₀ —C ₁₆	25—30	83—86	> C ₂₀	20—23	66—70
C ₁₇ —C ₂₀	30	82	> C ₂₅	—	65—67

было выявлено оптимальное содержание окиси этилена для каждой фракции (рис. 43, табл. 14).

Во всех деэмульгаторах, синтезированных из фракций жирных кислот от C₇—C₉ до C₁₈—C₂₅, оптимальное число групп окиси этилена возрастает по мере увеличения длины углеводородной цепи молекул

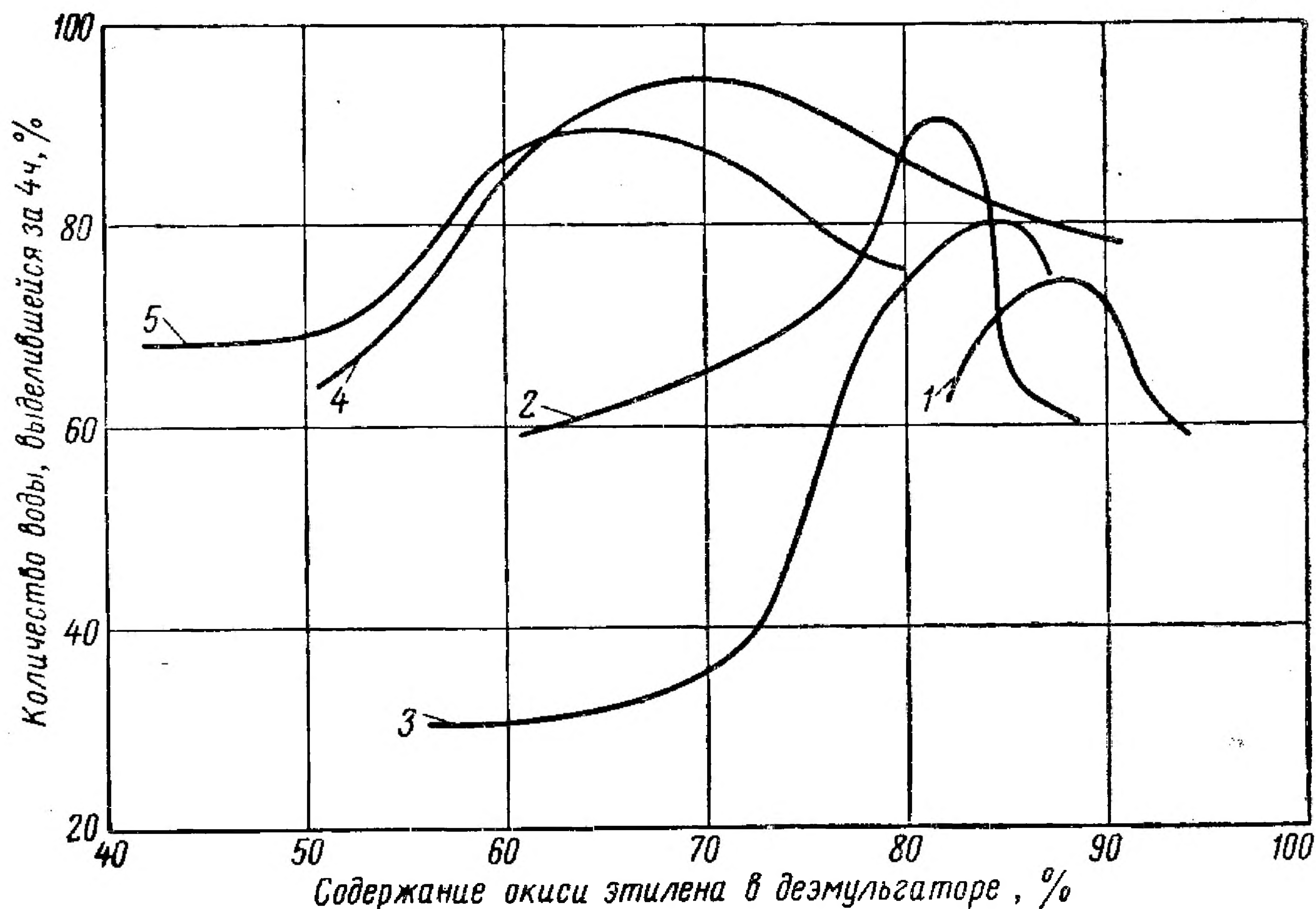


Рис. 43. Деэмульгирующая активность окисэтилированных фракций кислот в зависимости от содержания в них окиси этилена:

1 — C₇—C₉; 2 — C₁₇ — C₂₀; 3 — C₁₈ — C₂₅; 4 — >C₂₀; 5 — >C₂₅.

кислот, а оптимальное содержание окиси этилена колеблется в сравнительно узких пределах (80—86%) с некоторой тенденцией к снижению.

Оптимальное содержание окиси этилена в деэмульгаторах из кислот >C₂₀ и >C₂₅ (кубовых остатков) значительно меньше (66—70%;

Эффективность деэмульгаторов, синтезированных на основе кислот $>C_{20}$ (кубового остатка), в зависимости от содержания в них окиси этилена

Содержание в деэмульгаторе окиси этилена		Показатель ГЛБ (по Гриффину)	Молекулярный вес деэмульгатора	Количество выделившейся воды после 2 ч отстоя при 60° С %
число групп	%			
10,5	50,7	10,1	912	65,7
15,4	60,0	12,0	1128	76,2
22,2	68,7	13,7	1435	96,0
26,0	71,8	14,3	1594	95,0
29,7	74,3	14,8	1757	94,5
35,6	77,7	15,5	2016	83,0
41,2	80,1	16,0	2263	77,0
50,3	83,0	16,6	2660	81,0
60,0	85,3	17,0	3090	79,0
100,3	90,6	18,1	4863	74,3

Примечание. Результаты испытаний приведены для 12,5%-ной эмульсии ромашкинской нефти. Содержание эмульгатора 0,005%.

65—67%), чем в деэмульгаторах, синтезированных из более низкокипящих фракций кислот. Наиболее эффективны деэмульгаторы,

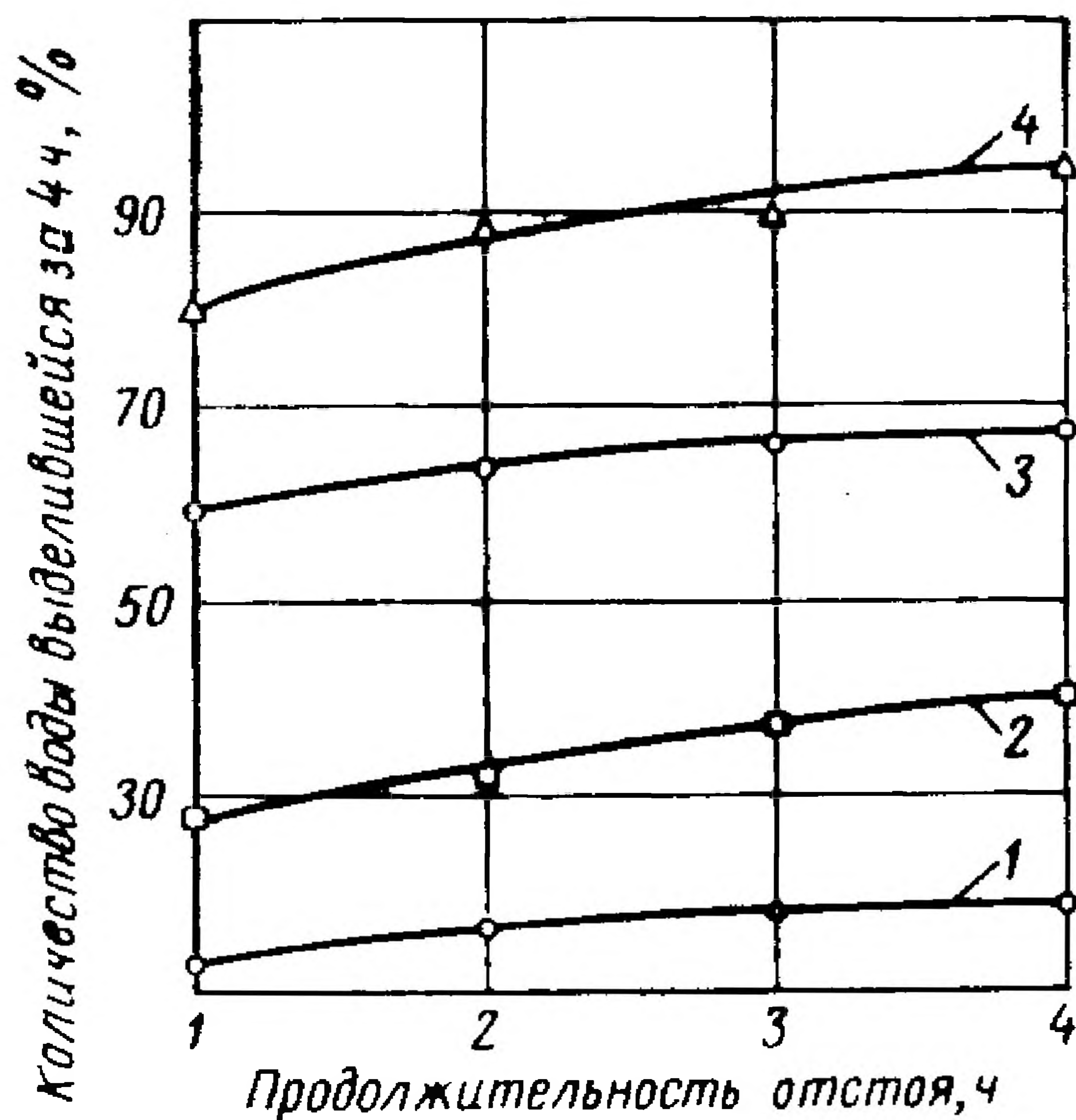


Рис. 44. Деэмульгирующее действие различных фракций кислот с оптимальным содержанием групп окиси этилена:

1 — кислоты $C_7 - C_9$; число групп 24,7; 2 — кислоты $C_{10} - C_{16}$; число групп 30,2; 3 — кислоты $C_{18} - C_{25}$; число групп 40; 4 — кислоты C_{20} и выше; число групп 20.

ных областей применения ПАВ: для эмульгаторов эмульсий типа В/М 3—6; для смачивателей 7—9; для эмульгаторов эмульсий М/В 8—18; для моющих веществ 13—15 [75, 76]. Эти данные весьма условны

полученные из жирных кислот $>C_{20}$ (рис. 44, табл. 15). Поэтому основное внимание было направлено на синтез и исследование неионогенных деэмульгаторов из синтетических жирных кислот $>C_{20}$ и $>C_{25}$ (кубовых остатков) [74].

Как указывалось выше, свойства неионогенных ПАВ зависят от химической природы их гидрофобной части и от ГЛБ. Гриффин [75] предложил определить показатель ГЛБ неионогенных ПАВ по формуле:

$$NLB = \frac{E}{5}$$

где E — содержание оксиэтиленовых групп в молекуле, %.

В литературе указаны следующие значения ГЛБ для различных

и являются скорее качественной характеристикой, однако для грубой оценки свойств ПАВ они могут иметь некоторое практическое значение.

По данным табл. 15 для наиболее эффективных деэмульгаторов, синтезированных на основе кислот $>C_{20}$, показатель ГЛБ равен 13—15. Согласно подсчетам А. А. Петрова [48], максимум деэмульгирующей способности синтезированных им неионогенных деэмульгаторов на основе алкилфенолов проявляется при показателе ГЛБ, равном 16—18. Таким образом, для оксиэтилированных алкилфенолов показатель ГЛБ может иметь одно значение, а для оксиэтилированных жирных кислот другое.

Следует отметить, что одного и того же универсального соотношения гидрофильной и гидрофобной частей неионогенных деэмульгаторов, синтезированных на различной основе, не может быть. Величина показателя ГЛБ в значительной степени зависит от химической природы соединений и должна устанавливаться только для соединений, близких по своей природе.

Деэмульгаторы, синтезированные из кислот $>C_{20}$ (кубового остатка), условно названы ОЖК (оксиэтилированные жирные кислоты). Качество и свойства деэмульгатора ОЖК находятся в прямой зависимости от содержания в нем окиси этилена. Для ряда образцов оксиэтилированных жирных кислот $>C_{20}$ с различным содержанием групп окиси этилена определяли следующие показатели: растворимость в воде; количество групп окиси этилена; температуру застывания; плотность; вязкость; поверхностное натяжение; деэмульгирующую способность.

Все образцы оксиэтилированных кислот, содержащие больше 10 групп окиси этилена на 1 молекулу кислоты (средний молекулярный вес кислот $>C_{20}$ принят равным 450), растворяются в воде с образованием прозрачных или слегка мутных растворов. При содержании групп окиси этилена менее 10 образцы растворяются только при нагревании с образованием очень мутных растворов, из которых при остывании выпадает часть вещества.

Число групп окиси этилена определяли по увеличению массы взятой для синтеза навески жирных кислот и проверяли по методу Сиджиа [77].

Температуру застывания определяли методом застывания на резервуаре термометра. Было замечено, что температура застывания образцов ОЖК с увеличением содержания групп окиси этилена уменьшается. Так, оксиэтилированные кислоты, содержащие 14 групп окиси этилена на 1 молекулу кислоты, застывают при $48^{\circ}C$, а соединения с 20—25 группами — при $43—40^{\circ}C$.

Плотность оксиэтилированных жирных кислот линейно увеличивается с увеличением в них количества групп окиси этилена (рис. 45).

Вязкость образцов деэмульгатора ОЖК очень велика при малом числе групп окиси этилена и резко уменьшается при увеличении их до 25. При числе групп окиси этилена 20—23 вязкость при $50^{\circ}C$

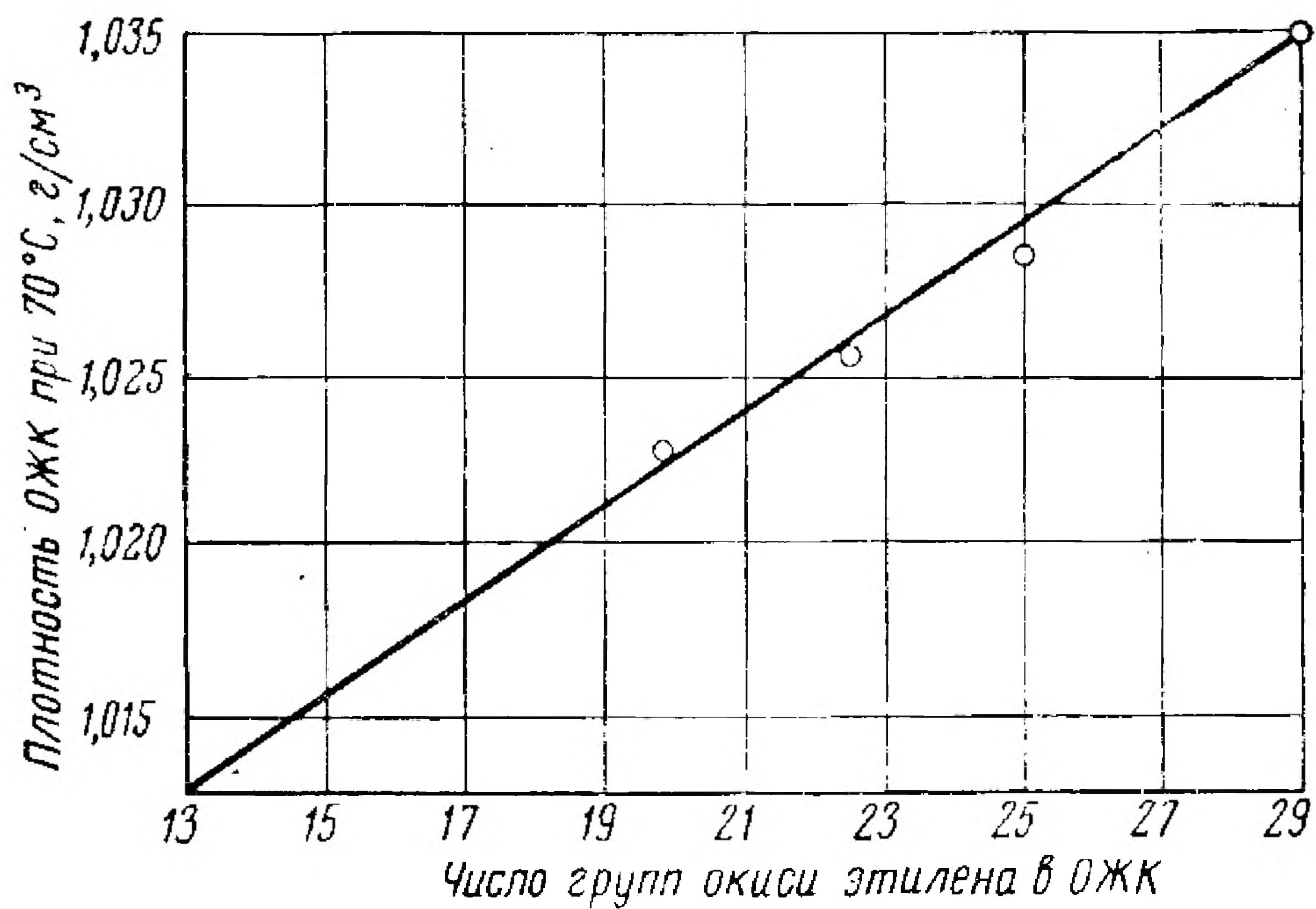


Рис. 45. Зависимость плотности ОЖК от содержания в них окиси этилена.

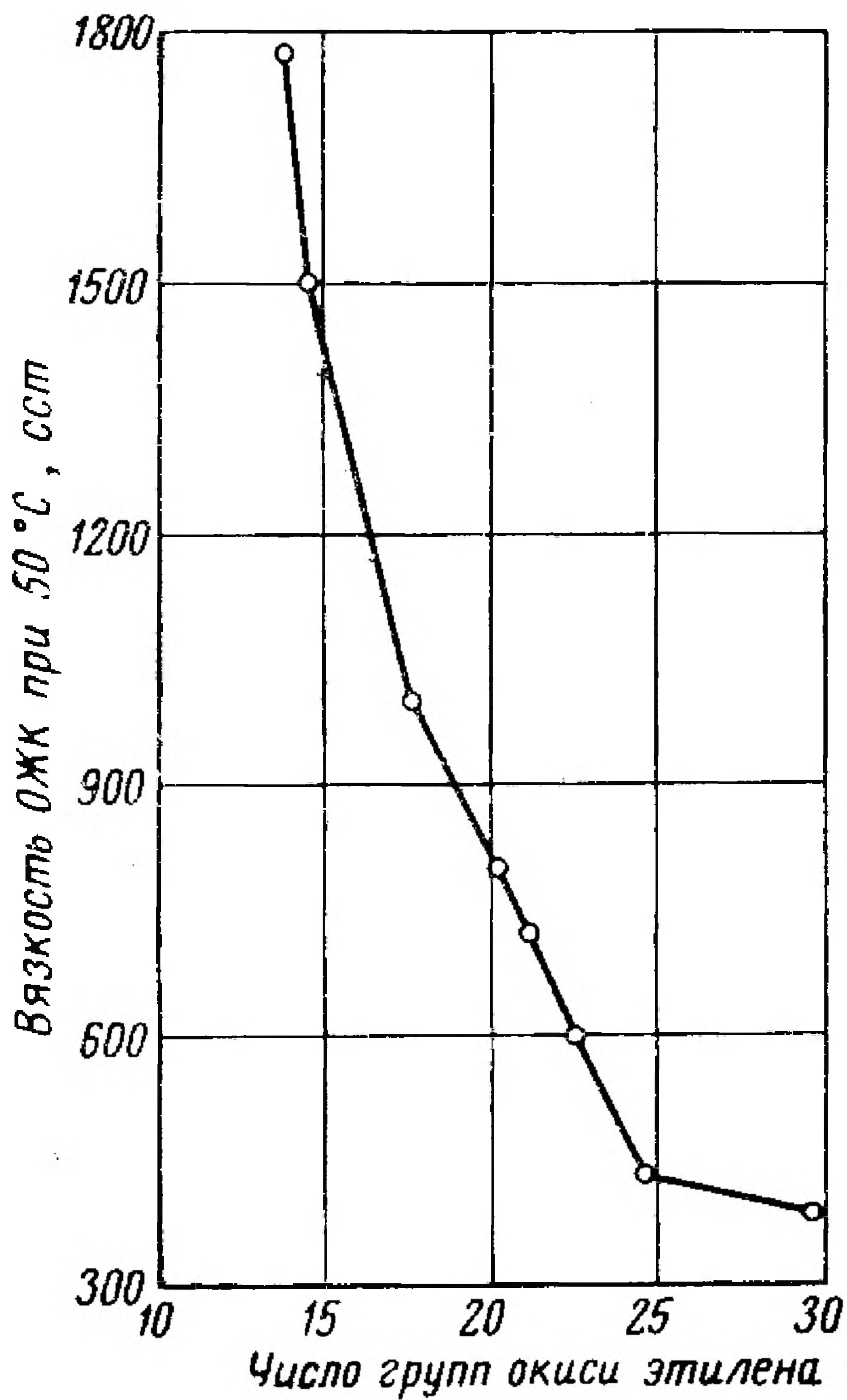


Рис. 46. Зависимость вязкости ОЖК от содержания в них окиси этилена.

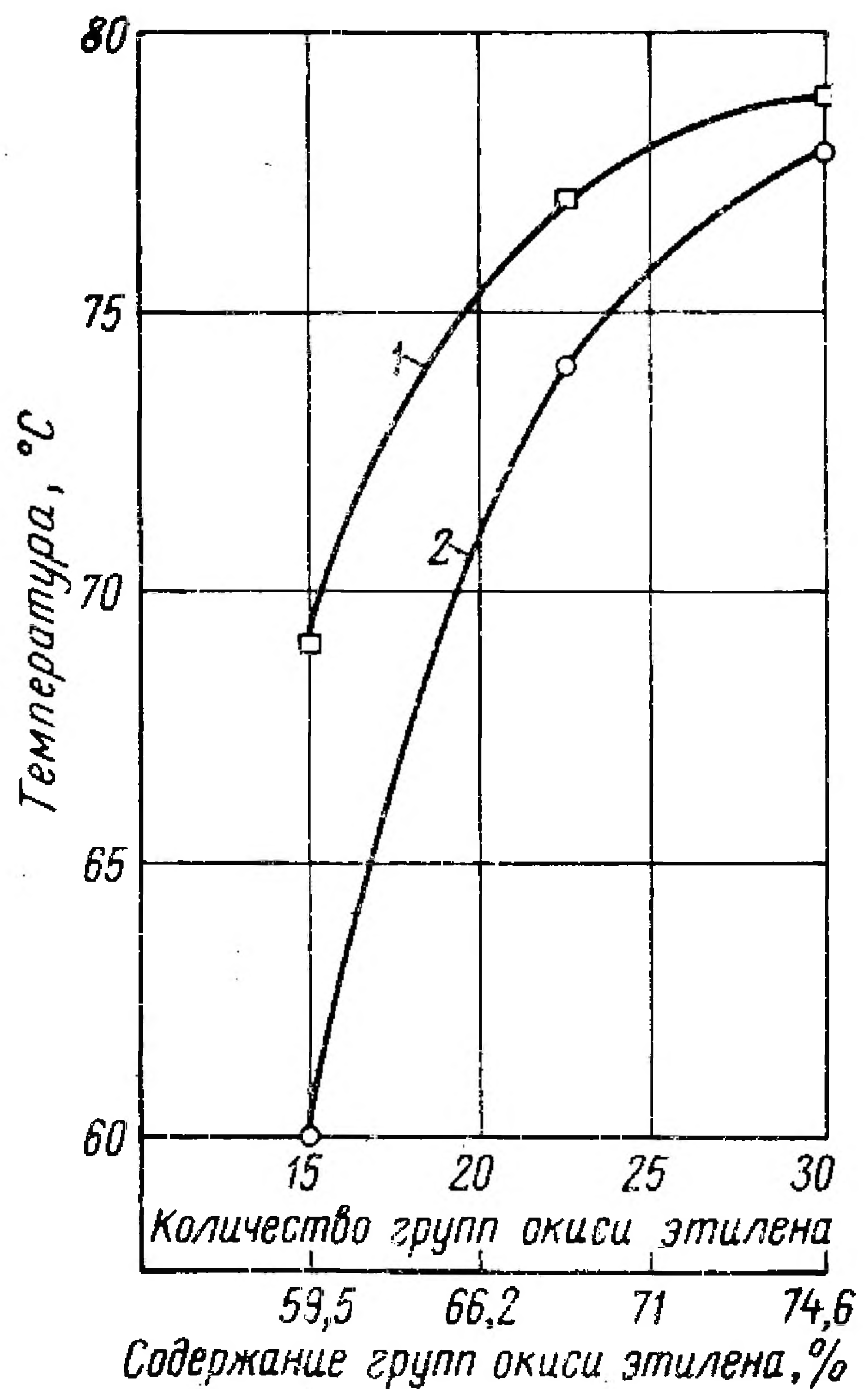


Рис. 47. Зависимость температур помутнения и осветления водных растворов ОЖК от содержания окиси этилена:

1 — температура помутнения; 2 — температура осветления.

равна 760—500 *сст* (рис. 46), с повышением температуры до 80° С вязкость уменьшается до 50 *сст*.

Полученные результаты указывают на определенную закономерную зависимость между температурой застывания, вязкостью, плотностью, числом групп окиси этилена и деэмульгирующей способностью образцов ОЖК.

Между температурами помутнения и посветления водных растворов (рис. 47), поверхностным натяжением, количеством групп окиси этилена и деэмульгирующей способностью ОЖК также имеется определенная зависимость. Поверхностное натяжение на границе водного раствора ОЖК и ромашкинской нефти снижается с увеличением длины цепи окиси этилена. Одновременно деэмульгирующая способность ОЖК повышается. На рис. 48 показана зависимость поверхностного натяжения двух образцов ОЖК с различной длиной цепи (14 и 21 группа) от концентраций их водных растворов.

Оксиэтилированные жирные кислоты $>C_{20}$ с оптимальным содержанием окиси этилена (деэмульгатор ОЖК) при обессоливании ряда нефтей на пилотной установке оказались высокоэффективными. Расход ОЖК для обессоливания ромашкинской, серноводской, бугурусланской, анастасьевской, 10 образцов эмбенских нефтей на пилотной ЭЛОУ равен 20—30 *г/т* нефти, для тяжелой чернушинской нефти 30—40 *г/т*. Расход зарубежных деэмульгаторов — диссольванов 4400 и 4411 для обессоливания этих нефтей примерно тот же.

При обессоливании серноводской и бугурусланской нефтей с деэмульгатором ОП-10 расход его был 40—50 *г/т*, процесс протекал неустойчиво, вода выделялась плохо и накапливалась эмульсия, в результате чего электроды замыкались.

При обессоливании чернушинской нефти (плотность 0,886 *г/см³*, содержание хлористых солей 550—800 *мг/л*, воды 0,2—1,5%) на пилотной ЭЛОУ в одну ступень с неионогенными деэмульгаторами — ОЖК и указанными выше импортными — при расходе 30—40 *г/т* в обработанной нефти содержалось 0,2% воды и 20—40 *мг/л* хлористых солей. При таком же расходе ОП-10 (30—40 *г/т*) сила тока повышалась и наблюдалась плохая отстой воды. Для нормального обессоливания расход ОП-10 должен быть не менее 50 *г/т*.

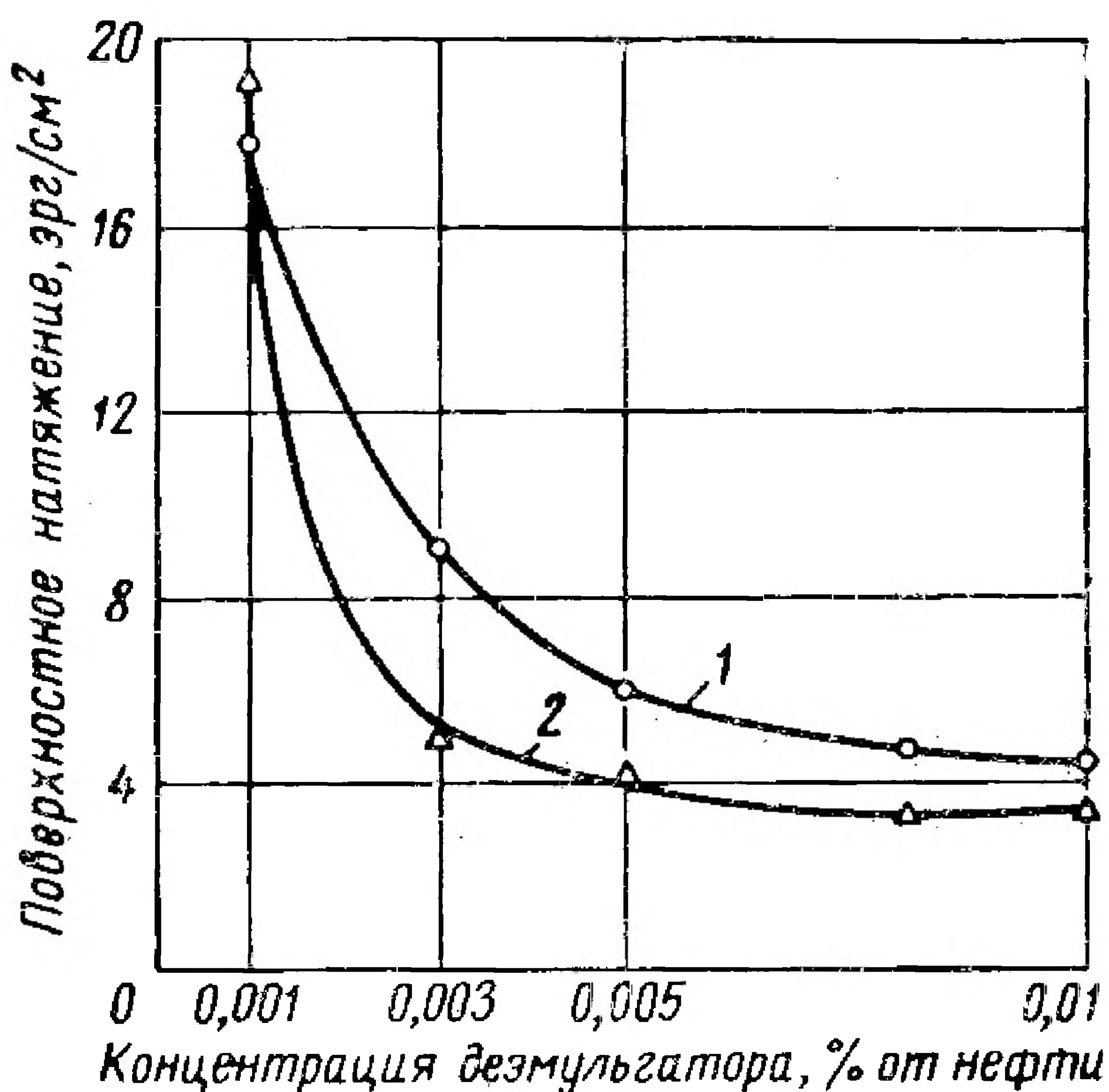


Рис. 48. Поверхностное натяжение на границе водного раствора ОЖК и ромашкинской нефти в зависимости от содержания в ОЖК окиси этилена:

1 — 14%; 2 — 21%.

При обессоливании эмбенских нефтей (карсакской, сагизской, байчунасской, доссорской, искинской, джаксымайской, пермотриасской) расход ОЖК составлял 20 г/т. После обработки указанных нефтей в одну электрическую ступень в них содержалось 33 мг/л хлористых солей. Для получения таких же результатов расход ОП-10 нужно увеличить до 40 г/т. Результаты промышленных испытаний деэмульгатора ОЖК рассмотрены в соответствующей главе.

Деэмульгатор, синтезированный из кислот $>C_{25}$ кубового остатка (оптимальное содержание окиси этилена 65—67%), при разрушении в лабораторных условиях эмульсии ромашкинской и, особенно, арланской нефти еще более эффективен, чем деэмульгатор из кислот $>C_{20}$. По эффективности он почти не уступает диссольвану 4411 и превосходит деэмульгатор НЧК в десятки раз (табл. 16).

Таблица 16

Результаты сравнительного испытания деэмульгаторов на эмульсии арланской нефти с пластовой водой

Деэмульгатор	Расход деэмульгатора г/т нефти	Количество отстаившейся воды при 60° С, %	
		за 2 ч	за 4 ч
ОЖК $>C_{25}$	30	80	84
То же	50	92	94
ОП-10	100	6	11
То же	150	19	24
Диссольван 4411	30	81	90
То же	50	90	96
НЧК	2000	71	75

Примечание. Содержание воды в исходной эмульсии 20%.

Как было сказано выше, деэмульгирующая способность неионогенных ПАВ, синтезированных из жирных кислот, находится в прямой зависимости от соотношения их молекулярного веса и длины оксиэтиленовой цепи. Причем, чем больше молекулярный вес кислот, тем эффективнее полученный из них деэмульгатор.

Кроме того, на эффективность деэмульгаторов влияет и строение кислот. Синтетические жирные кислоты от C_7 до C_{20} в основном состоят из кислот нормального строения. По данным Н. К. Маньковской и З. И. Гетманской [78], фракции кислот C_{10} — C_{16} и C_{17} — C_{20} состоят на 73—80% из жирных кислот с неразветвленной цепью. Остальная часть этих кислот, не дающих комплекса с мочевиной, содержит 7—9% жирных кислот с небольшими боковыми цепями и 9—11% нафтеновых кислот.

Кислоты $>C_{20}$, содержащиеся в кубовом остатке, в зависимости от условий получения могут сильно отличаться по составу от кислот, содержащихся в указанных выше фракциях. При сильном и длительном нагреве в кубах в процессе ректификации может произойти

частичная дополнительная изомеризация и полимеризация кислот. В кубовом остатке кислот могут содержаться также более высококипящие продукты вторичного окисления парафина, например окси- и дикарбоновые кислоты.

И. Б. Губенко, А. В. Дружинина и Н. И. Ладыжникова [79] разделяли кислоты $>C_{20}$ кубового остатка на укрупненной опытной установке непрерывного действия на две части — растворимую и нерастворимую в жидком пропане. Кубовый остаток жирных кислот обрабатывали при соотношении пропана и кислот 10—15 : 1 (по объему) при температуре 45—60° С и давлении 40 ат.

Д. Н. Левченко, А. Д. Худякова и А. Л. Калитаева обе эти части кубового остатка подвергали оксиэтилированию. Полученные при этом деэмульгаторы испытывали на разрушение эмульсии ромашкинской нефти. По эффективности они резко отличались один от другого. Деэмульгатор, полученный из растворившейся в пропане части, оказался малоэффективным, а деэмульгатор из нерастворимой части — весьма эффективным (табл. 17), в частности, более эффективным, чем деэмульгатор, полученный оксиэтилированием исходного неразделенного кубового остатка (ОЖК из кислот $>C_{20}$).

Таблица 17

Результаты испытания деэмульгаторов из растворимых и нерастворимых в пропане кислот $>C_{20}$ на эмульсии ромашкинской нефти с пластовой водой

Деэмульгатор	Расход деэмульгатора г/т нефти	Количество выделившейся воды при 60° С, %	
		за 2 ч	за 4 ч
Из кислот, растворимых в пропане	50	12,0	15,3
То же	70	15,2	22,0
»	100	17,7	23,6
»	150	33,4	37,5
Из кислот, нерастворимых в пропане	30	82,2	86,0
То же	50	91,7	92,3

Примечание. Содержание воды в исходной эмульсии составляет 20%.

Проведенная работа дает основание считать, что в кубовом остатке от разгонки синтетических жирных кислот (СЖК), содержащем кислоты $>C_{20}$, имеются компоненты, дающие при оксиэтилировании деэмульгаторы различной степени эффективности. Для выявления, какие из этих компонентов дают наиболее эффективный деэмульгатор, во ВНИИ НП было проведено исследование состава кубового остатка кислот. В табл. 18 и 19 приведены данные, полученные А. В. Дружининой и Н. И. Ладыжниковой по анализу кубового остатка кислот $>C_{20}$ и продуктов его разделения жидким пропаном.

Характеристика кубового остатка СЖК >C₂₀ и продуктов его разделения жидким пропаном

Продукт	Выход на кубовый остаток %	Кислотное число мг КОН/г	Эфирное число мг КОН/г	Карбоильное число мг КОН/г	Температура застывания °С	Цвет	Содержание, %			
							неомыляемых веществ	жирных кислот, не содержащих оксикислот	оксикислот	водорасстворимых (по разности)
Кубовый остаток СЖК	100	114	29	11	50	Черный с коричневым оттенком	26,8	57,0	16,2	0,0
экстракт	44,6	93	18	7	58	Желтый	33,2	63,7	0,4	2,7
Часть, нерастворимая в жидком пропане	55,4	117	32	15	29	Черный	22,0	37,1	40,9	0,0

Характеристика жирных кислот и неомыляемых веществ, выделенных из кубового остатка СЖК >C₂₀ и продуктов его разделения жидким пропаном

Продукт	Характеристика жирных кислот					Характеристика неомыляемых веществ				
	кислотное число мг КОН/г	эфирное число мг КОН/г	карбоильное число мг КОН/г	иодное число (по Гюбле-Велеру) г иода/100 г	температура застывания °С	молекулярный вес (по Расту)	элементарный состав, %		температура застывания °С	цвет
							С	Н		
Кубовый остаток СЖК	165	16	—	27	55	—	—	—	50	Черный
экстракт	153	15	7,5	22	61	810	83,6	13,1	38,5	Темно-коричневый
Часть, нерастворимая в жидком пропане	176	17	—	30	43	1300	84,5	11,9	40	Черный

Нерастворимая в жидком пропане часть кубового остатка составляла 55,4%, имела вид темной мазеобразной массы с температурой застывания 29° С, т. е. значительно более низкой, чем исходный кубовый остаток (50° С). В ней содержалось значительное количество оксикислот (40,9%). В молекулах выделенных из нее жирных кислот содержатся неопредельные связи (иодное число 30 г иода/100 г), кислотное число их (176 мг КОН/г) соответствует в среднем молекулярному весу кислот $>C_{20}$. Выделенные из нерастворимой в жидком пропане части неомыляемые содержали 3,6% кислорода, так как в них, по-видимому, присутствовали полимерные кислоты, которые, как известно, омыляются с большим трудом.

Далее исследованиями Д. Н. Левченко, А. Д. Худяковой и А. С. Чугреевой было установлено, что в состав нерастворимой в жидком пропане части входят в основном соединения, не дающие комплекса с мочевиной (изосоединения), значительная часть которых (40—45%) является оксикислотами. В этой части кубового остатка содержатся также полимерные кислоты (кислотное число 58 мг КОН/г) и 2—4% дикарбоновых кислот.

Таким образом, наиболее эффективной частью синтезированного деэмульгатора являются оксиэтилированные изосоединения (соединения, не дающие комплекса с мочевиной), входящие в их состав оксисоединения и компоненты с неопредельными связями. Данный вывод подтверждается результатами исследований, проведенных во ВНИИ НП (Д. Н. Левченко и Н. М. Николаевой), а также непосредственным разделением кубового остатка СЖК на составные части при помощи мочевины. Часть кубового остатка, не дающая комплекса с мочевиной, дает при оксиэтировании высокоэффективный деэмульгатор. Из соединений, образующих комплекс с мочевиной, получен малоэффективный деэмульгатор.

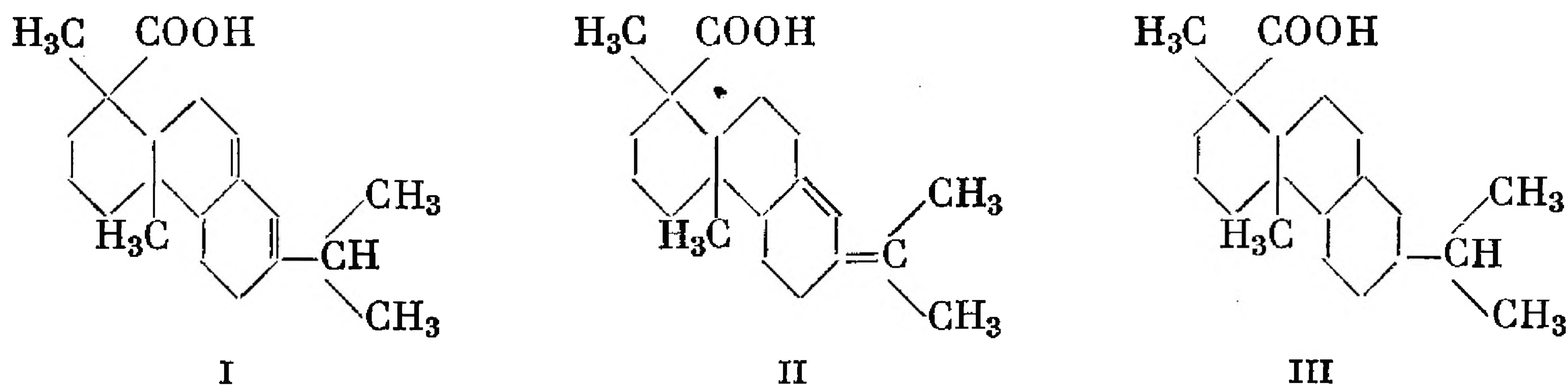
Таким образом, эффективность деэмульгатора ОЖК можно повысить, либо выделяя наиболее активно деэмульгирующие компоненты, либо удаляя из сырья соединения, увеличивающие лишь расход окиси этилена при синтезе деэмульгатора. Компоненты, повышающие эффективность деэмульгатора ОЖК, имеют более высокую температуру кипения. Это подтверждается тем, что из кислот $>C_{25}$ был получен значительно более эффективный деэмульгатор, чем из кислот $>C_{20}$.

Из сказанного следует, что эффективность деэмульгатора ОЖК можно значительно повысить обработкой жидким пропаном, мочевиной или более глубокой отгонкой фракций кислот. Это позволяет удалить из кубового остатка компоненты, являющиеся балластом при получении деэмульгатора, и использовать их для нефтехимического синтеза.

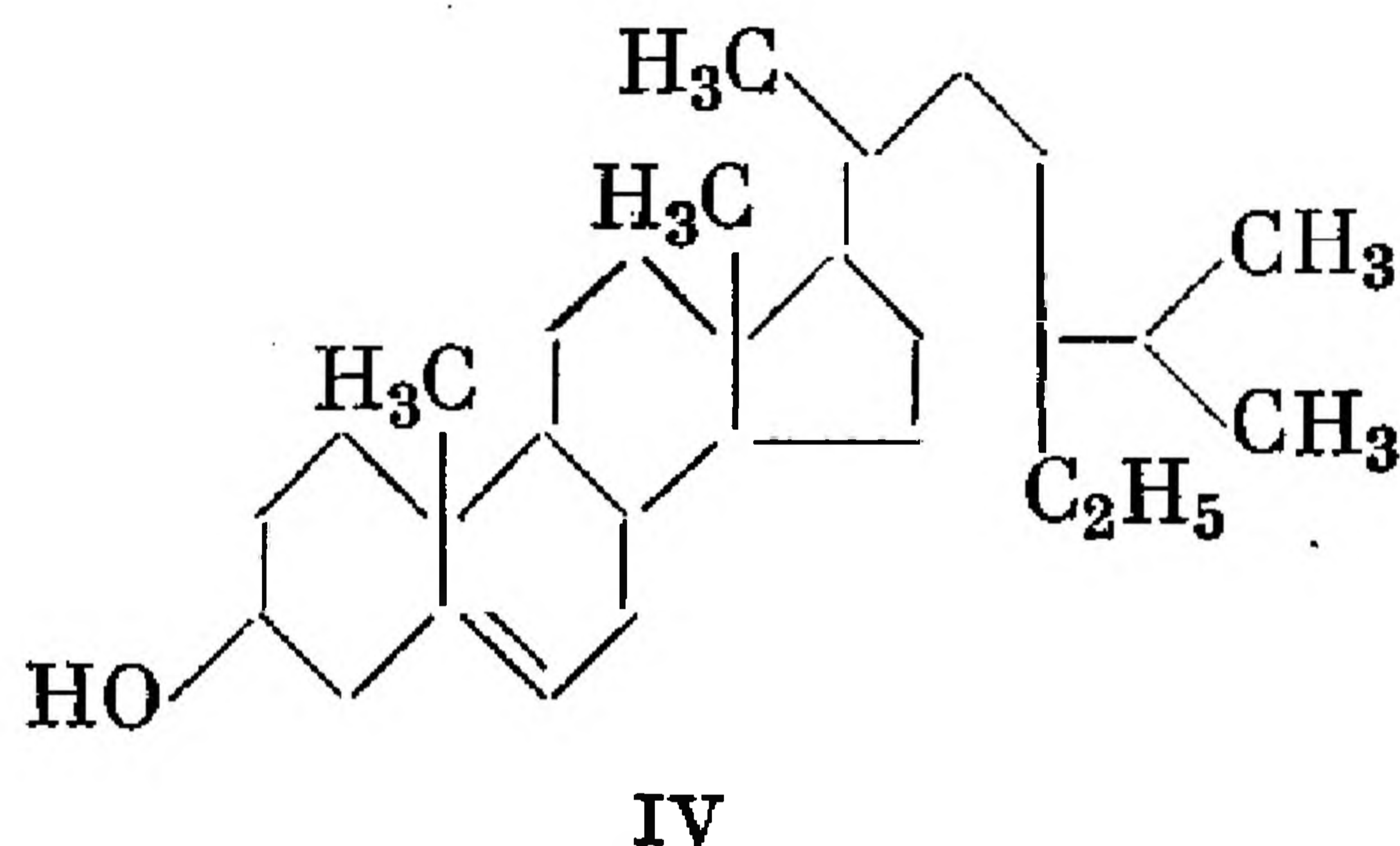
На эффективность ОЖК и других неионогенных деэмульгаторов влияет также наличие воды в исходном сырье и в окиси этилена. При оксиэтировании в присутствии воды образуются полиоксиэтиленгликоли, содержание которых в зависимости от качества окиси этилена в полученном деэмульгаторе ОЖК достигает 20% и более.

