

4 Причини утворення, фізико-хімічні властивості та способи руйнування водонафтових емульсій

Даний розділ розпочинає висвітлення принципів підготовки нафти, газу та води. Промислова підготовка є одним із найбільш складних, високозатратних в енергетичному та економічному плані процесом видобутку нафти в цілому. Зростання обводненості продукції нафтових свердловин на пізній стадії розробки нафтових родовищ, погіршення структури запасів, розробка родовищ з аномальними властивостями нафти, моральне та фізичне старіння існуючих систем підготовки нафти, газу та води ще більше ускладнюють проблему їх підготовки як в Україні, так і в інших нафтовидобувних регіонах.

Нафтовидобувні підприємства відпускають готову продукцію споживачам, тобто нафтопереробним заводам, керуючись діючими в галузі нормативними документами. В даний час, в усіх країнах СНД, існує практично єдиний стандарт, який передбачає підготовку нафти на промислах за трьома категоріями якості (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Категорії якості підготовки нафти

№ п/п	Параметр якості	Категорія		
		I	II	III
1	Вміст води, не більше %	0,5	1,0	1,0
2	Вміст солей, не більше мг/л	100	300	1800
3	Вміст механічних домішок, %	0,05	0,05	0,05
4	Тиск насичених парів вуглеводнів, Па	660	660	660

Із наведеної таблиці видно, що промислова підготовка нафти зводиться до відокремлення води (зневоднення), неорганічних солей (знесолення) та механічних домішок. В окремих випадках, в залежності від умов транспорту нафти до споживачів, виникає необхідність її стабілізації, тобто відбір нестабільних пропан-бутанових фракцій, для зменшення тиску насичених парів та втрат вуглеводнів.

4.1 Причини утворення та фізико-хімічні властивості водонафтових емульсій

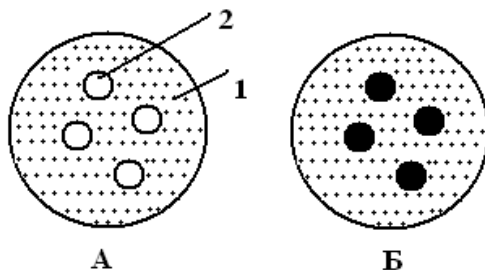
Основною проблемою підготовки нафти та зв'язаними з нею значними матеріально-технічними витратами є відокремлення води. Певна кількість води в продукції свердловин знаходиться у вільному стані або у вигляді великих крапель. Відокремлення такої води від нафти не викликає труднощів і може здійснюватись в будь-якій відстійній апаратурі (УПС, відстійники, резервуари).

Значна кількість води, а інколи і основна, присутня в нафті у вигляді водонафтової емульсії. Всі емульсії являють собою дисперсну систему двох взаємно нерозчинних рідин, одна з яких розподілена в іншій у вигляді дрібних крапель незначних розмірів. Причиною утворення емульсій будь-яких типів є інтенсивне перемішування двох різнополярних рідин.

Водонафтові емульсії утворюються на всьому шляху від вибою свердловини до установок підготовки нафти. Інтенсивна турбулізація водонафтової суміші відбувається практично при будь-якому способі експлуатації свердловин, тому основним недоліком є утворення емульсії в колоні НКТ. Проте і в промисловій системі збору продовжується процес емульсієутворення, додаткове подрібнення великих крапель води, тобто утворення особливо стійких водонафтових

емульсій. Розглянемо основні фізико-хімічні властивості нафтових емульсій.

Водонафтові емульсії поділяються на два типи: прямі та зворотні (рис. 4.1).



А – прямі (Н/В); Б – зворотні (В/Н);

1 – дисперсійне середовище; 2 – дисперсна фаза

Рисунок 4.1 – Водонафтові емульсії

Прямі емульсії являють собою тонкоподрібнені краплі нафти (полярна рідина) у воді (неполярна рідина) або масло у воді. І, навпаки, зворотні емульсії – це такі, в яких дрібною дисперсною фазою є вода у нафті. Створюється той чи інший тип емульсій в залежності від співвідношення об’ємів нафти та води, тому зовнішнім дисперсним середовищем намагається стати рідина з більшим об’ємом її вмісту в суміші.