За рубежом в качестве исходного сырья для синтеза неионогенных ПАВ широко применяют талловое масло.

Талловое масло представляет собой смесь непредельных жирных и смоляных кислот, сильно различающихся по строению и свойствам. Фракция жирных кислот состоит примерно из равных количеств олеиновой и линолевой кислот и небольшого количества пальмитиновой кислоты. Смоляные кислоты состоят из смеси по меньшей мере семи кислот, изомерных с абиетиновой (I). Содержание каждой кислоты варьируется в зависимости от исходного сырья и процесса получения таллового масла. Изомерные смоляные кислоты отличаются от абиетиновой кислоты числом и положением двойных связей. Так, наряду с абиетиновой кислотой (I), содержание которой составляет ~40% фракции смоляных кислот, имеется неоабиетиновая кислота (II) и дигидроабиетиновая кислота (III), суммарное содержание которых $\approx 35\%$:



В талловом масле содержится 10 или более кислот среднего молекулярного веса 290—300. Кроме того, в нем содержатся примеси ситостерола (IV) — многоядерного соединения с гидроксильной группой, которое в присутствии кислот таллового масла не оксигенируется и является, таким образом, балластом [79]:



Испытание неионогенных деэмульгаторов, синтезированных оксигенированием таллового масла и его составных частей — непредельных жирных и многоядерных кислот (абиетиновой кислоты и ее изомеров), и сопоставление их эффективности с деэмульгирующим действием ОЖК показало [80], что деэмульгатор, синтезированный из смеси абиетиновой кислоты и ее изомеров, при таком же содержании окиси этилена, как и в ОЖК, значительно менее эффективен, чем ОЖК. Деэмульгаторы, синтезированные как непосредственно из таллового масла, так и из выделенных из него непредельных жирных кислот, хотя и более эффективны, чем деэмульгатор, полученный из многоядерных кислот, все же менее эффективны, чем деэмульгатор ОЖК. Деэмульгирующее действие их повышается с увеличением содержания в них окиси этилена до 81%, однако и при этом они все же уступают по эффективности деэмульгатору ОЖК.

Проведенными во ВНИИ НП испытаниями установлено, что неионогенные деэмульгаторы, полученные из олеиновой кислоты,

также уступают по эффективности деэмульгатору ОЖК и требуют большего расхода окиси этилена (рис. 49). Это служит подтверждением сделанного выше вывода.

Однако наличие двойной связи в органических кислотах повышает эффективность синтезированных из них деэмульгаторов. Так, деэмульгатор, полученный из олеиновой кислоты, эффективнее деэмульгатора из стеариновой кислоты.

Из приведенных выше результатов испытаний деэмульгаторов, полученных из таллового масла и его компонентов, и деэмульгатора ОЖК следует, что в качестве сырья для синтеза неионогенного деэмульгатора оксиэтилированием многоядерные кислоты (типа абиетиновой) менее пригодны, чем непредельные жирные кислоты, а последние, в свою очередь, уступают компонентам, содержащимся в кубовом остатке от разгонки синтетических жирных кислот.

Как сказано выше, деэмульгатор ОЖК высокоэффективен при термохимическом обезвоживании и обессоливании различных нефтей на пилотной электрообессоливающей установке. По разработанному ВНИИ НП технологическому регламенту получены промышленные партии ОЖК. Деэмульгатор ОЖК испытан в производственных условиях на ряде нефтеперерабатывающих заводов (Московском, Куйбышевском, Пермском, Ново-Уфимском, Салаватском и др.) и на Бавлинском и Лениногорском нефтепромыслах при обезвоживании и обессоливании различных нефтей (ромашкинской, серноводской, бугурусланской, чернушинской, арланской, шкаповской, ишимбайской и др.). Все проведенные испытания дали положительные результаты. Расход ОЖК при обессоливании на заводах — 20—40 г/т, а при обезвоживании на промыслах — 50—70 г/т. Подробные данные по промышленным испытаниям деэмульгатора ОЖК изложены в соответствующей главе.

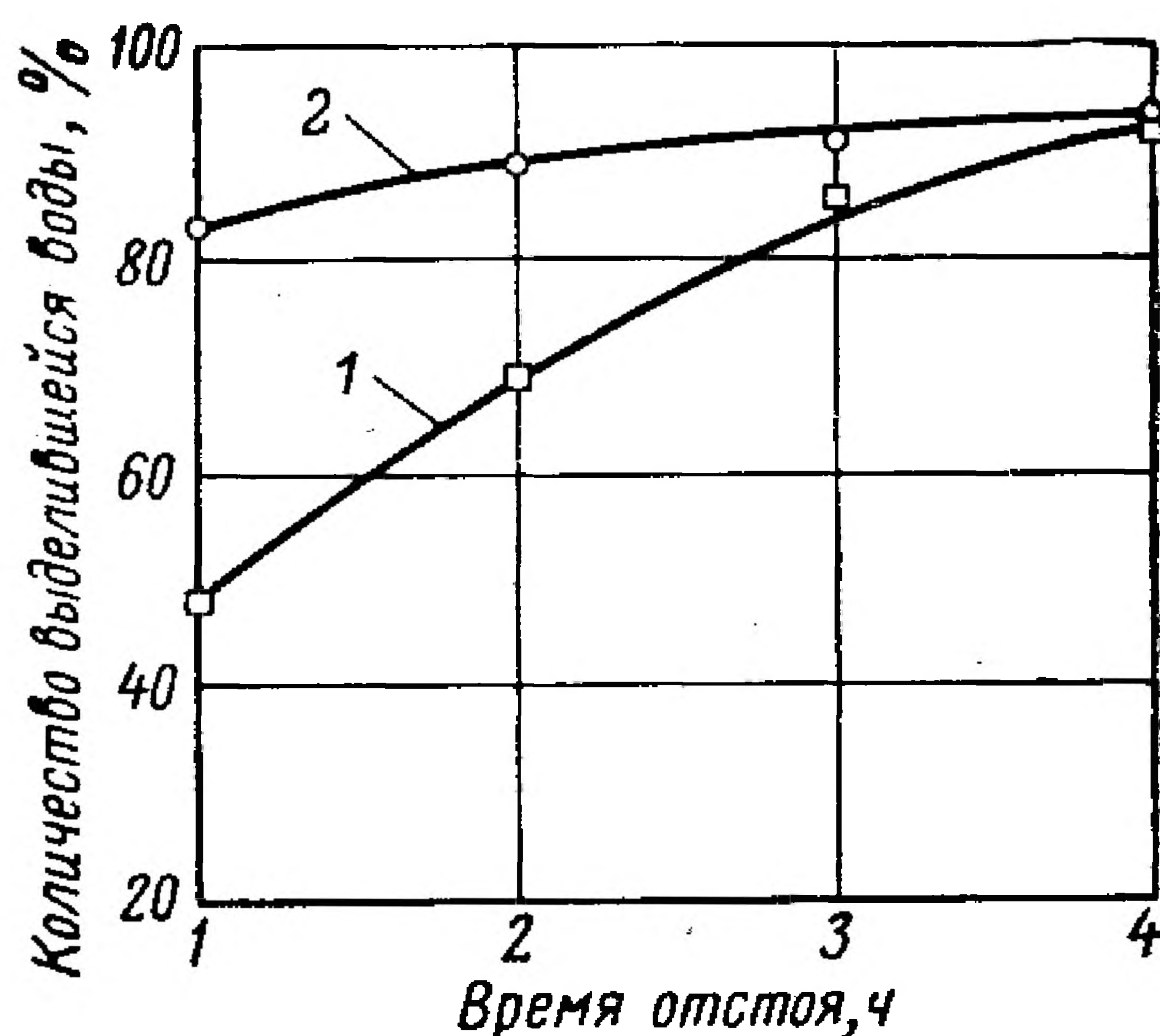


Рис. 49. Эффективность деэмульгаторов:

1 — из олеиновой кислоты; число групп окиси этилена 27,2 (81,0%); 2 — из кислот C_{20} и выше; число групп окиси этилена 22,2 (68,4%).

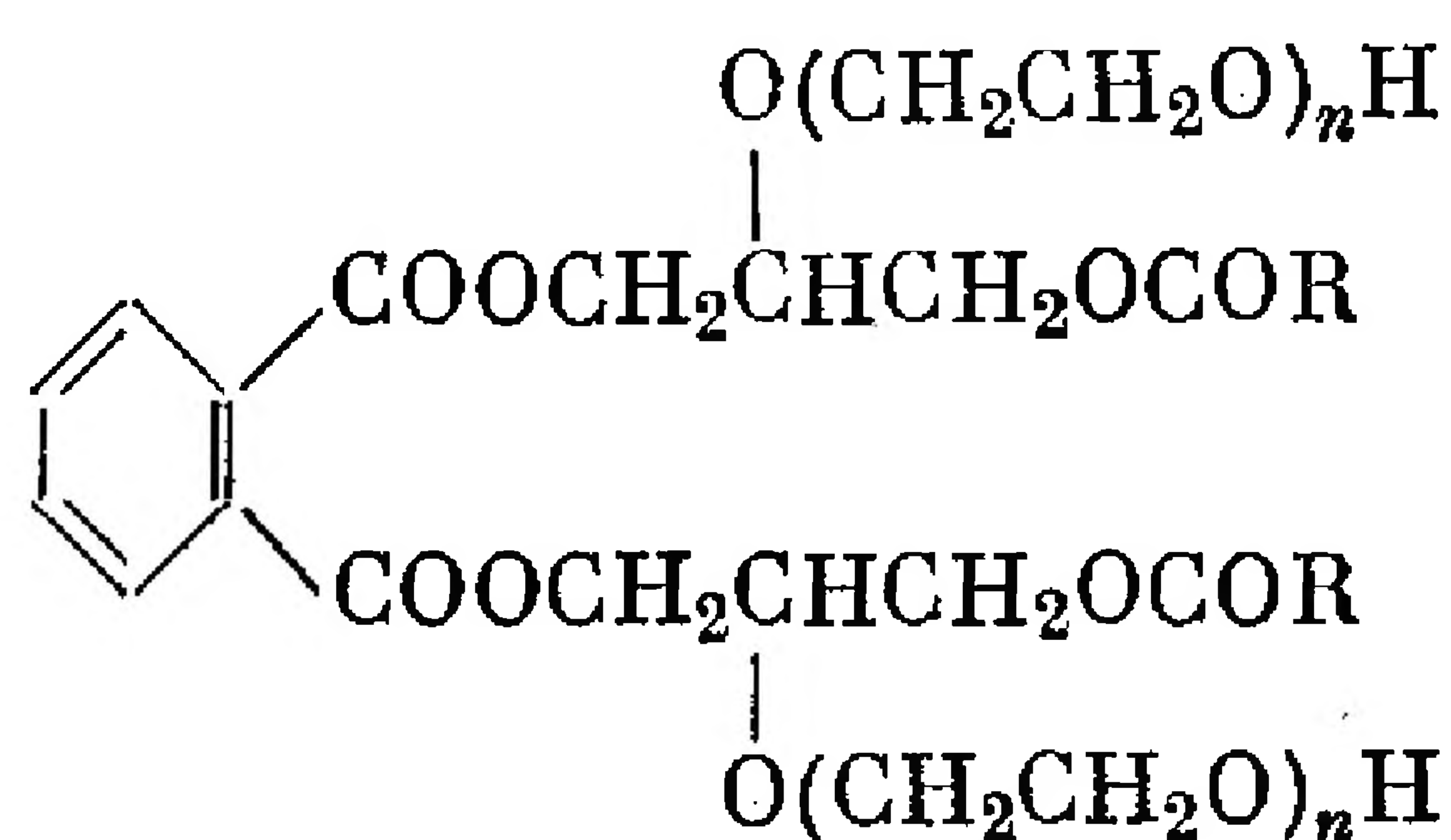
Неионогенные ПАВ на основе сложных эфиров

Благодаря наличию в многоатомных спиртах нескольких гидроксильных групп можно неполной их этерификацией органическими кислотами различного молекулярного веса весьма широко изменять длину гидрофобной цепи. Присоединяя к оставшимся свободным гидроксильным группам различное количество молекул окиси

держит 66% окиси этилена. Согласно результатам испытаний, при обессоливании ромашкинской нефти расход деэмульгатора ОМЖК в 2 раза больше расхода деэмульгатора, полученного непосредственным оксиэтилированием кислот кубового остатка. Таким образом, синтез деэмульгатора этерификацией глицерина высокомолекулярными жирными кислотами с последующим оксиэтилированием полученного эфира в данном случае не оправдал себя.

Эти же авторы синтезировали деэмульгатор ЧНПЗ-59 — оксиэтилированные глицериды кислот кубового остатка и ортофталевой кислоты.

Синтез его протекает в три стадии. Вначале получают моноэфир глицерина и кислот кубового остатка. Затем этот эфир конденсируют с ортофталевой кислотой. Полученный диэфир ортофталевой кислоты и моноглицерида кислот кубового остатка оксиэтилируют, в результате чего получают деэмульгатор ЧНПЗ-59:

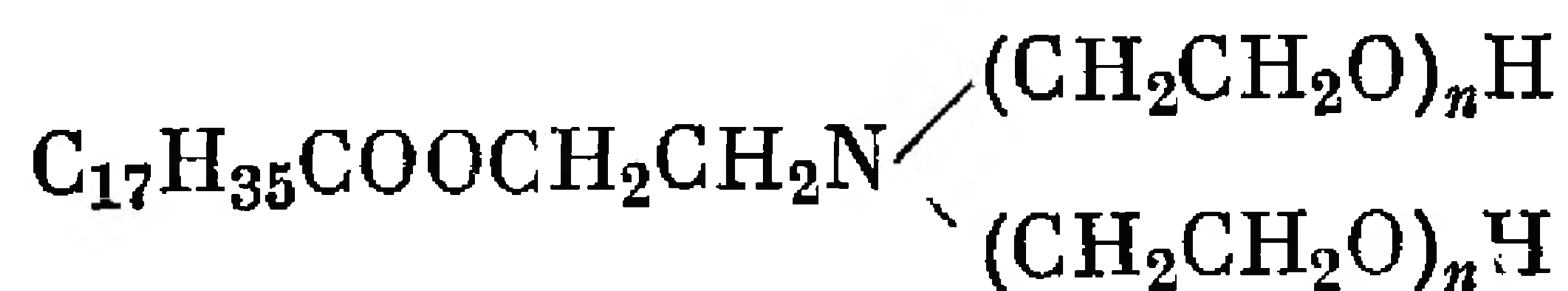


Согласно сообщению авторов [82], расход ЧНПЗ-59 на деэмульгирование в 2 раза меньше, чем оксиэтилированных кислот кубового остатка. Однако сведений по его испытанию имеется очень мало. Кроме того, фталевая кислота оказывает сильное корродирующее действие на металлы. Как указывает Франке [83], для получения из фталевой кислоты эфира требуется специальная аппаратура, отсутствие которой в свое время помешало использовать ее в качестве сырья для синтеза деэмульгатора.

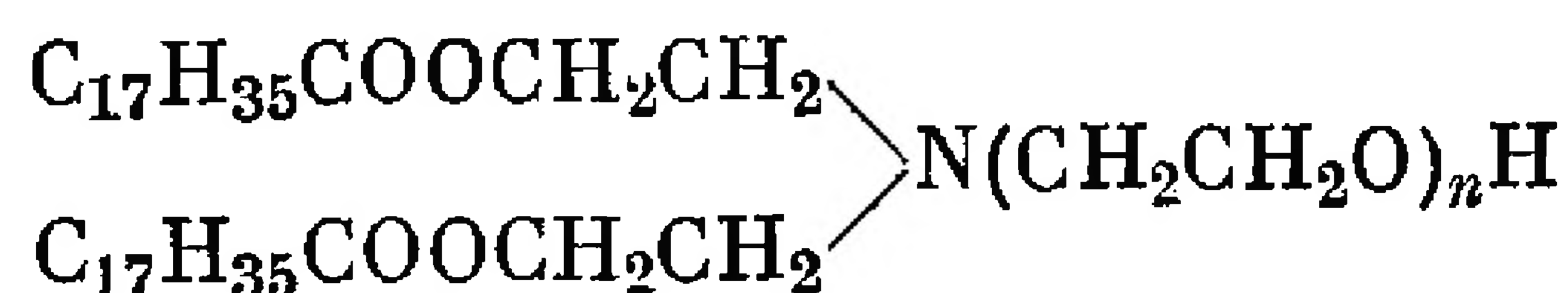
В институте Гипроростокнефть [48] синтезированы следующие неионогенные деэмульгаторы оксиэтилированием сложных эфиров глицерина и органических кислот: 1-моностеарат глицерина (МСГ); 1,3-дистеарат глицерина (ДСГ); 1-ацетат-3-стеарат глицерина (АСГ).

В этом же институте синтезированы следующие оксиэтилированные сложные эфиры триэтаноламина и органических кислот:

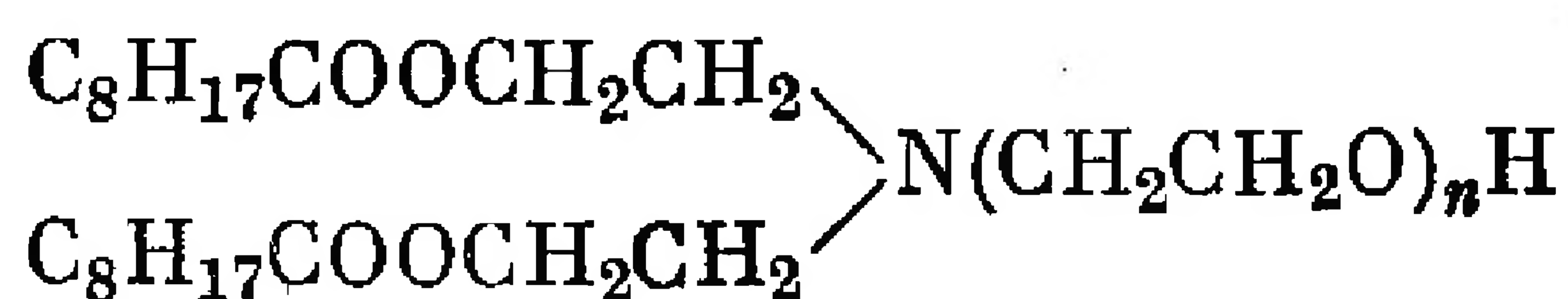
моностеарат триэтаноламина (МСТОЭ-п)



дистеарат триэтаноламина (ДСТОЭ-п)



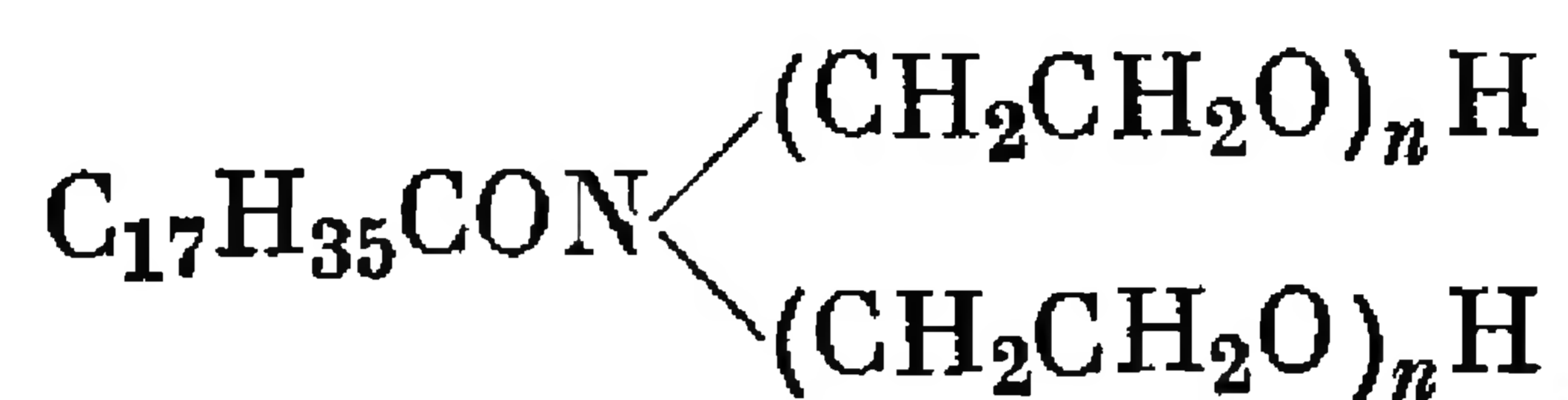
дипеларгонат триэтаноламина (ДПТОЭ-п)



Получены продукты с 12—110 моль окиси этилена на 1 моль исходного эфира. Испытания синтезированных деэмульгаторов на мухановской девонской нефти показали, что с увеличением числа гидрофобных и гидрофильных цепей в молекуле ПАВ его деэмульгирующая способность увеличивается.

Наиболее эффективным из полученных деэмульгаторов оказался ДСТОЭ-50 — диэфир стеариновой кислоты и триэтаноламина, содержащий 76,3% (50 моль) окиси этилена. Как указывает А. А. Петров, эффективность этого деэмульгатора «оказалась достаточно высокой и сравнимой с активностью ОЖК и ОП-10». Расход ДСТОЭ-50, по данным А. А. Петрова, 65 г/т для мухановской нефти против 75 г/т ОЖК.

Помимо указанных выше деэмульгаторов — оксиэтилированных сложных эфиров — в институте Гипростокнефть синтезированы на основе триэтаноламина и стеариновой кислоты деэмульгаторы ЭАСОЭ — оксиэтилированные амиды стеариновой кислоты

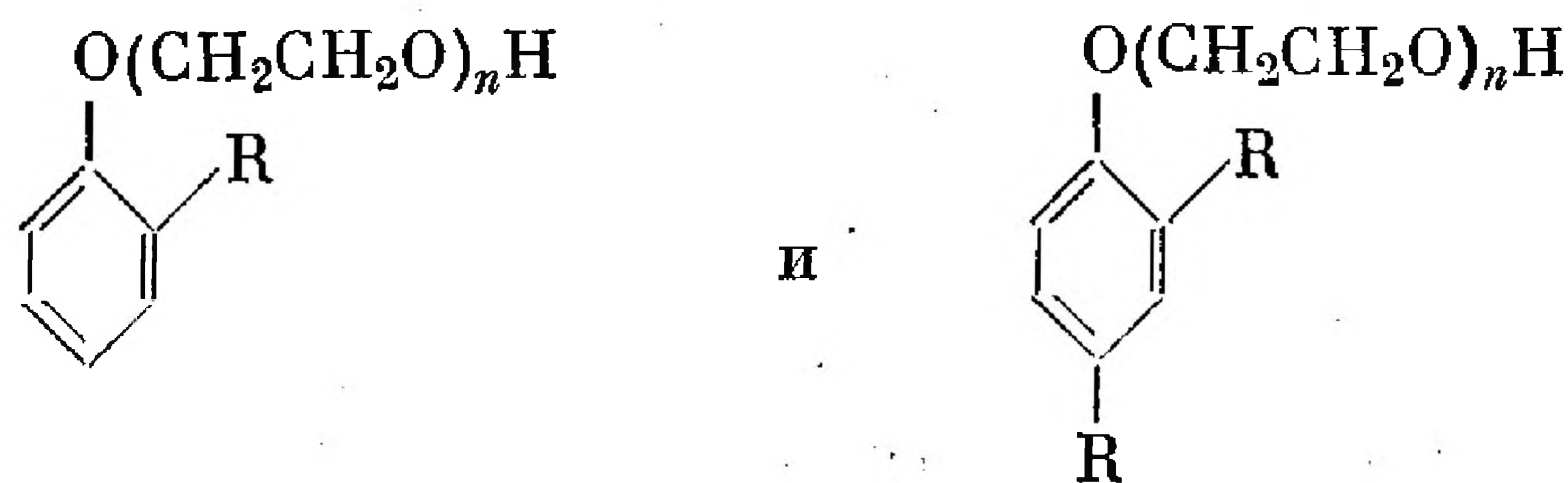


Полученные ПАВ содержат 58,7—88,5% окиси этилена (12—63 моль). Наиболее эффективные из них ЭАСОЭ-14 и ЭАСОЭ-19, содержащие 65—72% окиси этилена, по активности одинаковы с ДСТОЭ-50.

Хотя рассмотренные выше неионогенные деэмульгаторы обладают сравнительно высокой деэмульгирующей активностью, но даже лучшие из них менее эффективны, чем ОЖК. Кроме того, синтез ОЖК значительно проще, так как он протекает без стадии этерификации. Поэтому деэмульгатору ОЖК следует отдать предпочтение перед описанными выше деэмульгаторами на основе сложных эфиров многоатомных спиртов.

Неионогенные ПАВ на основе алкилфенолов

Неионогенные ПАВ на основе алкилфенолов широко применяются в текстильной промышленности СССР. Ввиду того, что производство их налажено в промышленном масштабе, они были проверены в качестве деэмульгаторов для разрушения нефтяных эмульсий. Первым из оксиэтилированных алкилфенолов было испытано во ВНИИ НП и применено в промышленном масштабе при обезвоживании и обессоливании ромашкинской нефти вещество ОП-10, представляющее собой продукт оксиэтилирования моно- и диалкилфенолов (ГОСТ 8433—57). Структурная формула его (условная) имеет вид:



где R — алкильный остаток, содержащий 9—10 атомов углерода; $n \approx 10—12$.

В условиях термохимического процесса расход ОП-10 равен 200 г/т. На пилотной электрообессоливающей установке при расходе ОП-10 40—50 г/т получены хорошие результаты. В связи с этим на Ново-Горьковском НПЗ совместно с ВНИИ НП были проведены промышленные испытания по обессоливанию ромашкинской нефти с применением ОП-10. Испытания прошли успешно [84]. Преимущества ОП-10 по сравнению с деэмульгатором НЧК, применявшимся ранее на заводе, были настолько очевидны, что завод после испытаний полностью перешел на подготовку нефти с использованием ОП-10 в качестве деэмульгатора.

При обезвоживании промысловых нефтяных эмульсий ОП-10 было впервые испытано в 1957 г. на термохимических установках нефтепромысловых управлений «Ставропольнефть» и «Кинельнефть» [48]. О результатах промышленных испытаний ОП-10 сообщено в соответствующем разделе гл. VII.

Позднее в научно-исследовательских институтах были синтезированы неионогенные деэмульгаторы с использованием различных алкилфенолов и их фракций.

Во ВНИИ НП для синтеза деэмульгатора использовали смесь алкилфенолов, являющуюся побочным продуктом при производстве антиокислительной присадки ионол (2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезол — ДБПК) [85]. Использованные алкилфенолы имели средний молекулярный вес 190 и представляли собой смесь моно-*трет*-бутилкрезолов с алкилфенолами, остающимися после отгонки ионола. Из этих алкилфенолов синтезированы ПАВ с 8—54 моль окиси этилена на 1 моль алкилфенола. При обессоливании ромашкинской нефти установлено, что наибольшей деэмульгирующей способностью обладает ПАВ с 25—30 моль окиси этилена. Этот деэмульгатор назвали ВНИИ НП-58. По эффективности он несколько превосходит деэмульгатор ОП-10 и синтез его значительно проще синтеза ОП-10, так как исключена стадия предварительного алкилирования фенолов.

При испытании деэмульгатора ВНИИ НП-58 в УфНИИ содержание пластовой воды в девонских туймазинских нефтях в течение 2 ч отстоя при 60° С снижено с 11—42% до 0,3%, при расходе деэмульгатора 50—100 г/т.

Согласно испытаниям, проведенным Уфимским институтом транспорта и хранения нефти, ВНИИ НП-58 можно, кроме того, использовать как составную часть моющего раствора для одновременного обезжиривания и травления внутренней поверхности нефтегазопроводов перед покрытием их лаками.

В ВНИИ Нефтехиме [86] синтезированы неионогенные ПАВ на основе фенолов, выделенных из смолы термической переработки каменного угля и сланцев. Фенольные фракции 180—230° С алкилировали фракциями бензина термического крекинга 130—140° С и 140—170° С. К полученным алкилфенолам присоединяли окись этилена. Этот продукт, содержащий 14 моль окиси этилена, назвали

КАУФЭ₁₄. Испытания на ромашкинской нефти в лабораторных условиях показали, что деэмульгирующая активность КАУФЭ₁₄ несколько выше, чем ОП-10, и близка к активности ВНИИ НП-58.

Технология производства КАУФЭ₁₄ принципиально не отличается от технологии производства ОП-10. В этом отношении КАУФЭ₁₄ уступает деэмульгатору ВНИИ НП-58, для производства которого берут готовый побочный продукт от производства ионола.

Чтобы избежать стадии алкилирования и использовать более дешевое сырье, во ВНИИ Нефтехиме были синтезированы также ПАВ из высококипящих (выше 230° С) фенолов угольной смолы непосредственным их оксиэтилированием. Эти продукты условно названы УФЭ (оксиэтилированные угольные фенолы). Полученные ПАВ содержат 8—43,7 моль окиси этилена на 1 моль фенола. Образцы этих оксиэтилированных фенолов испытывали в УфНИИ [87] на девонской туймазинской нефти. При этом установлено, что при увеличении длины цепи окиси этилена с 8—13 до 23 групп эффективность деэмульгатора УФЭ повышается в 2 раза (расход снижен с 400—500 до 200—250 г/т). Несмотря на это, эффективность деэмульгаторов типа УФЭ все же меньше, чем деэмульгаторов КАУФЭ.

В УфНИИ были проведены также сравнительные испытания на указанных нефтях: деэмульгатора ОП-10; полученных из него дополнительным оксиэтилированием деэмульгаторов ОП-20, ОП-45; смеси последних двух в соотношении 1 : 1 (ОП-32,5) и деэмульгаторов КАУФЭ с различным содержанием окиси этилена. Кроме того, испытывали индивидуальные алкилфенолы с цепями окиси этилена различной длины: изооктилкрезол (ОК-13, 34, 50 и 55 моль окиси этилена), изооктилфенол (ОФ-10, 34, 54 моль окиси этилена), додецилкрезол (ДК-15, 41, 52 моль окиси этилена) и додецилфенол (ДФ-15, 32, 51 моль окиси этилена), синтезированных О. Войку, А. Г. Гобжила и Ф. С. Попеску [87, 88].

Установлено, что для девонских нефтей наиболее эффективными являются додецилфенол, конденсированный с 32 моль окиси этилена (ДФ-32), ОП-32,5 и КАУФЭ₃₀.

Чтобы изучить влияние строения гидрофобной и гидрофильной частей оксиэтилированных алкилфенолов на их деэмульгирующую способность, в институте Гипростокнефть синтезировали алкилфенолы с алкильной цепью различной длины: *n*-втор-бутилфенол, *n*-трет-бутилфенол, ди-втор-бутилфенол, *n*-втор-нонилфенол, *n*-втор-додецилфенол и *n*-втор-октадецилфенол. К этим фенолам присоединяли полиоксиэтиленовые цепи различной длины [48].

При испытании синтезированных ПАВ на эмульсии жигулевской нефти было установлено, что оптимальной величиной алкильного радикала является С₉. Это согласуется с данными А. Г. Гобжила и Ф. С. Попеску [88]. А. А. Петров также приходит к заключению, что оптимальное количество молей присоединенной к алкилфенолам окиси этилена, приходящееся на 1 атом углерода алкильного радикала, равно 3—5 при длине радикала С₇—С₁₃ и что ГЛБ их равно 16—18 (по Гриффину).

Оксиэтилированные алкилфенолы испытывали на нефтях девонских месторождений. Как отмечает автор, действие деэмульгаторов проявляется селективно, в частности, в отношении нефтей угленосных горизонтов оксиэтилированные алкилфенолы неактивны. Известно, что эмульсии арланской и радаевской нефти они не разрушают.

На основании проведенных исследований А. А. Петров предложил деэмульгатор ОлПАСФЭ (оксиэтилированный синтетический фенол, алкилированный α -олефинами от крекинга парафина). Для синтеза его предложено применять олефины с цепью средней длины C_{12} — C_{13} , что кажется несколько нелогичным, так как не увязывается с выводами автора об оптимальной длине алкильной цепи (C_9). Содержание окиси этилена в деэмульгаторе ОлПАСФЭ должно составлять 30—40 моль на 1 моль алкилфенола или 80—85 вес. % от готового продукта.

Сопоставляя результаты испытаний деэмульгирующего действия оксиэтилированных алкилфенолов, полученные разными исследователями, можно прийти к следующим выводам:

1. Для достижения достаточно высокой эффективности деэмульгатора, синтезированного из алкилфенолов, необходимо высокое содержание в нем окиси этилена (80—85%).

2. Неионогенные деэмульгаторы, полученные из алкилфенолов, можно применять для деэмульгирования ограниченного числа нефтей. Например, для угленосных нефтей они непригодны.

3. По сравнению с деэмульгатором ОЖК все оксиэтилированные алкилфенолы значительно менее универсальны.

Неионогенные ПАВ на основе спиртов

Высшие жирные спирты имеют достаточно большой молекулярный вес и поэтому синтезировать неионогенные деэмульгаторы на их основе можно непосредственным оксиэтилизацией.

Во ВНИИ НП для синтеза оксиэтилированных спиртов было использовано промышленное сырье — фракция C_{15} — C_{18} синтетических жирных спиртов (гидроксильное число 225), получаемая прямым окислением жидких парафиновых углеводородов и состоящая на 87% из вторичных спиртов*, а также спирты с 20 и более углеродными атомами (гидроксильное число 137), выделенные из вторых неомыляемых производств синтетических жирных кислот [89].

К спиртам присоединяли различное количество окиси этилена. Оптимальное содержание окиси этилена в синтезированных деэмульгаторах, установленное при испытании на эмульсии ромашкинской нефти, составляет 75—80%. Эффективность оксиэтилированных спиртов с таким содержанием окиси этилена несколько больше, чем ОП-10. При термохимическом обезвоживании ромашкинской

* Образец спиртов получен из Института нефтехимического синтеза АН СССР от А. Н. Башкирова.

нефти (при одном и том же расходе этих деэмульгаторов) оксиэтилированными спиртами достигается более глубокое обессоливание.

В институте Гипростокнефть получены деэмульгаторы оксиэтилизацией спиртов C_8 , C_{12} , C_{16} и C_{18} . При испытании на жигулевской нефти установлено, что оптимальная длина углеводородного радикала C_{16} — C_{18} и что к каждому атому углерода гидрофобной цепи нужно присоединить в среднем 2,5 оксиэтиленовой группы. ГЛБ таких оксиэтилированных спиртов $\sim 17,5$.

А. А. Петров отмечает резкое (в 2,5—5 раз) увеличение эффективности оксиэтилированных спиртов (C_{12} и C_{16}) с увеличением длины их оксиэтиленовой цепи с 20 до 33—40 моль при разрушении эмульсии жигулевской нефти. При испытании на эмульсии ромашкинской нефти оксиэтилированных спиртов C_{15} — C_{18} , проведенном во ВНИИ НП, установлено, что с увеличением длины оксиэтиленовой цепи с 23 до 40—50 моль окиси этилена их деэмульгирующее действие не усиливается.

Таким образом, из высших жирных спиртов оксиэтилизацией можно синтезировать неионогенные деэмульгаторы, близкие по эффективности к ОП-10, но уступающие (особенно при термохимическом обезвоживании) деэмульгаторам КС-59 и ОЖК.

БЛОКСОПОЛИМЕРЫ ОКИСЕЙ АЛКИЛЕНОВ В КАЧЕСТВЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

Наиболее эффективными и универсальными деэмульгаторами нефтяных эмульсий в настоящее время являются блоксополимеры окисей

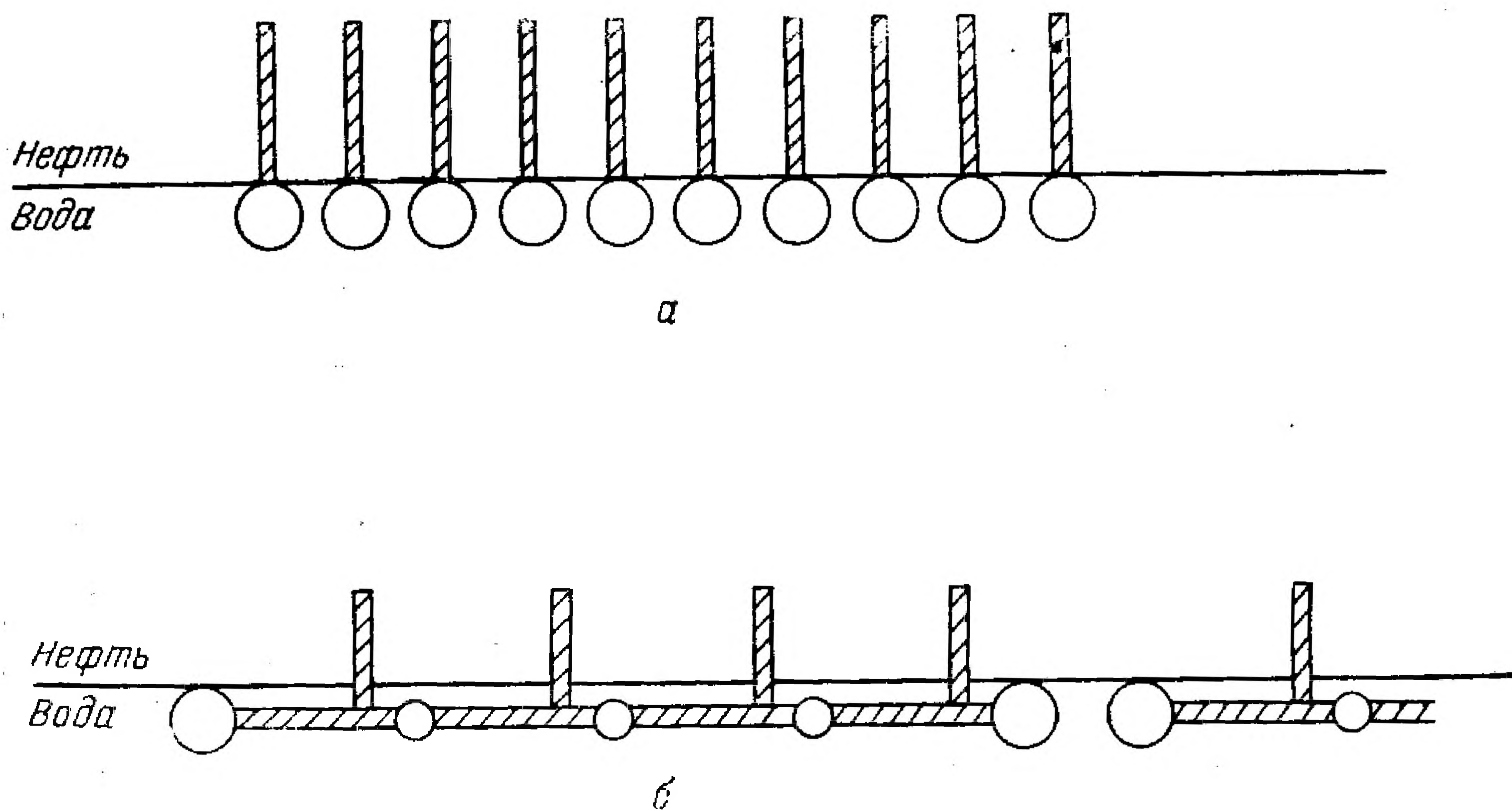


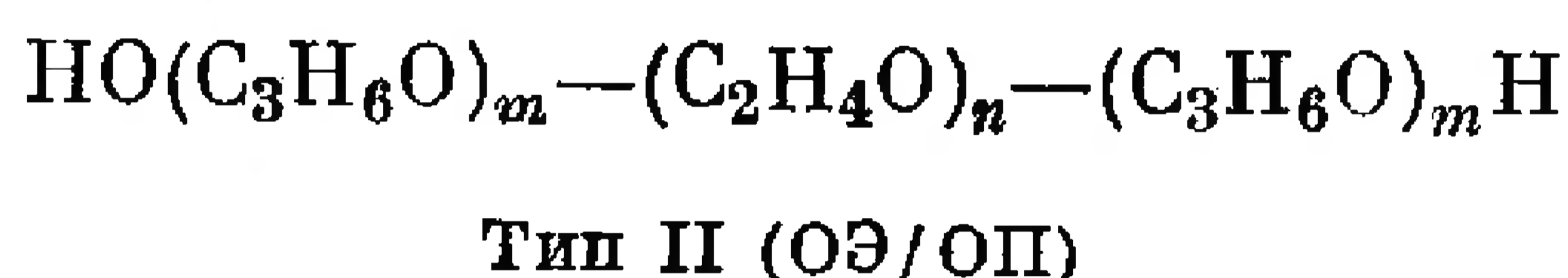
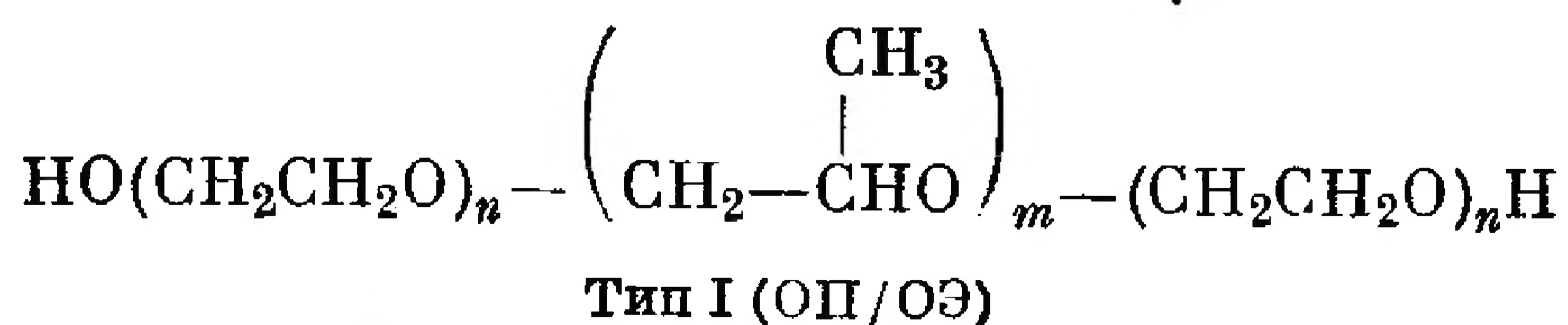
Рис. 50. Расположение молекул ПАВ на границе фаз нефть — вода:
а — обычные поверхностно-активные вещества; б — блоксополимеры полиоксиалкиленов алкиленов — пропилена или бутилена (гидрофобная часть) и этилена (гидрофильная часть молекулы). Высокая эффективность ука-

занных деэмульгаторов объясняется, по-видимому, тем, что гидрофобная часть деэмульгатора направлена не в глубь нефтяной фазы, а распространена по значительной части межфазной поверхности (рис. 50). Именно этим объясняется очень малый расход деэмульгаторов такого типа при разрушении нефтяных эмульсий [56].

Основные, общие формулы блоксополимеров окисей алкиленов, синтезируемых на основе различных органических соединений, приведены выше. Авторами синтезирован ряд деэмульгаторов — блоксополимеров окисей этилена и пропилена на основе жирных кислот, одноатомных спиртов и фенолов, двухатомных спиртов и фенолов, этилендиамина, этаноламинов, гекситов. Технология производства блоксополимеров окисей этилена и пропилена описана в гл. VII.

Блоксополимеры окисей пропилена и этилена на основе пропиленгликоля

Согласно приведенной выше классификации деэмульгаторов, на основе пропиленгликоля могут быть получены два типа блоксополимеров, содержащих три блока окисей алкиленов:



Блоксополимеры типа I (ОП/ОЭ), соответствующие формуле (2) классификации (см. стр. 87), синтезируют присоединением к пропиленгликолю окиси пропилена, после чего к полученному полиоксипропиленгликолю присоединяют окись этилена. Блоксополимеры типа II (ОЭ/ОП) соответствуют формуле (3) классификации. Их получают присоединением к пропиленгликолю сначала окиси этилена, а затем окиси пропилена.

Авторами синтезированы соединения типов I и II с различным содержанием в них окисей пропилена и этилена [90].

Деэмульгирующую активность синтезированных образцов определяли на эмульсии ромашкинской нефти по методике, приведенной в гл. IX.

На рис. 51 приведены кривые зависимости деэмульгирующей активности соединений типа I от величины гидрофильной части молекулы вещества. Деэмульгирующая активность блоксополимеров возрастает по мере увеличения содержания оксиэтиленовых групп и достигает оптимального значения при содержании их 50—60%. Дальнейший рост полиоксиэтиленовой части молекулы приводит к снижению их деэмульгирующей активности. Деэмульгирующая активность особенно резко падает при уменьшении молекулярного веса гидрофобной части до 1000 и ниже. Соединения, молекулярный

вес полиоксипропиленгликолевой части которых ниже 1200, недостаточно активны при любом количестве оксиэтиленовых групп.

Согласно кривым, представленным на рис. 52, с ростом полиоксипропиленгликолевой части увеличивается и деэмульгирующая активность. Наибольшую активность имеют блоксополимеры на основе пропиленгликоля. Молекулярный вес гидрофобной части этих соединений 1800—3000, содержание оксиэтиленовых групп 50—60%.