Основними фізико-хімічними властивостями емульсії є такі:

1 дисперсність емульсій. Ця властивість характеризує ступінь подрібнення крапель дисперсної фази і є зворотною величиною їх діаметру, тобто дисперсність D є виразом

$D = \frac{1}{d}$, де d - діаметр крапель дисперсної фази. Як правило,

нафтові емульсії є полідисперсними структурами і складаються із крапель різних розмірів (від 0,1 до 100 мкм).

2 в'язкість емульсій. Дана властивість є неоднозначною і залежить не тільки від в'язкості складових частин емульсії чи її температури, але і від ступеня її обводненості, дисперсності та типу емульсії.

Нафтові емульсії відносять до неньютонівських рідин, тобто їх в'язкість змінюється в залежності від градієнта швидкості. Таку в'язкість називають показною або уявною і характер зміни її від вмісту води в емульсії показано на рис. 4.2.

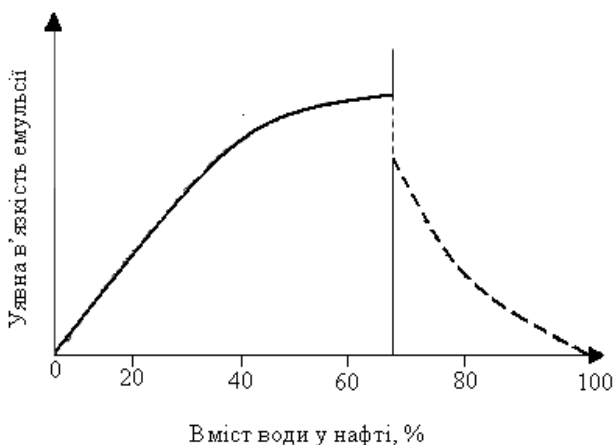


Рисунок 4.2 – Залежність показної в'язкості емульсії від вмісту води

З кривої рисунка 4.2 видно, що збільшення вмісту води в емульсії призводить до значного зростання показної в'язкості, яка стає значно більшою від в'язкості окремо взятих нафти чи води. Ця негативна властивість нафтових емульсій значно ускладнює процеси підйому нафти на поверхню, знижуючи коефіцієнт корисної дії всіх технологій експлуатації нафтових

свердловин та збільшуючи енергетичні витрати на транспорт свердловинної продукції в поверхневих системах збору.

Збільшення в'язкості емульсії спостерігається до певної критичної концентрації води n_v , яка при різних фізико-хімічних властивостях нафти може лежати в межах 0,6 – 0,8. Критичне значення обводнення емульсії, при якому її в'язкість починає знижуватися, називається точкою інверсії. Тут відбувається обернення фаз – вода, яка була дисперсною фазою, стає дисперсним середовищем, тобто зовнішньо суцільною фазою, що і приводить до зниження в'язкості.

Існують аналітичні залежності для визначення в'язкості емульсії в залежності від долевого вмісту води n_v . Найпростішою із них є формула А. Ейнштейна:

$$\mu_e = \mu_n (1 + 2,5 \cdot n_v), \quad (4.1)$$

де μ_e – в'язкість емульсії;

μ_n – в'язкість дисперсного середовища, в даному випадку нафти. Формула (4.1) справедлива при значеннях обводненості $n_v < 0,5$, тобто для емульсій зворотного типу.

Більш точнішими є формули, які враховують існування критичної швидкості $W_{кр}$ транспорту емульсії, при якій починається процес інтенсивного емульсієутворення. Ця швидкість може бути визначена із виразу

$$W_{кр} = 0,064 \cdot 56^{n_v} \cdot \sqrt{g \cdot P}. \quad (4.2)$$

Якщо $n_v \leq 0,5$, а дійсна швидкість руху водонафтової суміші W більша за $W_{кр}$, то буде спостерігатися явище утворення емульсії зворотного типу. В'язкість такої емульсії може бути визначена за формулою:

$$\mu_e = B \frac{1 + 2,9 \cdot n_v}{1 - n_v}, \quad (4.3)$$

де B - коефіцієнт, який в свою чергу залежить від параметра A .

$$A = \frac{1 + 20 \cdot n_B^2}{W_3^{0,48 \cdot W}}. \quad (4.4)$$

Для визначення параметрів В та А необхідно вирахувати швидкість зсуву W_3 – потоку емульсії при термодинамічних умовах її транспорту

$$W_3 = \frac{8 \cdot W}{D}. \quad (4.5)$$

Коефіцієнт В залежить від параметра А. Якщо $A \leq 1$, то $B = \mu_n$. Коли $A > 1$, то $B = A \cdot \mu_n$.

В'язкість емульсій прямого типу (Н/В) може визначатися за наступною наближеною залежністю:

$$\mu_e = \mu_n \cdot e \cdot 10^{3,2(1-W)}. \quad (4.6)$$

3. Кінематична та агрегатна стійкість. Під кінематичною стійкістю розуміють здатність емульсії протистояти розподілу на дві фази: воду та нафту. Ця стійкість пов'язана з високою дисперсністю крапель води, при якій сила гравітації є недостатньою для осідання їх в процесі відстою.

Агрегатна стійкість – це здатність глобул дисперсної фази зберігати свою кулеподібну форму при взаємних співударах та протистояти взаємному злиттю в більш великі краплі, які б змогли відділитися під час відстою. Агрегатна стійкість емульсії є основною причиною їх стабільності та тих труднощів, які виникають при підготовці нафти.

Пояснюється ця стійкість наявністю на поверхні крапель дисперсної фази адсорбційних захисних оболонок (“бронюючий шар”) за загальноприйнятою термінологією. Природними речовинами, які спричиняють утворення емульсій та їх стійкість, є високомолекулярні з'єднання нафти – парафіни, асфальтени, смоли та солі і кислоти, розчинені у воді. Певна кількість молекул таких речовин або емульгаторів має специфічну будову і складається із двох частин – полярної

групи та вуглеводневого неполярного радикалу. Полярна група володіє гідрофільними властивостями, тоді як вуглеводневий радикал, навпаки, гідрофобний. Адсорбуючись на поверхні розділення фаз, молекули емульгатора орієнтуються так, що вуглеводнева частина направлена у дисперсне середовище, а полярна група – у дисперсну фазу (воду).

Емульгуюча дія цих природних поверхнево-активних речовин (ПАР) багато в чому залежить від ступеня збалансованості полярних та неполярних частин. Тільки при певній збалансованості можлива концентрація емульгатора на міжфазній поверхні і утворення бронюючого шару.

Механічна стійкість бронюючого шару залежить як від співвідношення молекулярних з'єднань: парафіни П, смоли С та асфальтени А, так і від наявності нафтових кислот, механічних домішок, сполук металів.

При молекулярному складі природних емульгаторів бронюючого шару $\frac{C+A}{П} > 1$ стійкість емульсії є значною,

тобто вона є важко руйнівною, і, навпаки, коли $\frac{C+A}{П} < 1$ (в складі бронюючого шару переважають парафінові з'єднання), емульсія є менш стійкою.

З часом стійкість водонафтових емульсій зростає, що пояснюється продовженням адсорбції природних ПАР на поверхні глобул дисперсної фази (явище “старіння” емульсій).

Стійкість емульсій залежить також від хімічного складу емульгатора. Якщо в цьому складі переважають асфальтени і смоли, то утворюються особливо стійкі емульсії, а якщо переважає парафін, то емульсії менш стійкі.

Збільшує стійкість емульсій і наявність електричних зарядів на поверхні глобул дисперсної фази.

4.2 Механізм хімічного руйнування емульсій та основні властивості деемульгаторів

Всі сучасні засоби і численні прийоми зневоднення та знесолення (теплохімічний з відстоєм у резервуарах, використання електричного поля різної напруги, промивка та фільтрація емульсії і т.д.) є в кінцевому результаті різновидністю хімічної деемульсації.