Экспериментально установлено, что при изменении расположения оксиэтиленовых и оксипропиленовых групп в молекуле блоксополимера резко изменяются его физико-химические свойства. Деэмульгирующая активность также зависит от расположения оксиалкиленовых групп в молекуле блоксополимера.

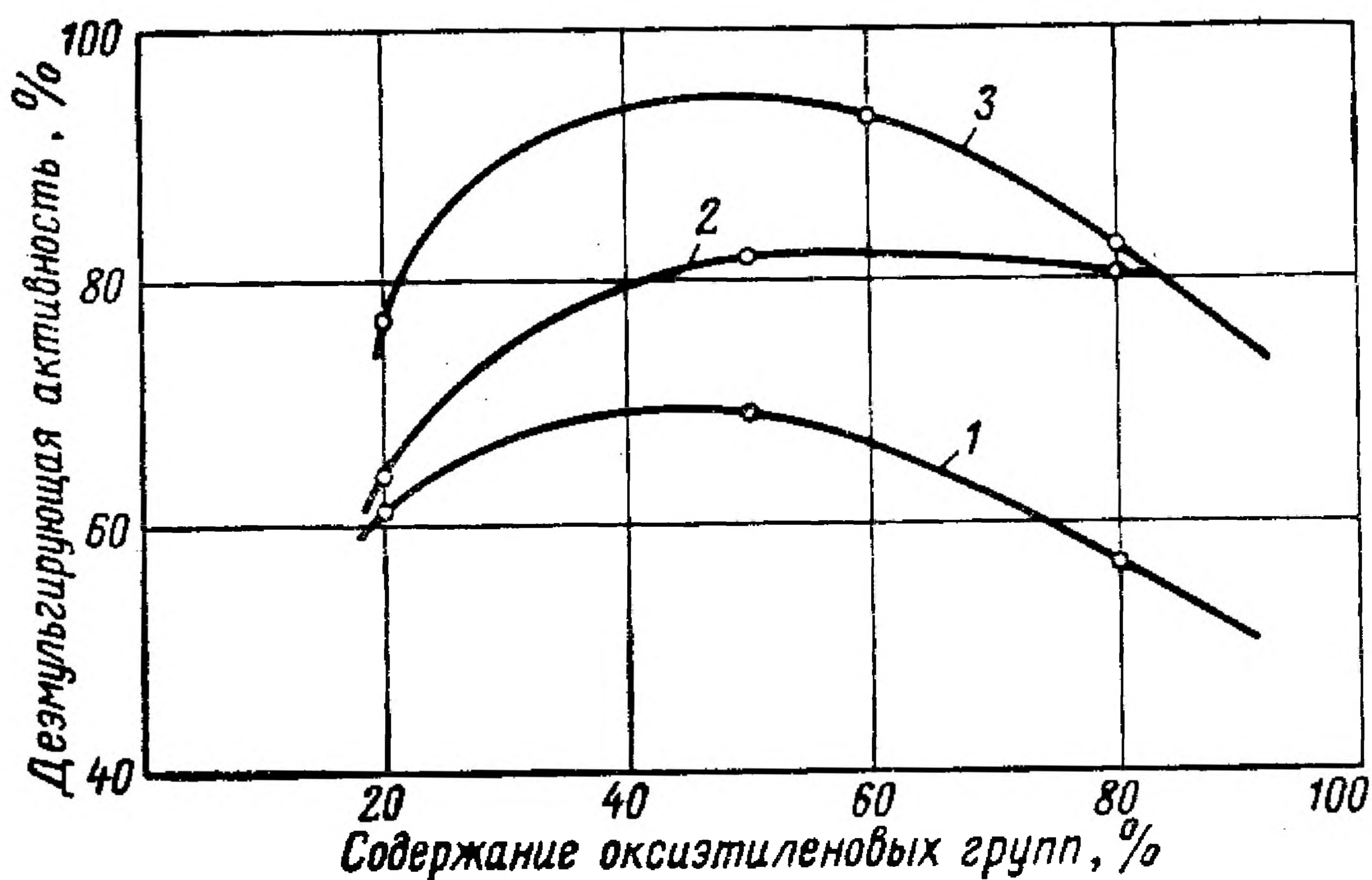


Рис. 51. Зависимость деэмульгирующей активности блоксополимеров от содержания оксиэтиленовых групп при молекулярном весе гидрофобной части:

1 — 800; 2 — 1200; 3 — 2000.

Эффективность блоксополимеров типа II возрастает с увеличением числа оксипропиленовых групп и достигает максимального значения при содержании их 70—90%. При дальнейшем росте полиоксипропиленгликолевой части эффективность блоксополимера уменьшается. С увеличением молекулярного веса гидрофильной части до 1600 деэмульгирующие свойства блоксополимера улучшаются, а при увеличении его до 3000 эти свойства изменяются незначительно.

Наиболее эффективен из этих продуктов блоксополимер, содержащий 70% оксипропиленовых групп, молекулярный вес гидрофильной части которого равен 3000. На 1 моль окиси этилена у этого соединения приходится около 2 моль окиси пропилена. Однако даже самые эффективные блоксополимеры типа II, синтезированные на основе пропиленгликоля, действуют менее эффективно, чем блоксополимеры типа I.

Из сопоставления аналогичных образцов блоксополимеров типов I и II видно, что они неодинаково действуют на нефтяную

эмульсию. Очевидно, порядок присоединения молекул окисей олефинов изменяет способность соединений адсорбироваться на границе раздела нефть — вода, при этом они по-разному действуют на граничную пленку, т. е. расположение молекул в адсорбционном слое неодинаково.

Деэмульгирующая активность соединений очень сильно зависит от их концентрации. При малых концентрациях эффективность деэмульгаторов увеличивается пропорционально концентрации и при 0,005—0,007% достигает максимума. При дальнейшем увеличении концентрации деэмульгатора его деэмульгирующая активность мало изменяется и может даже снизиться. Это явление объясняется тем, что в присутствии большого количества деэмульгатора происходит

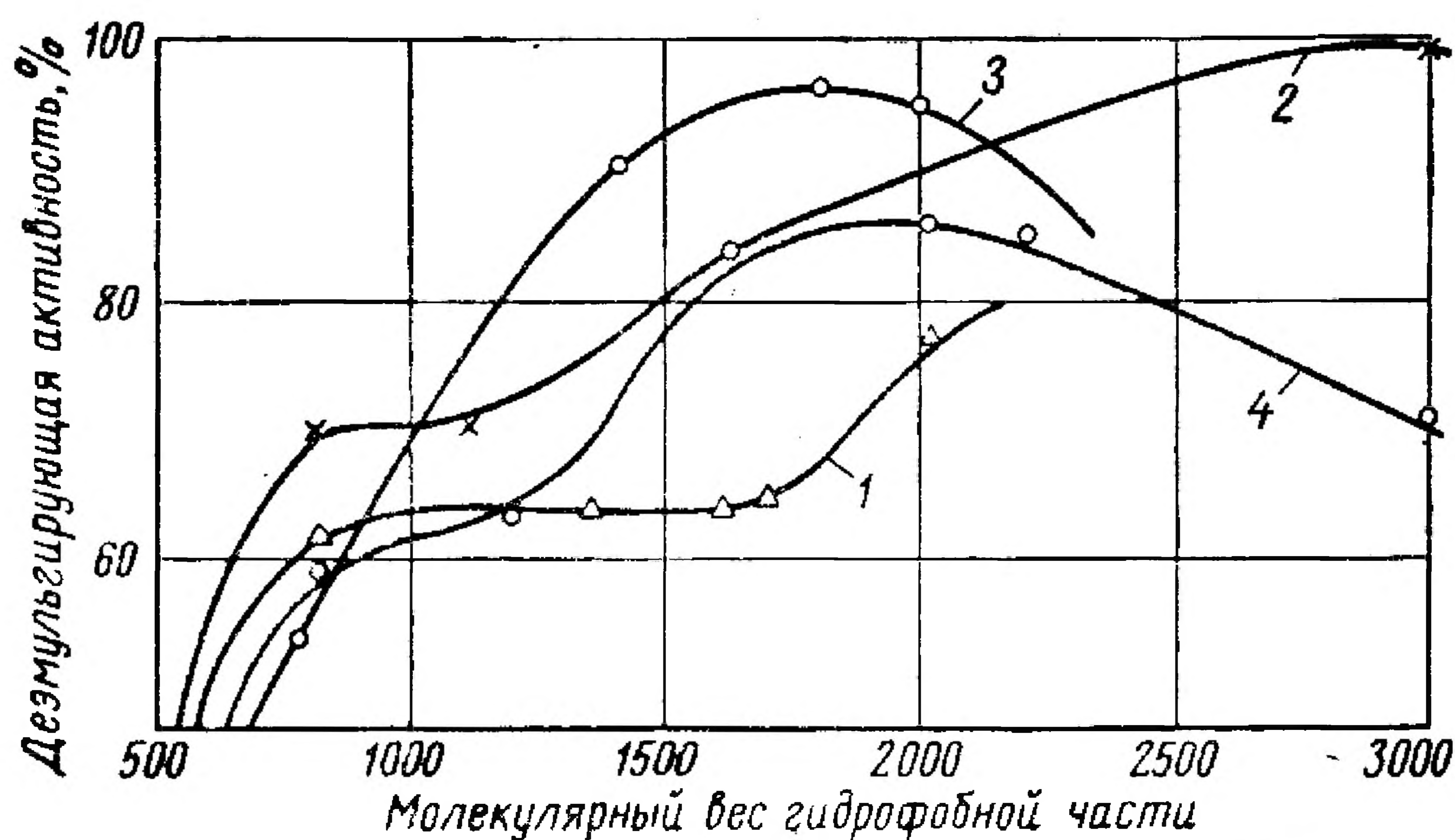


Рис. 52. Зависимость деэмульгирующей активности блоксополимеров на основе проциленгликоля от молекулярного веса гидрофобной части при содержании оксиэтиленовых групп:

1 — 20%; 2 — 50%; 3 — 60%; 4 — 80%.

инверсия эмульсии. Обращает на себя внимание тот факт, что максимум деэмульгирующей активности соединений типа II лежит в более узких пределах концентрации деэмульгатора, чем соединений типа I, т. е. при изменении концентрации соединений с гидрофильной частью в центре молекулы обращение фаз происходит значительно легче, чем если оксиэтиленовые группы расположены по концам молекулы. Эта закономерность характерна для всех неионогенных соединений, поэтому при практическом использовании указанных соединений очень важно определить оптимальную концентрацию деэмульгатора для нефти данного типа.

Физико-химические свойства блоксополимеров типа I представлены в табл. 20.

Как указывалось выше, неионогенные вещества при растворении в воде образуют гидраты вследствие проявления водородной связи между молекулами воды и эфирными кислородными атомами полиэтиленгликолевого остатка. При повышении температуры водного раствора, в котором растворено неионогенное вещество, водородная

**Характеристика блоксополимеров окисей этилена и пропилена,
полученных на основе пропиленгликоля**

Номер образца	Средний молекулярный вес блоксополимера	Содержание оксиэтиленовых групп %	Температура помутнения 1%-ного раствора, °С		Поверхностное натяжение на границе с воздухом (в эрг/см ²) при содержании ПАВ в растворе, %		
			в дистиллированной воде	в 5%-ном растворе NaCl	0,003	0,05	0,1
1	1 000	20	41—42	2 *	60,4	51,7	49,5
2	1 500	20	23—24	>2 *	57,5	49,9	47,6
3	1 750	20	21—22	5 *	56,1	48,7	46,2
4	2 000	20	21—22	4—5 *	54,8	47,0	45,4
5	2 125	20	21—22	4—5 *	52,6	45,3	43,9
6	2 500	20	26—27	10—11 *	51,5	45,0	44,7
7	3 000	40	20—21	16—17 *	56,4	46,5	44,8
8	1 600	50	65—66	51—52	62,7	55,0	47,0
9	2 400	50	46—47	32—33	59,8	50,0	47,3
10	3 200	50	63—64	53—54	58,1	48,2	43,4
11	5 400	50	62—63	50—52	56,6	46,0	42,1
12	5 800	50	70—71	43—44	55,0	44,1	42,0
13	6 000	50	72—73	42—43	54,7	43,4	42,2
14	7 000	50	68—69	40—41	55,5	42,1	40,8
15	3 500	60	85—86	61—62	59,0	44,7	41,6
16	4 500	60	64—65	50—51	59,8	43,7	42,5
17	5 000	60	94—95	72—73	58,4	48,4	47,7
18	5 500	60	81—82	59—60	60,9	47,1	41,0
19	4 000	80	79—80	63—64	64,5	59,8	57,5
20	6 000	80	—	88—89	63,8	55,7	54,0
21	8 000	80	—	85—86	62,1	54,1	53,0
22	10 000	80	—	85—86	60,0	54,9	52,8
23	11 000	80	—	84—85	61,0	54,1	52,3
24	15 000	80	—	81—82	56,8	53,0	51,8

* Температура посветления.

связь между молекулами воды и кислородом гликолевого остатка нарушается, раствор мутнеет, так как из него выделяются капельки растворенного вещества. При охлаждении раствор вновь становится прозрачным.

При постоянном содержании гидрофобного компонента увеличение степени оксиэтилирования вызывает повышение температуры помутнения и водные растворы соединений, содержащих 80% и более оксиэтиленовых групп, не мутнеют даже при кипячении. Приведенные данные позволяют сделать вывод, что температура помутнения зависит в основном от степени оксиэтилирования и изменяется незначительно при увеличении содержания оксипропиленовых групп. Известно также, что температура посветления блоксополимеров, содержащих 20% оксиэтиленовых групп, в 5%-ном растворе NaCl снижается до 2—10° С.

Многие блоксополимеры, синтезированные на основе пропиленгликоля, отличаются высокой поверхностной активностью. На рис. 53 представлены изотермы межфазного натяжения на границе

нефть — вода для некоторых образцов блоксополимеров, приведенных в табл. 20. По-видимому, кроме строения и состава деэмульгаторов на процесс разрушения эмульсий влияет также состав нефти и эмульгаторов и другие факторы. Таким образом, малое поверхностное натяжение еще не является показателем высокой деэмульгирующей активности.

Как сказано выше, при изменении расположения оксиалкиленовых групп в молекуле блоксополимера резко изменяются его деэмульгирующая активность и физико-химические свойства. Расположение оксипропиленовых групп на концах молекулы делает соединения более гидрофобными. Так, блоксополимер, синтезированный присоединением к пропиленгликолю 60 групп окиси про-

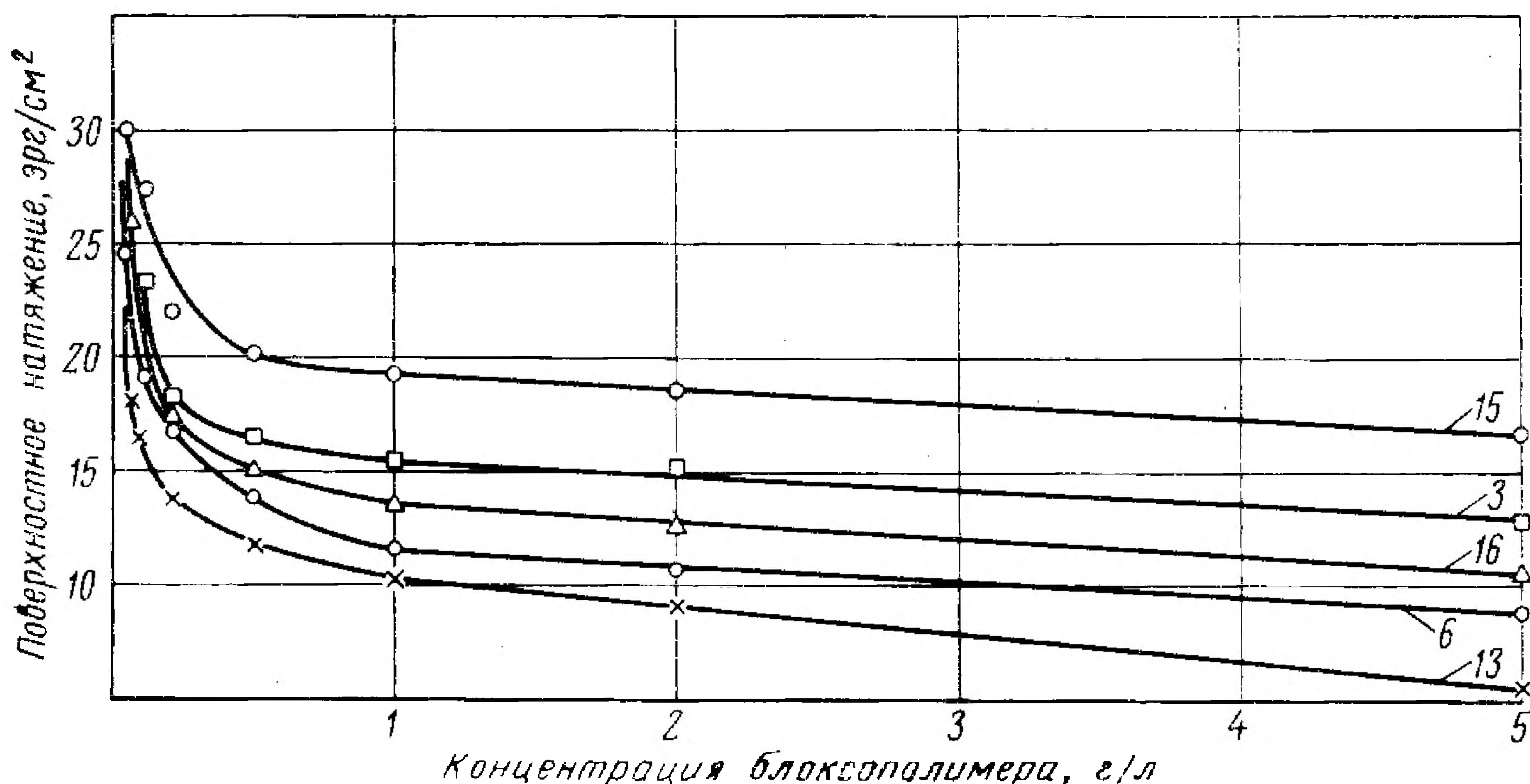
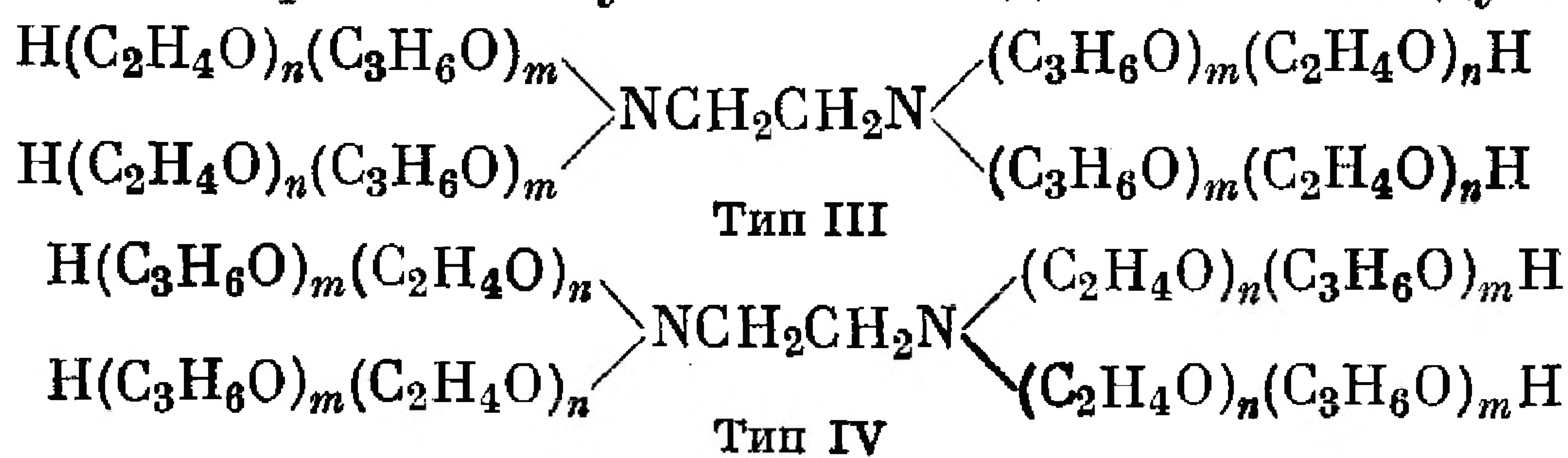


Рис. 53. Изотермы межфазного натяжения блоксополимеров на границе ромашкинской нефти — вода. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 20.

пилена и последующей конденсацией с 68 оксиэтиленовыми группами, представляет собой пастообразное вещество, застывающее при 43° С, хорошо растворимое в воде. Блоксополимер, содержащий то же количество оксиэтиленовых и оксипропиленовых групп, но присоединенных в другой последовательности, является легко подвижной жидкостью, застывающей при 5° С, растворимой в воде на 80%.

Блоксополимеры окисей пропилена и этилена на основе этилендиамина и моноэтаноламина

Деэмульгирующую активность и свойства блоксополимеров в зависимости от их строения изучали на соединениях следующих типов:



Соединения типа III соответствуют формуле (4) классификации (см. стр. 87), а соединения типа IV — формуле (5). У блоксополимеров типа III, полученных на основе этилендиамина, также наблюдается изменение деэмульгирующей активности в зависимости от соотношения гидрофобной и гидрофильной частей. Представленные на рис. 54, б кривые зависимости деэмульгирующей активности соединений типа III от степени оксиэтилирования показывают, что сначала с увеличением количества оксиэтиленовых групп деэмульгирующая активность блоксополимера повышается. Достигнув максимума при 40—50% окиси этилена, эффективность при дальнейшем присоединении окиси этилена начинает очень резко уменьшаться.

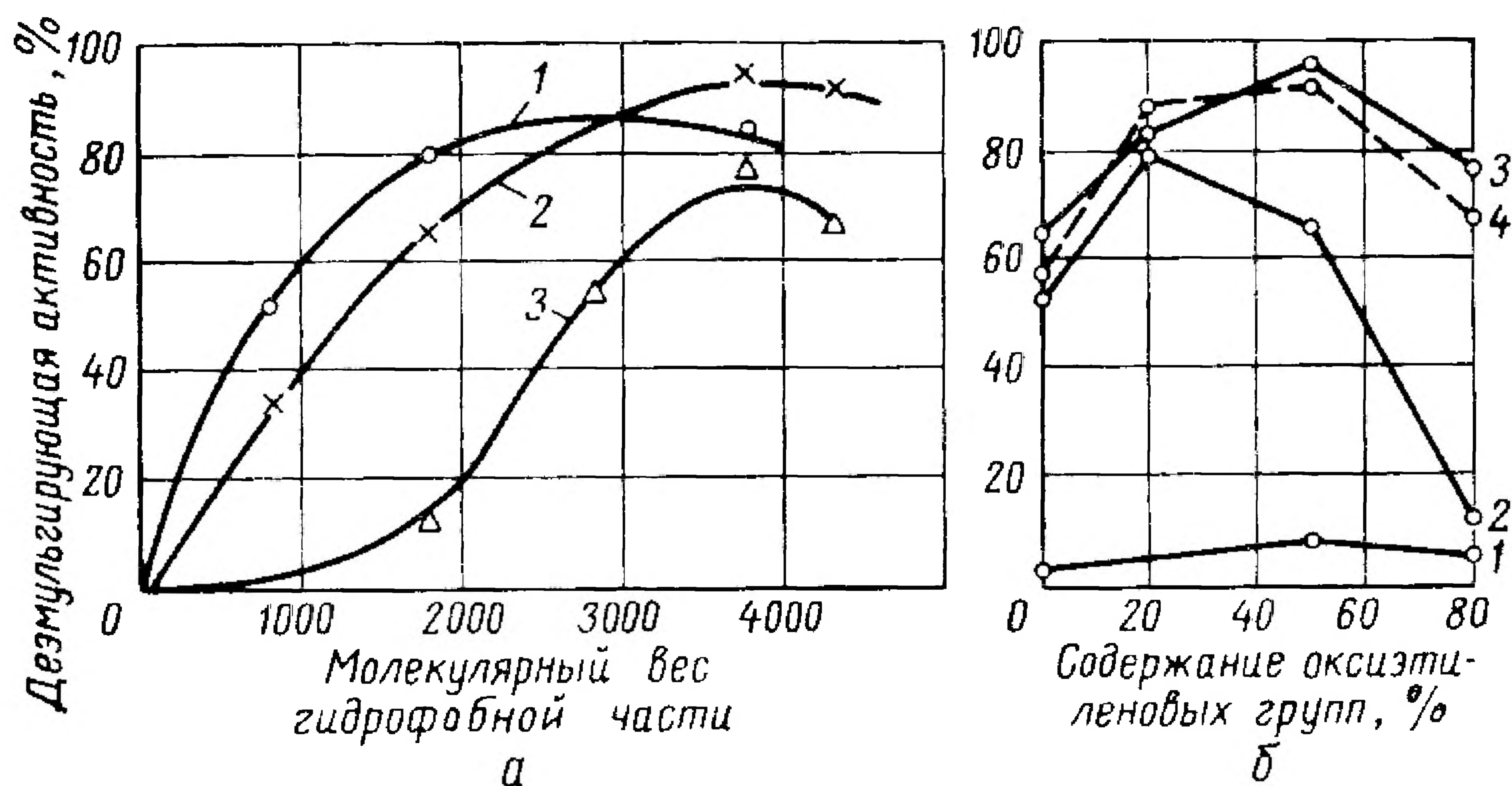


Рис. 54. Зависимость деэмульгирующей активности блоксополимеров на основе этилендиамина от величины гидрофобной и гидрофильной частей:

а — содержание оксиэтиленовых групп: 1 — 20%; 2 — 50%; 3 — 80%;
 б — молекулярный вес гидрофобной части: 1 — 800; 2 — 1800; 3 — 3800;
 4 — 4300.

На рис. 54, а изображены кривые зависимости деэмульгирующей активности от молекулярного веса гидрофобного основания, из которых видно, что деэмульгирующая активность блоксополимеров с одинаковой гидрофильной частью возрастает по мере увеличения молекулярного веса оксипропиленовой цепи. Блоксополимеры с гидрофобным основанием молекулярного веса менее 1000 неэффективны при любом количестве оксиэтиленовых групп, поэтому их нельзя применять в качестве деэмульгаторов. При молекулярном весе более 3800 деэмульгирующие свойства соединений не улучшаются. Таким образом, наиболее эффективными деэмульгаторами из соединений типа III, синтезированных на основе этилендиамина, являются блоксополимеры, у которых на 1 моль окиси пропилена приходится примерно 1,3 моль окиси этилена, молекулярный вес гидрофобного основания 2000—3800 и содержание оксиэтиленовых групп 40—50%.

В табл. 21 приведены физико-химические свойства блоксополимеров типа III.

Характеристика блоксополимеров на основе этилендиамина

Номер образца	Средний молекулярный вес блоксополимера	Содержание оксиэтиленовых групп %	Температура помутнения 1%-ного раствора (в дистиллированной воде) °С	Поверхностное натяжение (в эрг/см ²) при содержании ПАВ в растворе, %		
				0,003	0,05	0,1
1	1 000	20	66—67	68,5	54,2	53,9
2	2 250	20	34—35	56,9	50,0	46,0
3	2 800	20	24—25	51,7	43,7	43,0
4	4 750	20	21—22	53,5	42,5	41,9
5	5 380	20	19—20	50,9	41,4	40,8
6	5 100	30	—	49,1	40,2	38,7
7	3 320	40	41—42	57,8	49,7	47,4
8	4 667	40	55—56	55,2	47,1	43,6
9	1 600	50	52—53 *	64,6	58,1	55,8
10	3 600	50	80—81	61,4	57,2	53,8
11	7 600	50	75—76	56,8	47,1	46,0
12	8 600	50	77—78	55,8	45,8	45,0
13	3 500	60	—	59,6	50,1	48,2
14	4 500	60	72—73	60,8	46,1	45,4
15	4 000	80	89—90 *	63,9	59,0	59,2
16	9 000	80	88—89 *	61,5	57,5	56,8
17	14 000	80	91—92 *	63,2	55,8	55,3
18	19 000	80	88—89 *	62,7	58,6	53,5
19	21 500	80	87—88 *	61,9	57,3	52,0

* Определяли в 5%-ном растворе NaCl.

Из данных табл. 21 видно, что температура помутнения водных растворов продуктов, приготовленных на основе одинакового гидрофобного компонента, возрастает по мере увеличения содержания оксиэтиленовых групп. Температура помутнения водных растворов блоксополимеров с малым содержанием окиси этилена (20%) понижается с увеличением молекулярного веса гидрофобной части.

При одинаковой длине гидрофобной части более высокую температуру помутнения имеют блоксополимеры с гидрофильной частью малого молекулярного веса.

Все синтезированные блоксополимеры понижают межфазное натяжение (рис. 55).

Физико-химические свойства блоксополимеров типа IV (ОЭ/ОП) на основе этилендиамина сильно отличаются от свойств блоксополимеров типа III (ОП/ОЭ). Так, блоксополимер типа IV молекулярного веса 5000 представляет собой жидкость, застывающую при -38°C , растворяющуюся в воде на 4—6%. Блоксополимер типа III такого же молекулярного веса и с таким же количеством групп окисей этилена и пропилена имеет вид пастообразной массы, застывающей при 25°C , растворяющейся в воде во всех отношениях.

Анализируя значения деэмульгирующей активности соединений типа IV, приведенных на рис. 56 (а и б), следует отметить, что очень низкую эффективность имеют почти все блоксополимеры (кривые 1, 2),

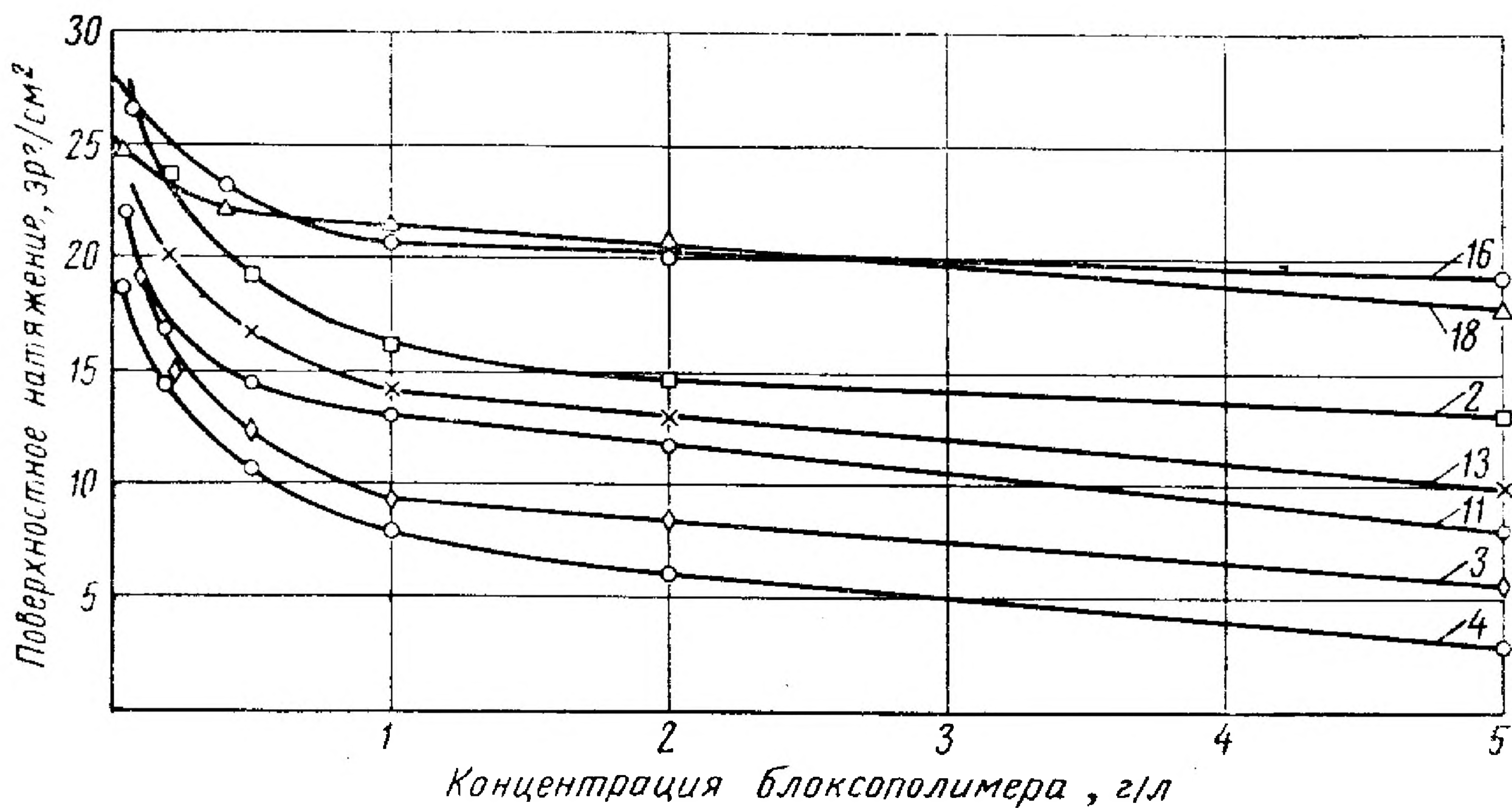


Рис. 55. Изотермы межфазного натяжения на границе ромашкинская нефть — вода для блоксополимеров на основе этилендиамина. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 21.

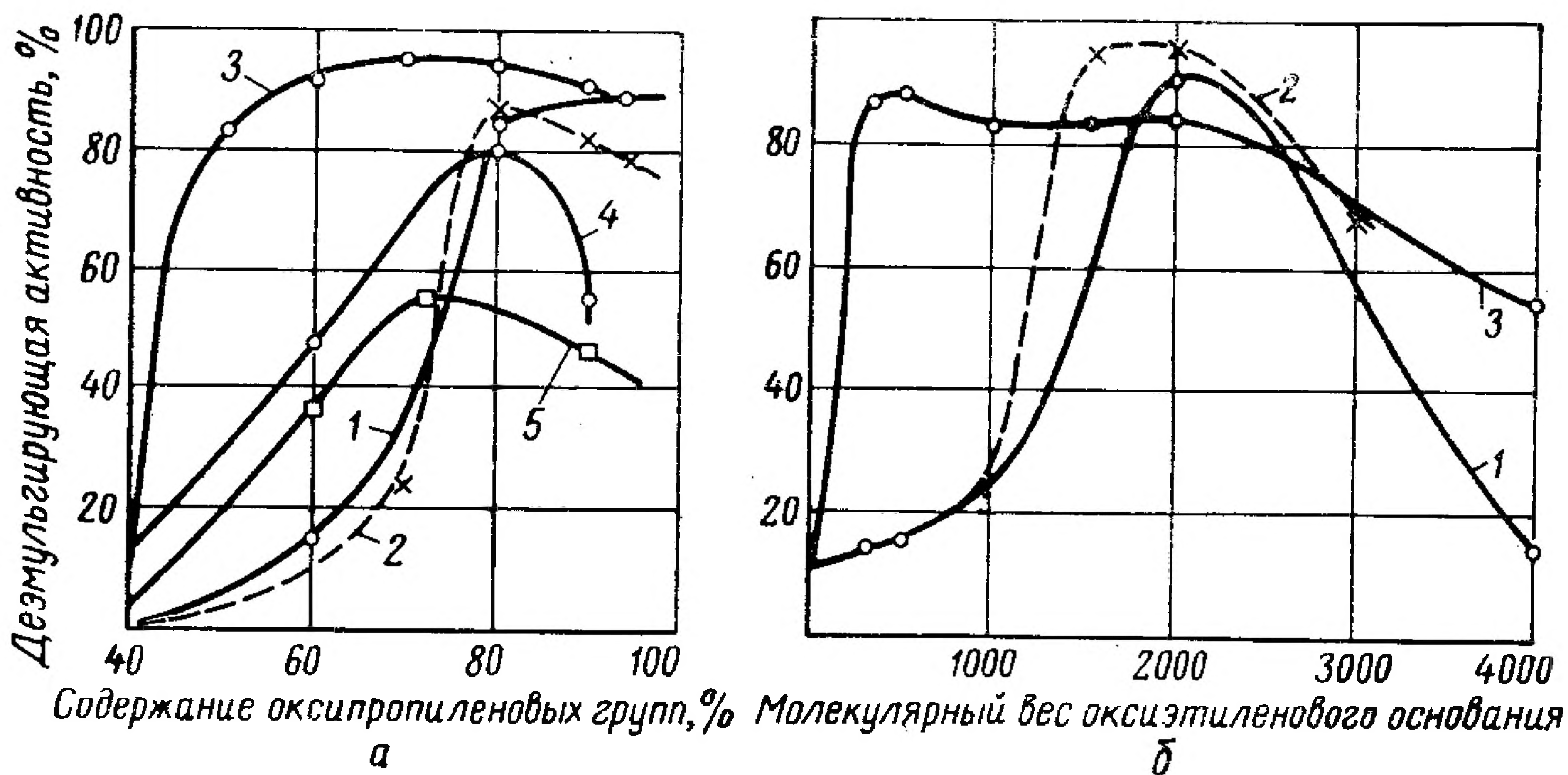


Рис. 56. Зависимость дезмульгирующей активности блоксополимеров от величины гидрофобной и гидрофильной частей:

а — молекулярный вес оксиэтиленового основания: 1 — 280; 2 — 970; 3 — 2100; 4 — 4000; 5 — 4700; **б** — содержание оксипропиленовых групп: 1 — 60%; 2 — 70%; 3 — 90%.

молекулярный вес гидрофильной части которых меньше 1000. С увеличением молекулярного веса деэмульгирующая активность возрастает, достигает максимума (70—80%) при молекулярном весе гидрофильного основания 1500—2000 и затем снижается.

Наиболее эффективный деэмульгатор получен при содержании оксипропиленовых групп 70% и молекулярном весе полиоксиэтиленгликолевой цепи 1500—1600. На 1 моль окиси этилена в этом соединении приходится около 1,8 моль окиси пропилена.

Деэмульгирующая активность, как и физико-химические свойства,

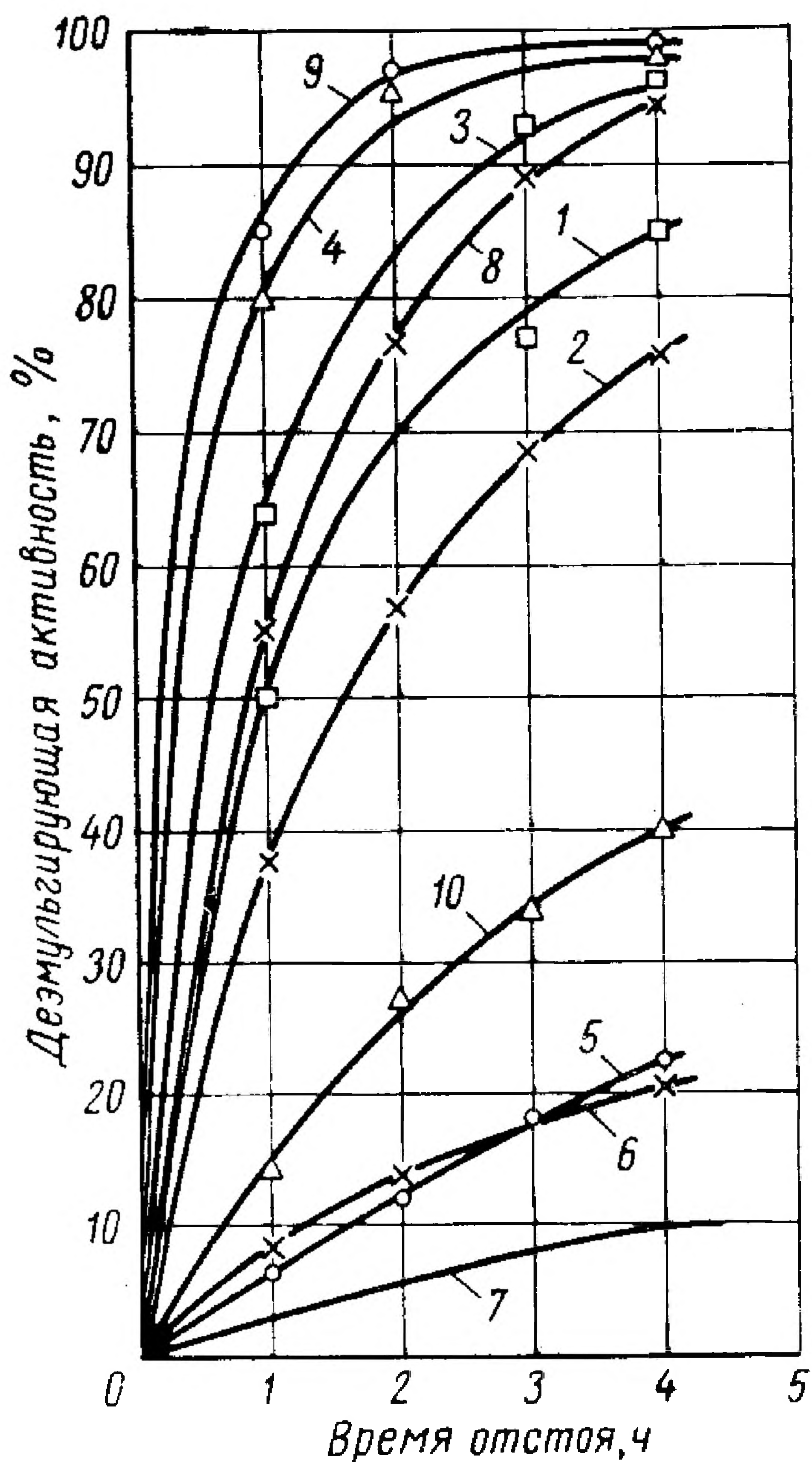


Рис. 57. Зависимость деэмульгирующей активности от времени отстоя:

1 — проксанол 305; 2 — проксамин 186; 3 — проксамин 385; 4 — дипроксамин 157; 5 — оксиэтилированный алкилфенол (ОЛ 140-240 ПАСФЭ₃₅); 6 — ЭАКОЭ₃₀; 7 — ОП-10; 8 — эмулит 12; 9 — диссольтван 4411; 10 — ОЖК.

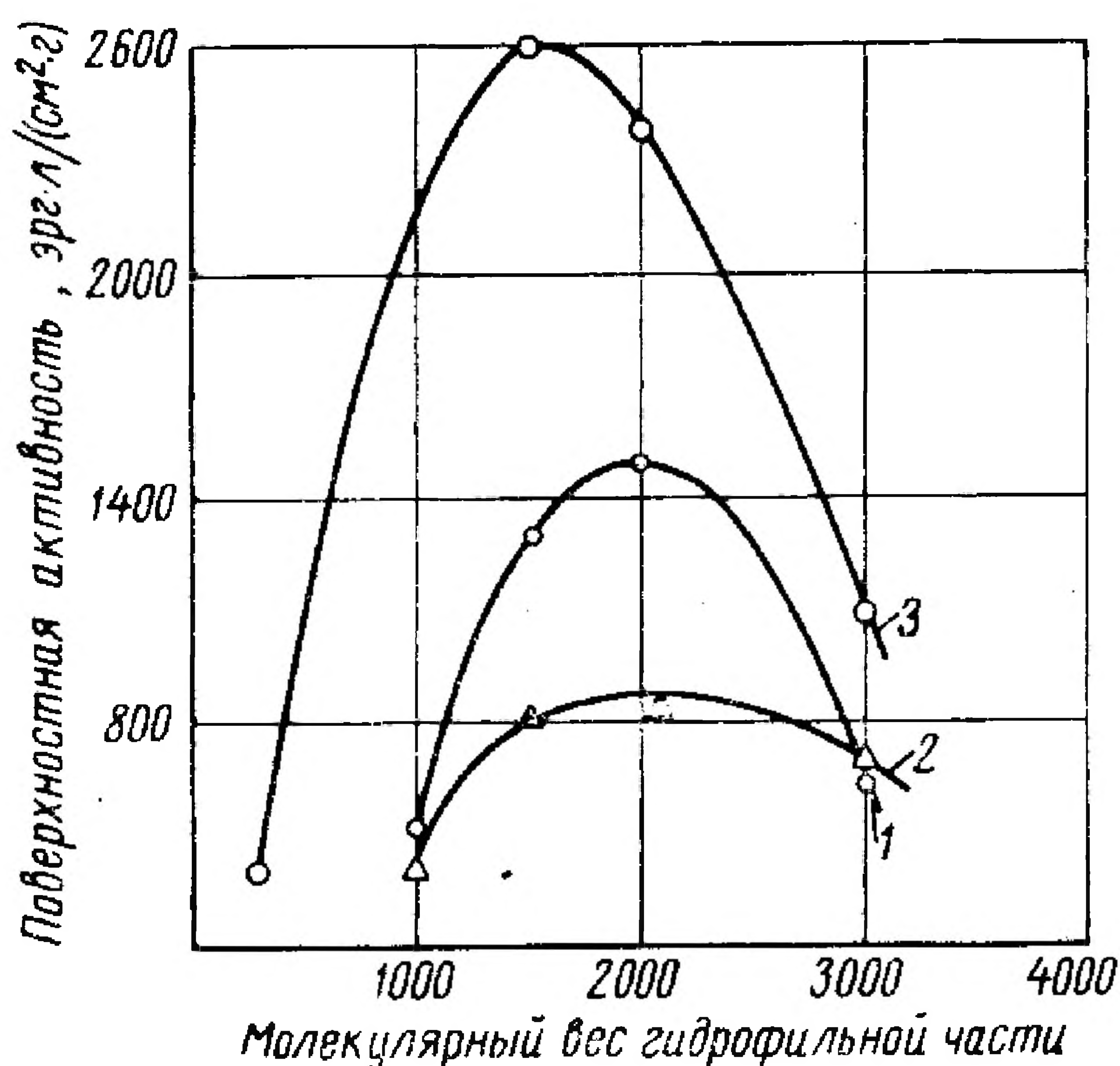


Рис. 58. Зависимость поверхностной активности блоксополимеров от молекулярного веса гидрофильного основания при содержании полиоксипропиленгликолевых групп:

1 — 70% (концентрация 0,03 г/л); 2 — 70% (концентрация 0,05 г/л); 3 — 90% (концентрация 0,03 г/л).