Деемульгатори нафтових емульсій відносяться до обширного класу поверхнево-активних речовин (ПАР), тобто таких, які здатні адсорбуватись на поверхні розділу двох фаз. Найбільш поширеними є неіоногенні ПАР, які отримують на основі використання окисів алкіленів, продуктів їх модифікації або композицій.

Як і природні емульгатори, синтезовані ПАР складаються з двох частин – гідрофобної та гідрофільної і емульгуюча їх здатність залежить від активності кожної із них та їх співвідношення.

Деемульгатори повинні відповідати певним вимогам:

- повинні бути високоефективними, тобто мати більшу поверхневу активність, ніж природні емульгатори.

- здатними максимально зміцнювати міцність “бронюючого” шару. Витісняючи з поверхні краплі природні емульгатори, деемульгатор створює гідрофільну плівку, тобто умови для коалесценції дрібних крапель в значно більші, які вже здатні відділитись в процесі відстою.

- добре розчинятись в одній із фаз, тобто бути водо- або нафторозчинними. При цьому розчин деемульгатора в одній із фаз повинен бути дійсним та стабільним незалежно від хімічного складу води чи нафти та термодинамічних умов його використання.

Інші вимоги до деемульгаторів (антикорозійність, мала токсичність, висока технологічність застосування, якомога менша ціна і т.д.) залишаються такими ж, як і до всіх інших класів хімічних речовин, які використовуються в нафтовидобувній промисловості.

Товарні деемульгатори являють собою 50-70% розчин активної речовини (ПАР або їх композиція). Як розчинники використовують водний розчин метанолу, нижчі спирти, ароматичні вуглеводні або їх суміші. Розчинник зменшує в'язкість товарного продукту, температуру застигання і, в той же час, не пригнічує деемульгуючу здатність ПАР.

Залежно від типу розчинника деемульгатори поділяють на три групи:

1 Реагенти, в яких розчинниками є метанол (дипроксамін 157-65М, проксамін НР-71М, прогаліт ДЕМ 15/100, сепарол, дисолван).

2 Деемульгатори, в яких розчинниками є суміш ароматичних вуглеводнів та нижчих спиртів (СНВХ-4411, Реапон-1М).

3 Реагенти, розчинниками яких є водні розчини метанолу (проксанол 305-50, проксамін 385-30, Реапол 4-В, прогаліт 20/40Е).

Реагенти перших двох груп належать до маслорозчинних деемульгаторів, а третьої – до водорозчинних.

Крім деемульгаторів, що виробляються в країнах СНГ, традиційно продовжують застосовувати імпортні, типу дисолван (Німеччина), Оксойд А (США), Х-2647 (Японія). В Україні теж налагоджено випуск різноманітних хімічних реагентів для потреб нафтовидобувної галузі. Деемульгаторами є ПАР типу ПМ-3, КОФОС, КАРПАТОЛ (сумісне з Білорусією виробництво). Принагідно відмітити,

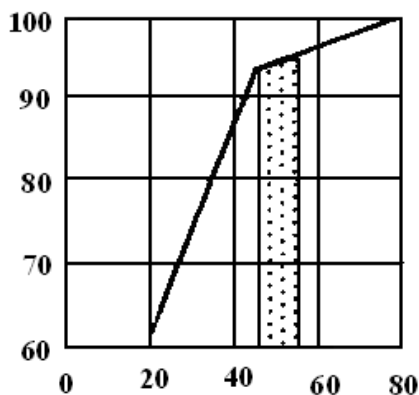
що їх річна потреба для підготовки нафти складає біля 3000 тонн в рік.

4.3 Вибір ефективного типу деемульгатора та технології його використання

Більшість типів ПАР-деемульгаторів є достатньо універсальними і здатні руйнувати емульсії, що утворюються на різних нафтових родовищах, незалежно від фізико-хімічних властивостей нафти. Проте з метою зменшення їх витрати та підвищення якості підготовки нафти (і враховуючи велику кількість існуючих типів ПАР), завжди доцільно проводити вибір найбільш ефективного типу деемульгатора.