зависит от порядка присоединения молекул окисей этилена и пропилена. Максимуму деэмульгирующей активности соответствует 70% оксипропиленовых групп, если они расположены на концах молекулы и 50%, если на концах молекулы находятся оксиэтиленовые группы. Некоторые из синтезированных нами деэмульгаторов (рис.57) по эффективности не уступают зарубежным.

Для блоксополимеров типа IV на основе этилендиамина определены поверхностная активность, плотность, растворимость в воде и температура застывания.

На рис. 58 приведены кривые, характеризующие влияние молекулярного веса гидрофильного основания на величину поверхностной активности. С увеличением молекулярного веса полиоксиэтиленгликолевого основания поверхностная активность сначала возрастает, достигая оптимального значения, после чего снижается. Максимальной поверхностной активностью характеризуются соединения, содержащие 90% оксипропиленовых групп, при молекулярном весе гидрофильной части 1500.

Существует определенная зависимость между числом групп окисей алкиленов, порядком их присоединения к исходному веще-

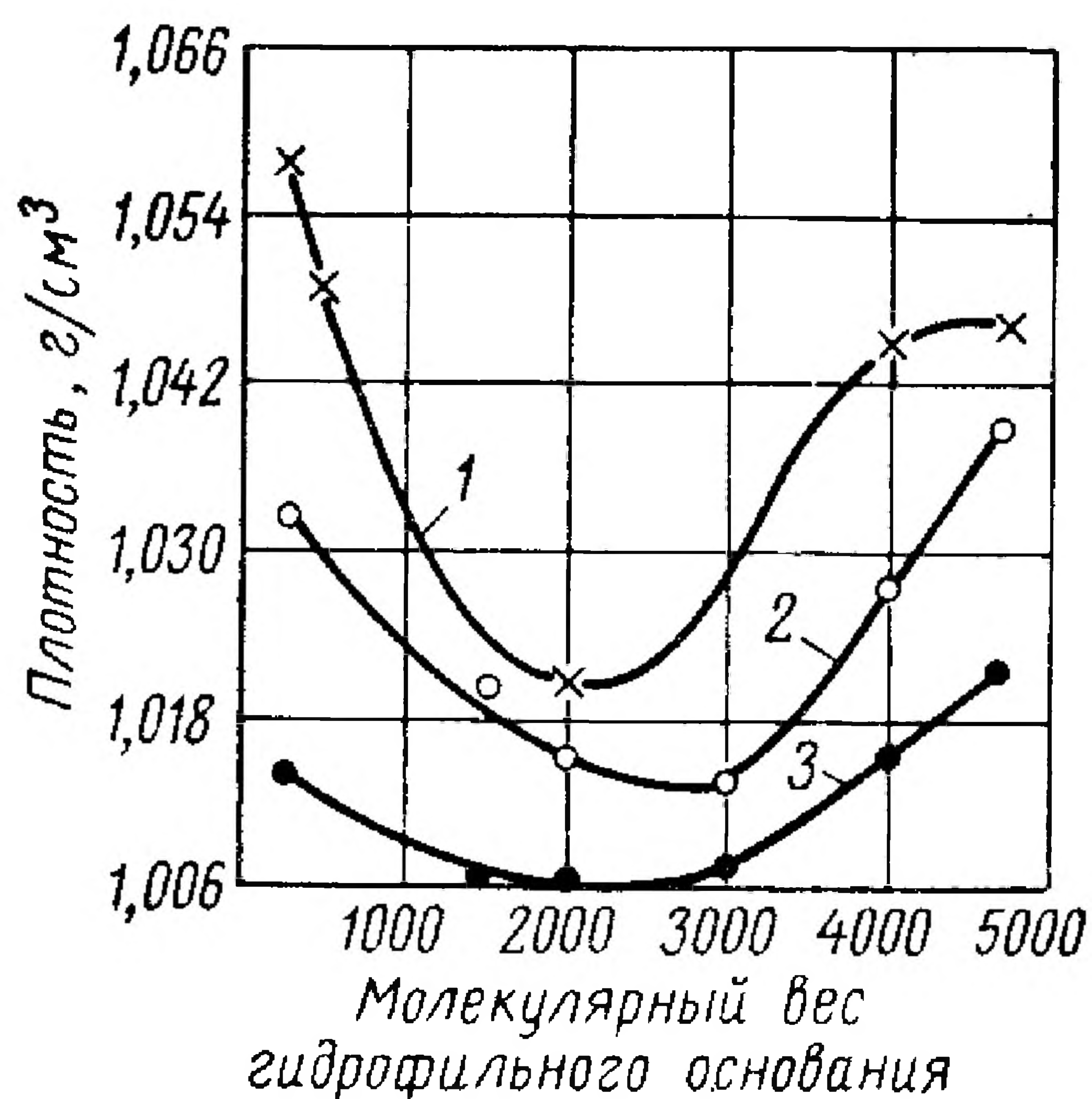


Рис. 59. Зависимость плотности блоксополимеров от молекулярного веса гидрофильного основания при содержании оксипропиленовых групп:

1 — 60%; 2 — 80%; 3 — 90%.

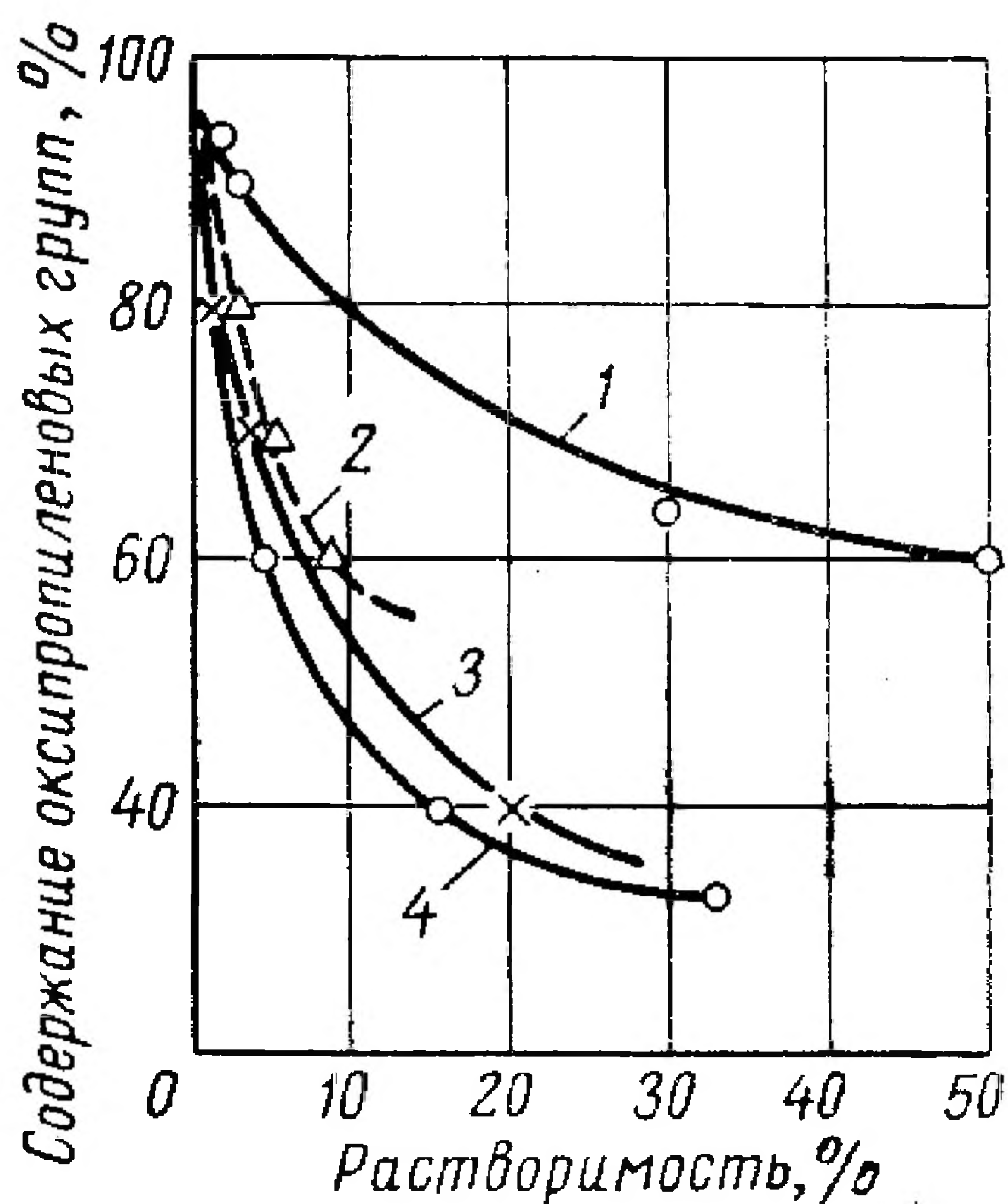


Рис. 60. Растворимость блоксополимеров в воде при молекулярном весе гидрофильного основания:

1 — 300; 2 — 980; 3 — 3000; 4 — 4000.

ству и плотностью получаемого блоксополимера. Плотность блоксополимеров с одинаковой гидрофильной основой уменьшается по мере увеличения числа присоединенных групп окиси пропилена. Самую малую плотность имеют вещества, содержащие 90—95% оксипропиленовых групп. На рис. 59 графически представлена зависимость плотности блоксополимера от молекулярного веса гидрофильной части. Блоксополимеры с гидрофильным основанием молекулярного веса 2200 имеют минимальную плотность. С увеличением содержания оксиэтиленовых групп плотность быстро возрастает. Для блоксополимеров, содержащих 80—90% оксипропиленовых групп, минимум на кривых несколько растянут.

Установлено также, что по мере увеличения содержания в синтезированных блоксополимерах оксипропиленовых групп растворимость блоксополимеров снижается. При содержании оксипропиленовых групп 90% вещества растворяются в воде лишь на 0,1%. Эта зависимость представлена графически на рис. 60. Следует

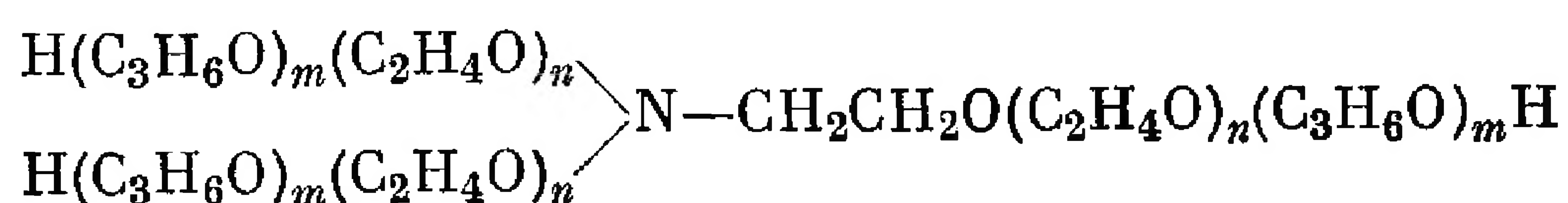
отметить, что в пластовой воде блоксополимеры растворяются значительно хуже, чем в дистиллированной.

Все синтезированные блоксополимеры хорошо растворяются в ароматических углеводородах, а растворимость в керосине зависит от величины и соотношения гидрофобной и гидрофильной частей. Соединения, содержащие 90% и более оксипропиленовых групп, хорошо растворяются в керосине. При содержании оксипропиленовых групп 80% в керосине растворяются только те соединения, молекулярный вес гидрофильной части которых более 1500.

Температура застывания блоксополимеров изменяется в зависимости от содержания в них групп окисей пропилена и этилена. Так, у продуктов с гидрофильной частью одинаковой величины она понижается с увеличением содержания полиоксипропиленовых групп (рис. 61); у блоксополимеров с гидрофильной частью молекулярного веса 2100 — резко понижается (на 10—11° С) при увеличении содержания в них оксипропиленовых групп с 60 до 70%, а при увеличении полиоксипропиленовой цепи до 80—90% — понижается только на 2—4° С.

По мере дальнейшего увеличения молекулярного веса гидрофильной части до 4000—5000 температура застывания медленно понижается с увеличением гидрофобной части с 60 до 80%, а при достижении содержания полиоксипропиленовых групп до 90% уменьшается на 10° С. При возрастании молекулярного веса гидрофильной части до 2100 (при одинаковом содержании оксипропиленгликолевых групп) этот показатель изменяется мало (на 1—2° С).

Из блоксополимеров, получаемых присоединением к исходному веществу группы сначала окиси этилена, а затем окиси пропилена, синтезированы также ПАВ на основе моноэтаноламина:



тип V

Авторами изучена зависимость деэмульгирующей активности веществ от строения соединений, использованных в качестве основы при синтезе блоксополимеров. В строго идентичных условиях определяли деэмульгирующую активность образцов, содержащих одинаковое количество окисей алкиленов и отличающихся лишь строением веществ, взятых в качестве основы [91].

На рис. 62 представлены кривые зависимости деэмульгирующей активности от величины гидрофобной части для деэмульгаторов типов II, IV и V. Самой высокой деэмульгирующей активностью обладает блоксополимер на основе этилендиамина. По эффективности он превосходит блоксополимер, синтезированный на основе моноэтаноламина, в 1,5 раза. Последний, в свою очередь, в 2 раза эффективнее деэмульгатора, полученного на основе пропиленгликоля. Согласно приведенным данным, асимметричное и линейное строение молекулы ухудшает деэмульгирующие свойства таких соединений.

Соединения типов II, IV и V более гидрофобны, чем блоксополимеры, на концах молекул которых расположены оксиэтиленовые группы. Такие соединения, как указывалось выше, принято называть нефтерастворимыми. Для получения высокоэффективных нефтерастворимых деэмульгаторов в качестве основы следует применять соединения с разветвленной симметричной молекулой.

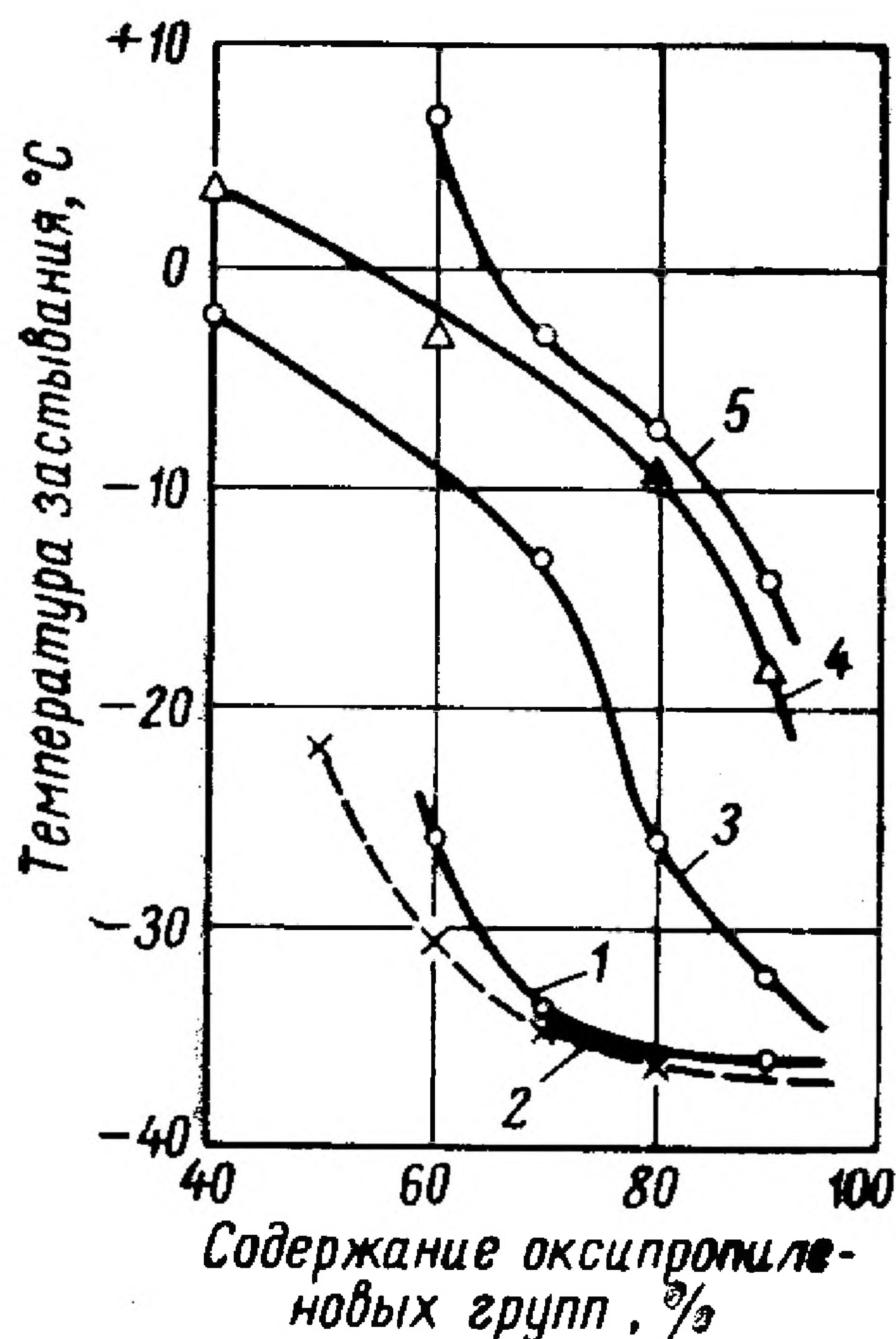


Рис. 61. Зависимость температуры застывания блоксополимеров от числа оксипропиленовых групп при молекулярном весе гидрофильного основания:

1 — 280; 2 — 2100; 3 — 3000; 4 — 4000; 5 — 4700.

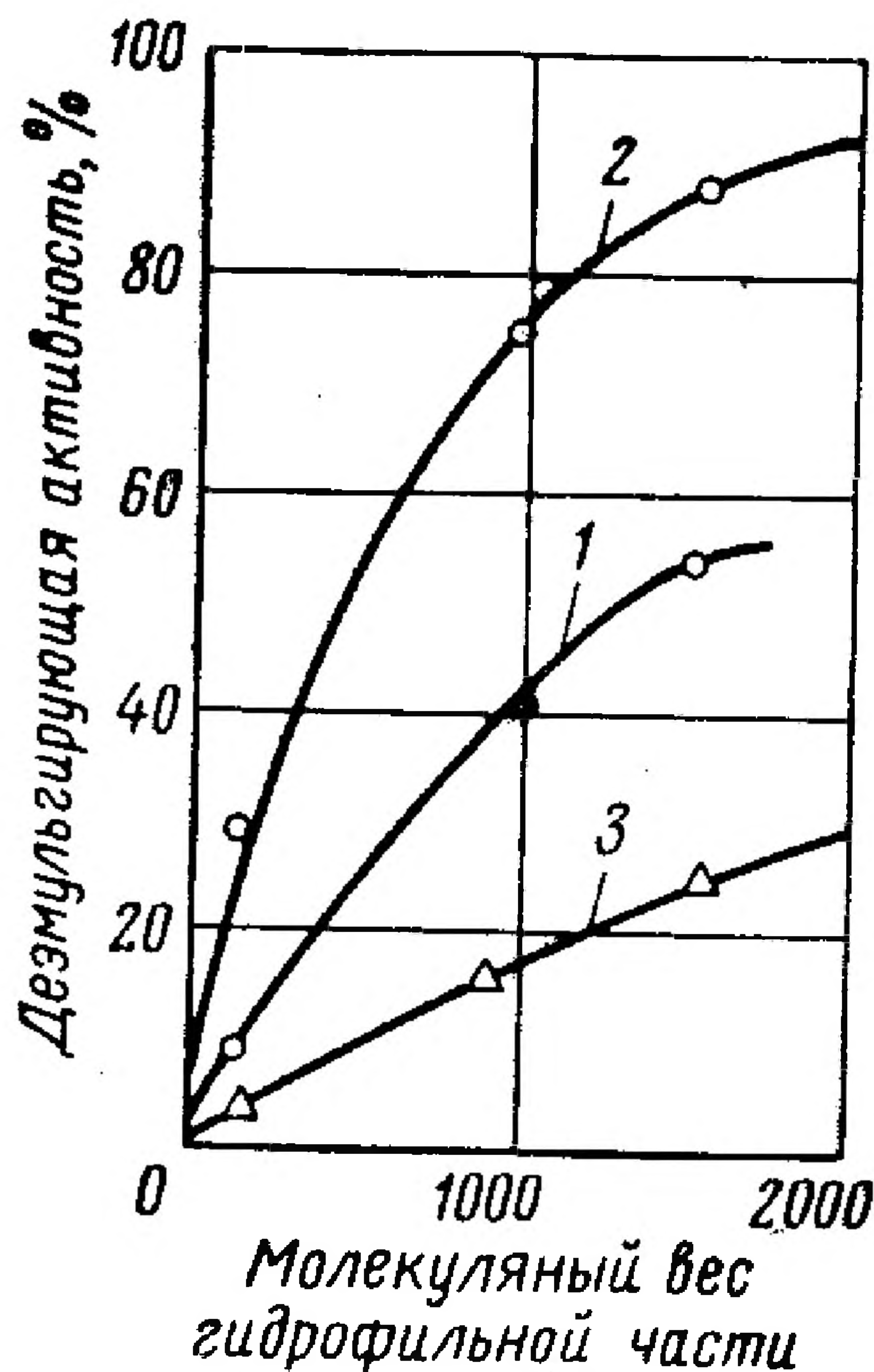


Рис. 62. Зависимость деэмульгирующей активности от молекулярного веса гидрофильного основания для блоксополимеров, полученных на основе:

1 — моноэтаноламина; 2 — этилендиамина; 3 — пропиленгликоля.

Нефтерастворимые деэмульгаторы имеют следующие свойства: легко распределяясь в нефти, обеспечивают максимальное их использование даже при слабом перемешивании;

являются легкоподвижными жидкостями с низкой температурой застывания, поэтому могут применяться в неразбавленном виде, удобны для транспортировки и дозировки;

не попадают в сточные воды нефтеперерабатывающих заводов, очистка которых требует значительных затрат;

при большой обводненности нефтяных эмульсий расход деэмульгатора увеличивается незначительно;

оставаясь растворенными в нефти, предупреждают образование стойких эмульсий при смешении с водой нефти и полученных из нее мазутов.

Как отмечено выше, максимум эффективности нефтерастворимых деэмульгаторов лежит в более узких пределах, чем водораство-

римых, т. е. избыточный расход деэмульгатора с гидрофильной цепью в центре молекулы вызывает инверсию эмульсии значительно легче, чем когда оксиэтиленовые группы расположены на концах молекулы. Для более точной дозировки их нужно растворять в соответствующем растворителе или применять микродозировочные насосы. За рубежом для растворения деэмульгаторов применяют фракции ароматических углеводородов, низкомолекулярные спирты.

По мере увеличения расхода деэмульгаторов, синтезированных на основе пропиленгликоля, этилендиамина, моноэтаноламина, различие в их действии на эмульсию уменьшается и при расходе 100 г/т они разрушают ее практически одинаково. Очевидно, способность веществ адсорбироваться на границе раздела нефть—вода зависит от их строения и от того, какие оксиалкиленовые группы расположены на концах молекулы блоксополимера. Соединения разветвленного строения занимают большую площадь при адсорбции, вступают во взаимодействие с большим количеством эмульгатора и, десорбируя его, лучше разрушают эмульсию, чем вещества линейного строения.

С увеличением концентрации линейно построенных соединений адсорбция непрерывно возрастает, и они плотно адсорбируются вокруг глобул воды, поэтому различие в деэмульгирующей активности соединений разветвленного и линейного строения уже не проявляется.

При сопоставлении деэмульгирующей активности блоксополимеров типов I и III видно, что соединения с гидрофобным основанием небольшого молекулярного веса (800) более эффективны в случае линейного строения. Однако при оптимальном соотношении гидрофобных и гидрофильных частей в молекуле эффективность блоксополимеров на основе этилендиамина несколько выше (на 8—10%). Полученные данные позволяют сделать вывод, что строение молекулы деэмульгатора в меньшей степени влияет на его эффективность, если гидрофильные группы расположены на концах молекулы, чем в случае центрального расположения полиоксиэтиленовых групп.

Таким образом, при синтезе нефтерастворимых деэмульгаторов в качестве основы следует применять вещества разветвленного симметричного строения. Эффективность указанных соединений значительно выше. Водорастворимые высокоэффективные деэмульгаторы могут быть получены на основе линейных и разветвленных соединений. Целесообразность использования соединений того или иного типа в качестве деэмульгатора нужно устанавливать в каждом конкретном случае по результатам испытаний на эмульсиях различных нефтей.

В лабораторных условиях было изучено действие блоксополимеров на мухановскую, жигулевскую, туймазинскую (девонские), александровскую и радаевскую (угленосные) нефти. Испытания показали, что блоксополимеры с успехом могут быть применены для обезвоживания и обессоливания этих нефтей, лишь при обработке угленосных нефтей расход деэмульгатора возрастает до 80—

100 г/т. По деэмульгирующей активности блоксополимеры значительно лучше деэмульгаторов типа оксиэтилированных алкилфенолов и жирных кислот. В настоящее время они являются наиболее перспективными.

Блоксополимеры окисей пропилена и этилена на основе циклогексанола и его производных

Синтезированы также блоксополимеры на основе циклогексанола, метилциклогексанола, диметилциклогексанола и циклогексил-амина. Для полученных продуктов * определены деэмульгирующая

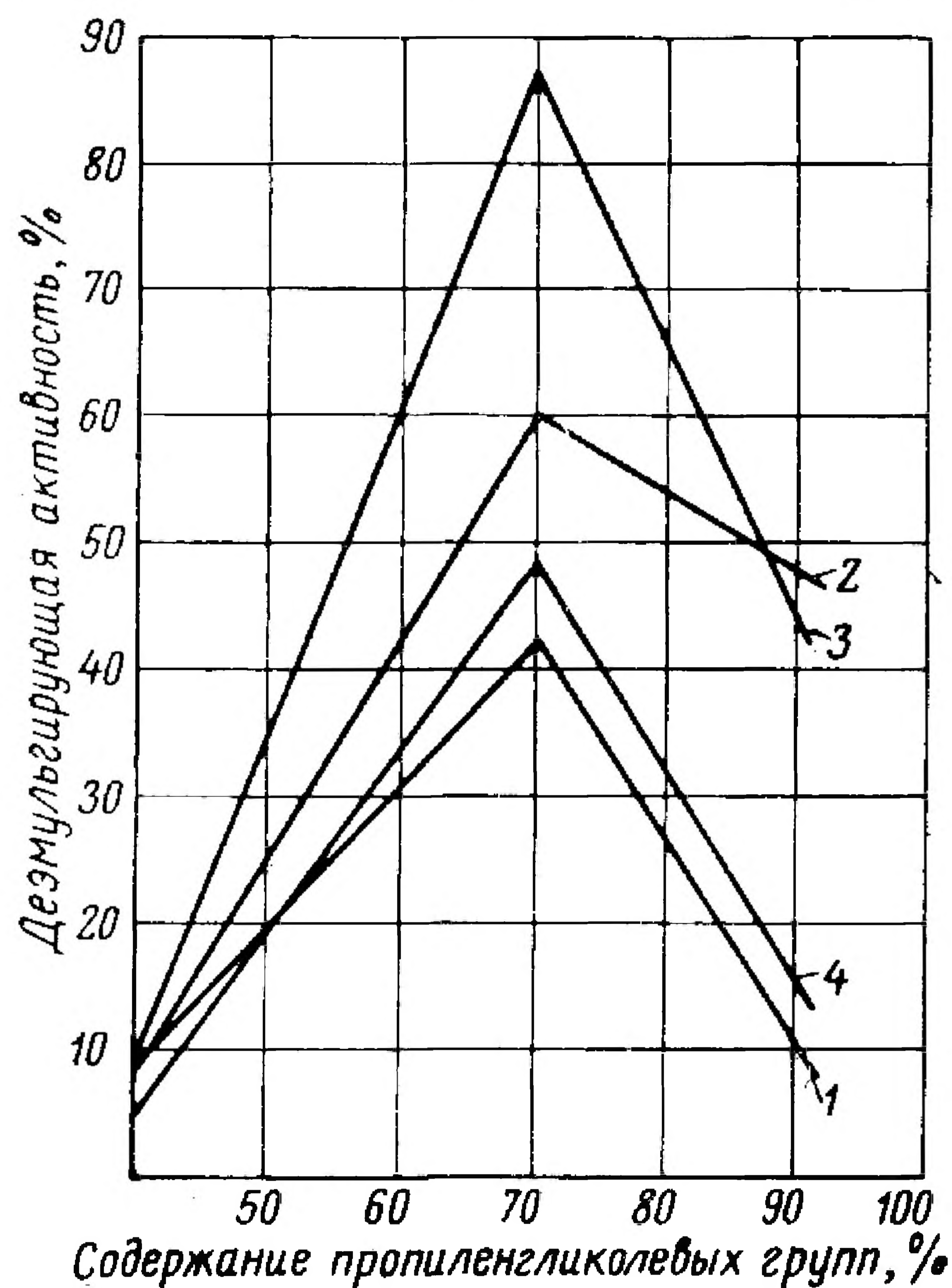


Рис. 63. Зависимость деэмульгирующей активности от числа оксипропиленовых групп в молекуле (молекулярный вес гидрофильного основания 1500) для блоксополимеров, полученных на основе:

1 — циклогексанола; 2 — метилциклогексанола; 3 — диметилциклогексанола; 4 — циклогексиламина.

т. е. наличие двух метильных групп в исходном соединении улучшает деэмульгирующие свойства реагентов. Наличие молекулы азота у дицикломинов заметно не улучшает деэмульгирующие свойства. Так, дицикломин 157 и ЦЛ 157 практически одинаково разрушают

активность и физико-химические константы (плотность, температура застывания, растворимость, поверхностное натяжение); результаты приведены в табл. 22.

Проведенные испытания показали, что наибольшей деэмульгирующей активностью обладают блоксополимеры ДМЦ 067, ДМЦ 137 и ДМЦ 157. При расходе деэмульгатора 50 г/т они разрушают эмульсию на 86—90%. Для указанных соединений наблюдается та же закономерность в изменении деэмульгирующей активности, что и для блоксополимеров типа IV.

Содержание пропиленгликолевых групп в веществах, на основе которых синтезированы блоксополимеры, значительно влияет на деэмульгирующую активность (рис. 63).

Эффективность блоксополимеров на основе диметилциклогексанола выше, чем соединений на основе метилциклогексанола,

* Соединения на основе циклогексанола обозначают буквами ЦЛ, метилциклогексанола — МЦ, диметилциклогексанола ДМЦ. Соединения на основе циклогексиламина называют дицикломинами.

нефтяную эмульсию. Однако их деэмульгирующая активность невысока. Из продуктов этой серии практическое применение в качестве деэмульгаторов могут найти блоксополимеры на основе диметилциклогексанола. Деэмульгирующая активность остальных соединений сравнительно невелика. Температура застывания всех продуктов снижается при увеличении числа пропиленгликолевых групп и повышается при увеличении числа этиленгликолевых групп.

При замене в молекулах блоксополимеров гидроксильных групп на аминогруппы температура их застывания (см. табл. 22) значительно понижается. Так, блоксополимер ЦЛ 154 застывает при 27°C , а дицикломин 154 при -18°C .

Присутствие метильной группы в блоксополимерах МЦ также приводит к снижению температуры застывания. При введении второй метильной группы (блоксополимеры ДМЦ) температура застывания повышается и особенно резко для соединений с гидрофильным основанием молекулярного веса 1500. Так, ДМЦ 159 застывает при 0°C , а МЦ 159 при -51°C .

Растворимость в воде синтезированных соединений уменьшается с ростом числа оксипропиленовых групп. Меньше всего растворяются соединения, гидрофобная часть которых составляет 90%. Полученные блоксополимеры хорошо растворяются в ароматических углеводородах, а растворимость их в керосине зависит от соотношения гидрофобной и гидрофильной частей в молекуле. Соединения, содержащие 90% оксипропиленовых групп, хорошо растворимы в керосине.

Для продуктов характерно снижение межфазного натяжения с увеличением числа оксипропиленовых групп. С ростом числа оксиэтиленовых групп строгой последовательности в изменении межфазного натяжения не наблюдается. Так, значение поверхностного натяжения ЦЛ 157 больше, чем ЦЛ 067. Значения поверхностного натяжения МЦ 037, МЦ 067 и МЦ 157 очень близки.

Блоксополимеры окисей пропилена и этилена на основе жирных кислот

Ранее упоминалось, что из фракции жирных кислот $\text{C}_7\text{—C}_9$ получается менее эффективный деэмульгатор, чем из более высокомолекулярных фракций кислот (см. рис. 44).

Присоединением к оксиэтилированным кислотам $\text{C}_7\text{—C}_9$ окиси пропилена можно очень сильно повысить их деэмульгирующую активность [92]. Но это достигается лишь при определенной длине цепей окисей алкиленов и определенном их соотношении. Так, присоединением к оксиэтилированным кислотам $\text{C}_7\text{—C}_9$, содержащим 26,4 группы окиси этилена, цепи из 9,7 групп окиси пропилена активность деэмульгатора почти не увеличивается. При удлинении оксипропиленовой цепи до 22,5 групп деэмульгирующая активность блоксополимера резко повышается. Блоксополимер на основе кислот $\text{C}_7\text{—C}_9$, содержащий 26,4 группы окиси этилена и 34 группы окиси

**Физико-химическая характеристика блоксополимеров
на основе гекситов**

Порядковый номер	Деземул-гатор	Молекуляр-ный вес (расчетный)		Содержание оксипро-пиленовых групп, %	Плотность ρ_{20}^{20}	Температура застыва-ния, °С	Растворимость		Поверхностное натя-жение на границе нефть — вода, эрг/см ² *
		блоксополи-мера	оксиэтилено-вой части				в воде, %	в керосине	
	ЦЛ								
1	067	2 000	600	70	1,0300	—4	30	Не растворяется	27,8
2	068	3 000	600	80	1,0221	—12	12	Растворяется	26,1
3	069	6 000	600	90	1,0102	—31	6	»	25,2
4	154	2 500	1500	40	1,0876	+27		Не растворяется	23,6
5	157	5 100	1500	70	1,0350	+21	8	»	29,5
6	159	15 000	1500	90	1,0102	—27	4	Растворяется	24,5
	МЦ								
7	037	730	280	70	1,0440	—36	35	Не растворяется	26,8
8	038	1 400	280	80	1,0040	—36	16	Растворяется	25,1
9	039	2 800	280	90	1,0037	—40	7	»	23,2
10	067	2 000	600	70	1,0330	—26	26	Не растворяется	25,3
11	068	3 000	600	80	1,0129	—28	14	Растворяется	25,0
12	069	6 000	600	90	1,0067	—34	5	»	24,0
13	154	2 500	1500	40	1,0344	—38		Не растворяется	27,3
14	157	5 100	1500	70	1,0198	—40	10	»	26,1
15	159	15 000	1500	90	1,0067	—51	4	Растворяется	24,6
	ДМЦ								
16	039	2 800	280	90	1,0246	—24	12	»	22,1
17	067	2 000	600	70	1,0205	—12	21	Не растворяется	23,6
18	068	3 000	600	80	1,0089	—22	10	»	22,7
19	069	6 000	600	90	1,0440	—34	4	Растворяется	21,0
20	137	4 300	1300	70	1,0301	—10	6	»	22,4
21	154	2 500	1500	40	1,0657	+19	80	Не растворяется	27,3
22	157	5 100	1500	70	1,0247	+16	30	»	25,04
23	159	1 500	1500	90	1,0144	0	0,6	Растворяется	19,0
	Дицик-ломин								
24	066	1 500	600	60	—	—	—	Не растворяется	24,3
25	067	2 000	600	70	1,0306	—32	26	»	21,9
26	068	3 000	600	80	1,0225	—39	20	Растворяется	22,0
27	069	6 000	600	90	1,0183	—40	6	»	22,5
28	154	2 500	1500	40	1,0709	—18	—	Не растворяется	30,6
29	157	5 100	1500	70	1,0362	—39	18	»	25,3
30	159	15 000	1500	90	1,0120	—41	4	Растворяется	21,5

* Концентрация блоксополимеров в водном растворе 0,05 г/л.

пропилена (60% конечного продукта), по деэмульгирующей активности близок к деэмульгатору ФРГ — диссольвану 4411 (табл. 23).

Таблица 23

Эффективность блоксополимера из кислот C₇—C₉ и диссольвана 4411 при разрушении 20%-ной эмульсии ромашкинской нефти с пластовой водой

Деэмульгатор	Расход деэмульгатора г/т	Количество выделившейся воды при 60° С (в %) за			
		1 ч	2 ч	3 ч	4 ч
Блоксополимер на основе кислот C ₇ —C ₉	20	69,5	77,2	81,9	86,2
То же	30	88,6	95,5	98,5	99,7
Диссольван 4411 (на 100%-ное содержание ПАВ)	20	85,4	87,3	90,5	90,5

При увеличении длины цепи окиси этилена до 50 групп и окиси пропилена до 59,3 групп (59,5% конечного продукта) эффективность блоксополимера немного повышается.

Физико-химическая характеристика деэмульгаторов на основе жирных кислот представлена в табл. 24.

Таблица 24

Физико-химическая характеристика блоксополимеров ОЭ/ОП на основе жирных кислот C₇—C₉

Внешний вид блоксополимера	Молекулярный вес		Содержание окиси пропилена, %	Число групп окисей алкиленов ОЭ/ОП	Температура, °С		Деэмульгирующая активность (на эмульсии ромашкинской нефти) **, %
	блоксополимера	цепи окиси этилена			помутнения 1%-ного раствора вещества в дистиллированной воде *	посветления 1%-ного раствора вещества в дистиллированной воде *	
Мазеобразное вещество	1866	1162	30	26,4/9,6	71,5	71—70	31
То же	2612	1162	50	26,4/22,5	56—57	55—54	87
Подвижная жидкость	3278	1162	60	26,4/34	42	40	96
То же	4351	1162	70	26,4/52,5	29—30	28—26	88
Мазеобразное вещество	5790	2200	59,5	50/59,3	38	25	98

* ГОСТ 8433—57.

** Количество воды, выделившейся в течение 4 ч при 60° С и расходе деэмульгатора 30 г/т.

С увеличением молекулярного веса жирных кислот наблюдается некоторое ослабление деэмульгирующего действия полученных из них блоксополимеров. По-видимому, по мере увеличения радикала

жирной кислоты повышается растворимость деэмульгатора в нефтяной фазе и снижается его поверхностная активность.

Наиболее эффективные блоксополимеры на основе жирных кислот C_7 — C_9 , получаемые присоединением к кислотам сначала окиси этилена, а затем окиси пропилена, должны иметь оксиэтиленовую цепь молекулярного веса 1100—2200 и содержать 60% окиси пропилена.

БЛОКСОПОЛИМЕРЫ ОКИСЕЙ ПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

В связи с наличием в молекуле двухатомного фенола двух подвижных атомов водорода имеется возможность лучше подобрать величины гидрофобной и гидрофильной частей и соотношение между ними для получения наиболее эффективного деэмульгатора. После присоединения к двухатомному фенолу цепи окиси пропилена в полученной гидрофобной части имеется две концевые гидроксильные группы, к которым можно присоединить две гидрофильные цепи окиси этилена. Можно было ожидать, что на основе соединений подобного строения будут получены высокоэффективные деэмульгаторы. Были синтезированы блоксополимеры с цепями окисей пропилена и этилена различной длины на основе пирокатехина, резорцина и их гомологов. При этом к двухатомному фенолу присоединяли сначала цепь окиси пропилена определенной длины, а затем цепи окиси этилена.

Молекулярный вес цепи окиси пропилена в блоксополимерах на основе пирокатехина колебался от 1450 (25 групп окиси пропилена) до 2900 (50 групп). В конечных продуктах содержалось 30—70% окиси этилена. Испытание полученных деэмульгаторов на эмульсии ромашкинской нефти с пластовой водой (отстой при 60° С в течение 4 ч) показало, что наибольшей деэмульгирующей активностью обладают блоксополимеры с 50—60% окиси этилена.

Деэмульгатор с цепью молекулярного веса 2900 дает несколько лучшие результаты, чем деэмульгаторы с более короткими цепями окиси пропилена, однако большой разницы в эффективности деэмульгаторов с оксипропиленовыми цепями молекулярного веса 1450—2900 при разрушении эмульсии ромашкинской нефти не наблюдается. Блоксополимеры окисей пропилена и этилена на основе резорцина так же эффективны, как и на основе пирокатехина. Таким образом, орто- или мета-положение гидроксильных групп в двухатомном феноле на эффективность полученного из него деэмульгатора заметно не влияет.

Синтезированы также деэмульгаторы на основе широкой фракции двухатомных фенолов, выделенных из вод полукоксования черемховских углей. Установлено, что 50% этих фенолов являются двухатомными, состоящими в основном из пирокатехина, метилпирокатехина и метилрезорцина. Остальные 50% состоят из одноатомных низкомолекулярных фенолов, легко отделяемых от двухатомных

дистилляцией. Блоксополимеры на основе широкой фракции двухатомных фенолов (полученной после отгонки одноатомных фенолов), являются почти столь же высокоэффективными деэмульгаторами, как и блоксополимеры из индивидуальных двухатомных фенолов.

Высокоэффективные деэмульгаторы также получены из новолачных смол — продуктов формальдегидной конденсации фенолов. Физико-химические свойства и данные по деэмульгирующей активности блоксополимеров на основе двухатомных фенолов и новолачных смол приведены в табл. 25 и 26. Эффективность деэмульгаторов определяли по отстою воды из эмульсии (см. табл. 26) и методом всплывания нефти из капилляра (см. табл. 25).

Для изучения влияния на эффективность блоксополимеров порядка присоединения к исходному веществу окисей алкиленов проведен синтез блоксополимеров присоединением к пирокатехину окисей этилена и пропилена в обратном порядке. Сначала к нему присоединяли 20—53 групп окиси этилена, затем к полученным образцам — окись пропилена (40—70% от конечного продукта). Установлено, что блоксополимеры типа ОЭ/ОП менее эффективны, чем типа ОП/ОЭ. Водные растворы блоксополимеров типа ОЭ/ОП менее эффективны, чем растворы их в ароматических углеводородах. Однако даже в случае применения в ароматических углеводородах они менее эффективны, чем водные растворы блоксополимеров пирокатехина типа ОП/ОЭ. Так, для разрушения эмульсии ромашкинской нефти требуется 20 г/т блоксополимера пирокатехина типа ОП/ОЭ молекулярного веса 6020, а блоксополимера типа ОЭ/ОП молекулярного веса 5750 — 50 г/т.

Установлено, что высокомолекулярные одноатомные спирты (с 20 и более углеродными атомами) и одноатомные фенолы (моно- и дитрет-бутилкрезолы) не могут служить сырьем для синтеза высокоэффективных деэмульгаторов. Полученные из них блоксополимеры хотя и более эффективны, чем оксиэтилированные спирты и фенолы, но значительно уступают блоксополимерам из двухатомных фенолов и двухатомных спиртов.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Деэмульгирующая активность блоксополимеров окисей этилена и пропилена зависит от величины и соотношения гидрофильных и гидрофобных частей молекулы, а также от состава и строения исходных веществ.

2. При оптимальной длине цепей окисей пропилена и этилена могут быть получены весьма эффективные деэмульгаторы на основе двухатомных фенолов и их фракций, двухатомных спиртов, новолачных смол, этилендиамина и жирных кислот $C_7—C_9$, не уступающие лучшим зарубежным образцам.

Высокая эффективность блоксополимеров из двухатомных спиртов, двухатомных фенолов и новолачных смол объясняется наличием в них центральной гидрофобной оксипропиленовой цепи и двух концевых гидрофильных оксиэтиленовых цепей, образующихся

Физико-химическая характеристика блоксополимеров на основе двухатомных фенолов и их фракций

Исходное вещество	Внешний вид блоксополимера	Молекулярный вес			Содержание окиси этилена, %	Число групп окисей алкиленов ОП/ОЭ	Температура, °С				Действие блоксополимеров на прочность пленки. Время всплывания нефти из капилляра *, мин	
		блоксополимера	исходного вещества	цепи окиси пропилена			помутнения 1%-ного раствора		посветления 1%-ного раствора		ромашкинская нефть	арланская нефть
							в дистиллированной воде	в 5%-ном растворе NaCl	в дистиллированной воде	в 5%-ном растворе NaCl		
Пирокатехин	Подвижная жидкость; при стоянии расслаивается	4300	110	2900	30	50/29,4	27	26	19	14	1—3	3—8
	Густая подвижная масса	5017	110	2900	40	50/45,6	57	32	53	20	1—2	3—8
	То же	6020	110	2900	50	50/68,4	92	78	60	60	1—3	6—14
	Вязкая масса	7921	110	2900	62	50/111,6	>100	73	—	66	1—3	78—120
	Твердое вещество	10 030	110	2900	70	50/159,5	>100	90	—	76	1—3	90—150
	Подвижная жидкость; при стоянии расслаивается	3293	110	1770	42	30,5/31,4	75	52	73	47	—	—
	Густая вязкая масса	4775	110	1770	60	30,5/65	99	72	84	64	—	—
Резорцин	Подвижная жидкость; при стоянии расслаивается	3612	110	1717	49,7	29,6/40,5	78	58	75	55	—	—
Двухатомные фенолы из вод полукоксования черемховского угля	Мазеобразная подвижная масса	3200	117	1450	51	25/37	82	55	77	45	—	—
	Густая подвижная жидкость; при стоянии расслаивается	4825	117	2923	37	50,4/40,6	95	33	80	31	—	—
	Мазеобразная масса	5066	117	2923	40	50,4/46	38	35	25	20	—	—
	То же	6141	117	2923	50,5	50,4/70,5	—	—	—	—	—	—
	Густая малоподвижная жидкость	7506	117	2923	59,5	50,4/101,5	>100	56	—	51	—	—
	Твердое вещество	10 133	117	2923	70	50,4/276	>100	67	—	63	—	—
	То же	15 200	117	2923	80	50,4/276	>100	87	—	84	—	—
Алкилрезорциновая фракция из вод термической переработки сланцев	Подвижная мазеобразная масса	3184	142	1450	50	25/36	62	43	40	30	—	—
	Малоподвижная мазеобразная масса	6084	142	2900	50	50/69	46	30	35	21	—	—
Диссольван 4411	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	173

* Методика определения описана в гл. IX.

Эффективность блоксополимеров на основе двухатомных фенолов
(результаты испытания на 20%-ной эмульсии ромашкинской нефти
с пластовой водой)

Деэмульгатор	Расход деэмульгатора г/т	Количество выделенной воды при 60° С (в %) за	
		2 ч	4 ч
Пирокатехин			
295	20	92,7	96,9
296	20	94,4	96,5
185	20	90	93
Резорцин 185	20	90,5	92,5
Алкилрезорциновая фракция 295 *	20	93,0	96,3
Новолачная смола 145 **	20	93,5	94,0
Двухатомные фенолы 295 ***	20	94,6	95,0
Пирокатехин 295	10	73,2	83,0
Диссольван 4411	10	73,1	82,0
То же	20	95,6	96,0
ОП-10	100	76,3	78,0
То же	150	95,0	95,3

* Из вод термической переработки сланцев.

** Из смеси одно- и двухатомных фенолов, выделенных из сланцевой смолы.

*** Из вод полукоксования черемховских углей.

благодаря присутствию в составе исходных веществ двух подвижных атомов водорода. Образование высокоэффективных деэмульгаторов на основе этилендиамина объясняется наличием в них четырех оксиалкиленовых цепей, каждая из которых состоит из гидрофобной и гидрофильной частей.

3. Эффективность блоксополимеров, получаемых из двухатомных фенолов и двухатомных спиртов, примерно одинакова. Следовательно, наличие ароматического ядра в двухатомных фенолах не отражается на деэмульгирующей способности блоксополимеров.

4. Деэмульгирующая активность блоксополимеров зависит от последовательности присоединения к исходному веществу оксипропиленовых и оксиэтиленовых групп. Блоксополимеры, на концах молекулы которых имеются цепи из окиси этилена (т. е. типа ОП/ОЭ), получаемые на основе двухатомных фенолов и двухатомных спиртов, более эффективны, чем блоксополимеры с оксипропиленовыми цепями на концах (типа ОЭ/ОП).

Эффективность блоксополимеров типа ОЭ/ОП, получаемых из этилендиамина, примерно такая же, как блоксополимеров типа ОП/ОЭ, но физико-химические свойства сильно различаются. Так, блоксополимеры типа ОП/ОЭ и на основе этилендиамина эффективно действуют в водном растворе. Блоксополимеры типа ОЭ/ОП на основе этилендиамина в водном растворе значительно менее эффективны. Их нужно применять либо неразбавленными, либо в виде

раствора в ароматических углеводородах. Для деэмульгаторов типа ОП/ОЭ в качестве растворителя используют воду. Обычно применяют 2—5%-ные растворы деэмульгаторов, что облегчает их дозировку.

5. Физико-химические свойства блоксополимеров в значительной степени зависят от порядка присоединения оксиалкиленовых групп. Расположение оксипропиленовых групп на концах молекулы делает вещества более гидрофобными, с более низкой температурой застывания по сравнению с веществами такого же состава, но с расположением оксипропиленовых групп в центре молекулы.

6. Для промышленного применения могут быть рекомендованы блоксополимеры: на основе пропиленгликоля — 186 и 305; на основе этилендиамина — 385 и 157; на основе двухатомных фенолов — 145 и 295; 116 и 226 — на основе синтетических жирных кислот $C_7—C_9$.

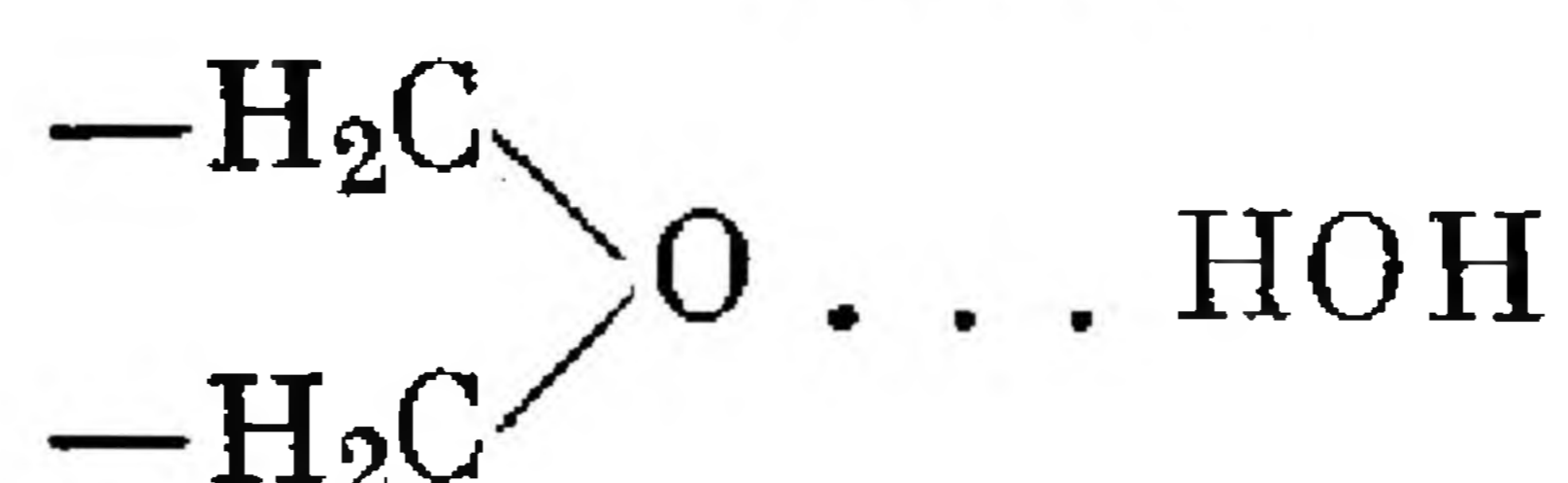
7. Деэмульгаторы, получаемые присоединением к органическим веществам только окиси этилена, менее универсальны, чем блоксополимеры, однако сохраняют еще свое значение. Наиболее универсальным и эффективным из деэмульгаторов этого типа следует считать деэмульгатор ОЖК. Синтез его значительно проще, а стоимость гораздо ниже, чем блоксополимеров. Расход ОЖК при обессоливании в электрополе (на ЭЛОУ) нефтей различного типа весьма близок к расходу блоксополимеров.

СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕИОНОГЕННЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ — ОКСИАЛКИЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

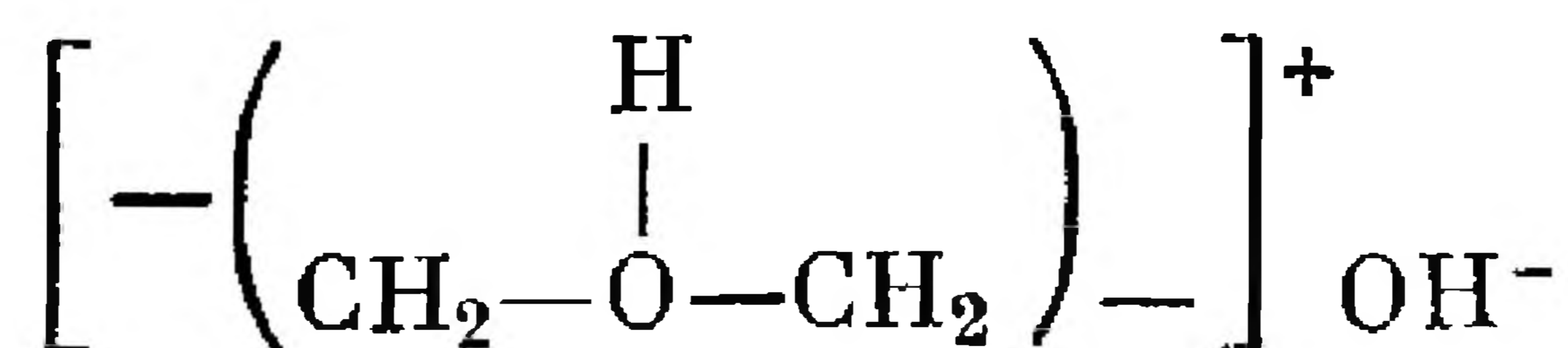
Большинство неионогенных деэмульгаторов растворимо в воде и применяется в промышленности обычно в виде 2—5%-ных водных растворов. Такая концентрация обуславливается главным образом удобством и точностью дозировки при весьма небольших его расходах (20—50 г/т).

Известно, что оксиэтилированные соединения при смешении с водой не просто растворяются в ней, а молекулы воды присоединяются к эфирным атомам кислорода при помощи так называемых водородных связей. Происходит гидратация оксиэтилированных соединений в присутствии воды. Имеются два представления о характере соединений, образующихся с водой [93]:

Эти соединения имеют анионоактивный характер, и вода присоединяется к эфирным атомам кислорода оксиэтилированных соединений по следующей упрощенной схеме:



Оксиэтилированные соединения в водных растворах образуют полиоксониевые комплексы, которые ведут себя как катионоактивные соединения:



Присоединение молекул воды к оксиэтилированным веществам всегда протекает экзотермически, энергия водородной связи составляет около 7 ккал/моль. По максимальному повышению температуры при растворении в воде определенных количеств оксиэтилированных веществ Карабинас и Метцигер определяли степень их гидратации и получили результаты, хорошо совпадающие с теоретически вычисленными величинами. Подогрев разбавленных растворов оксиэтилированных веществ до определенной температуры приводит к дегидратации этих веществ вследствие того, что энергия водородной связи недостаточно велика. Дегидратированное при нагревании вещество теряет способность растворяться в воде и раствор становится мутным, а при охлаждении вещество опять растворяется в воде. Для каждого оксиэтилированного вещества имеется своя температура помутнения разбавленного водного раствора, являющаяся мерой соотношения величин гидрофильной и гидрофобной частей молекулы оксиэтилированных веществ.

Ниже приведена температура помутнения 2%-ных растворов в дистиллированной воде оксиэтилированных веществ, применяемых у нас в качестве деэмульгаторов нефтяных эмульсий. Присутствие солей и щелочи в воде, используемой для растворения оксиэтилированных веществ, понижает температуру помутнения их растворов.

Деэмульгатор	Температура помутнения 2%-ных водных растворов °С	Деэмульгатор	Температура помутнения 2%-ных водных растворов °С
ОЖК	>100 *	Блоксополимер	
КС-59	>100	186	93
ОП-10	83	146	83
Блоксополимер		385	58
305	75	Диссольван 4411	53

* В 2%-ном растворе NaCl при 72° С.

Приготавливая водные растворы неионогенных деэмульгаторов [93] на установках, необходимо учитывать температуру их помутнения и готовить их, а также хранить при температуре ниже температуры помутнения. Так, 2%-ный водный раствор деэмульгатора ОЖК можно подогреть до 90—100° С, а раствор диссольвана 4411 нельзя. При разбавлении деэмульгатора высокоминерализованной или содержащей щелочь водой нужно предварительно определить температуру помутнения раствора деэмульгатора заданной концентрации в данной воде.

Не рекомендуется разбавленный водный раствор неионогенных деэмульгаторов хранить длительное время, а следует готовить его перед применением на установке. Опытным путем установлено, что неионогенные деэмульгаторы при длительном хранении разбавленных водных растворов выделяются из них в виде крупных гелеобразных хлопьев. Очевидно, происходит флокуляция высокомолекулярных оксиалкилированных веществ и они выпадают в виде хлопьев, поэтому раствор теряет первоначальную деэмульгирующую активность.

ПРОИЗВОДСТВО ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ И ИХ ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

ПРОИЗВОДСТВО АНИОНОАКТИВНОГО ДЕЭМУЛЬГАТОРА НЧК

Анионоактивный деэмульгатор нейтрализованный черный контакт (НЧК) более 30 лет широко применяют в Советском Союзе для деэмульгирования нефтей. Деэмульгатор НЧК до сих пор не утратил своего значения, хотя постепенно вытесняется более эффективными неионогенными деэмульгаторами, расход которых в десятки, а иногда и в сотни раз меньше при лучшем качестве деэмульгирования. В смесях с некоторыми веществами деэмульгирующая активность НЧК увеличивается, что позволяет несколько снизить его расход.

Деэмульгатор НЧК является технической смесью продуктов сульфирования, смолистых веществ, сульфатов и др. Деэмульгирующими свойствами в НЧК обладают в основном соли водорастворимых сульфонафтеновых кислот — анионоактивные вещества. Химический состав сульфонафтеновых кислот, содержащихся в НЧК, разнообразен и зависит от состава и качества дистиллятов, взятых для сульфирования.

Деэмульгатор НЧК сначала получали как побочный продукт при производстве так называемого светлого контакта Петрова (сульфонафтеновые кислоты, растворимые в масле), а также при очистке нефтяных дистиллятов серной кислотой, олеумом или серным ангидридом. Когда потребность нефтяной промышленности в деэмульгаторах возросла, были сооружены специальные установки для производства НЧК сульфированием керосино-газойлевых фракций нефти и нейтрализацией получаемого кислого гудрона. Первая установка по производству НЧК была создана в 1943 г. на Уфимском НПЗ, а потом на других заводах.

В настоящее время НЧК получают, главным образом, сульфированием вакуумного газойля, выкипающего до 360°C на 40—45%. Сульфирование проводят 98%-ной серной кислотой при температуре, не превышающей $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$, в два приема, подавая по 20—25 вес.% кислоты на газойль в каждый прием [94].

Расход серной кислоты равен 500 кг на 1 т получаемого НЧК. Некоторые установки работают на отработанной (от процесса алкилирования) 80—85%-ной серной кислоте, что удешевляет

производство НЧК и способствует экономии свежей серной кислоты. В качестве сырья для сульфирования некоторые заводы используют также газойль каталитического крекинга. Технологическая схема производства НЧК показана на рис. 64.

Газойль из емкости 6 периодически подается через теплообменник 5 в кислотную мешалку 3. К загруженному газойлю добавляют в два приема серную кислоту, сульфирование проводят при перемешивании воздухом и начальной температуре 40°C . Полученный кислый гудрон отделяют от газойля и подают в промывную колонну 4 для отмывки водой непрореагировавшей серной кислоты. Промытый гудрон загружают в щелочную мешалку 2 для нейтрализации щелочью или аммиаком. Нейтрализованный гудрон доводят до заданной концентрации разбавлением водой и собирают в емкость готовой продукции.

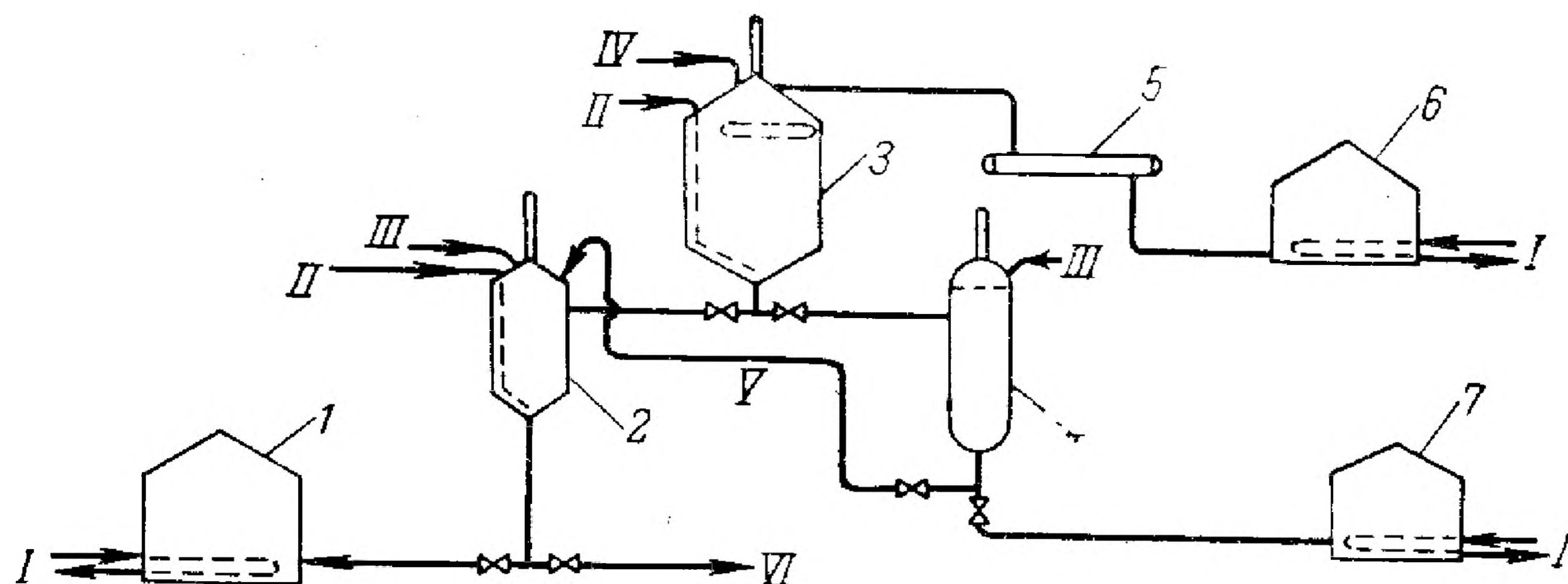


Рис. 64. Схема производства НЧК:

1 — емкость для НЧК; 2 — щелочная мешалка; 3 — кислотная мешалка; 4 — промывная колонна; 5 — теплообменник; 6 — емкость для сырья (газойль); 7 — емкость для отработанного газойля.

Линии: I — водяной пар; II — щелочь; III — вода; IV — серная кислота; V — сульфированный газойль в щелочную мешалку; VI — вода в канализацию.

Товарный деэмульгатор НЧК по техническим условиям должен содержать не менее 15% сульфонафтяных кислот, не более 12% сульфатов, не более 5% минерального масла; быть нейтральным или слабощелочным ($\text{pH} = 7-8,5$).

Однако указанный в технических условиях состав не всегда характеризует качество НЧК как деэмульгатора. М. З. Мавлютова [95] показала, что уфимский аммиачный НЧК хорошо действует как деэмульгатор, когда в нем содержится 12—15% сульфокислот, менее 7% сульфатов и 10—11 г/л гидроокиси аммония. С увеличением содержания сульфатов до 17% и pH до 8,65 эффективность аммиачного НЧК значительно уменьшается. Натриевый НЧК несколько отличается от аммиачного; например, при содержании сульфата натрия 10% его деэмульгирующие свойства выше, чем без сульфата, при всех значениях pH среды. Поэтому качество НЧК зависит от содержания и состава не только сульфокислот, но и других компонентов.

Качество промышленных партий НЧК зависит от многих факторов и изменяется в широких пределах. Как показал опыт работы,

аммиачный НЧК, предложенный Е. А. Мышкиным [96], более эффективен, чем натриевый, и экономически более выгоден. Средний расход НЧК при полной подготовке нефти на промыслах составляет 4—5 кг/т, а при обессоливании на нефтеперерабатывающих заводах 0,5—5 кг/т. Но часто даже при таких высоких расходах НЧК не удается достигнуть необходимого качества нефти.

Деэмульгатор, аналогичный НЧК, производят на Кашпирском сланце-перерабатывающем заводе (под названием СНС, САС) сульфированием дистиллятов сланцевой смолы. Этот деэмульгатор мало отличается от НЧК, а себестоимость его значительно выше.

В качестве анионоактивных деэмульгаторов можно использовать синтетические моющие вещества (сульфонол и др.). По эффективности они близки НЧК, для некоторых нефтей лучше, чем НЧК, но значительно уступают неионогенным деэмульгаторам.

Имеется очень много предложений и авторских свидетельств на применение сульфосоединений, получаемых при сернокислотной очистке фракций углеводородов, содержащих ароматические соединения. Большинство предлагаемых анионных деэмульгаторов не лучше НЧК, и применять их целесообразно в тех районах, где их получают. Поэтому здесь они подробно не рассмотрены. Общим недостатком всех анионоактивных деэмульгаторов является то, что их расход в несколько раз выше, чем эффективных неионогенных деэмульгаторов. Кроме того, все анионоактивные вещества, в отличие от неионогенных, могут вступать в реакции обмена со многими солями, содержащимися в пластовой воде.

Например, кальциевые соли, вступая в обменную реакцию с сульфонафтенатом натрия (аммония), образуют осадок сульфонафтенатов кальция, плохо растворимый в воде. При этом снижается концентрация активного сульфонафтената натрия (аммония) и образуется высокодисперсный осадок, который стабилизирует эмульсию, а не разрушает ее.

ПРОИЗВОДСТВО НЕИОНОГЕННЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ОЖК, ОЭС и КС-59 [96]

Неионогенный деэмульгатор ОЖК (оксиэтилированные жирные кислоты) представляет собой поверхностно-активное вещество, получаемое оксиэтилированием высокомолекулярных синтетических жирных кислот, содержащих более 20 углеродных атомов (кубовые остатки от разгонки жирных кислот, получаемых окислением твердого парафина). Процесс производства ОЖК состоит из одной операции — оксиэтилирования жирных кислот в присутствии катализатора (едкого натра).

Характеристика синтетических жирных кислот $>C_{20}$ (кубовых остатков), применяемых в качестве сырья для производства ОЖК, следующая:

Внешний вид	вязкая масса темно-коричневого цвета
Температура плавления, °С	50—52 (при 70° С подвижная жидкость)
Вязкость при 50° С, сст	450—550
Содержание жирных кислот, вес. %, не менее	86
Кислотное число, мг КОН/г	100—115
Эфирное число, мг КОН/г, не более	30

Принципиальная технологическая схема производства показана на рис. 65. Оксигэтилированные жирные кислоты получают в реакторе 3 периодического действия, снабженном мешалкой, барботером для подачи окиси этилена и рубашкой для обогрева паром или охлаждения водой. Сырье — кубовые остатки жирных кислот подо-

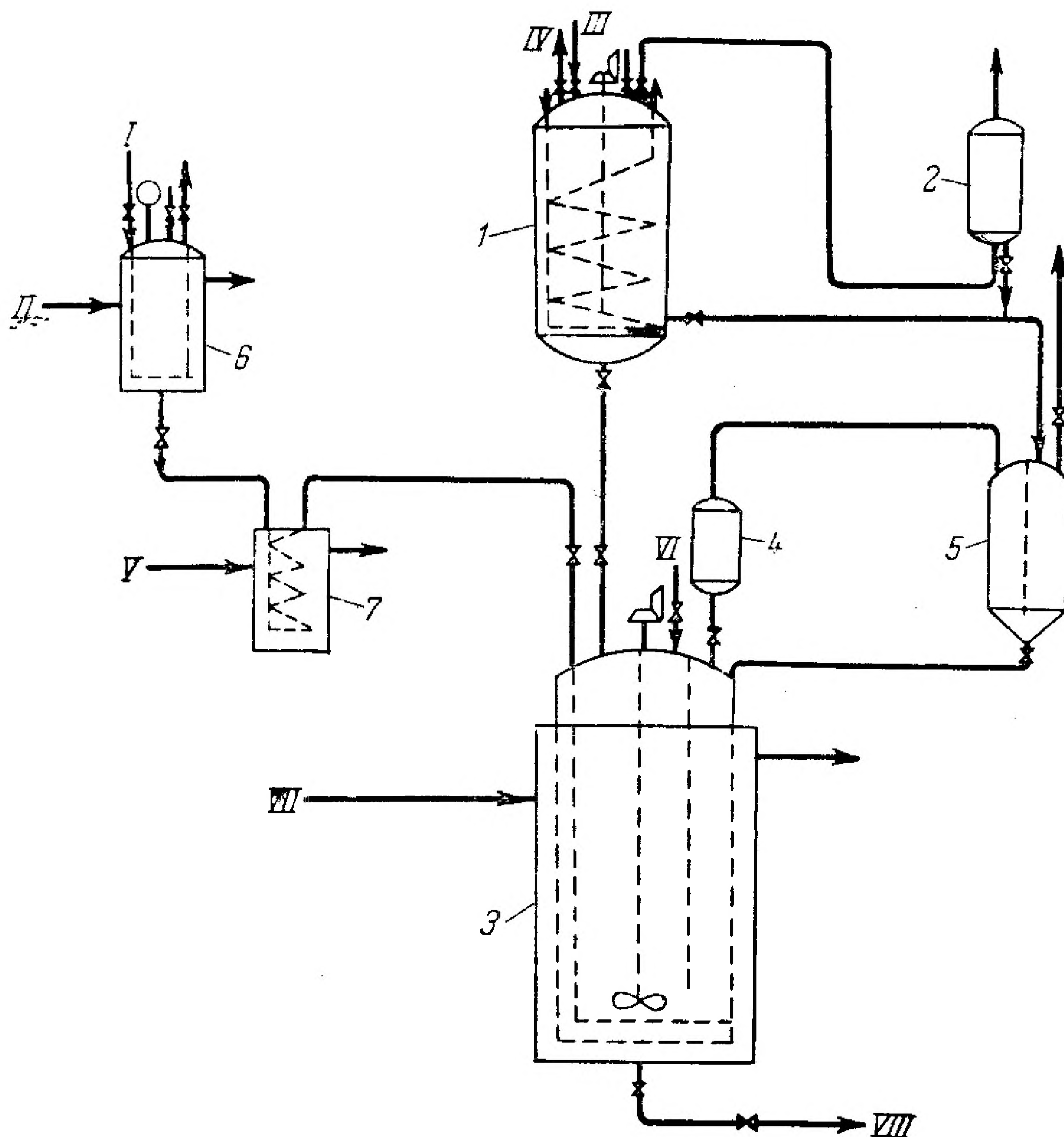


Рис. 65. Схема производства ОЖК:

1 — аппарат для сушки жирных кислот; 2 — мерник для щелочи; 3 — реактор оксигэтилирования; 4 — обратный холодильник; 5 — ловушка для окиси этилена; 6 — мерник жидкой окиси этилена; 7 — змеевик-испаритель.

Линии: I — окись этилена со склада; II — охлаждающая смесь; III — кислоты; IV — пары воды; V — горячая вода; VI — азот; VII — перегретая вода; VIII — готовый деэмульгатор.

гревают до $80-90^{\circ}\text{C}$ и загружают в обезвоживатель 1, куда подают также необходимое количество едкого натра. В обезвоживателе смесь подогревают и отгоняют воду под вакуумом (остаточное давление $400-500\text{ мм рт. ст.}$). Безводные жирные кислоты со щелочью подают в реактор, рассчитанный на рабочее давление 3 ат и максимальную температуру 220°C .

Оксигэтилирование жирных кислот проводят при $180-200^{\circ}\text{C}$, окись этилена подают непрерывно в течение всего процесса оксигэтилирования. Контроль за расходом и подачей этилена ведут при

помощи охлаждаемого мерника 6 и по давлению в реакторе. После присоединения к жирным кислотам заданного количества окиси этилена подачу ее в реактор прекращают. Полученный готовый продукт — деэмульгатор ОЖК после охлаждения до 80° С и продувки реактора азотом сливают в емкость готовой продукции или разливают в бочки для отправки потребителю. Характеристика деэмульгатора ОЖК приведена ниже:

Плотность $\rho_{\frac{20}{4}}^{\frac{20}{4}}$	1,05
Температура, °С	
застывания	38—42
посветления 1%-ного водного раствора ОЖК, содержащего 5% хлористого натрия	73—75
Содержание оксиэтиленовых групп, %	66—70
Вязкость при 80° С, <i>сст</i>	50
Поверхностное натяжение 0,05%-ного водного раствора на границе с воздухом, <i>эрг/см²</i>	43—45

Деэмульгатор ОЖК по внешнему виду темно-коричневая парафинообразная масса, хорошо растворимая в воде. Для деэмульгирования нефтяных эмульсий применяют обычно 2—5%-ный водный раствор ОЖК. Водный 2%-ный раствор ОЖК имеет рН = 7—8. Так как в технических жирных кислотах содержится около 15% нейтральных веществ (углеводородов и смолистых веществ), водные растворы ОЖК слегка мутные. Водные раствор ОЖК готовят, перемешивая расплавленный деэмульгатор с подогретой до $\approx 80^{\circ}$ С водой.

По этой же технологической схеме (см. рис. 65) можно получить деэмульгаторы ОЭС (оксиэтилированные жирные спирты) и КС-59 (оксиэтилированные моноэфиры ксилита). Для получения деэмульгатора ОЭС оксиэтилируют жирные спирты, а для получения КС-59 — моноэфиры ксилита и синтетических жирных кислот.

ПРОИЗВОДСТВО ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ — ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ АЛКИЛФЕНОЛОВ (ОП-10, КАУФЭ, ОлПАСФЭ и др.)

Процесс производства оксиэтилированных алкилфенолов состоит из двух стадий: алкилирования фенолов и оксиэтилирования. Схема производства показана на рис. 66. Неионогенное вещество ОП-10 получают в промышленности в качестве моющего средства, применяемого во многих отраслях народного хозяйства.

Для получения ОП-10 фенол алкилируют фракцией полимербензина, содержащей олефины $C_8 - C_{12}$. Полученные алкилфенолы оксиэтилируют, присоединяя в среднем 10 молекул окиси этилена к одной молекуле алкилфенола. На этой же установке получают и вещество ОП-7, присоединяя к каждой молекуле алкилфенола в среднем 7 молекул окиси этилена.

Во ВНИИНефтехиме (по этой же технологической схеме) получены вещества КАУФЭ-14 и УФЭ-8. Сырьем для производства

КАУФЭ-14 служат технические фенолы (фракция 180—230° С), алкилированные непредельными углеводородами, содержащимися в крекинг- или сланцевом бензине. Среднее содержание оксиэтиленовых групп равно 14 на 1 моль алкилфенолов.

Для получения УФЭ-8 применяют техническую смесь угольных фенолов, более высококипящих, и конденсируют их с 8 моль окиси этилена. Продукты типа УФЭ-8 оказались хорошими ингибиторами сероводородной коррозии, но по деэмульгирующим свойствам они уступают другим оксиэтилированным алкилфенолам.

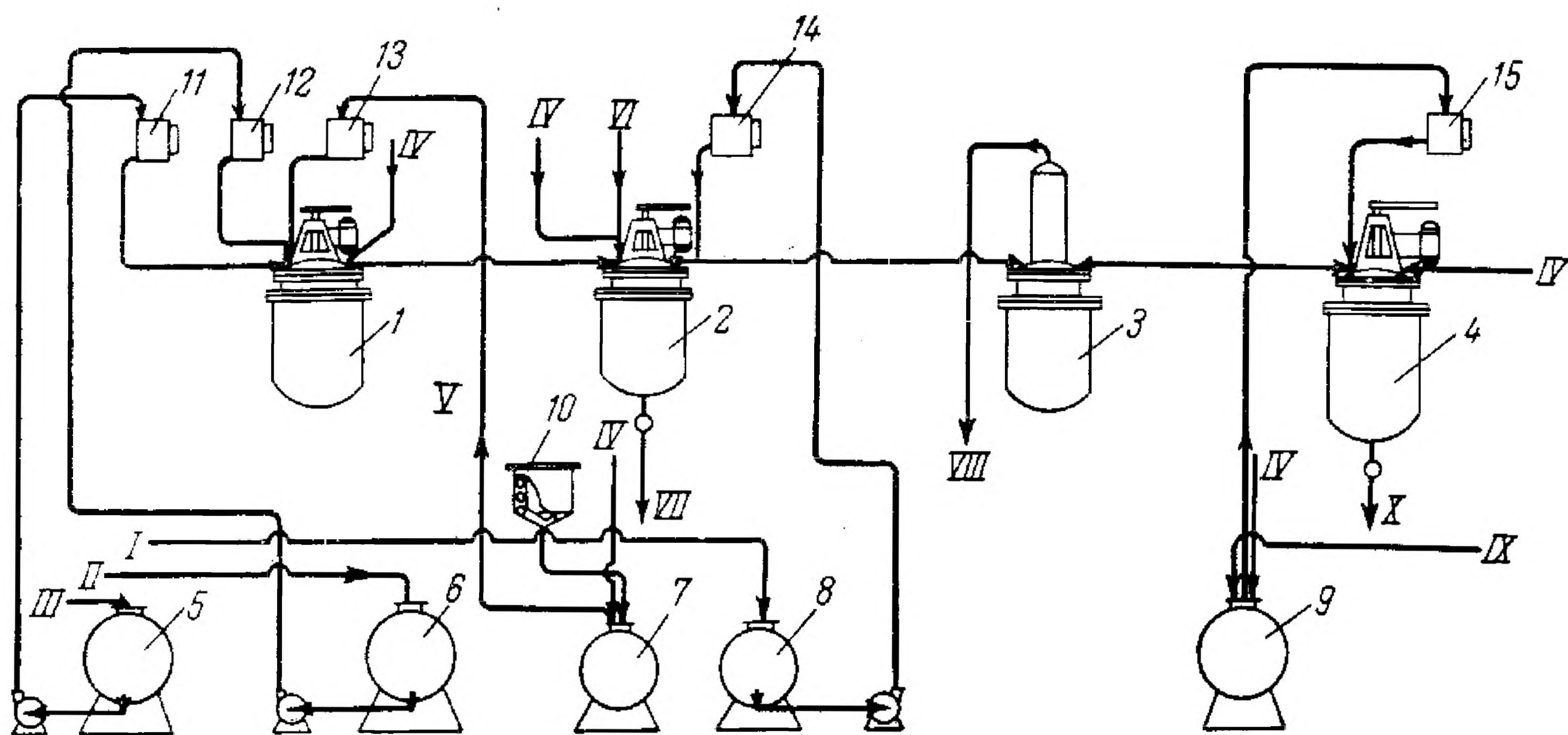


Рис. 66. Схема производства Ол 140-240 ПАСФЭ-35:

1 — алкилатор; 2 — аппарат для промывки и подщелачивания алкилата; 3 — аппарат для отгона легких фракций ($t_{\text{кип.}} \leq 200^\circ \text{C}$) и сушки алкилата; 4 — аппарат для конденсации алкилфенолов с окисью этилена; 5 — емкость для фенола; 6 — емкость для олефинов; 7 — емкость для бензолсульфокислоты (БСК); 8 — емкость для 40%-ной щелочи; 9 — емкость для окиси этилена; 10 — аппарат для плавления БСК; 11 — мерник фенола; 12 — мерник олефинов; 13 — мерник БСК; 14 — мерник раствора щелочи; 15 — мерник окиси этилена. Линии: I — щелочь; II — олефины; III — фенол; IV — азот; V — БСК; VI — промывная вода; VII — промывные воды в ловушку; VIII — алкилат на конденсацию; IX — окись этилена; X — готовая продукция.

Во ВНИИ НП получили деэмульгатор оксиэтилированием смеси алкилкрезолов (побочного продукта при производстве антиокислительной присадки ДБПК для масел). Этот деэмульгатор был назван ВНИИ НП-58. В отличие от предыдущих алкилфенольных деэмульгаторов для его производства не нужна установка алкилирования фенолов, так как используют готовые алкилкрезолы, получаемые при алкилировании трикрезольной или дикрезольной фракции изобутиленом. На каждую молекулу алкилкрезолов приходится 28—30 групп окиси этилена.

В институте Гипростокнефть под руководством А. А. Петрова [98] подробно исследованы деэмульгирующие свойства оксиэтилированных алкилфенолов различного строения и выявлены наиболее эффективные деэмульгаторы этого типа. Одним из самых эффективных деэмульгаторов оказался реагент под названием ОлПАСФЭ. Технологическая схема его получения та же, что и ОП-10 (см. рис. 66),

но в качестве сырья применяют вместо полимербензина фракцию α -олефинов 140—240° С среднего молекулярного веса 176,5, содержащую 90% непредельных углеводородов $C_{12} - C_{13}$.

Условия алкилирования фенола с бензосульфокислотой (БСК) в качестве катализатора следующие: температура 130° С; мольное соотношение фенола и олефинов, фенола и БСК соответственно 1 : 1, 1 : 0,13. В первые 2 ч подают 55—60% общего количества олефинов, во вторые 2 ч 25—30% и в третьи 2 ч остальные 10—20%.

По окончании ввода олефинов реакционную массу выдерживают 1 ч при 130° С. Затем алкилат промывают водой для удаления БСК и оставшегося фенола и добавляют 1,5—2% 40%-ного раствора едкого натра. После перемешивания от алкилата под атмосферным давлением отгоняют воду и продукты, выкипающие до 200° С. Полученные безводные алкилфенолы оксиэтилируют при 130° С и 2 ат, присоединяя 30—40 моль окиси этилена на 1 моль алкилфенола или 80—85% от веса готового продукта. Процесс контролируют по расходу окиси этилена, иодометрически определяя содержание оксиэтиленовых групп в отобранных пробах.

Авторы предложенного реагента на основании результатов проведенных испытаний считают, что реагент ОлПАСФЭ₃₀ [48] обладает селективным деэмульгирующим действием; на нефтях девонских месторождений он показал себя как эффективный деэмульгатор, а для эмульсий угленосных нефтей оказался неактивным. В институте Гипрвостокнефть были хроматографически разделены оксиэтилированные алкилфенолы и выделены фракции, характеризующиеся наибольшей деэмульгирующей способностью.

ПРОИЗВОДСТВО ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ТИПА БЛОКСОПОЛИМЕРОВ ОКИСЕЙ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА

Процесс получения деэмульгаторов типа блоксополимеров осуществляют периодически в три ступени (рис. 67). На первой ступени получают промежуточное полипропиленгликолевое производное. В реакционный аппарат 1 загружают расчетное количество обезвоженного сырья и 0,1—0,5% катализатора. Реактор может быть из нержавеющей стали или эмалированный. Он снабжен змеевиками для подогрева и охлаждения, мешалкой на 200—500 об/мин и рассчитан на 3 ат. В качестве катализатора применяют едкие натр и кали, или метилат натрия.

Массу нагревают до 80—90° С и азотом вытесняют из аппарата воздух. Мерник 2 заполняют жидкой окисью пропилена. По достижении температуры реакционной массы 80° С в реакторе создают вакуум и из мерника 2 сжатым азотом подают в реактор 1 через барботер окись пропилена. Процесс ведут при 90—120° С и избыточном давлении 1,2—1,5 ат. Постоянство температуры в процессе достигается подачей воды в рубашку аппарата.

При полимеризации происходит интенсивное поглощение окиси пропилена. После прекращения реакции температура снижается до

100° С и необходимое давление поддерживается сжатым азотом. Перед выпуском реакционной массы избыточную окись пропилена отдувают азотом. В результате реакции получают полипропиленгликоль. В зависимости от требуемой степени окиспропилирования на первой ступени готовят полипропиленгликоль молекулярного веса 700—900. Полученный на первой ступени полиоксипропиленгликоль переводят на вторую ступень окиспропилирования.

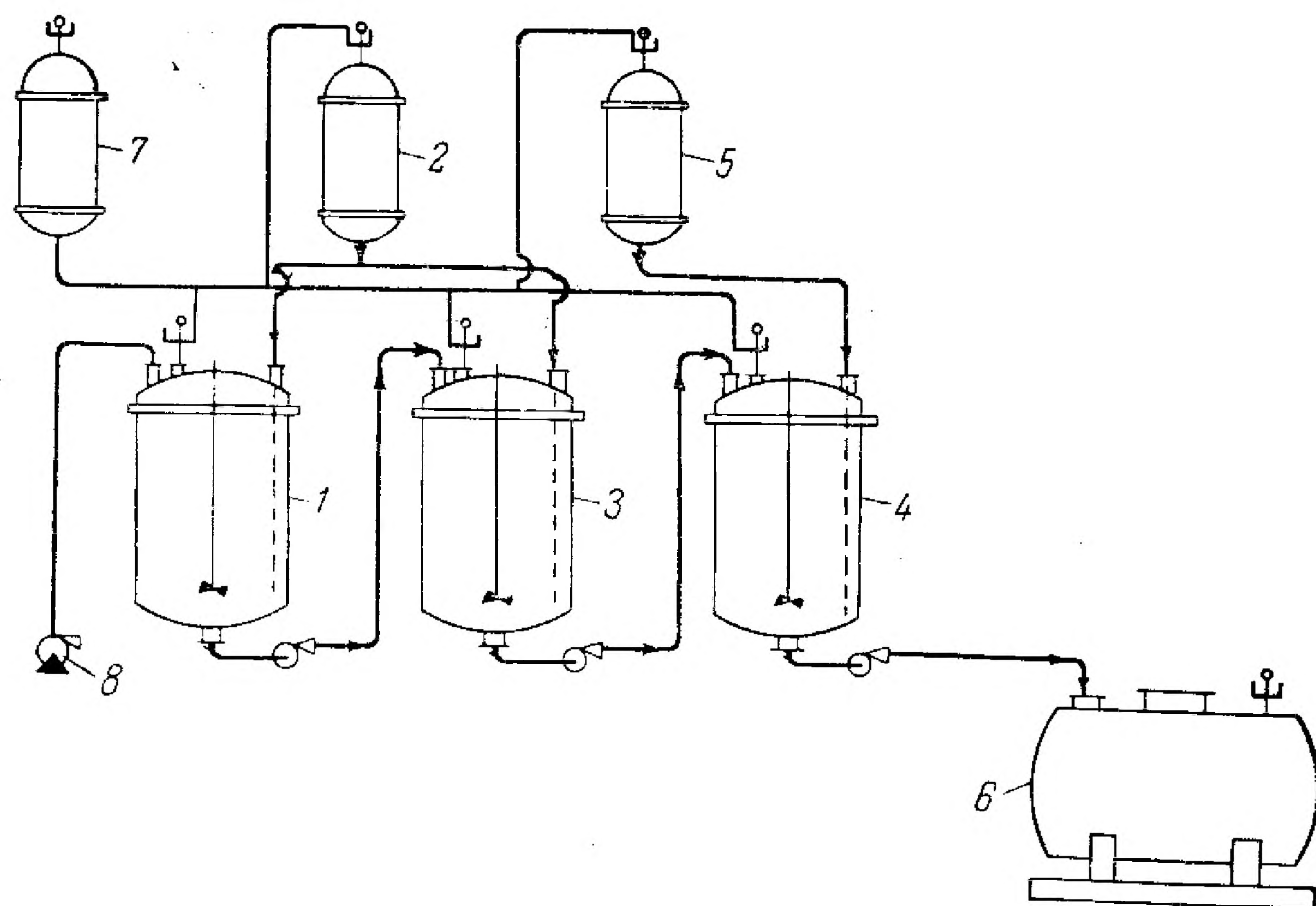


Рис. 67. Схема производства блоксополимеров окисей этилена и пропилена: 1 — реактор первой ступени окиспропилирования; 2 — мерник окиси пропилена; 3 — реактор второй ступени окиспропилирования; 4 — реактор оксиэтилирования; 5 — мерник окиси этилена; 6 — приемник готового продукта; 7 — емкость сжатого азота; 8 — вакуумный насос.

Технология процесса и конструкция реактора второй ступени те же. На второй ступени получают продукт заданного молекулярного веса.

Полипропиленгликоль со второй ступени окиспропилирования подают в реакционный аппарат 4, где его оксиэтилируют. Окись этилена подают из мерника 5, оборудованного, так же как мерник 2, приборами для пневматического взвешивания. Оксиэтилирование ведут при температуре реакционной массы 130—140° С и избыточном давлении в реакционном аппарате 1,5—2 ат. По окончании оксиэтилирования аппарат продувают азотом, массу, не прекращая перемешивания, охлаждают до 80—90° С и сжатым азотом переводят в приемник 6 готового продукта.

В зависимости от качества исходных веществ и требований к получаемому готовому продукту условия реакции могут быть несколько изменены, однако процесс производства и схема установки остаются прежними. Не изменяя существенно технологию производства, на такой установке можно получать несколько блоксополимеров

окисей пропилена и этилена с заданными свойствами. Некоторые блоксополимеры при испытании на различных нефтяных эмульсиях оказались наиболее высокоактивными деэмульгаторами (см. гл. VI).

ПРИМЕНЕНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ПРИ ОБЕЗВОЖИВАНИИ НЕФТИ НА ПРОМЫСЛАХ

Некоторые наиболее эффективные неионогенные деэмульгаторы, синтезированные в научно-исследовательских институтах СССР, были испытаны на нефтепромыслах и заводских ЭЛОУ. В тех же условиях испытывали диссольван 4411. Испытания блоксополимеров окисей пропилена и этилена и их смесей с НЧК на промысловых термохимических установках под давлением показали их высокую эффективность (табл. 27).

Технологическая схема термохимической установки обезвоживания под давлением приведена на рис. 17. Ромашкинскую нефть с 9—11% пластовой воды обезвоживали до 0,8—1,2% при расходе блоксополимеров 40 г/т, отстое в течение 2 ч при 60° С. После дополнительных 5—6 ч отстоя в резервуаре при 30—35° С в товарной нефти содержалось 0,2% воды.

Необходимая глубина обезвоживания (0,1—0,2%) достигается также после 2 ч отстоя при расходе блоксополимера 50 г/т или после 2,5—3 ч пребывания в отстойнике при 60° С.

Самым эффективным деэмульгатором для эмульсии ромашкинской нефти оказалась смесь блоксополимеров с НЧК; при расходе блоксополимеров 20 г/т и НЧК 1 кг/т вода полностью выделялась в отстойнике за 2 ч. Блоксополимеры показали такую же высокую эффективность, как диссольван 4411, при обезвоживании жигулевской и тяжелой высокосмолистой радаевской нефтей.

Большой интерес представляет применение блоксополимеров для разрушения особо устойчивых эмульсий, образующихся на старых бакинских промыслах — «Артемнефть» и «Бузовнынефть» с высоким (до 2%) содержанием механических примесей. В пластовой воде бакинских нефтепромыслов содержится очень мало (< 1%) солей. Для разрушения этих эмульсий расходуют около 10 кг/т НЧК, а иногда и больше. Как видно из приведенных в табл. 27 данных, блоксополимер 186 практически полностью разрушает устойчивую эмульсию артемовской нефти до содержания остаточной воды 0,2% при расходе 80 г/т. Эмульсия бузовнинской нефти, содержащая до 2% механических примесей, также разрушается блоксополимерами, но расход их значительно выше (192 г/т) и в нефти остается около 1,5% воды.

Другие неионогенные деэмульгаторы (оксиэтилированные алкилфенолы, спирты, жирные кислоты) по сравнению с блоксополимерами менее эффективны при обезвоживании нефти термохимическим способом. Для полного обезвоживания нефти с применением указанных деэмульгаторов при 50—70° С требуется более длительный отстой (8—15 ч). Повысить их эффективность в условиях термохимических

Показатели работы термохимических установок

Деэмульгатор	Расход деэмульгатора г/т	Содержание воды в сырой нефти %	Температура отстоя °С	Давление в отстойнике ат	Содержание воды в обезвоженной нефти, %		Нефть
					после отстойника	в товарной нефти	
Блоксополимер 204	40	11	60	5	0,8	0,2	Ромашкин- ская (девонская)
186	40	9	60	5	1,2	0,2	То же
ОЖК	50	9	60	5	1,3	0,2	»
Диссольван 4411	36	9	60	5	0,9	0,2	»
Смесь блоксополимера 204	20	10	60	5	0,1	Следы	»
НЧК	1000						
Смесь диссольвана 4411	21	10	60	5	0,1	»	»
НЧК	1050						
Блоксополимер 146	11	41	60	—	—	0,45	Жигулев- ская (девонская)
385	12	41	60	—	—	Следы	То же
186	90	25	55	—	—	0,2	Радаевская (угленос- ная)
186	81	18,5	60	—	—	0,2	Артемов- ская
186	192	35,1	66	—	—	1,7	Бузовнин- ская (содер- жание механиче- ских при- месей около 2%)

установок можно, подбирая смеси с другими поверхностно-активными веществами, обладающими синергетическим эффектом деэмульгирования.

ПРИМЕНЕНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ПРИ ЭЛЕКТРООБЕССОЛИВАНИИ НЕФТИ

При обессоливании нефти водой часто образуются более устойчивые эмульсии воды в нефти, чем на промыслах. Эти эмульсии можно разрушить только совместным действием электрического поля

высокой напряженности и эффективного деэмульгатора. Многолетний опыт работы заводских ЭЛОУ у нас и за границей показал, что для этих целей наиболее пригодны неионогенные деэмульгаторы.

За последние годы ВНИИ НП совместно с нефтеперерабатывающими заводами испытано в промышленных условиях большое количество отечественных и импортных деэмульгаторов на нефтях различных месторождений. В результате определена эффективность действия этих деэмульгаторов и разработаны технологические условия их применения для многих нефтей. Впервые неионогенные деэмульгаторы были испытаны на ЭЛОУ Ново-Горьковского НПЗ [84]. Наибольшее число испытаний было проведено на ЭЛОУ Московского НПЗ, работающего на ромашкинской нефти. ЭЛОУ этого завода состоит из одной термохимической ступени и двух электрических с шаровыми электродегидраторами (см. рис. 33). Во время испытаний установка работала по двухступенчатой схеме с отключенной термохимической ступенью. Ее производительность 350—400 м³/ч, избыточное давление в первом дегидраторе 5—6 ат, во втором 4,5—5,5 ат, перепад давления на распределительных головках 0,5—1 ат. На первую ступень для промывки подавали 1—4% воды, на вторую 5—7%.

При работе с эффективными неионогенными деэмульгаторами процесс обессоливания очень устойчив (табл. 28) несмотря на то, что поступающая на установку сырая нефть была разной обводненности (1,8—2,5%) и содержала 1793—5050 мг/л солей. Дренажная вода во время испытаний была чистой.

Для большинства испытанных деэмульгаторов характерно четкое разделение фаз, отсутствие промежуточной (ловушечной) эмульсии, чем значительно облегчается обслуживание ЭЛОУ. При четком разделении воды и нефти в электродегидраторах их можно оборудовать автоматическими межфазными регуляторами уровня воды и полностью автоматизировать процесс обессоливания нефти.

При высококачественном обессоливанием посредством блоксополимеров окисей этилена и пропилена и ОЖК можно объединять ЭЛОУ с перегонной установкой без промежуточных резервуаров. При этом снижаются потери нефти, особенно легких фракций, экономится тепло, сокращается количество необходимой теплообменной аппаратуры и резервуаров.

ЭЛОУ Куйбышевского НПЗ работает в других условиях. Высокосернистые и смолистые угленосные нефти (серноводская и бугурусланская), поступающие на этот завод, отличаются большими значениями плотности, вязкости и содержания смол и асфальтенов, вследствие чего они образуют с водой стойкие эмульсии. Особенно характерна в этом отношении серноводская нефть. Она поступает на завод со следами воды и сравнительно небольшим содержанием солей (500 мг/л). Однако удалить эти соли из нефти очень трудно, промывная вода плохо отстаивается. С деэмульгатором НЧК эмульсия не разрушается. Результаты работы установки с различными

Показатели работ ЭЛОУ Московского НПЗ

Деэмульгатор	Расход деэмульгатора г/т	Содержание в нефти						Примечания
		сырой		обессоленной				
		ВОДЫ %	ХЛОРИДОВ мг/л	первая ступень		вторая ступень		
				ВОДЫ %	ХЛОРИДОВ мг/л	ВОДЫ %	ХЛОРИДОВ мг/л	
НЧК	506	2,0	1793	1,1	—	0,3	193	—
ОП-10	39	2,0	2070	0,5	389	0,06	28	—
ОЖК	20	1,8	1947	0,4	533	0,1	26	—
КС-59	22	2,0	1843	0,5	459	0,07	26	—
ОЭС	33	2,0	3000	—	—	0,1	37	—
Блоксополимер 146	31	2,0	3960	0,2	173	0,1	49	Водорастворимый
» 186	19	1,8	3200	0,2	331	0,1	43	—
» 157	16	2,2	4390	0,2	404	0,1	43	Нефтераст- творимый
Полимер 480	22	2,0	4100	0,2	322	0,1	47	То же
Э480	29	2,4	5050	0,2	283	0,1	44	»
Диссольван 4411	31	2,2	4220	0,2	350	0,1	47	—
АНП-2	41	2,4	4580	0,2	456	0,1	50	Катионо- активный
Смесь НЧК и диссольвана 4411	230/27	2,5	4760	—	—	0,1	47	—

деэмульгаторами представлены в табл. 29. Схема установки приведена на рис. 32.

Применение неионогенных деэмульгаторов типа оксиэтилированных алкилфенолов (ОП-10, КАУФЭ и др.) не дало положительных результатов при обессоливании угленосных нефтей. Наилучшие результаты получены при работе с блоксополимерами окисей этилена и пропилена и ОЖК. Электрический режим в электродегидраторах был ровным, сила тока не повышалась. При использовании указанных деэмульгаторов промывную воду можно подавать как на термохимическую, так и на электрическую ступени. В результате увеличения подачи воды на промывку снижается содержание в нефти остаточных солей. Обессоливание бугурусланской нефти следует проводить с 15—30 г/т деэмульгаторов типа блоксополимеров окисей этилена и пропилена, а серноводской — с 35—50 г/т.

На Новокуйбышевском НПЗ были испытаны оксиэтилированные алкилфенолы (ОП-7, КАУФЭ-14, УФЭ-8) на мухановской нефти. Испытания показали, что с переходом на неионогенные деэмульгаторы качество обессоленной нефти улучшается при небольшом их расходе.

Результаты обессоливания нефти на Куйбышевском НПЗ

Деэмульгатор	Расход деэмульгатора г/т	Содержание в нефти						Нефть
		сырой		обессоленной				
		воды %	хлоридов мг/л	первая ступень		вторая ступень		
				воды %	хлоридов мг/л	воды %	хлоридов мг/л	
ОЖК	44	0,3	877	0,1	175	—	—	Серноводская
»	41	0,7	712	0,05	390	0,05	112	
»	47	0,7	3760	0,1	231	—	—	Бугурус-ланская
Блоксополимер								
385	14	0,4	1252	0,3	334	0,05	56	»
186	17	0,6	1825	0,3	351	0,05	52	»
Диссольван								
4411	16	0,85	1832	0,15	361	0,05	59	»
Блоксополимер								
186	36	0,3	558	0,3	287	0,1	123	Серноводская
385	39	0,4	482	0,2	318	0,1	104	»
Диссольван								
4411	40	0,3	681	0,4	317	0,1	127	»
ОП-7	2000	1,0	3386	—	—	0,1	236	»
НЧК	2000	0,2	592	—	—	0,1	308	Бугурус-ланская

На Красноводском НПЗ перерабатывается смесь нефтей туркменских месторождений, которые относятся к группе труднообессоливаемых, так как образуют с водой устойчивые высокодисперсные эмульсии, плохо разрушаемые в электродегидраторах без деэмульгаторов. При испытании блоксополимеров применяли как пресную, так и морскую воду. Деэмульгаторы использовали в виде 3—6%-ных водных растворов. Производительность установки 100 м³/ч, на первую ступень подавали 2,5—3% воды, на вторую 3,5—5%.

Деэмульгаторы подавали на прием сырьевого насоса первой ступени. Как видно из данных, приведенных в табл. 30, обессоливание хорошо проходит при промывке как пресной водой, так и морской (содержание солей в обессоленной нефти 30 и 40 мг/л соответственно).

Хорошее обессоливание нефти при промывке морской водой с применением блоксополимеров объясняется глубоким ее обезвоживанием на обеих ступенях. Дренируемая вода была светлой с малым содержанием нефтепродуктов. Проведенные испытания показали, что при обессоливании нефти с применением блоксополимеров достигается полное разрушение эмульсии и необходимое обессоливание нефти.

дегидраторов ровный и устойчивый, приемистость электродегидраторов к воде значительно больше, чем при работе на НЧК.

При работе с неионогенными деэмульгаторами качество обессоленной нефти значительно улучшается; при расходе деэмульгатора 40—50 г/т содержание солей равно 40—50 мг/л. Содержание нефтепродуктов в сточных водах снизилось в 6 раз по сравнению с применением НЧК и стало равным 20—25 мг/л. При четком разделении дренаж воды можно полностью автоматизировать.

На Салаватском НПЗ проводилось обессоливание арланской, ишимбайской и шкаповской нефтей. В них содержится сравнительно немного воды и солей, но они трудно обессоливаются и требуют многоступенчатой обработки. Обессоливание их проводят по трехступенчатой схеме. Первая ступень термохимическая. Следующие две ступени электрические, каждая из которых состоит из 6 вертикальных электродегидраторов.

ОЖК испытывали по двух- и трехступенчатой схемам при температуре нефти 82—78° С, давлении в электродегидраторах 3—3,5 ат, перепаде давления на смесительных клапанах 0,7—0,9 ат. Как видно из результатов испытаний, приведенных в табл. 31, деэмульгатор ОЖК можно с успехом применять для обессоливания ишимбайской нефти. При расходе ОЖК 25—35 г/т остаточное содержание солей составляет 30—40 мг/л. Дренажная вода была светлой и содержала незначительное количество нефтепродуктов.

Таблица 31

Результаты обессоливания нефтей в три ступени на Салаватском НПЗ

Деэмульгатор	Содержание в нефти									Нефть
	Расход деэмульгатора, г/т	сырой		обессоленной						
		воды %	хлоридов мг/л	термохимическая ступень		первая электрическая ступень		вторая электрическая ступень		
				воды %	хлоридов мг/л	воды %	хлоридов мг/л	воды %	хлоридов мг/л	
НЧК	2200	1,8	3043	0,2	360	0,3	111	0,2	57	Ишимбайская
ОЖК *	23	1,07	1589	0,23	134	0,16	74	0,15	41	»
НЧК	4000	2,8	7469	0,22	444	0,25	100	0,26	53	Арланская
ОЖК	66	2,5	6500	3,2	4552	0,4	605	0,7	118	»
НЧК	1900	0,9	1677	0,17	251	0,16	70	0,16	35	Шкаповская
ОЖК *	17	0,24	400—2300	—	—	0,16	67	0,18	30	»

* Обессоливание проводили в две электрические ступени.

Для арланской нефти с применением ОЖК удалось добиться удовлетворительных результатов при обессоливании только в три

электрические ступени. Обессоливание шкаповской нефти с деэмульгатором ОЖК прошло без затруднений в две ступени. Вода в электродегидраторах хорошо отстаивалась, была светлой, с незначительным количеством нефтепродуктов, среднее содержание солей в обессоленной нефти составляло 30 мг/л.

На Пермском НПЗ перерабатывается чернушинская нефть, которая имеет высокую плотность и вязкость, содержит значительное количество смол, серы и механических примесей, поэтому плохо поддается обессоливанию. После обессоливания с НЧК в нефти содержится 571 мг/л солей. Представленные в табл. 32 данные показывают, насколько полно разрушается эмульсия и хорошо удаляются соли.

Таблица 32

Показатели обессоливания чернушинской нефти на Пермском НПЗ

Деэмульгатор	Расход деэмульгатора, г/т	Производительность установки, м ³ /ч	Температура, °С	Содержание в нефти						Примечания
				сырой		обессоленной				
				воды %	хлоридов мг/л	первая ступень		вторая ступень		
						воды %	хлоридов мг/л	воды %	хлоридов мг/л	
ОЖК	40	140	83	1,1	2712	0,1	338	0,1	127	Деэмульгатор подавали на прием сырьевого насоса
»	26/15	135	83	2,4	2401	Следы	306	Следы	63	Подавали ОЖК на обе ступени электродегидраторов
»	33	137	80	2,5	3190	0,1	250	0,05	62	Обессоливание в три ступени: термохимическая и две электрические
Дис-сольван 4411	46	108	90	1,2	2321	Следы	209	Следы	37	Обессоливание по двухступенчатой схеме
НЧК	2500	—	90	1,5	1846	—	—	0,5	571	Обессоливание по трехступенчатой схеме

Испытание ОЖК проводили по трем вариантам. В первом варианте установка работала по двухступенчатой схеме без термохимической ступени с подачей ОЖК на прием сырьевого насоса. По второму варианту установка работала аналогично, только на вторую ступень перед смесительным вентилем подавали дополнительное количество ОЖК. При этом количество ОЖК на первую ступень снижено до 21—30 г/т. Дополнительную подачу ОЖК проводили

для повышения эффективности второй ступени. В третьем варианте установка работала по трехступенчатой схеме с термохимическими отстойниками без подачи в них воды. ОЖК (29—38 г/т) вводили при этом на прием сырьевого насоса.

Во всех вариантах на вторую ступень электродегидраторов подавали холодную воду, на первую ступень — воду, дренируемую из дегидраторов второй ступени. Во всех трех случаях на первой ступени содержание солей уменьшалось до 200—400 мг/л. Однако при однократной подаче ОЖК содержание солей в нефти после второй ступени составляло 127 мг/л, при двукратной снижалось до 63 мг/л. При трехступенчатом обессоливании содержание остаточных солей в нефти то же, что и при двухступенчатой обработке.

Качество обессоленной нефти при использовании диссольвана 4411 улучшается, содержание остаточных солей составляет при этом 37 мг/л. Применение неионогенных деэмульгаторов для обессоливания чернушинской нефти показало также их высокую эффективность.

В табл. 33 представлены результаты обессоливания на Ново-Уфимском НПЗ в горизонтальных электродегидраторах с разными деэмульгаторами.

Таблица 33

Результаты обессоливания на Ново-Уфимском НПЗ

Деэмульгатор	Расход деэмульгатора, г/т	Содержание в нефти						Примечания
		сырой		обессоленной				
		воды %	хлоридов мг/л	ЭГФ-80		ЭГ-80		
				воды %	хлоридов мг/л	воды %	хлоридов мг/л	
НЧК . . .	1500	0,2	402	0,3	15	0,3	12	Туймазинская нефть. Электродегидраторы работали параллельно в одну ступень Туймазинская нефть. Электродегидраторы работали последовательно Смесь арланской и туймазинской нефтей (2 : 1) Смесь ромашкинской и шкаповской нефтей (3 : 1)
То же . .	1500	0,7	375	1,0	22	0,4	6	
» . .	2600	4,0	6850	1,0	317	0,2	54	
» . .	1260*	3,3	6350	0,3	15	0,2	13	
Диссольван 4411 . .	28,0	2,8	6282	0,3	38	0,4	26	То же »
ОЖК . . .	27,0	3,3	7263	0,2	21	0,15	15	

* Одновременно подавали 73 г щелочи.

Проведенные промышленные испытания неионогенных деэмульгаторов при обессоливании нефтей различных месторождений показывают, что наиболее эффективны как нефте-, так и водорастворимые деэмульгаторы типа блоксополимеров окисей этилена и пропилена. Эти соединения характеризуются наибольшей деэмульгирующей активностью по отношению к большинству нефтей (девонских и угленосных). Хорошее обессоливание нефти может быть достигнуто и при использовании ОЖК и алкилфенолов. При использовании неионогенных деэмульгаторов значительно улучшается качество сточных вод. Благодаря четкому разделению воды и нефти процесс обессоливания можно полностью автоматизировать.

При получении устойчивых результатов по обессоливанию с высокоэффективными деэмульгаторами можно объединять ЭЛОУ с АВТ, что даст значительный экономический эффект.

СТОЧНЫЕ ВОДЫ ОТ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

Сточные воды от обессоливания нефти на нефтеперерабатывающих заводах составляют 5—8% от общих стоков, но они обычно наиболее загрязнены нефтепродуктами и солями. Особенно сильно загрязнены сточные воды ЭЛОУ, работающих на деэмульгаторе НЧК. Это объясняется тем, что расход малоэффективного анионного деэмульгатора составляет 1—2 кг на 1 т нефти ромашкинского месторождения, а для тяжелой арланской нефти увеличивается до 4 кг/т. Высокая концентрация в сточных водах сульфонафтенатов, вводимых с НЧК, наряду с разрушением эмульсии типа В/Н способствует образованию эмульсии типа Н/В, которая и является основным загрязнителем воды.

При замене деэмульгатора НЧК эффективными неионогенными деэмульгаторами содержание нефтепродуктов в сточных водах ЭЛОУ значительно снизилось. Расход неионогенных деэмульгаторов на ЭЛОУ составляет 15—50 г/т. Такие концентрации недостаточны для образования эмульсий типа Н/В. В табл. 34 приведены заводские данные о содержании нефтепродуктов в сточной воде ЭЛОУ при работе с НЧК и ОП-10.

Вследствие образования эмульсии прямого типа при работе ЭЛОУ с НЧК и малой его эффективности в электродегидраторах не было четкого разделения воды и нефти, на границе раздела фаз выделялся слой обводненной эмульсии нефти и автоматический дренаж воды не осуществлялся. Нефть, улавливаемая в нефтеловушках при помощи НЧК, представляла собой очень стойкую, сильно обводненную эмульсию. Как видно из данных, приведенных в табл. 34, при использовании неионогенных деэмульгаторов содержание нефтепродуктов в сточных водах ЭЛОУ резко снижается. Наибольшее количество нефтепродуктов, уносимых со сточной водой, выделяется в нефтеловушке. Кварцевые фильтры малоэффективны при работе на неионогенных деэмульгаторах.

Снижение содержания нефтепродуктов в сточных водах ЭЛОУ, работающей на неионогенных деэмульгаторах, является одним

Содержание нефтепродуктов в сточных водах Ново-Горьковского НПЗ [84]

Месяц	Содержание нефтепродуктов в стоках ЭЛОУ, мг/л				
	до нефте- ловушки	после нефте- ловушки	до фильтров	после фильтров	в пруде
Май	5445	814	—	130	—
Июнь	8287	870	—	185	—
Июль	13 225	1272	—	207	—
Август (до * 14 числа)	14 613	764	—	221	—
Август (после 14 числа)	9815	184	215	86	62
Сентябрь	4152	161	54	35	25
Октябрь	5533	101	36	26	26
Ноябрь	1972	84	30	21	20
Декабрь	1930	123	52	21	20

* П р и м е ч а н и е. С 13 августа установки ЭЛОУ работали с неионогенным деэмульгатором ОП-10, а до 13 августа — с НЧК. Режим установился только в октябре; до этого проводили промывку всей отстойной системы.

из важных преимуществ этих деэмульгаторов по сравнению с анионными. В качестве неионогенных деэмульгаторов применяются полиэтиленгликолевые эфиры спиртов, жирных кислот, алкилфенолов, которые являются нетоксичными веществами [99]. Однако содержание неионогенных ПАВ в сточной воде выше установленных норм нежелательно, так как они ухудшают работу очистных сооружений.

Оксиэтилированные жирные кислоты менее токсичны, чем оксиэтилированные спирты. Однако надежных сведений о допустимых предельных нормах для многих веществ нет. В справочнике [99] указывается, что токсическое действие полигликолей молекулярного веса 200—5000 в производственных условиях не обнаружено. В том же справочнике (стр. 742) приведены данные И. Д. Гадаскиной о токсическом действии оксиэтилированных алкилфенолов, применяемых в качестве деэмульгаторов КАУФЭ-14 и УФЭ-8, и оксиэтилированных глицеридов синтетических жирных кислот под названием ЧНПЗ. Острое отравление мышей наблюдалось при введении с пищей весьма больших доз указанных веществ (для КАУФЭ-14 3,2 г/кг и для ЧНПЗ 10 г/кг).

Неионогенные вещества в зависимости от состава и строения гидрофобной части их молекулы, а также от величины гидрофильной цепи могут способствовать росту бактерий или задерживать его. Так, оксиэтилированные кислоты стимулируют рост молочнокислых бактерий, а оксиэтилированные спирты и амины задерживают его.

Неионогенные ПАВ, применяемые в качестве эффективных деэмульгаторов (блоксополимеры окисей алкиленов на базе проиленгликоля и оксиэтилированные жирные кислоты), не обладают бактерицидными свойствами, но они плохо разлагаются при биохимической очистке сточных вод.

Дежан установил, например, что твин 80 (оксиэтилированный ангидросорбитмоноолеат) поддается биологическому воздействию, а лиссапол (оксиэтилированные производные октилкрезола) не разлагается, но при концентрации до 0,01% эти вещества не мешают биохимическому окислению.

Оксиэтилированные алкил- и ариламины большого молекулярного веса являются бактерицидными веществами для аэробных и анаэробных бактерий сточных вод. При совместном применении неионогенных ПАВ и других бактерицидных веществ существенную роль играет взаимодействие между ними. Имеются данные о том, что неионогенные вещества ослабляют дезинфицирующее действие четвертичных аммониевых соединений [99].

Неионогенные ПАВ обладают большими значениями поверхностной активности, эмульгирующей и пенообразующей способности, стабильностью к растворам солей, щелочей и кислот. Кроме того, их водные растворы характеризуются высоким химическим потреблением кислорода и весьма малым биохимическим потреблением.

Синтетические ПАВ, содержащиеся в сточной воде, попадая в очистные сооружения, увеличивают вынос взвешенных частиц из отстойников, образуют большие массы пены, снижают количество активного ила в аэротенках и подавляют процесс нитрификации.

По данным [100], для обеспечения устойчивого режима биологической очистки сточных вод нужно, чтобы содержание таких, например, неионогенных веществ, как ОП-10, было небольшим. Устойчивый режим аэротенков при полной очистке может быть обеспечен при содержании ОП-10 не более 10 мг/л. При неполной биологической очистке допустимая концентрация может быть увеличена до 20 мг/л. При очистке сточных вод на биофильтрах или полях фильтрации содержание в сточных водах ОП-10 может быть повышено до 40 мг/л, а сульфанола до 20 г/л.

Указанные концентрации даны с учетом предупреждения пенообразования и последствий, связанных с ним. Авторы указанной выше книги предупреждают, что такие соединения, как ОП-10 и сульфанола не поддаются даже незначительному разрушению и изменению при биологической очистке сточных вод и вместе с очищенными сточными водами поступают в водоемы или грунтовые воды. Поэтому нужно регулировать поступление в городские канализации сточных вод, содержащих синтетические поверхностно-активные вещества, таким образом, чтобы их концентрация не превышала указанных выше предельных норм [101].

Исходя из изложенного, необходимо знать возможное содержание в сточных водах НПЗ неионогенных ПАВ. Если принять расход неионогенного деэмульгатора для обессоливания нефти на ЭЛОУ равным 20—40 г/т, потребление воды на промывку нефти 10—15% и растворимость деэмульгатора в воде 80% (20% водорастворимого неионогенного вещества остается в нефти), то максимальная концентрация его в сточной воде ЭЛОУ составит 150—400 мг/л. Так как максимальное количество сточных вод с ЭЛОУ составляет 5—8%

от общих стоков НПЗ (иногда значительно меньше), то содержание в них неионогенных ПАВ равно 6—16 мг/л. Чем эффективнее деэмульгатор, тем меньше его в стоках НПЗ. Снижать концентрацию синтетических ПАВ в сбрасываемых водах весьма важно для охраны от загрязнений водоемов и обеспечения нормальных условий работы биологических очистных сооружений.

На нефтепромыслах, где применяются синтетические ПАВ в качестве деэмульгаторов, лучше всего ликвидировать загрязненные ими сточные воды, закачивая их в поглощающую скважину после предварительной очистки от смолистых веществ и взвешенных частиц. Если это невозможно, то, так же как и на НПЗ, концентрация их в сбрасываемых сточных водах не должна превышать установленных норм для данных веществ.

Нефтерастворимые деэмульгаторы, обладая высокой деэмульгирующей активностью, не растворяются в воде, поэтому они содержатся в сточных водах в незначительных количествах.

КОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

Деэмульгаторы должны быть инертны по отношению к металлам. По своим химическим свойствам неионогенные ПАВ полностью удовлетворяют этим требованиям, так как они не вступают в реакции с солями и кислотами, содержащимися в обводненной нефти.

Но поверхностно-активные вещества, обладая хорошими моющими свойствами, смывают со стенок труб и оборудования нефтяные смолистые пленки и обнажают поверхность металла, которая корродирует под действием пластовой воды.

Коррозионная агрессивность нефти обуславливается главным образом пластовой водой с растворенными в ней хлоридами, сероводородом, двуокисью углерода и кислородом. Хорошо обезвоженная и обессоленная нефть практически не действует на металлы. П. А. Ребиндер считает, что на границе металл — углеводород — электролит коррозионные явления в значительной степени определяются смачивающей способностью соприкасающихся фаз. Если поверхность металла смачивается нефтью, то коррозия металла незначительна, если же пластовой водой, то коррозия сильно увеличивается в результате образования на поверхности металла тонкой пленки пластовой воды.

Поверхностно-активные вещества всегда улучшают избирательность смачивания поверхности той жидкостью, из которой происходит адсорбция. Поэтому водорастворимые деэмульгаторы способствуют усилению коррозии. Это подтвердилось работой [102] по оценке коррозионного действия эмульсии В/Н с добавкой различных деэмульгаторов в условиях подготовки нефти при 80° С. Наименее коррозионноагрессивна нефть с нефтерастворимым дипроксаминном 157, а наиболее — с водорастворимыми деэмульгаторами.

В той же работе приведены лабораторные данные по скорости коррозии стали Ст.3 ромашкинской нефти с различными деэмульга-

торами (рис. 68) в зависимости от времени контактирования. Как видно из графика, наиболее интенсивная коррозия развивается в начале контактирования металла с нефтью. В первые часы коррозионная активность нефти с разными деэмульгаторами различна, но со временем она становится одинаковой и составляет 0,05—0,1 г/(м²·ч). Установлено также, что рН дренажной воды в пределах 5—7 заметно не сказывается на изменении интенсивности коррозии. Испытания некоторых производных аминов в качестве ингибиторов

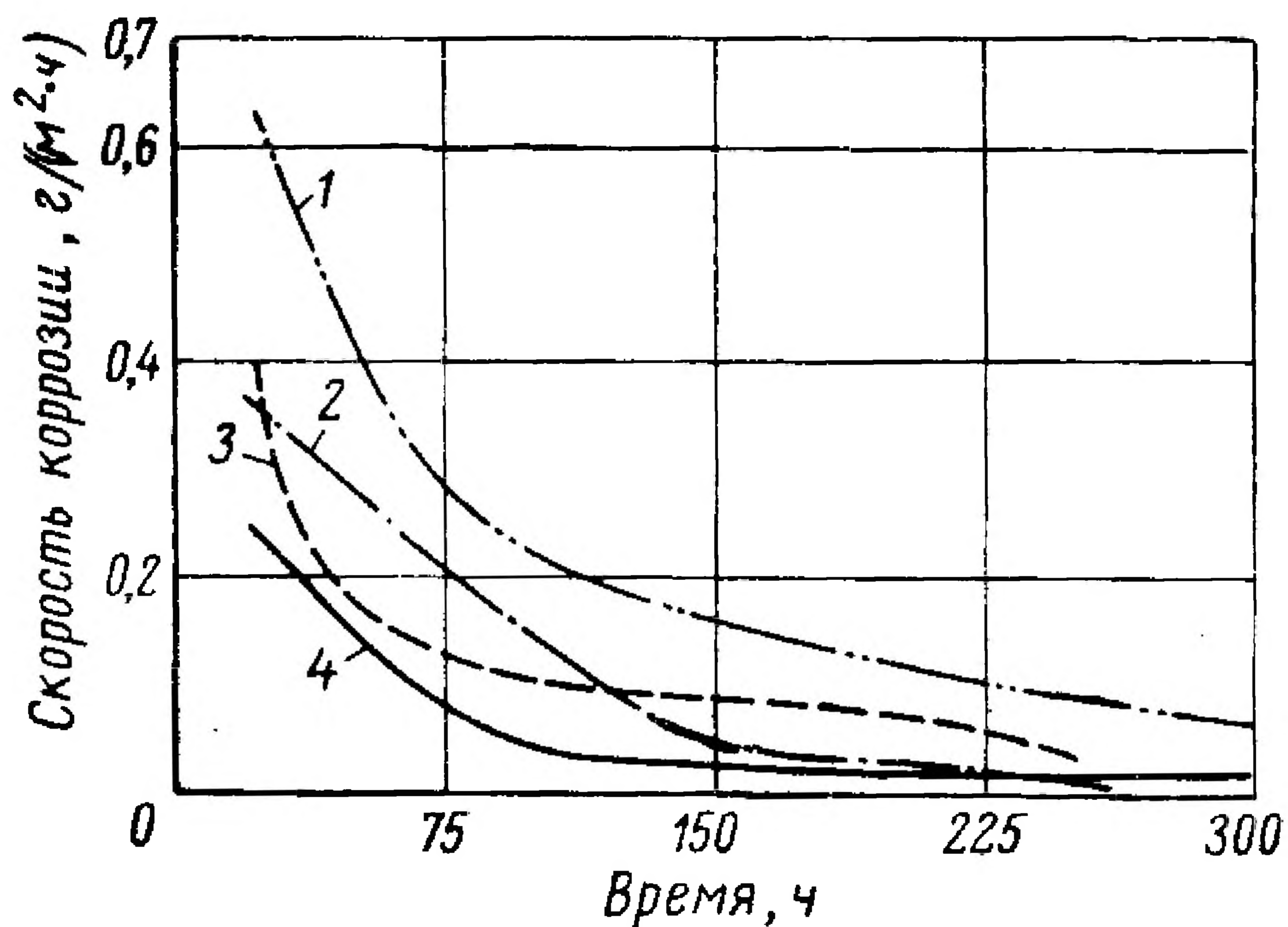


Рис. 68. Кривые зависимости скорости коррозии от времени для различных деэмульгаторов:

1 — диссольван 4411; 2 — ОЖК; 3 — НЧК; 4 — без деэмульгатора.

коррозии, а также импортных ингибиторов показали, что посредством их интенсивность коррозии может быть уменьшена на 80—90%.

НЕКОТОРЫЕ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРИМЕНЕНИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ПРИ ПОДГОТОВКЕ НЕФТИ

Как указывалось выше, подготовку нефти обычно проводят дважды: на нефтепромыслах и на нефтеперерабатывающих заводах. Основной задачей подготовки нефти на промыслах является максимальное удаление соленой пластовой воды, а на заводах — глубокое обессоливание нефти [103].

Себестоимость подготовки нефти (обезвоживание и обессоливание) зависит от степени обводненности нефти, устойчивости эмульсии, эффективности применяемых деэмульгаторов, требуемой глубины обезвоживания и обессоливания, типа и мощности установки, режима ее работы, а также местонахождения установки (промысел или завод).

Работами института Гипрвостокнефть [3] установлено, что себестоимость подготовки нефти изменяется прямо пропорционально

обводненности нефти. Каждый 1% воды в сырой нефти повышает себестоимость подготовки нефти приблизительно на 1—2% по сравнению с себестоимостью обработки нефти обводненностью 2—4%. Лузин В. И. [5] приводит следующие данные по структуре себестоимости подготовки нефти на промыслах (табл. 35), из которых следует, что основными статьями расхода являются стоимости деэмульгатора, пара и воды, расходуемых при подготовке нефти.

Таблица 35

Структура себестоимости промышленной подготовки нефти в Башкирской АССР за 1958—1961 гг. с применением деэмульгатора НЧК (в %) [104]

Статьи затрат	«Туймаза-нефть»	«Октябрьск-нефть»	«Аксаков-нефть»
	ЭЛОУ	термохимические установки	
Реагенты	53,6	37,2	40,4
Электроэнергия	5,2	—	8,2
Зарплата и начисление по соцстрахованию	9,7	5,2	7,9
Амортизация	11,9	9,5	7,2
Пар, вода	19,2	47,2	28,3
Прочие	0,4	0,9	8,0
Итого	100	100	100

С применением вместо НЧК эффективных неионогенных деэмульгаторов значительно снижаются расходы по статье «реагенты» при повышении качества подготовки нефти. Сравнительные затраты на деэмульгаторы различного состава при обессоливании ромашкинской нефти на ЭЛОУ представлены в табл. 36.

Таблица 36

Затраты на деэмульгатор при обессоливании 1 т нефти (по данным ВНИИ НП)

Деэмульгатор	Себестоимость 1 т	Расход г/т	Стоимость коп/т	Отношение к себестоимости ОЖК %
НЧК	14,2	1500	3,0	527
ОП-10	218,0	50	1,1	193
ОЖК	192,0	30	0,57	100
ОЭС	212,0	50	1,1	193
КС-59	329,0	30	0,92	162
Блоксополимер				
186	320,0	25	0,75	131
385	358,0	25	0,79	140

Как видно из данных табл. 36, эксплуатационные затраты на обессоливание 1 т нефти бывают наименьшими при использовании деэмульгатора ОЖК. Эти затраты в 1,6—1,9 раза меньше, чем при использовании других неионогенных деэмульгаторов, и более чем в 5 раз меньше, чем для НЧК.

Кроме эксплуатационных затрат при выявлении эффективности деэмульгаторов следует учитывать удельные капитальные вложения в их производство. Как видно из представленных в табл. 37 данных,

Таблица 37

Капитальные затраты на производство деэмульгаторов включая производство основного сырья, реагентов и общезаводское хозяйство (по данным ВНИИ НП)

Показатели	НЧК	ОП-10	ОЖК	ОЭС	КС-59	Блоксо- полимер 186
Капитальные затраты, руб/т	88,8	582,2	525	639,4	1146	509
в том числе на:						
деэмульгатор	18,8	50,6	19,4	19,4	19,4	55
сырье и реагенты	70,0	23,4	37,4	44,3	636,6	454
окись этилена	—	508,2	468,3	499,1	490,0	
Расход деэмульгатора, г/т	1500	50	30	50	30	25
Капиталовложения на обес- соливание 1 т нефти, коп	13,0	2,9	1,5	2,8	3,4	1,2
Соотношение капитальных затрат (производство ОЖК—100%)	870	193	100	187	227	97

капиталовложения в производство многих деэмульгаторов, в том числе и НЧК, за исключением ОП-10 и блоксополимеров одинаковы (18,8—19,4 руб/т). Капиталовложения в производство ОП-10, КАУФЭ₁₄ и других алкилированных фенолов в 2 раза выше, так как в процесс их производства включена стадия алкилирования фенолов. Среди других неионогенных деэмульгаторов наименьшие капитальные вложения требуются для производства деэмульгатора ОЖК.

Таким образом, как по эксплуатационным затратам, так и по капитальным вложениям, ОЖК и блоксополимеры являются самыми эффективными деэмульгаторами.

ЗАРУБЕЖНЫЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ

За рубежом в последнее время выпускается много деэмульгаторов для различных нефтей. Авторы считали необходимым провести сравнительные испытания на советских нефтях деэмульгаторов, предоставленных в их распоряжение объединением «Союзнефтеэкспорт». Необходимо было выяснить, какие деэмульгаторы наиболее пригодны для разрушения эмульсий типичных нефтей Советского Союза, и одновременно ознакомиться с производством и качеством деэмульгаторов, выпускаемых за границей.

Как известно, эффективность деэмульгаторов определяется: их расходом; качеством подготовленной нефти — содержанием в ней остаточных хлористых солей, воды и механических примесей; минимальными 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. Как указывалось ранее, расход наиболее эффективных зарубежных деэмульгаторов составляет при обезвоживании нефтей 50—100 г/м³ и при обессоливании 10—50 г/м³.

Во ВНИИ НП испытаны деэмульгаторы следующих фирм: «Hoechst», «BASF», «Chemische Werke Huls» и «Karl O. Helm» (ФРГ); «Petrolite», «Dow», «Industrial chemical and Dye» и «Nutro Products Corporation Oil Field chemicals» (США); «Glovers» (Англия); «Auby» (Франция); «TAJHO Industries Co. Ltd» (Япония); «Servo» (Голландия); «SPA J. K.» (Италия); «Sinpro» (Швейцария), а также деэмульгаторы ГДР и ЧССР.

По внешнему виду деэмульгаторы зарубежных стран представляют собой густые жидкости, мажеобразные или твердые вещества. В проспектах фирм указывается, что деэмульгаторы должны иметь низкую температуру застывания и относительно невысокую вязкость при низких температурах для удобства перекачки, транспортировки, дозирования, а также работы с ними в зимнее время. Для этой цели деэмульгаторы обычно растворяют в широких фракциях (160—

240° С; 170—270° С) ароматических углеводородов или в метиловом спирте и в виде 40—70%-ных растворов поставляют потребителям. Растворитель может оказывать некоторое влияние на процесс разрушения эмульсии воды в нефти.

Во ВНИИ НП зарубежные деэмульгаторы испытаны в лабораторных условиях термохимическим способом при разрушении искусственных эмульсий наиболее типичных нефтей (ромашкинской и арланской). Готовили 10- и 20%-ные эмульсии с дистиллированной и пластовой родой. Разрушение эмульсий проводили при 60° С в течение 4 ч. Для сравнения испытывали деэмульгатор фирмы «Hoechst» диссольван 4411, так как его уже применяют на отечественных нефтеперерабатывающих заводах.

ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ ФРГ

Характерной особенностью деэмульгаторов ФРГ является их хорошая растворимость в воде с образованием прозрачных растворов. По внешнему виду они сильно различаются между собой в зависимости от состава и количества добавленного к ним растворителя. Характеристика деэмульгаторов ФРГ, испытанных в СССР, приведена в табл. 38.

Таблица 38

Характеристика деэмульгаторов ФРГ

Фирма, образец	Внешний вид образца	Содержание ПАВ в образце %	Внешний вид ПАВ
«Hoechst», диссольван 4400	Светлая жидкость	65	Мазеобразная масса
«Hoechst», диссольван 4411	То же	65	Светлая мазеобразная масса
«Hoechst», диссольван 4422	»	62—65	То же
«Hoechst», диссольван 4433	»	65	»
«Hoechst», Ное Е1/289	Жидкость	66	Мазеобразная масса
«Karl O. Helm», бескол	Светлая мазеобразная масса	100	Светлая мазеобразная масса
«BASF», сепарол 22AQ	Жидкость, слегка окрашенная в желтый цвет	80	Густая неоднородная масса желтоватого цвета
«Chemische Werke Huls», 2379D	Светлая мазеобразная масса	100	Светлая мазеобразная масса
«Chemische Werke Huls», 2495D	Твердое вещество белого цвета	100	Твердое вещество белого цвета
«Chemische Werke Huls», 2400D	Светлая мазеобразная масса	100	Светлая мазеобразная масса

Деэмульгаторы фирмы «Hoechst» диссольтваны 4400, 4411, 4422 и 4433 представляют собой 65%-ные растворы ПАВ в воде (образцы 1958 г.) или в метиловом спирте (образцы 1961—1962 гг.). Эти деэмульгаторы являются высокомолекулярными (молекулярный вес 2500—3000) полиалкиленгликолями и пригодны только для разрушения эмульсий типа В/М. Для высокопарафинистых нефтей они менее пригодны, чем для ароматических или нефтей смешанного состава. Физико-химическая характеристика этих деэмульгаторов (без растворителя) приведена в табл. 39.

Таблица 39

Характеристика деэмульгаторов ФРГ
(без растворителя)

Деэмульгатор	Плотность ρ_{20}^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Содержание окиси алкилена *, %	Содержание, %					Температура, °С		Содержание неорганических веществ (зола), %	
				С	Н	N	S	O	помутнения 1%-ного водного раствора	посветления 1%-ного водного раствора		
Диссольтван												
4400 . . .	1,0540	1,4640	71,0	58,48	10,20	0,01	0,03	31,28	70	67	—	
4411 . . .	1,0485	1,4630	68,5	58,17	10,00	0,04	Отсутствует	31,79	70—65	65—62	0,67	
4422 . . .	1,0344	1,4600	66,8	59,54	10,27	0,06	0,08	30,05	80	75—79	—	
4433 . . .	1,0625	1,4620	71,0	58,00	10,07	0,04	0,02	31,87	70	67	0,65	
Бескол . . .	1,0765	1,4740	83,7	57,20	9,73	0,01	0,03	33,03	85	84	—	
Сепарол												
22AQ . . .	1,0485	1,4579	75,4	58,85	10,37	0,01	0,03	30,74	78—75	70	—	
22ORG . .	1,0473	1,4571	74,4	58,90	10,22	0,02	0,01	30,85	70	65	—	

* Из расчета на окись этилена.

Как показывают результаты анализа, деэмульгаторы состоят из углерода, водорода и значительного количества (30—32%) кислорода. Азот и сера в них практически отсутствуют. Таким образом, характеристика диссольтванов как полиалкиленгликолей подтверждается данными элементарного анализа. Диссольтваны можно отнести к соединениям типа блоксополимеров окисей пропилена и этилена.

Деэмульгатор бескол фирмы «Karl O. Helm» и сепаролы 22AQ, 22ORG, 221AQ и 221ORG фирмы «BASF» по элементарному составу и свойствам близки к диссольтванам и могут быть причислены к поверхностно-активным веществам такого же типа (см. табл. 38, 39).

В результате лабораторных испытаний деэмульгаторов ФРГ, проведенных ВНИИ НП на эмульсии ромашкинской нефти, установлена их высокая деэмульгирующая активность для нефтей такого

типа. Расход этих деэмульгаторов составлял 30—50 г/т нефти. Однако сепарол 22AQ несколько менее эффективен, чем диссольваны и бескол. Из диссольванов наиболее эффективны 4400 и 4411.

Значительно больше диссольванов и бескола требуется для разрушения эмульсии тяжелой арланской нефти (100—150 г/т). При этом водные растворы диссольванов разрушают эмульсии арланской нефти хуже, чем их растворы в ароматических углеводородах. В отношении эмульсии ромашкинской нефти такого различия не наблюдается.

Из выпускаемых фирмой «Chemische Werke Huls» деэмульгаторов 2400D, 2379D, 2495D на эмульсию ромашкинской нефти лишь деэмульгатор 2400D действует примерно так же, как и диссольван 4411, остальные два разрушают эмульсию этой нефти менее эффективно. Для обезвоживания арланской нефти все три деэмульгатора этой фирмы непригодны.

ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ США И АНГЛИИ

Деэмульгаторы американских и английских фирм, как правило, представляют собой растворы поверхностно-активных веществ во фракциях ароматических углеводородов, выкипающих в пределах 160—240° С и выше. Характеристика образцов американских и английских деэмульгаторов различных фирм представлена в табл. 40.

Из испытанных 18 образцов деэмульгаторов фирмы «Petrolite» наиболее эффективными при разрушении эмульсии ромашкинской нефти оказались S-22, S-25, S-39 и S-23. На эмульсию ромашкинской нефти они действуют так же, как диссольван 4411, на эмульсию же арланской нефти эти деэмульгаторы действуют более эффективно. Физико-химическая характеристика этих деэмульгаторов приведена в табл. 41.

Характерно для деэмульгаторов фирмы «Petrolite» наличие в них нефтерастворимых компонентов наряду с водорастворимыми, а также серы и в некоторых — азота.

Из представленных в табл. 40 двух образцов фирмы «Tretolite» один весьма сходен по внешнему виду и физико-химическим свойствам с деэмульгатором S-22 фирмы «Petrolite». Другой образец резко от него отличается — поверхностно-активное вещество его совершенно нерастворимо в воде. Физико-химическая характеристика его приведена в табл. 42.

Обращает на себя внимание высокое содержание азота, наличие серы, низкое содержание окиси алкилена и относительно высокое число омыления. По действию на эмульсию ромашкинской нефти предпочтение следует отдать первому из указанных выше образцов. По эффективности он уступает диссольвану 4411, но эффективность поверхностно-активных веществ, входящих в их состав, одинакова, если учесть их концентрацию в деэмульгаторах.

Образцы деэмульгаторов фирмы «Industrial chemical and Dye» (см. табл. 40) по составу (58% С; 10% Н; 0,01% N; 0,01% S; 31,99% O),

Характеристика деэмульгаторов США и Англии

Фирма, образец	Внешний вид образца	Содержание ПАВ в образце, %	Внешний вид ПАВ	Растворимость образца в воде	Растворимость ПАВ в воде
«Retrolite», S-22	Легкоподвижная жидкость красно-бурого цвета	50	Густая темная жидкость	Не растворяется (содержит в качестве растворителя фракцию углеводов)	Растворяется с образованием слегка мутного раствора
«Retrolite», S-23	То же	50	Темная густая вязкая масса	То же	Растворяется полностью
«Tretolite» Образец 1	Темная жидкость	40	Очень вязкая темная масса		Не растворяется
Образец 2	Темная жидкость с красноватым оттенком	40	Густая вязкая красноватая жидкость	»	Растворяется с образованием слегка мутного раствора
«DOW», E.P.A. 1917A	Подвижная темная жидкость с зеленоватым оттенком	55	Малоподвижная темная жидкость	»	Растворяется с образованием слегка мутного раствора
«Tar Residual», 6949	Темная жидкость	30	То же	»	Не растворяется
«Tar Residual», 6948	То же	26	Твердое вещество, прозрачное, коричневого цвета	»	То же
«Industrial chemical and Dye»	Светлая мазеобразная масса	100	Светлая мазеобразная масса	Растворяется, раствор прозрачный	
«Industrial chemical and Dye»	Светлая неоднородная масса, при стоянии расслаивается — верхний слой жидкий, нижний — мазеобразный	68,5	То же	То же	
«Glovers», фоумскол U 50/150	Светлая мазеобразная масса	100	Светлая мазеобразная масса		

Характеристика поверхностно-активных веществ деэмульгаторов фирмы «Petro-lite»

Деэмульгатор	Внешний вид ПАВ	Плотность ρ_{20}^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Содержание окиси алкилена, %		Содержание, %				
				на окись этилена	на окись этилена + окись пропиленна 1:1	C	H	N	S	O (по разности)
S-25	Темная масса, неподвижная при комнатной температуре, разжижается при 24° С	—	1,470	47	54	63,16	9,90	0,06	0,39	26,49
S-30	Темная малоподвижная жидкость	—	1,504	38	44	68,89	9,87	0,08	0,37	20,79
S-39	Темная масса; разжижается при 50° С	—	1,510	39,6	46	68,80	9,96	0,05	0,27	20,92
S-22 — часть, растворимая в нефти *	Подвижная жидкость темно-коричневого цвета	1,0227	1,4701	69,7 (на окись пропиленна)	—	65,81	9,99	0,03	0,38	23,79
S-22 — часть, растворимая в воде **	Густая темная малоподвижная жидкость	1,0474	1,4626	63,2	73,2	59,96	10,09	0,25	0,33	29,37

* Кислотное число 1,9; эфирное число 23,1.

** Кислотное число 4,9; эфирное число 0,54.

Характеристика деэмульгатора фирмы «Tretolite»

Продукт	Содержание, %					Кислотное число мг КОН/г	Число омыления мг КОН/г	Содержание окиси алкилена (из расчета на окись этилена) %
	С	Н	N	S	O			
Деэмульгатор без растворителя . . .	73,80	10,20	2,16	0,25	13,59	6,2	70	14,5
Растворитель . . .	87,37	10,41	0,03	2,0	0,19	—	—	—

физико-химическим свойствам и действию на эмульсии ромашкинской и арланской нефтей весьма сходны с деэмульгатором диссольтваном 4411.

Деэмульгаторы 6949 и 6948 фирмы «Tar Residual» хорошо разрушают эмульсию ромашкинской нефти, но уступают деэмульгатору S-22 фирмы «Petrolite» и диссольтвану 4411, очевидно, в связи со значительно меньшим содержанием поверхностно-активного вещества (см. табл. 40).

Деэмульгатор E. P. A. 1917A американской фирмы «Dow» эмульсию ромашкинской нефти разрушает примерно так же, как и диссольтван 4411, эмульсию же арланской нефти — хуже.

Деэмульгатор ND-10 фирмы «Nutro Products Corporation Oil Field Chemicals» эмульсию арланской нефти разрушает плохо.

Английский деэмульгатор фоумскол U 50/150 фирмы «Glovers» по физико-химическим свойствам, составу и действию на эмульсию ромашкинской нефти близок к диссольтвану 4411 и может быть отнесен к соединениям того же типа.

ФРАНЦУЗСКИЕ И ЯПОНСКИЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ

Из 17 деэмульгаторов французской фирмы «Auby» (марок норамокс, динорамокс, норуст) наиболее эффективно (примерно одинаково с диссольтваном 4411) действуют на эмульсию ромашкинской нефти норуст PR и норамокс S11. Оба деэмульгатора представляют собой светло-желтые прозрачные жидкости различной консистенции. Норуст PR более подвижен, содержит ~31% растворителя; норамокс S11 является 100%-ным ПАВ. Деэмульгаторы хорошо растворяются в воде с образованием прозрачных растворов. Содержание окиси алкиленов 45—49% (на окись этилена), элементарный состав ПАВ и содержание неорганических веществ (табл. 43) показывают, что они являются неионогенными деэмульгаторами, синтезированными на основе аминов (содержание азота 2,26 и 1,8%).

**Характеристика французских и японских деэмульгаторов
после отгонки от них растворителя**

Деэмульгатор	Плотность ρ_{20}^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Содержание окисей алкиленов (на окись этилена), %	Содержание, %					Содержание неорганических веществ (зола), %
				C	H	N	S	O	
Норуст PR	0,9932	1,4690	45,3	64,93	11,72	2,26	Отсутствует	21,09	—
Норамокс S11	1,0058	1,4690	49,4	63,22	11,14	1,80	0,01	23,83	0,16
Куритоник ЕВ 1000	—	—	0,5— 1,2	53,42	8,66	Отсутствует	7,35	—	15,16
ЕВ 2000	1,0537	1,4585	72,5	58,46	9,96	»	0,02	31,56	0,22
ЕВ 5000	1,0261	1,4261	60	60,45	10,42	0,61			—

Характерной особенностью этих деэмульгаторов являются их противокоррозионные и бактерицидные свойства. Сочетание высокой деэмульгирующей активности с противокоррозионными свойствами — ценное качество этих деэмульгаторов.

Деэмульгаторы фирмы «TAJHO Industries Co. Ltd» типа куритоник ЕВ 1000, ЕВ 2000 и другие (семь образцов) представляют собой окрашенные легкоподвижные жидкости. Наиболее эффективные из них ЕВ 1000, ЕВ 2000 и ЕВ 5000, они примерно одинаковы

Таблица 44

Характеристика французских и японских деэмульгаторов*

Деэмульгатор	Внешний вид образца	Содержание ПАВ в образце %	Внешний вид ПАВ
Норуст PR	Светло-желтая прозрачная жидкость	69	Светло-коричневая жидкость
Норамокс S11	Светло-желтая жидкость	100	Светло-желтая жидкость
Куритоник ЕВ 1000	Легкоподвижная жидкость розового цвета с оранжевым оттенком	60,8	Твердый, пластический продукт розовато-оранжевого цвета
Куритоник ЕВ 2000	Легкоподвижная жидкость розового цвета	69,8	Мазеобразная масса светло-розового цвета
Куритоник ЕВ 5000	Подвижная жидкость светло-желтого цвета	74	Жидкость желтого цвета

* Все деэмульгаторы и поверхностно-активные вещества за исключением куритоник ЕВ 5000 хорошо растворяются в воде с образованием прозрачных растворов.

по деэмульгирующей активности с диссольваном 4411. Первые два хорошо растворяются в воде, содержание ПАВ в них приведено в табл. 44.

В отличие от всех описанных выше деэмульгаторов куритоник ЕВ 1000 не имеет в своем составе окисей алкиленов (см. табл. 43), следовательно, не является неионогенным деэмульгатором. Его нельзя отнести и к катионоактивным ПАВ, так как он не содержит азота. Высокое содержание серы, кислорода, минерального остатка, наличие из металлов только натрия показывают, что куритоник ЕВ 1000 является анионоактивным деэмульгатором, в состав которого входят, в основном, натриевые соли сульфонатов (сульфосукцинаты).

Деэмульгатор куритоник ЕВ 2000 является неионогенным, с высоким содержанием окисей алкиленов (72,5% на окись этилена), т. е. примерно таким же, как в диссольване 4411.

ГОЛЛАНДСКИЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ

Деэмульгаторы голландской фирмы «Servo» представляют собой подвижные жидкости желтого цвета. Как и большинство зарубежных деэмульгаторов, это растворы поверхностно-активных веществ в органических жидкостях (фракции ароматических углеводородов 160—240° С). Содержание ПАВ в деэмульгаторах этой фирмы ~ 60%. В отличие от американских деэмульгаторов нефтерастворимых компонентов в их составе нет. После удаления растворителя поверхностно-активные вещества имеют вид вязкой жидкости оранжевого цвета, хорошо растворяются в воде с образованием прозрачных растворов. В поверхностно-активных веществах деэмульгаторов содержится сера, практически отсутствует азот, содержание углерода выше, а кислорода ниже, чем в диссольванах (табл. 45).

Из испытанных деэмульгаторов наиболее эффективны СРФ-167, СРФ-200, СРФ-201, причем на эмульсию ромашкинской нефти они действуют несколько менее эффективно, а на эмульсию арланской нефти — более эффективно, чем диссольван 4411.

ИТАЛЬЯНСКИЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ

Деэмульгаторы DS-901, DS-902 и др. итальянской фирмы «SPA JK» имеют вид бесцветных или светло-желтых легкоподвижных жидкостей и представляют собой растворы поверхностно-активных веществ в смеси ароматических углеводородов с пределами кипения 146—185° С. Деэмульгаторы NC-102 и NC-104 этой фирмы имеют вид легкоподвижных, темных с зеленоватым оттенком жидкостей. Согласно сообщению фирмы, содержание поверхностно-активных веществ в деэмульгаторах 40—60%. Физико-химическая характеристика деэмульгаторов, испытанных на советских нефтях, приведена в табл. 46.

**Характеристика французских и японских деэмульгаторов
после отгонки от них растворителя**

Деэмульгатор	Плотность ρ_{20}^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Содержание окисей алкиленов (на окись этилена), %	Содержание, %					Содержание неорганических веществ (зола), %
				C	H	N	S	O	
Норуст PR	0,9932	1,4690	45,3	64,93	11,72	2,26	Отсутствует	21,09	—
Норамокс S11	1,0058	1,4690	49,4	63,22	11,14	1,80	0,01	23,83	0,16
Куритоник ЕВ 1000	—	—	0,5— 1,2	53,42	8,66	Отсутствует	7,35	—	15,16
ЕВ 2000	1,0537	1,4585	72,5	58,46	9,96	»	0,02	31,56	0,22
ЕВ 5000	1,0261	1,4261	60	60,45	10,42	0,61			—

Характерной особенностью этих деэмульгаторов являются их противокоррозионные и бактерицидные свойства. Сочетание высокой деэмульгирующей активности с противокоррозионными свойствами — ценное качество этих деэмульгаторов.

Деэмульгаторы фирмы «ТАЙНО Industries Co. Ltd» типа куритоник ЕВ 1000, ЕВ 2000 и другие (семь образцов) представляют собой окрашенные легкоподвижные жидкости. Наиболее эффективные из них ЕВ 1000, ЕВ 2000 и ЕВ 5000, они примерно одинаковы

Таблица 44

Характеристика французских и японских деэмульгаторов *

Деэмульгатор	Внешний вид образца	Содержание ПАВ в образце %	Внешний вид ПАВ
Норуст PR	Светло-желтая прозрачная жидкость	69	Светло-коричневая жидкость
Норамокс S11	Светло-желтая жидкость	100	Светло-желтая жидкость
Куритоник ЕВ 1000	Легкоподвижная жидкость розового цвета с оранжевым оттенком	60,8	Твердый, пластический продукт розовато-оранжевого цвета
Куритоник ЕВ 2000	Легкоподвижная жидкость розового цвета	69,8	Мазеобразная масса светло-розового цвета
Куритоник ЕВ 5000	Подвижная жидкость светло-желтого цвета	74	Жидкость желтого цвета

* Все деэмульгаторы и поверхностно-активные вещества за исключением куритоник ЕВ 5000 хорошо растворяются в воде с образованием прозрачных растворов.

по деэмульгирующей активности с диссольваном 4411. Первые два хорошо растворяются в воде, содержание ПАВ в них приведено в табл. 44.

В отличие от всех описанных выше деэмульгаторов куритоник EB 1000 не имеет в своем составе окисей алкиленов (см. табл. 43), следовательно, не является неионогенным деэмульгатором. Его нельзя отнести и к катионоактивным ПАВ, так как он не содержит азота. Высокое содержание серы, кислорода, минерального остатка, наличие из металлов только натрия показывают, что куритоник EB 1000 является анионоактивным деэмульгатором, в состав которого входят, в основном, натриевые соли сульфонатов (сульфосукцинаты).

Деэмульгатор куритоник EB 2000 является неионогенным, с высоким содержанием окисей алкиленов (72,5% на окись этилена), т. е. примерно таким же, как в диссольване 4411.

ГОЛЛАНДСКИЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ

Деэмульгаторы голландской фирмы «Servo» представляют собой подвижные жидкости желтого цвета. Как и большинство зарубежных деэмульгаторов, это растворы поверхностно-активных веществ в органических жидкостях (фракции ароматических углеводородов 160—240° С). Содержание ПАВ в деэмульгаторах этой фирмы ~ 60%. В отличие от американских деэмульгаторов нефтерастворимых компонентов в их составе нет. После удаления растворителя поверхностно-активные вещества имеют вид вязкой жидкости оранжевого цвета, хорошо растворяются в воде с образованием прозрачных растворов. В поверхностно-активных веществах деэмульгаторов содержится сера, практически отсутствует азот, содержание углерода выше, а кислорода ниже, чем в диссольванах (табл. 45).

Из испытанных деэмульгаторов наиболее эффективны CPF-167, CPF-200, CPF-201, причем на эмульсию ромашкинской нефти они действуют несколько менее эффективно, а на эмульсию арланской нефти — более эффективно, чем диссольван 4411.

ИТАЛЬЯНСКИЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ

Деэмульгаторы DS-901, DS-902 и др. итальянской фирмы «SPA JK» имеют вид бесцветных или светло-желтых легкоподвижных жидкостей и представляют собой растворы поверхностно-активных веществ в смеси ароматических углеводородов с пределами кипения 146—185° С. Деэмульгаторы NC-102 и NC-104 этой фирмы имеют вид легкоподвижных, темных с зеленоватым оттенком жидкостей. Согласно сообщению фирмы, содержание поверхностно-активных веществ в деэмульгаторах 40—60%. Физико-химическая характеристика деэмульгаторов, испытанных на советских нефтях, приведена в табл. 46.

Характеристика деэмульгаторов фирмы «Servo» после отгонки от них растворителя

	Плотность ρ_{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Содержание окиси алкилена (из расчета на окись этилена) %	Число омылений мг КОН/г	Температура за- стывания °С	Содержание неорганических веществ (зола) %	Содержание, %							
							C	H	N	S	O			
Деэмульгатор														
СРФ-167	1,0351	1,4742	54,6	0,75	-7	0,90	62,67	10,45	0,06	0,38	26,44			
СРФ-201	1,0534	1,4800	60,7	2,74	-4	0,82	63,13	10,24	0,03	0,30	26,30			
СРФ-286	1,0445	1,4756	59,1	3,79	-8	0,90	62,21	10,35	0,00	0,27	27,17			
Растворитель														
СРФ-167	0,8700	1,4985	—	—	—	—	89,32	10,57	0,03	0,00	0,08			

**Деэмульгаторы итальянской фирмы «SPA JK»
(без растворителя)**

Деэмульгатор	Плотность ρ_{20}^{20}	Содержание окиси алкиленов (из расчета на окись этилена) %	Содержание, %				
			C	H	N	S	O (по разности)
DS-2468	1,0707	73,3	54,34	9,78	0,00	0,00	33,56
DS-2467	1,0505	—	58,60	10,10	0,00	0,00	32,30
DS-903	1,0518	71	59,00	10,10	0,02	0,00	30,88
DS-1903	1,0510	63	58,40	10,10	0,01	0,00	31,49
DS-1467	1,0458	72	59,66	10,14	0,00	0,00	30,20
DS-1468	1,0623	64	58,20	10,00	0,03	0,01	31,76
DS-2466	1,0482	63,5	58,90	10,10	Следы	0,00	31,00
DS-1920	1,0392	32,8	75,70	9,90	0,01	0,03	14,36
NC-102	1,0633	51	69,25	9,95	0,02	0,06	20,72
NC-104	1,0426	49,3	72,04	10,11	0,20	0,02	17,63

Поверхностно-активные вещества деэмульгаторов DS-2467, DS-903, DS-1903, DS-1467, DS-1468 и DS-2466 по элементарному составу близки к диссольвану 4411. Деэмульгатор DS-2468 отличается высокой плотностью, наиболее высоким содержанием окисей алкиленов и более низким содержанием углерода и водорода.

Деэмульгаторы NC-102 и NC-104 резко отличаются от остальных деэмульгаторов более низким содержанием окисей алкиленов (49—51% из расчета на окись этилена), высоким — углерода и низким — кислорода. Поверхностно-активные вещества этих деэмульгаторов растворяются в воде с образованием мутных растворов.

Наиболее эффективно разрушают эмульсии ромашкинской нефти деэмульгаторы DS-2468, NC-102 и NC-104. Деэмульгатор DS-2468 эмульсию арланской нефти разрушает плохо. Наиболее эффективно разрушает эмульсии ромашкинской и арланской нефтей деэмульгатор NC-102, причем на эмульсию арланской нефти он действует лучше, чем диссольван 4411.

ШВЕЙЦАРСКИЙ ДЕЭМУЛЬГАТОР

Деэмульгатор тифо DM 320 S фирмы «Siprho» представляет собой жидкость розового цвета. Содержание поверхностно-активных веществ в нем 60%. После отгонки растворителя (смеси ароматических углеводородов) поверхностно-активное вещество имеет вид густой вязкой жидкости красного цвета, хорошо растворяющейся в воде с образованием прозрачного раствора. Элементарный состав его такой же, как диссольвана 4411 (58,35% C; 10% H; 0,01% N; 0,03% S; 31,61% O). На эмульсию ромашкинской нефти этот деэмульгатор действует не хуже диссольвана 4411.

ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ ГДР И ЧССР

В ГДР синтезирован деэмульгатор эмулит 12. Это желтая мажеобразная масса, хорошо растворяющаяся в воде с образованием прозрачного раствора. По физико-химическим свойствам и составу деэмульгатор похож на диссольван 4411. По эффективности действия на эмульсии ромашкинской и арланской нефтей эмулит 12 также близок к диссольвану 4411.

В Советском Союзе испытаны деэмульгаторы двух типов, синтезированные в ЧССР: словасолы О и ЕЛ и катексолы 298 и 319. Первые из них — неионогенные поверхностно-активные вещества, вторые катионоактивные. Словасол О — продукт оксиэтилирования олеилового и цетилового спиртов (длина оксиэтиленовой цепи 20—25 групп); словасол ЕЛ — продукт оксиэтилирования рицинового масла. Катексол 298 по химическому составу является лауриламидопиридинхлоридом, катексол 319 — лауриламидопиридинсульфатом. Из этих деэмульгаторов наиболее эффективен словасол ЕЛ, однако он все же уступает диссольвану 4411.

Катексолы 298 и 319 менее эффективны, чем словасол ЕЛ, эффективность их при стоянии снижается. Водные растворы их имеют резкий, неприятный запах пиридиновых оснований, что затрудняет работу с ними. Словасол О хорошо обессоливает ромашкинскую нефть только при наличии электрополя.

На основании примерного определения свойств и состава зарубежных деэмульгаторов можно прийти к выводу, что они, за очень небольшим исключением, относятся к типу неионогенных поверхностно-активных оксиалкилированных соединений, в основном, блоксополимеров окиси пропилена и окиси этилена. Деэмульгирующая способность многих из них высока и зависит от длины цепей окисей алкиленов, порядка их присоединения к исходному веществу и от природы самого исходного вещества.

МЕТОДЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

В данной главе приведены только те методики, на которые нет утвержденных ГОСТов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ НЕФТИ

Эффективность деэмульгаторов необходимо испытывать на идентичных образцах эмульсии, поэтому ее готовят из безводной нефти и пластовой воды одного и того же месторождения или из товарной нефти и 20%-ного раствора технической поваренной соли в дистиллированной воде (предварительно отфильтрованного) так, чтобы содержание воды в получаемой эмульсии было около 20%. Средний радиус глобул воды в эмульсии составляет 2—6 мк. Эмульсию готовят за 16—18 ч до определения, чтобы обеспечить формирование защитных слоев на каплях эмульгированной воды.

Перед испытанием отбирают среднюю пробу эмульсии и определяют в ней содержание воды по ГОСТ 2477—65 и солей по ГОСТ 2401—62.

Проведение испытания

Навески эмульсии по 200 г загружают в делительные воронки емкостью 400—500 мл. Пробы помещают в термостат, нагретый до 60° С, и выдерживают в течение 15 мин. Затем из микрошпетки подают заданные количества деэмульгатора, обычно применяемого в виде 2%-ного раствора в воде или органических растворителях. Если объем раствора деэмульгатора менее 5 мл, то в пробу добавляют столько растворителя, чтобы общий объем прибавленной жидкости был равен 5 мл. В контрольную пробу без деэмульгатора добавляют 5 мл растворителя. Образцы эмульсии помещают в аппарат для встряхивания проб (115—125 двойных ходов в 1 мин) и перемешивают в течение 5 мин.

После перемешивания пробы нефтей помещают в термостат для отстаивания воды. В случае легких нефтей поддерживают температуру в термостате 60°C , для высокопарафинистых и тяжелых нефтей плотностью 0,9 и более — 80°C . Воду, выделившуюся при нагреве из эмульсии, тщательно отделяют и замеряют ее количество через 15 и 30 мин, 1, 2, 3 и 4 ч. В тех пробах, где после 2 ч отстоя выделялось 95—98% воды от общего содержания ее в эмульсии, отстой прекращают и определяют в нефти содержание остаточной воды по ГОСТ 2477—65. В остальных пробах после 4 ч отстоя нефть отделяется от свободной воды и в ней определяют содержание остаточной воды.

Для каждого расхода реагента проводят не менее трех параллельных определений. В случае большого расхождения полученных результатов (более чем в 1,5 раза) параллельные испытания при том же расходе повторяют.

На основании полученных результатов деэмульгирующую активность реагентов представляют в виде кривых обезвоживания в координатах количество отстоявшейся воды (в %) — расход реагентов (в $г/т$) и количество отстоявшейся воды (в %) — время отстоя (в ч).

Деэмульгирующую активность выражают также количеством реагента, израсходованного на обработку 1 т нефти, при содержании остаточной воды в обезвоженной нефти не более 0,5% или количеством эмульсионной нефти (в вес. ч.), которое может быть деэмульгировано 1 вес. ч. реагента. Для сопоставления эффективности деэмульгаторов рекомендуется ставить пробы с реагентами диссольван 4411 (расход 30 $г/т$) и ОП-10 (расход 150 $г/т$).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ НЕФТИ

Для термохимического обессоливания 200 г товарной нефти загружают в делительную воронку емкостью 400—500 мл, добавляют заданное количество деэмульгатора и промывной воды. Деэмульгатор нужно добавлять к нефти перед промывной водой или одновременно с ней, но не после. Смесь подогревают до 60°C и перемешивают в лабораторном смесителе в течение 10 мин. Дальнейшие операции проводят так же, как при обезвоживании нефти. В пробах нефти после отстаивания и отделения воды определяют содержание солей и остаточной воды.

По этому же методу устанавливают количество промывной воды, обеспечивающей обессоливание до 10 мг/л, оптимальную температуру и интенсивность перемешивания. Если солей в нефти много и они не вымываются в одну ступень, промывку проводят дважды. Чтобы установить влияние степени перемешивания нефти с водой и деэмульгатором на степень обессоливания, проводят опыты по этой же методике, но при различных интенсивности перемешивания и температуре.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ИЗМЕРЕНИЕМ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЭМУЛЬСИЙ

Мессенджер [105] предложил весьма интересный метод определения эффективности деэмульгаторов, основанный на изменении электропроводности эмульсии в процессе ее разрушения под действием деэмульгатора. Нефтяные эмульсии обычно являются плохими проводниками электрического тока, но когда смешивают такую эмульсию с эффективным деэмульгатором, то в момент ее разрушения электропроводность эмульсии резко увеличивается.

Мессенджер для этой цели использовал прибор, приспособленный для измерения низких напряжений (до 10 в). Нами для исследования он был применен в несколько измененном виде.

П р о в е д е н и е и с п ы т а н и я

В стакан емкостью 100 мл наливают эмульсию воды в нефти и перемешивают мешалкой в течение 1 мин. После перемешивания в эмульсию опускают два серебряных электрода, на которые подают напряжение переменного тока от регулировочного автотрансформатора. Постепенно увеличивая напряжение на электродах, фиксируют его величину, соответствующую резкому увеличению силы тока. Силу тока в цепи и напряжение на электродах замеряют соответственно миллиамперметром и вольтметром. Затем из бюретки в эмульсию по каплям добавляют раствор испытуемого деэмульгатора, перемешивают в течение 30 сек, снова опускают электроды и отмечают напряжение, при котором произошло резкое увеличение силы тока в данном случае. По количеству деэмульгатора, при котором наблюдается минимальное напряжение, соответствующее резкому увеличению силы тока, судят о расходе деэмульгатора и его эффективности. Деэмульгатор, который при наименьшем расходе понижает напряжение между электродами со 100—400 в до 0—10 в является наиболее эффективным для данной эмульсии.

Этот метод может быть успешно применен также для определения синергетического эффекта смесей деэмульгаторов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ МЕТОДОМ ВСПЛЫВАНИЯ НЕФТИ

Этот экспресс-метод определения эффективности деэмульгатора основан на его способности разрушать пленку, образующуюся на границе раздела нефть — вода. Чем более эффективен деэмульгатор, тем быстрее он разрушает граничную пленку.

П р о в е д е н и е и с п ы т а н и я

Стеклянную пробирку с внутренним диаметром 5 мм, высотой 20 мм заполняют нефтью до края, устанавливают на подставку, которую помещают на дно стакана емкостью 20—30 мл. На одну

подставку укрепляют сразу несколько пробирок. В стакан осторожно (по стеклянной палочке) наливают 2%-ный водный раствор исследуемого поверхностно-активного вещества до метки на стакане. Метка должна быть на 3—5 мм выше уровня нефти в пробирке. Затем включают секундомер и определяют время, в течение которого вся нефть из пробирки всплывает на поверхность водного раствора. Чем эффективнее деэмульгатор, тем меньше времени уходит на всплывание нефти. Пробирки, в которых проводится определение, должны быть совершенно чистыми и обезжиренными, иначе часть нефти будет прилипать к их стенкам.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА НЕФТЬ — ВОДА

Определение структурно-механических свойств межфазных слоев на границе раздела нефть — вода проводят на приборе СНС-2

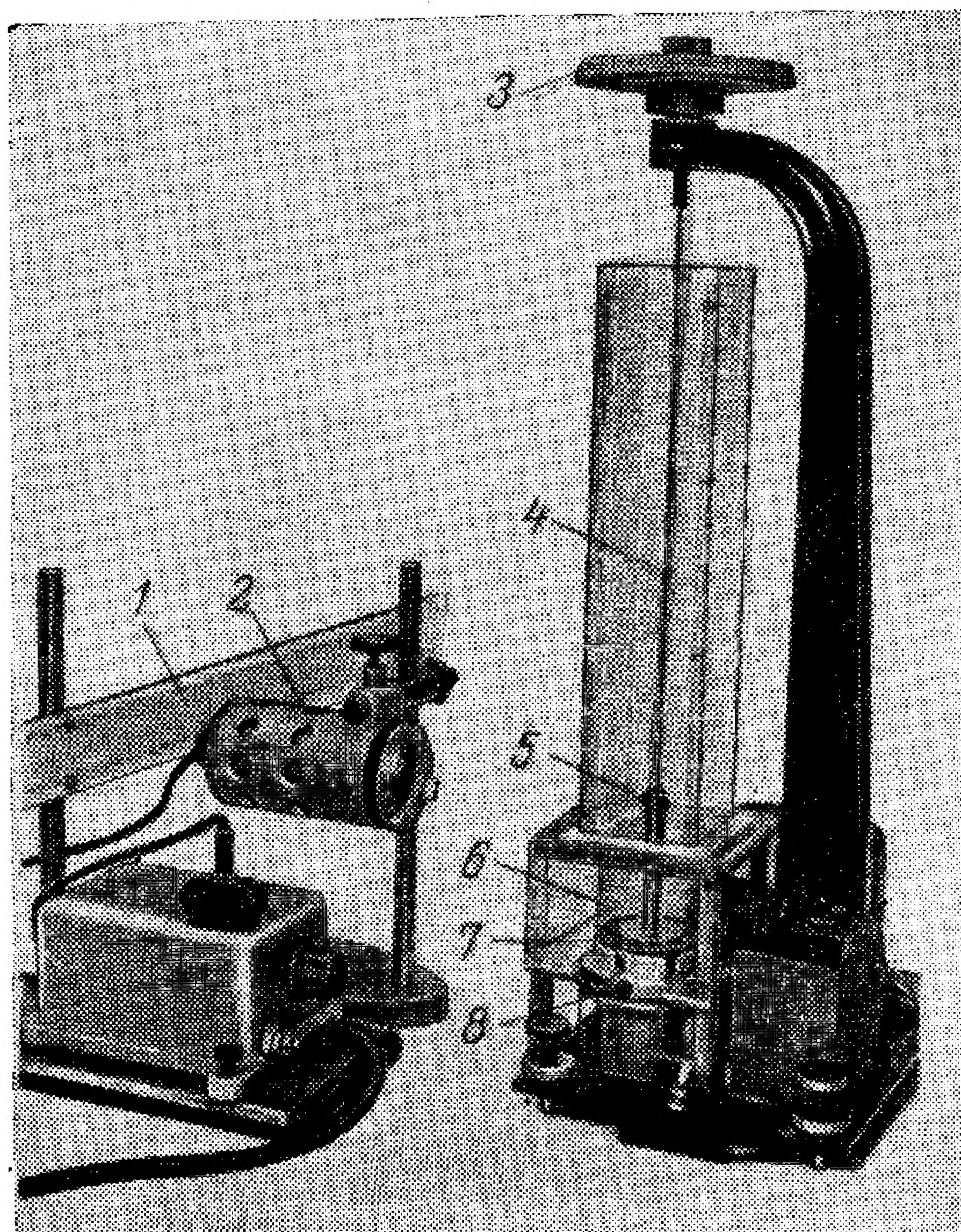


Рис. 69. Прибор СНС-2:

1 — шкала; 2 — осветитель; 3 — подвесное устройство;
4 — вольфрамовая нить; 5 — зеркальце; 6 — стакан;
7 — диск; 8 — поворотный столик.

(рис. 69). Механическую прочность слоя характеризует величина предельного напряжения сдвига P_m [106].

Перед началом определения необходимо провести калибровку прибора: определить момент инерции градуировочного кольца и постоянную кручения нити. Момент инерции k_1 определяют из геометрических размеров кольца по формуле:

$$k_1 = m \frac{R_1^2 + R_2^2}{2} \text{ г/см}^2$$

где m — масса градуировочного кольца, г; R_1 — внешний радиус градуировочного кольца, см; R_2 — внутренний радиус градуировочного кольца, см.

Для вычисления постоянной кручения нити необходимо определить полный период колебания подвесной системы с градуировочным кольцом и без него. На стеклянном диске 7, подвешенном на упругой вольфрамовой нити 4, закрепляют градуировочное кольцо с известным моментом инерции k_1 .

Вольфрамовая нить укреплена в верхней части на градуировочном лимбе 3. Поворачивают лимб на 57° и определяют время, за которое диск совершит 50 полных периодов колебания. Затем с диска снимают градуировочное кольцо и аналогичным образом находят полный период колебания системы без градуировочного кольца. Постоянную кручения нити C_0 определяют по формуле:

$$C_0 = \frac{4\pi^2 k_1}{T_1^2 - T^2} \text{ дин} \cdot \text{см} \cdot \text{рад}^{-1}$$

где k_1 — момент инерции градуировочного кольца, г·см²; T_1 — полный период колебания подвесной системы с градуировочным кольцом, сек; T — полный период колебания подвесной системы без градуировочного кольца, сек.

П р о в е д е н и е и с п ы т а н и я

В цилиндрический стакан 6 емкостью 50 мл наливают водный раствор деэмульгатора заданной концентрации и устанавливают на поворотный столик. Стеклянный диск, подвешенный на упругой нити, погружают в водный раствор и в стакан наливают исследуемую нефть так, чтобы уровень нефти был на 2—3 мм выше верхней плоскости диска. Диск устанавливают так, чтобы его контур пересекал границу раздела нефть — водный раствор деэмульгатора.

При помощи осветителя 2 устанавливают луч на зеркальце 5, которое укреплено на вольфрамовой нити так, чтобы световое пятно изображалось на отсчетной шкале линейки. Фиксируют его начальное положение. Приводят в движение поворотный столик и вращение продолжают до тех пор, пока возрастание крутящего момента нити не приведет к разрушению межфазного слоя при напряжении, соответствующем предельному сдвигу P_m . Этот момент характеризуется максимальным отклонением светового пятна на шкале, положение

которого фиксируется. Величину предельного напряжения сдвига P_m рассчитывают по формуле:

$$P_m = \frac{C_0 \theta_m^\circ}{360 \cdot R^2} = \frac{C_0 \cdot S_m}{360 \cdot R^2 n} \text{ дин/см}$$

где C_0 — постоянная кручения нити, $\text{дин} \cdot \text{см}/\text{рад}$; θ_m° и S_m — угол закручивания нити, выраженный соответственно в градусах и сантиметрах шкалы отсчета; R — радиус диска, см ; n — переводной коэффициент, связывающий θ_m° и S_m . Для определения n , не погружая диск в жидкость, снимают зависимость отклонения светового зайчика на шкале от угла поворота лимба. По полученным данным строят график в координатах отклонения зайчика (см) — угол поворота лимба (градусы). Тангенс угла наклона полученной прямой и является переводным коэффициентом n .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ КАПЛИ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА НЕФТЬ — ВОДА

В пробирку диаметром 12 мм и высотой 150 мм наливают 9 мл поверхностно-активного вещества (или его раствор заданной концентрации). Затем пипеткой наливают слой нефти в 2 мм.

Из микропипетки выдавливают каплю ПАВ и наносят ее с расстояния 3—5 мм на поверхность нефти. Замеряют по секундомеру время существования капли на поверхности раздела. Определение следует проводить одновременно на 10 параллельных пробах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА НЕФТЬ — ВОДА

Для определения поверхностного натяжения на границе раздела нефть — вода наиболее удобен метод определения массы и объема капли [107].

Метод основан на зависимости поверхностного натяжения от массы и объема капли, отрывающейся с конца капиллярной трубки. Определения проводят на приборе конструкции УфНИИ НП (рис. 70), состоящем из капилляра 3, соединенного со стеклянным шприцем 2, микрометра 1 и сосуда 5 для испытуемой жидкости.

Наиболее важной частью прибора является капилляр, конец которого должен быть срезан строго перпендикулярно его оси и отполирован. Диаметр капилляра измеряют с высокой степенью точности при помощи компаратора.

Перед началом работы необходимо определить объем жидкости, приходящийся на одно деление головки микрометра. В шприц при 20° С набирают очищенный газойль. Поворотом микрометра из шприца выдавливают в бюкс несколько капель газойля и определяют его массу. Зная показания микрометра и плотность газойля, опре-

деляют объем жидкости, приходящийся на одно деление головки микрометра. Стекланные части прибора перед началом определений необходимо тщательно промывать.

Проведение испытания

В шприц 2 засасывают нефть, прикрепляют к нему капилляр 3 и, медленно вращая головку микрометра, заполняют капилляр нефтью. Весь прибор крепится на штативе 4. В сосуд 5 для испытуемой жидкости наливают до метки раствор ПАВ, после чего сосуд помещают в термостат 6. Медленно вращая головку микрометра, выдавливают каплю нефти на плоский конец капиллярной трубки. При помощи лупы определяют правильность формы капли, обращая внимание на образование цилиндрической «ножки» капли. При нарушении формы капли или ее «ножки» капилляр необходимо еще раз тщательно отмыть.

Медленным и плавным вращением головки микрометра формируют каплю за 5—10 сек, после чего она должна оторваться не раньше, чем через 120 сек. Если капля отрывается раньше, то опыт повторяют, уменьшая скорость вращения головки микрометра.

Фиксируют количество делений микрометра, соответствующее образованию капли, и, зная объем жидкости, приходящийся на одно деление головки микрометра, рассчитывают средний объем капли. Определение повторяют 6—8 раз и берут среднее значение.

Поверхностное натяжение σ рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \frac{V_{\text{ср.}} F (d_1 - d_2) g}{r} \text{ дин/см}$$

где $V_{\text{ср}}$ — средний объем капли, см^3 ; d_1 — плотность водного раствора деэмульгатора, г/см^3 ; d_2 — плотность нефти, г/см^3 ; g — ускорение силы тяжести, см/сек^2 ; r — радиус капилляра, см ; F — поправочная функция.

Поправка на неидеальность капли F вычислена на основе опытных данных [108] и может быть определена по таблице [109, 110].

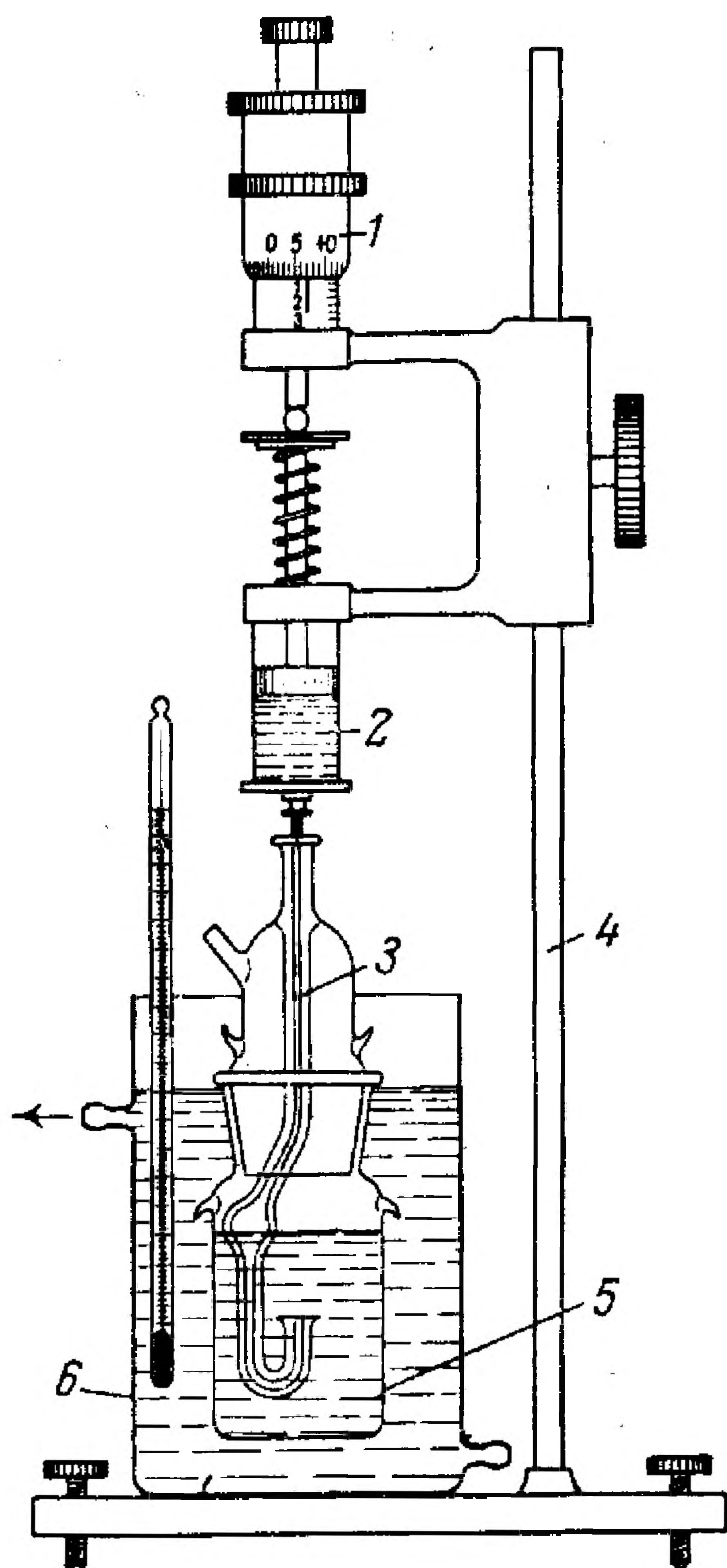


Рис. 70. Прибор для определения поверхностного натяжения:

1 — микрометр; 2 — шприц; 3 — капилляр; 4 — штатив; 5 — сосуд для испытуемой жидкости; 6 — термостат.

При расчетах поверхностного натяжения на границе раствор ПАВ — нефть значения функции находят в интервале 50—5000. В таблице для этого приведено недостаточно данных, поэтому значение F в этом интервале может быть рассчитано по формуле:

$$\frac{1}{F} = 5,8140 - 3,1066 \left(\frac{r}{V^{1/3}} - 0,05848 \right)^{0,61}$$

где V — объем капли, $см^3$; r — радиус капилляра, $см$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИЭТИЛЕНОВЫХ ГРУПП В ПАВ — ДЕЭМУЛЬГАТОРАХ

Метод [111] основан на разрыве полиоксиэтиленовых цепей при действии на них иодистоводородной кислоты (при $120^\circ C$). Содержание оксиэтиленовых групп рассчитывают по количеству выделившегося при этом свободного иода (определяемого титрованием гипосульфитом). Реакция протекает по уравнению:



где X — кислород, азот или сера



Аппаратура и реактивы

Обратные холодильники.

Улавливатели.

Круглодонные колбочки на 50 $мл$ с боковой трубкой.

Колбонагреватели.

Склянки Дрекселя.

Аппарат Кипша.

Пипетка на 5 $мл$.

Иодистоводородная кислота.

Водный раствор KI (20%-ный).

Титрованный раствор гипосульфита (0,1 н.).

Двуокись углерода из аппарата Кипша или из баллона.

Дистиллированная вода.

Иодистоводородная кислота должна быть плотностью 1,7 (что соответствует концентрации ее 55—58%) и содержать возможно меньшее количество свободного иода. На титрование 5 $мл$ HI должно идти не более 2 $мл$ 0,1 н. раствора гипосульфита. При более высоком содержании в HI свободного иода его восстанавливают сероводородом. Сероводород пропускают через иодистоводородную кислоту до тех пор, пока она не станет светло-желтой. Затем HI нужно профильтровать для освобождения от комочков серы и быстро перегнать, при этом отбирается фракция $125-127^\circ C$.

Иодистоводородную кислоту следует хранить в небольших темных склянках с притертыми пробками, так как содержание свободного иода в кислоте быстро увеличивается от частого соприкосновения с воздухом на свету. Пробки в склянках после каждого употребления следует тщательно заливать парафином.

Пр о в е д е н и е и с п ы т а н и я

В лодочку 1 (рис. 71) с точностью до одной десятитысячной грамма берут навеску испытуемого вещества в количестве 0,03—0,06 г. Навеску вместе с лодочкой помещают в круглодонную колбу 2 емко-

стью 50 мл с отводной трубкой. Отмеряют пипеткой 5 мл HI и вливают в колбу. Соединяют колбу с обратным водяным холодильником 3 длиной 70 см и ставят в колбонагреватель.

Для предотвращения потерь иода в атмосферу верхний конец холодильника соединяют с дрекселем 4, заполненным на $\frac{1}{3}$ раствором иодистого калия. В колбу через боковую трубку вводят двуокись углерода. На линии двуокиси углерода устанавливают счетчик пузырьков газа. Скорость подачи двуокиси углерода должна быть не более одного — пяти пузырьков в 1 сек. Двуокись углерода необходимо пропускать в течение всего опыта, чтобы предотвратить окисление иона иода воздухом до свободного иода.

После того как весь воздух из прибора вытеснен двуокисью углерода (через 10—15 мин), начинают нагревать реакционную смесь. Отмечают начало кипения реакционной смеси и поддерживают его в течение 90 мин.

Одновременно с испытуемым образцом ставят «холостой» опыт в тех же условиях, с теми же реактивами и в течение того же времени, как и рабочий. Никаких отклонений в его проведении не допускается. Целесообразно ставить сразу несколько рабочих опытов и один холостой. Все пробы нагревают одновременно. Двуокись углерода при помощи гребенки подают во все реакционные колбы из одного прибора.

После 90 мин кипячения стенки холодильника трехкратно промывают (примерно по 10 мл) 20%-ным раствором иодистого калия, а затем дистиллированной водой. Содержимое колбочек количественно (при помощи раствора иодистого калия и дистиллированной воды) переводят в конические колбы с притертой пробкой емкостью 300 мл. Туда же сливают все промывные воды и раствор иодистого калия из поглотителей (дрекселей) и титруют выделившийся при реакции свободный иод 0,1 н. раствором гипосульфита (в присутствии крахмала) до исчезновения синей окраски.

В реакционной колбе после промывания раствором иодистого калия могут остаться смолистые вещества с растворенным в них иодом. Этот остаток необходимо растворить в метаноле и дополнительно оттитровать гипосульфитом. Результат дополнительного титрования суммируют с результатом основного титрования. Содержание x оксиэтиленовых групп в испытуемом веществе (в вес. %) определяют по формуле:

$$x = \frac{(a - b) \cdot 2,2 \cdot K \cdot 100}{C \cdot 1000}$$

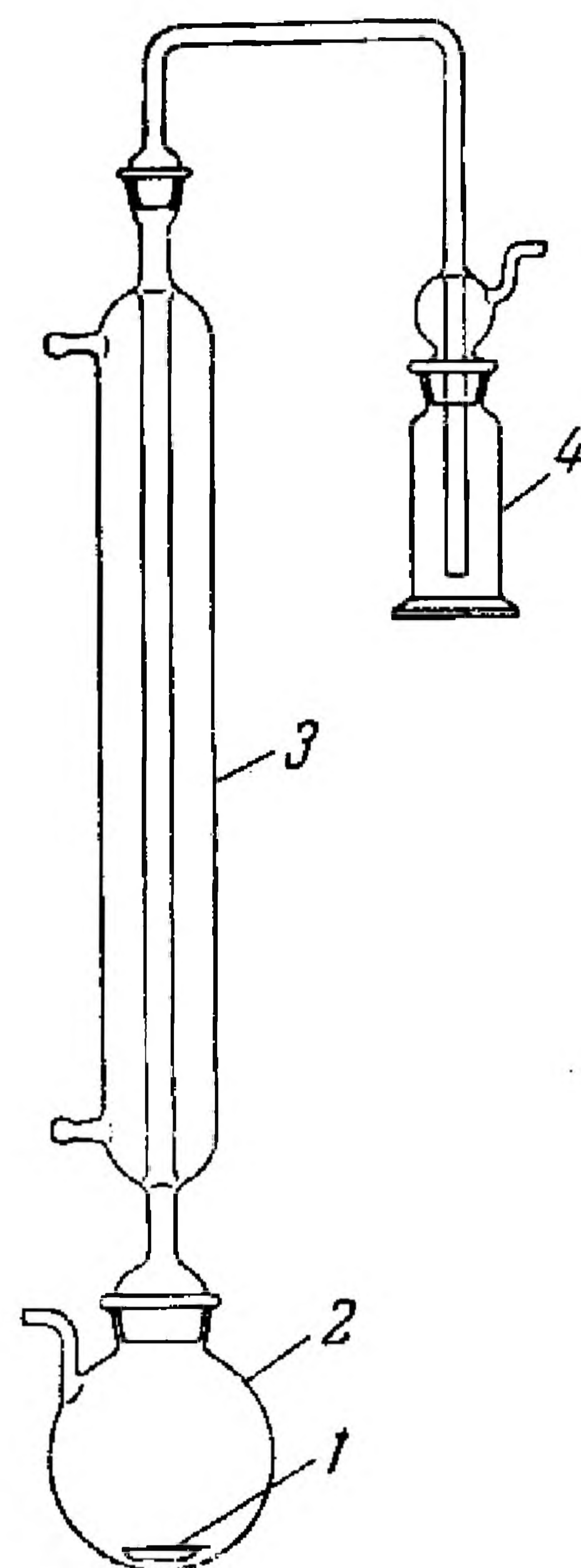


Рис. 71. Схема прибора для определения содержания оксиэтиленовых групп:

1 — лодочка; 2 — реакционная колба; 3 — обратный холодильник; 4 — улавливатель.

где a — количество гипосульфита, израсходованного на титрование раствора с навеской испытуемого вещества, *мл*; b — количество гипосульфита, израсходованного на титрование холостой пробы, *мл*; K — поправочный коэффициент к титру раствора гипосульфита; C — навеска испытуемого вещества, *г*; 2,2 — количество окиси этилена, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. раствора иода (гипосульфита), *мг*.

Недостатком этого метода является нестойкость иодистоводородной кислоты и длительность процесса ее получения. Обруба [112] предложил использовать для расщепления полиоксиэтиленовых цепей иодистоводородную кислоту в момент ее образования. Иодистоводородная кислота образуется в реакционной смеси в результате взаимодействия иодистого калия с фосфорной кислотой. В этом случае содержание оксиэтиленовых групп можно определять в описанной выше аппаратуре при соблюдении всех указанных условий, только вместо 5 *мл* иодистоводородной кислоты в колбу с навеской вводят 1,8 *г* кристаллического иодистого калия и 3 *мл* 85%-ной ортофосфорной кислоты.

Этот способ был проверен на чистых и технических полигликолевых эфирах, оксиэтилированных аминах и амидах и дал хорошие результаты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИЭТИЛЕНОВЫХ И ОКСИПРОПИЛЕНОВЫХ ГРУПП ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

По описанному выше методу нельзя дифференцированно определить содержание оксиэтиленовых и оксипропиленовых групп. Розен и Вильямс [113, 114] разработали методику количественного определения оксиэтиленовых и оксипропиленовых групп при их совместном присутствии. Этот метод основан на разрыве полиоксиалкиленовых связей при действии фосфорной кислоты. В результате разрыва полиоксиэтиленовых связей выделяется ацетальдегид, дающий голубое окрашивание при взаимодействии со смесью растворов нитропруссита натрия и диэтаноламина. При тех же условиях с оксипропиленовой группой образуется пропионовый альдегид, который дает оранжевое окрашивание с этим реагентом. В случае совместного присутствия оксиэтиленовых и оксипропиленовых групп в результате смешения цветов окраска раствора становится темно-коричневой.

Аппаратура и реактивы

Установка пиролиза.
Спектрофотометр.
Пикнометры на 10 и 25 *мл*.
Метиловый спирт.
Нитропруссит натрия.
Диэтаноламин.
Пиридин.
Фосфорная кислота.

В работе применяют 0,134 *M* раствор нитропруссита натрия, который готовят следующим образом: 2 г нитропруссита натрия растворяют в 5 мл дистиллированной воды и объем раствора доводят до 50 мл метиловым спиртом. Затем приготавливают собирающий раствор, состоящий из смеси 0,134 *M* раствора нитропруссита натрия и 0,5 *M* раствора диэтанолamina в отношении 4 : 6.

П р о в е д е н и е и с п ы т а н и я

В чистый сухой пикномер объемом 25 мл помещают 1—3 г ПАВ, предварительно тщательно обезвоженного. Навеску растворяют и доводят до 25 мл 85%-ной фосфорной кислотой. Затем 1 мл раствора пипеткой вносят в пиролизную пробирку 2 и добавляют 6 г высушенного и прокаленного песка для предотвращения пенообразования (рис. 72). Пробирку при помощи стеклянного стержня с изогнутым концом переносят в резервуар 3, закрепленный в песочной бане 1. Резервуар соединяют с газоотводной головкой 4. Отводную трубку головки опускают в приемную пробирку 5 так, чтобы она была на 2,5 см ниже поверхности собирающего раствора.

В приемную пробирку пипеткой вносят 10 мл собирающего раствора и помещают ее в охлаждающую рубашку 6, в которой циркулирует вода. Реактор нагревают в течение 40 мин на песчаной бане при 310° С. Этого времени достаточно для полного разложения ПАВ.

После окончания пиролиза газоотводную трубку отнимают, приемную пробирку переносят в баню с ледяной водой, содержимое перемешивают и оставляют на 20 мин. Затем в течение 1 мин раствор хорошо взбалтывают; 0,5 мл его переносят в пикномер (на 10 мл) с 5 мл пиридина и сильно встряхивают до полного перемешивания. Интенсивность окраски пиридина измеряют на спектрофотометре.

Предварительно строят калибровочную кривую по известным количествам ацетальдегида и пропионового альдегида. Сопоставляя результаты анализа с калибровочной кривой, определяют количество оксиэтиленовых и оксипропиленовых групп в исследуемых ПАВ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ В ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Реактивы

Хлористый натрий (насыщенный раствор).
Изопропиловый спирт.

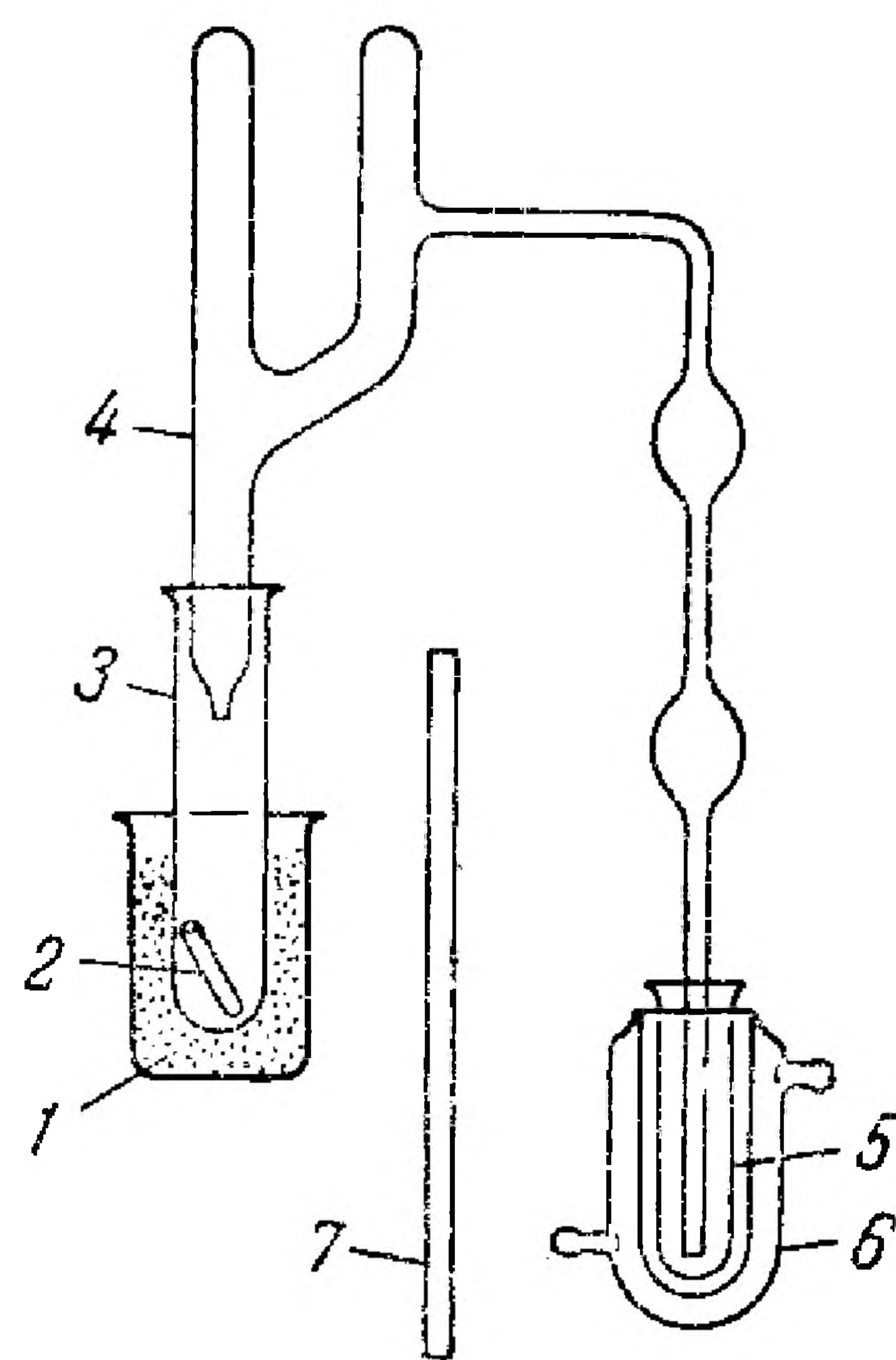


Рис. 72. Установка пиролиза:

- 1 — песчаная баня; 2 — пиролизная пробирка; 3 — пиролизный резервуар; 4 — газоотводная головка; 5 — приемная пробирка; 6 — охлаждающая рубашка; 7 — теплопоглотитель.

Проведение испытания

Для определения [115] содержания полиэтиленгликолей 25 г исследуемого вещества и 50 мл насыщенного при комнатной температуре раствора хлористого натрия помещают в делительную воронку емкостью 125 мл. Воронку до горлышка погружают в кипящую водяную баню и выдерживают там, пока раствор не нагреется до 95—100° С. Затем раствор перемешивают и оставляют в водяной бане на 10—15 мин, чтобы произошло разделение фаз. Отделяют нижний, содержащий хлористый натрий слой. Вновь наливают в воронку 50 мл свежего раствора хлорида натрия и еще дважды повторяют описанную операцию. Для выделения полиэтиленгликолей упаривают на водяной бане раствор хлористого натрия от трех экстракций. Из упаренного раствора в аппарате Сокслета изопропиловым спиртом экстрагируют полиэтиленгликолевые эфиры. Затем изопропиловый спирт отгоняют, а остаток высушивают до постоянной массы и взвешивают. Таким образом можно определить содержание полиэтиленгликолевых эфиров.

В случае оксиэтилированных жирных кислот содержание свободных полиэтиленгликолей можно находить другим способом. Пробу, очищенную от полиэтиленгликолей вышеописанным способом, помещают в колбу емкостью 100 мл и греют на кипящей водяной бане примерно 15 мин при остаточном давлении около 2 мм рт. ст. Нагревание следует вести медленно, так как может произойти вспенивание. Содержимое колбы фильтруют через стеклянный фильтр с порами средней величины. Чтобы раствор при фильтровании не охлаждался, его можно нагревать инфракрасной лампой. Фильтрат должен быть прозрачным. Нужно следить, чтобы соль и вода были полностью удалены. В исходном образце и в исследуемой пробе после фильтрации определяют число омыления.

Содержание полиэтиленгликолей P определяют по формуле:

$$P = 100 \frac{C - A}{C} \text{ вес. \%}$$

где C — число омыления очищенной от полиэтиленгликолей пробы, мг КОН/г; A — число омыления исходного продукта, мг КОН/г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОСВЕТЛЕНИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ

Проведение испытания

Температуру посветления определяют следующим образом. Готовят 1%-ный раствор неионогенного вещества в дистиллированной воде, если он мутнеет при 10—90° С, и 1%-ный раствор в 5%-ном растворе NaCl, если температура посветления раствора выше 90° С. В пробирку диаметром 30 мм и высотой около 100 мм наливают 30 мл водного раствора ПАВ, пробирку закрывают пробкой с тремя

отверстиями: для кольцевой мешалки, для термометра и для соединения с атмосферой. Термометр устанавливают так, чтобы конец его находился на расстоянии 5—10 мм от дна пробирки.

Пробирку помещают в плоскодонную колбу объемом 250 мл, заполненную наполовину вазелиновым маслом или глицерином. При этом пробирка бортиками должна удерживаться на горле колбы, и расстояние от дна колбы до дна пробирки должно быть 5—10 мм. Колбу нагревают, периодически помешивая содержимое пробирки до резкого помутнения испытуемого раствора. Скорость повышения температуры раствора в пробирке 2—3 град/мин. Пробирку вынимают из колбы и раствор энергично перемешивают до посветления. Замечают температуру, при которой резервуар термометра станет ясно виден, принимая ее за температуру посветления.

Для веществ, не растворимых в воде или температура посветления которых ниже 10° С, предложено определять показатель помутнения.

В коническую колбочку на 50 мл помещают 1 г неионогенного ПАВ и 10 мл изопропилового спирта. Из микробюретки по каплям приливают дистиллированную воду и замечают, когда начнется помутнение раствора. За показатель помутнения принимают количество дистиллированной воды (в мл), которое необходимо, чтобы вызвать помутнение раствора.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ В ВОДЕ И В СТОЧНЫХ ВОДАХ

При применении поверхностно-активных веществ для подготовки нефти необходимо контролировать качество получаемых сточных вод. Для количественного определения неионогенных веществ предложены методы объемный, весовой, колориметрический; метод, основанный на образовании внутрикомплексных соединений, и др.

Метод, основанный на использовании фосфорномолибденовой кислоты

Среди весовых методов определения ПАВ наибольшее распространение получил метод Оливера и Престона [116], основанный на том, что неионогенные вещества в присутствии хлористого бария связываются фосфорномолибденовой кислотой и выпадают в осадок, количеством которого определяется содержание неионогенного вещества.

Реактивы

Фосфорномолибденовая кислота (10%-ная). Хлористый барий (10%-ный). Раствор соляной кислоты (1 : 3). Стандартные растворы исследуемого ПАВ.

Лабораторная посуда и оборудование

Пипетки на 5 и 25 мл. Колбы емкостью 250 мл. Мерные цилиндры на 250 мл. Стекланный фильтр № 4. Аналитические весы. Электроплитка.

Проведение испытания

Ципеткой отбирают 25 *мл* пробы и переносят в коническую колбу емкостью 250 *мл*. Затем добавляют 5 *мл* соляной кислоты (1 : 3) и 5 *мл* 10%-ного раствора хлористого бария (в случае присутствия сульфатов отфильтровывают выпавший сернокислый барий и вводят еще 5 *мл* хлористого бария). Затем добавляют 5 *мл* фосфорномолибденовой кислоты (в виде 10%-ного водного раствора) и 150 *мл* воды. Пробу кипятят до образования желтовато-зеленоватого осадка и дают отстояться в течение 14—16 ч. Далее фильтруют через стеклянный фильтр № 4, промывают водой и сушат при 100° С до постоянной массы.

Заранее строят градуировочную кривую зависимости количества осадка от концентрации ПАВ в растворах, по которой и определяют содержание вещества в исследуемом растворе. Ошибка опыта $\pm 3\%$. Пределы применения 0,3—100 *мг/л* и более при условии увеличения количества добавляемой фосфорномолибденовой кислоты. Недостатком данного метода является невозможность его применения для количественного определения ПАВ, вид которых заранее неизвестен. Этот метод был усовершенствован Такаяма [117].

Метод Такаяма

Реактивы

Фосфорномолибденовая кислота (10%-ный водный раствор). Соляная кислота (1 : 4). Концентрированная серная кислота. Раствор хлористого бария (10%-ный). Раствор роданита аммония (5%-ный). Раствор хлористого олова (3,5 г хлористого олова растворяют в 10 *мл* концентрированной соляной кислоты и разбавляют 100 *мл* воды. Чтобы раствор не окислялся, в него вносят пять крупинок олова).

Лабораторное оборудование

Центрифуга со скоростью вращения 4000 *об/мин*. Центрифужная пробирка емкостью 12 *мл*. Фотоэлектрический колориметр.

Проведение испытания

В центрифужную пробирку помещают 10 *мл* исследуемой пробы и три капли раствора соляной кислоты (1 : 4), две капли 10%-ного раствора хлористого бария и две капли 10%-ного раствора фосфорномолибденовой кислоты.

После добавления каждого реактива раствор тщательно перемешивают. Пробирку помещают в центрифугу и центрифугируют в течение 30 *мин* со скоростью 3500 *об/мин*. Осветленный слой сливают, осадок промывают 5 *мл* дистиллированной воды и вновь центрифугируют. Воду декантируют и осадок растворяют в 1,2 *мл* концентрированной серной кислоты, тщательно перемешивают и на 15 *мин* оставляют в покое. Для полного растворения осадка центрифужную пробирку помещают в кипящую водяную баню. Затем приливают 5 *мл* дистиллированной воды, перемешивают и охлаждают до 20° С. Добавляют 1 *мл* 5%-ного раствора роданистого аммония, 0,5 *мл* раствора хлористого олова и 2 *мл* дистиллированной воды. Все тщательно перемешивают и выдерживают 25—30 *мин* для уста-

новления стабильности окраски. Далее на фотоэлектроколориметре определяют оптическую плотность раствора. Предварительно строят калибровочную кривую зависимости оптической плотности от концентрации ПАВ в растворе, по которой и находят содержание ПАВ в сточной воде.

Метод, основанный на применении цианокобальтаммония

Реактивы

Нитрат кобальта (ч. д. а.).

Роданистый аммоний (ч. д. а.).

Хлороформ (ч. д. а.).

Стандартный раствор исследуемого ПАВ.

Для приготовления цианокобальтаммония растворяют в дистиллированной воде 30 г нитрата кобальта и 200 г роданистого аммония на 1000 мл раствора.

Лабораторное оборудование и посуда

Фотоэлектрический колориметр (ФЭК).

Делительная воронка на 50 мл.

Пипетки на 5 и 25 мл.

Мерная колба на 25 мл.

Проведение испытания

Для анализа [118] в делительную воронку емкостью 50 мл наливают пипеткой 20 мл цианокобальтаммония и 10 мл пробы, содержащей 5—15 мг ПАВ (если нужно, то исследуемый раствор разбавляют). Все содержимое сильно взбалтывают в течение 4 мин и дают постоять 5 мин. Затем приливают 4 мл хлороформа, сильно взбалтывают 1 мин и дают постоять еще 1 мин до расслоения жидкостей. Слой хлороформа сливают через маленькую воронку с вложенной в нее ватой в мерную колбу емкостью 25 мл. Затем водный слой обрабатывают 3—4 раза порциями хлороформа по 4 мл и все эти порции сливают в мерную колбу. После этого воронку с ватой промывают хлороформом. Колбе дают постоять 5 мин при 20° С и тогда доливают до метки хлороформ. Измеряют оптическую плотность полученного раствора на ФЭК при 620 мкм, пользуясь кюветой шириной 20 мм. Во вторую кювету для сравнения наливают хлороформ. Результаты определяют по калибровочной кривой, построенной предварительно. Точность определения $\pm 2,5\%$.

Метод Греффа и др.

Грефф с сотрудниками предложили [119] метод, также основанный на взаимодействии нитрата кобальта и роданистого аммония с этоксильными группами.

Реактивы

Нитрат кобальта (ч. д. а.). Роданистый аммоний (ч. д. а.). Бензол.

Приготавливают реагент (280 г нитрата кобальта и 620 г роданистого аммония растворяют в 1 л воды).

Лабораторное оборудование и посуда

Центрифуга со скоростью вращения 250 об/мин. Фотоэлектрический колориметр. Коническая колба на 250 мл. Пипетка на 25 мл.

Проведение испытания

Пробу исследуемой воды (100 мл) насыщают хлористым натрием (35—40 г) и добавляют 15 мл реагента. Взбалтывают и оставляют на 15 мин. Затем взбалтывают 1 мин с 25 мл бензола и ждут расслоения. Бензольный слой центрифугируют 10 мин со скоростью 2500 об/мин и измеряют поглощение в бензольном слое на ФЭК при 340—315 мкм. Предварительно строят калибровочные кривые. Этот метод позволяет обнаружить 0,1—20 ч. ПАВ на 1 млн. ч. воды. Метод непригоден для определения полигликолей и этоксилатов, содержащих менее 3 моль окиси этилена. Анионоактивные и катионоактивные ПАВ мешают определению и их следует удалять при помощи ионообменных смол.

Метод, основанный на понижении поверхностного натяжения в присутствии ПАВ

Реактивы

Стандартные растворы ПАВ.

Лабораторное оборудование и посуда

Сталагмометр. Термостат. Химический стакан на 100 мл.

Точность определения [120] зависит от чистоты сталагмометра, поэтому перед началом опыта нужно тщательно промыть его хромовой смесью, дистиллированной водой, ацетоном и вновь дистиллированной водой. Чистоту сталагмометра проверяют по количеству капель вытекающей из него дистиллированной воды, которое постоянно для данного сталагмометра.

Проведение испытания

Сталагмометр укрепляют в штативе и засасывают в него водный раствор ПАВ несколько выше верхней метки. Жидкость спускают от верхней до нижней метки и отсчитывают вытекающие капли. Скорость истечения жидкости регулируют винтовым зажимом, надетым на верхний конец сталагмометра. Производят три определения, расхождение между отдельными отсчетами не должно превышать двух капель. При расчете принимают среднее значение. Определение проводят для нескольких концентраций (от 0,001 до 0,1 %).

Таким же образом проводят определение для дистиллированной воды при 20° С.

Поверхностное натяжение σ вычисляют по формуле:

$$\sigma = 72,75 \frac{n}{n_1} \text{ дин/см}$$

n — число капель воды; n_1 — число капель испытуемого раствора; 72,75 — поверхностное натяжение воды при 20° С, дин/см.

После определения поверхностного натяжения строят калибровочную кривую зависимости поверхностного натяжения от концентрации. Затем аналогично определяют поверхностное натяжение исследуемой пробы и по калибровочной кривой находят концентрацию ПАВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тонкошуров Б. П., Серб - Сербина Н. Н., Смирнова А. М., Основы химического деэмульгирования нефтей, сборник под ред. П. А. Ребиндера, Гостоптехиздат, 1946.
2. Ши Г. Б., Нефтяные эмульсии и методы борьбы с ними, Гостоптехиздат, 1946.
3. Петров А. А., Обессоливание и обезвоживание нефтей, Куйбышевское книжное издательство, 1959.
4. Казьмин Г. И., Гвоздецкий Л. А., Касаткин В. А., Семенов Б. С., Нефтеперерабатывающие заводы США, Гостоптехиздат, 1962.
5. Коваленко К. И., Белозеров Г. И., Нефтяное хозяйство, № 9, 22 (1965).
6. Лузин В. И., Экономика промышленной подготовки нефти, Изд. «Недра», 1964.
7. Сулин В. А., Воды нефтяных месторождений, ОНТИ, 1935.
8. Roberts et al., Oil and Gas, № 4 (1940).
9. Мышкин Е. А., Деэмульсация и обессоливание нефтей, Гостоптехиздат, 1944.
10. Waterman L. S., Hydrocarbon Processing, 44, № 2, 133 (1965).
11. Захарочкин Л. Д., Вольфсон С. И., Ключкова Л. Г., Химия и технология топлив и масел, № 3, 46 (1959).
12. Воюцкий С. С., Курс коллоидной химии, Изд. «Химия», 1964.
13. Клейтон В., Эмульсии, их теории и технические применения, Издательство, 1950.
14. Дерягин Б. В., Коллоид. ж., 6, 291 (1940).
15. Филатова М. А., Таубман А. Б., ДАН СССР, 140, № 4 (1961).
16. Ребиндер П. А., Серб - Сербина Н. Н., ЖФХ, 2, 760 (1931).
17. Венстрем Е. К., Ребиндер П. А., ЖФХ, 2, 760 (1930).
18. Ребиндер П. А., Трапезников А. А., ДАН СССР, 18, № 7, 421 (1938).
19. Трапезников А. А., в сб. «Вязкость жидкостей и коллоидных растворов», Изд. АН СССР, 1941.
20. Witherspoon R. A., Vortrage d. Wissenschaftl. Tagung für Erdölbergbau, Budapest, 1962; vol. II, 493/73, Budapest, 1963.
21. Neumann H. J., Erdöl und Kohle, NT-10, 776—779 (1965).
22. Vanscroft, J. Phys. Chem., 19, 275 (1915).
23. Кремнев Л. Я., Куйбина Н. И., Коллоид. ж., 16, № 5, 358 (1954).
24. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 39, 1848 (1917).
25. Дворецкая Р. М., Коллоид. ж., 16, № 4, 246 (1954).
26. Таубман А. Б., Корецкий А. Ф., ДАН СССР, 120, № 1, 126 (1958).

91. Левченко Д. Н., Николаева Н. М., Мизуч К. Г., Гельфер Ц. М., авт. свид. 171065, 1964 г.; Бюлл. изобр., № 10 (1965).
92. Левченко Д. Н., Худякова А. Д., Калитаева А. Л., Шклярук Е. А., авт. свид. 182275, 1965 г.; Бюлл. изобр., № 11 (1966).
93. Шенфельд Н., Неионогенные моющие средства, Изд. «Химия», 1965.
94. Палевич Б. П., Новости нефтяной техники, Серия «Нефтепереработка», № 9 (1957).
95. Мавлютова М. З., в сб. «Применение поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности», под ред. П. А. Ребиндера, Г. А. Бабаляна и И. И. Кравченко, Гостоптехиздат, 1961, стр. 137.
96. Мышкин Е. А., Нефтяное хозяйство, № 8 (1950).
97. Левченко Д. Н., в сб. «Применение поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности», под ред. П. А. Ребиндера, Г. А. Бабаляна и И. И. Кравченко, Гостоптехиздат, 1961, стр. 162.
98. Петров А. А., в сб. «Применение поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности», под ред. П. А. Ребиндера, Г. А. Бабаляна и И. И. Кравченко, Гостоптехиздат, 1961, стр. 112.
99. Вредные вещества в промышленности, Справочник под ред. Н. В. Лазарева, ГНХИ, ч. 1, 1963, стр. 356, 742
100. Лукиных Н. А., Липман Б. Л., Ковалева З. И., Влияние синтетических ПАВ на очистку сточных вод, Изд. Мин. коммун. хоз., 1956.
101. Матвеев М. С., Химия и технология топлив и масел, № 5 (1966).
102. Левченко Д. Н., Ратуш С. В., Газовое дело, Текущая информация, ВНИИОЭНГ, № 6, 3 (1966).
103. Шашин В. С., Максимович Г. К., Левченко Д. Н., Нефтяное хозяйство, № 12, 26 (1964).
104. Фейгин С. А., Бучина Л. И., Левченко Д. Н., Химия и технология топлив и масел, № 12, 27 (1961).
105. Messenger G. U., J. Petrol. Techn., N 10, 1229—1231 (1965).
106. Филатова М. А., Таубман А. Б., ДАН СССР, 140, вып. 4, 874.
107. Бабалян Г. А., Кравченко И. И., Мархасян И. В., Рудаков Г. В., Физико-химические основы применения ПАВ при разработке нефтяных пластов, Гостоптехиздат, 1962.
108. Harkins D., Brown F., Amer. J. Chem. Soc., 41, 499 (1919).
109. Вайсбергер А., Физические методы органической химии, Издательский центр, 1950, т. 1, гл. 4.
110. Техническая энциклопедия, т. 10, ОГИЗ, 1933, стр. 9.
111. Sidgia S., Starke A. S., Garis G., Stahl C. R., Anal. Chem. 30, 115 (1958).
112. Obruba K. Mikrochimica acta, N 1, 44 (1964).
113. Rosen M. J., Anal. Chem., 27, 787 (1955).
114. Williams J. Z., Graham H. D., Anal. Chem., 6, 213 (1964).
115. Malkemus G. D., Swan J. D., J. Am. Oil. Chem. Soc., 34, 342 (1957).
116. Oliver J., Preston C., Nature, 164, 242 (1949).
117. Takayata, J. Chem. Soc. Japan, 60, N 7, 872 (1957).
118. Brown E. G., Hayes T. G. Analyst, 80, 755 (1955).
119. Greff R. A., Setzkorn E. A., Leslie W. D., J. Amer. Oil, Chem. Soc., 42, 180 (1965).
120. Левченко Д. Н., Худякова А. Д., Гаврилова Н. Ю., Зав. лаб., № 4, 408 (1961).
121. Абросимов Б. З., Хим. и нефт. машиностроение, № 2 (1965).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоматический регулятор уровня** 62
Адсорбционные слои 19, 83
Адсорбция 20
Азотистые основания 85
Алкиларилсульфонаты 85
Алкилсульфаты 85
Алкилсульфонаты 85
Амбарные нефти 6, 82
Аминосulьфоkислоты 88
Аномальные жидкости 28
Аэротенки 158
- Биофильтры** 158
Блоксополимеры 86 сл., 114, 125
 дицикломин 157 128
 ДМЦ 067 128
 ДМЦ 137 128
 ДМЦ 157 128
 ЦЛ 157 128
- Весы**
 торзионные 25, 27
 Фигуровского 25 сл.
- Водородная связь** 86
Время жизни капли 180
- Гатчека*
 уравнение 29
 фильтр 45
- Гелеобразование** 20
Гидратация 137 сл.
Гидрофильно-липофильный баланс
 96, 98
Гидрофобная пленка 7
Греффа и др. метод 189
Гриффина формула 98
- Действие электролитов** 16
Деэмульгаторы 4, 23, 82 сл.
 анионоактивные 84
- Деэмульгаторы**
 АСГ 109
 бескол 165
 ВНИИ НП-58 111
 динорамокс 169
 дипроксамин 157
 диссольван(ы) 4411 102, 131,
 147, 155, 165, 176
 ДК-15 112
 ДПТОЭ-п 109
 ДС-901 171
 ДС-902 171
 ДСГ 109
 ДСТОЭ-п 109
 ДФ-15 112
 ДФ-32 112
 Е.Р.А. 1917А 169
 испытание 175 сл.
 касторовое масло 88
 катексолы 174
 катионоактивные 85
 КАУФЭ₁₄ 112
 КАУФЭ₃₀ 143, 150
 КС-59 108, 114, 141
 куритоник 170
 лиссапол 158
 механизм действия 82
 МСГ 109
 МСТО-п 109
 на основе СЖК 96, 103
 ND-10 169
 неионогенные 84, 86, 95, 152,
 156, 187
 нефтерастворимые 126
 норамокс 169
 норуст 169
 NS-102 171
 NS-104 171
 НЧК 102, 111, 139, 149

Деэмульгаторы

ОЖК 99, 106 сл., 114, 137, 141
ОК-13 112
ОлПАСФЭ 113, 143 сл.
ОМЖК 108
ОП-10 101, 110, 113, 143, 150, 176
ОП-20 112
ОП-32,5 112
ОП-45 112
ОЭС 141, 143
плюроник 90, 92, 95
растворимость 83
растворители 84
расход 4, 127
S-22 166
S-23 166
S-25 166
S-39 166
САС 141
сепаролы 165
словасолы 174
смолы 88
СНС 141
СРФ-167 171
СРФ-200 171
СРФ-201 171
твин 80 158
тетраник 91 сл., 95
тифо ДМ320S 173
третолойт 76, 84
УФЭ 112, 143, 150
фоумскол 169
ЧНПЗ-59 109
ЭАСОЭ 110
эмулит 12 174
6948 169
6949 169

Деэмульгирование 33 сл.
способы 34

Деэмульгирующая активность 115,
120, 123, 129, 176, 177

Диспергирование 15, 49
Дисперсионная среда 14
Дисперсная фаза 14
Дисперсность 15, 24

Изоляторы

подвесные 54
проходные 54, 80

Капиталовложения 162

Катамин А 85
Катапин А 85

Кислоты

абиединовая 106
дигидроабиединовая 106
дикарбоновые 105
карбоновые 85
линолевая 106

Кислоты

малеиновая 91
неоабиединовая 106
олеиновая 88, 106
ортофталева 109
пальмитиновая 106
полимерные 105
фталева 88
янтарная 88

Коалесценция 48, 83

Короткое замыкание 51, 60

Коррозия 3

ингибитор кантол 76
сопряженная 11
химическая 11
электрохимическая 11

Ксилит 108

Кубовые остатки 98, 103, 142

Межфазная энергия 15

Межфазное натяжение 15
изотермы 118

Межфазный слой 22, 83, 178

Мессенджера метод 177

Механические примеси 6, 12, 34
содержание 8, 147

Незаземленный электрод 60

Нефть

безводная 5
вязкость 37
коррозионная агрессивность 159
линейная скорость движения 68
малообводненная 5
себестоимость подготовки 160
эмульсионная 184

Нитропрусит натрия 184

Обводненность нефти 5

Обезвоживание 4, 7, 33, 35, 127, 147
технологические схемы 38, 39, 41

Обессоливание 3, 7, 12, 33, 35, 78,
127, 148, 151

Оксиэтилирование 89

Оливера и Престона метод 187

Отстойники

горизонтальные 41
шаровые 41

Пенообразующая способность 94

Петрова светлый контакт 139

Пилотная установка 78

Пластовые воды 3

коррозионная активность 159
минерализация 10
содержание 4
хлоркальциевые 8 сл.
щелочные 8 сл.

- Поверхностно-активные вещества 15
 82
 амфотерные 88
 Поверхностное натяжение 14, 180,
 191
 Полуколлоиды 15
 Производство деэмульгаторов
 КАУФЭ 143
 КС-59 141
 НЧК 139
 ОЖК 141
 ОлПАСФЭ 143
 ОП-10 143
 ОЭС 141
 Промывная колонна 42
 Пропиленгликоль 125

Розена и Вильямса метод 184

 Седиментационный анализ 25, 27
 Седиментация 17
Сиджиа метод 99
 Синергизм 84, 148
 Системы
 грубодисперсные 24
 монодисперсные 24
 полидисперсные 24
 Ситостерол 106
 Смесители 43
 Сополимеры 90
 Стабилизаторы эмульсии 14, 20
 Степень дисперсности 25
 определение 25, 28
Стокса закон 25, 33
 Сточные воды 5, 153, 156
 Сульфокислоты 89
 Сульфоэфиры 88

Такаяма метод 188
 Талловое масло 106
Твитчелла реагент 88
Тейлора уравнение 29
 Температура
 застывания 129
 помутнения 121, 138
 посветления 186
 Термохимический отстой 34, 74

Уокера реагент 88

 Фильтрация 45
 Фильтры 156

 Фторопласт-4 54 сл.

 Хлористые соли 3, 7
 гидролиз 10
 коррозионное действие 10
 содержание 4, 8, 35

 Центрифугирование 34

Шульце — Гарди правило 31

 Эбонитовые стержни 56
Эйнштейна уравнение 29
 Электродегидраторы 4, 50
 вертикальные 51 сл., 72, 153
 время отстоя 80
 горизонтальные 65 сл., 70, 155
 производительность 69
 шаровые 62 сл., 74, 149
 Электрообессоливающие установки 4
 72 сл.
 Эмульгаторы 16 сл., 18 сл., 20
 бронирующие 83
 гидрофильные 16
 гидрофобные 16
 состав 19
 Эмульгирование 14
 Эмульсии 3, 14
 высокодисперсные 17
 вязкость 28
 инверсия 117
 лиофильные (критические) 14
 лиофобные 15
 малоустойчивые 34
 механизм образования 15
 множественные 17, 35
 монодисперсные 17
 нефтяные 3
 обратного типа 16, 82
 обращение 16
 плотность 29
 прямого типа 15, 82
 способы разрушения 44 сл., 46,
 147
 старение 20, 23
 устойчивость 18
 устойчивые 5, 147, 149, 151, 156
 электрокинетический потенциал
 31
 электропроводность 30
 Этилендиамин 120, 136

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	3
Глава I. Требования к нефти, поступающей на нефтеперерабатывающие заводы	5
Загрязнения в нефти	5
Общая химическая характеристика пластовых вод	8
Коррозионное действие солей, содержащихся в нефти	10
Глава II. Теоретические основы образования нефтяных эмульсий и их устойчивости	14
Образование эмульсий и их классификация	14
Устойчивость эмульсий. Эмульгаторы и стабилизаторы эмульсий	18
Глава III. Физико-химические свойства нефтяных эмульсий	24
Дисперсность	24
Вязкость и плотность	28
Электрические свойства	30
Глава IV. Термохимическое деэмульгирование нефтяных эмульсий	33
Способы деэмульгирования	33
Термохимическое обезвоживание	35
Технологические схемы обезвоживания при атмосферном давлении	38
Технологическая схема обезвоживания в термохимических отстойниках под давлением	39
Технологическая схема термохимического обезвоживания и обессоливания	41
Выбор рациональной схемы и режима обезвоживания	42
Способы разрушения эмульсий типа Н/В	44
Глава V. Промышленные электрические и комбинированные способы обессоливания нефти	47
Сущность деэмульгирования в электрическом поле	47
Промышленные электродегидраторы переменного тока	50
Вертикальные электродегидраторы	51
Шаровые электродегидраторы	62
Горизонтальные электродегидраторы	65
Технологические схемы и режим обезвоживания и обессоливания нефти в электродегидраторах	72
Пилотная электрообессоливающая установка	78

	Стр.
Глава VI. Деэмульгаторы нефтяных эмульсий	82
О механизме действия деэмульгаторов	82
Классификация деэмульгаторов нефтяных эмульсий	84
Разработка и применение деэмульгаторов за рубежом	88
Синтез и свойства неионогенных деэмульгаторов	95
Оксиэтилированные органические соединения в качестве деэмульгаторов	96
Неионогенные ПАВ на основе жирных кислот	96
Неионогенные ПАВ на основе сложных эфиров	107
Неионогенные ПАВ на основе алкилфенолов	110
Неионогенные ПАВ на основе спиртов	113
Блоксополимеры окисей алкиленов в качестве деэмульгаторов	114
Блоксополимеры окисей пропилена и этилена на основе пропиленгликоля	115
Блоксополимеры окисей пропилена и этилена на основе этилендиамина и моноэтанолamina	119
Блоксополимеры окисей пропилена и этилена на основе циклогексанола и его производных	128
Блоксополимеры окисей пропилена и этилена на основе жирных кислот	129
Блоксополимеры окисей пропилена и этилена на основе двухатомных фенолов	132
Свойства водных растворов неионогенных деэмульгаторов — оксиалкилированных соединений	137
Глава VII. Производство деэмульгаторов и их промышленное применение	139
Производство анионоактивного деэмульгатора НЧК	139
Производство неионогенных деэмульгаторов ОЖК, ОЭС и КС-59 [96]	141
Производство деэмульгаторов — оксиэтилированных алкилфенолов (ОП-10, КАУФЭ, ОлПАСФЕ и др.)	143
Производство деэмульгаторов типа блоксополимеров окисей этилена и пропилена	145
Применение неионогенных деэмульгаторов при обезвоживании нефти на промыслах	147
Применение неионогенных деэмульгаторов при электрообессоливании нефти	148
Сточные воды от подготовки нефти	156
Коррозионная активность деэмульгаторов	159
Некоторые технико-экономические показатели применения деэмульгаторов при подготовке нефти	160
Глава VIII. Зарубежные деэмульгаторы	163
Деэмульгаторы ФРГ	164
Деэмульгаторы США и Англии	166
Французские и японские деэмульгаторы	169
Голландские деэмульгаторы	171
Итальянские деэмульгаторы	171
Швейцарский деэмульгатор	173
Деэмульгаторы ГДР и ЧССР	174
Глава IX. Методы лабораторных испытаний деэмульгаторов	175
Определение активности деэмульгаторов, применяемых для обезвоживания нефти	175
Определение активности деэмульгаторов, применяемых для термохимического обессоливания нефти	176

	Стр.
Определение эффективности деэмульгаторов измерением потенциала электрической стабильности эмульсий	177
Определение эффективности деэмульгаторов методом всплывания нефти	177
Определение механической прочности слоя на поверхности раздела нефть — вода	178
Определение времени жизни капли ПАВ на поверхности раздела нефть — вода	180
Определение поверхностного натяжения на границе раздела нефть — вода	180
Определение содержания оксиэтиленовых групп в ПАВ — деэмульгаторах	182
Определение содержания оксиэтиленовых и оксипропиленовых групп при их совместном присутствии	184
Определение содержания свободных полиэтиленгликолей в оксиэтилированных соединениях	185
Определение температуры посветления неионогенных ПАВ	186
Определение содержания неионогенных ПАВ в воде и в сточных водах	187
Метод, основанный на использовании фосфорномолибденовой кислоты	187
Метод Такаяма	188
Метод, основанный на применении цианокобальтаммония	189
Метод Греффа и др.	189
Метод, основанный на понижении поверхностного натяжения в присутствии ПАВ	190
<i>Литература</i>	191
<i>Предметный указатель</i>	195

ЭМУЛЬСИИ НЕФТИ С ВОДОЙ И МЕТОДЫ ИХ РАЗРУШЕНИЯ

М., Издательство «Химия», 1967 г.

200 с. УДК 665.622.3/.4

Редактор *Г. И. Коледова*
Техн. редактор *Л. А. Пантелеева*
Художник *Ю. Н. Юрьев*
Корректор *Л. Е. Хохлова*

Т-10846. Подписано к печати 29/VIII 1967 г. Зак. 674.
Формат бумаги 60×90^{1/16}. Печ. л. 12,5. Бум. л. 6,25. Уч.-изд. л. 13,13.
Тем. план 1967 г., № 93. Типогр. бум. № 1. Тираж 4000 экз. Цена 80 коп.

Ленинградская типография № 14 «Красный Печатник» Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР, Московский проспект, 91.