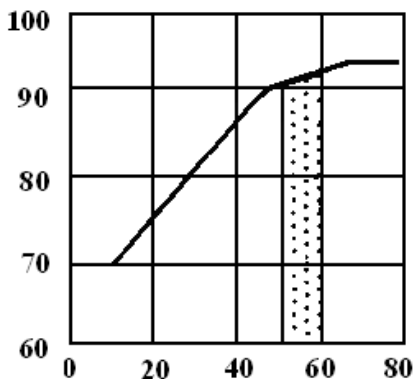
Дослідження деемульгуючої здатності ПАР проводиться в лабораторних умовах в такому порядку: в 4-6 проб емульсії, до 100-150 г кожна, вводиться досліджуваний деемульгатор з розрахунку півторакратного його збільшення в кожній наступній пробі. Всі проби ретельно перемішують і поміщають в термостат. Через певний проміжок часу, наприклад, 15, 30, 60 і 120 хвилин від початку відстою, в кожній пробі визначається кількість відстоюної води, а по закінченню відстою і остаточний вміст води в нафті, наприклад, приладом Діна і Старка.

Результати досліджень представляються у вигляді графіків (рис. 4.3). На рисунку показана залежність якості підготовки нафти або кількості відстоюної води від температури підігріву (а), витрати деемульгатора (б) та часу (в).



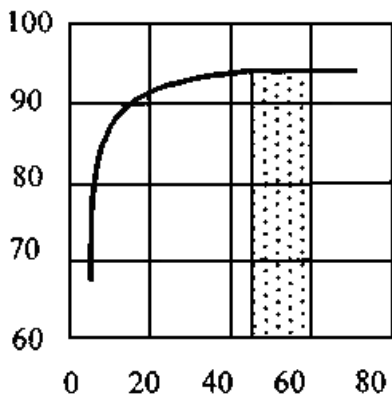
Температура відстою, °С

а)



Витрата ПАР, г/т

б)



Час відстою, хв.

в)

Рисунок 4.3 – Характер
руйнування нафтових
емульсій
(в % виділеної води) в
залежності від:

а – температури обробки;
б – витрати деемульгатора;
в – часу відстою

Очевидно, що для всіх досліджуваних деемульгаторів будуть отримані різні криві, але характер їх зміни залишається однаковим. Результати лабораторних досліджень дають можливість орієнтовно встановити і технологічні параметри процесу підготовки нафти (заштрихована область), тобто температуру підготовки, час відстою та витрату деемульгатора.

Питома витрата різних деемульгаторів в промислових умовах коливається в широкому діапазоні: від 20-30 до 150-200 г/т емульсії. Тому на основі лабораторних досліджень можна і потрібно скласти ряд відносної ефективності різних деемульгаторів. Для цього один із найбільш поширених деемульгаторів приймають за еталонний і визначають необхідні витрати його та найбільш перспективних інших ПАР. В результаті отримують відносну ефективність f , яка є відношенням

$$f = \frac{D_e}{D_{\text{дос}}}, \quad (4.7)$$

де D_e і $D_{\text{дос}}$ – відповідно, необхідна питома витрата еталонного та іншого із числа досліджених деемульгаторів.

Якщо $f > 1$, то даний реагент менш ефективний, ніж еталонний і, навпаки, при $f < 1$ ефективність еталонного деемульгатора є меншою. Як правило, в промислових умовах підготовки нафти вибраний лабораторним методом деемульгатор для ефективності різних реагентів підтверджується, хоча фактичні витрати деемульгатора можуть відрізнятись від експериментальних.

Лабораторні та промислові дослідження деемульгуючої здатності ПАР, різні композиції яких в достатній кількості випускає нафтохімічна промисловість країн СНД, а також і основних імпорتنих проводились завжди.

В [12] опубліковані результати таких ґрунтовних досліджень по всіх основних нафтових родовищах колишнього Радянського Союзу, а деякі із них для наглядності наведені в таблиці 4.2.

Аналіз всіх матеріалів (і не тільки таблиці 4.2) підтверджує достатньо високу відносну ефективність більшості вітчизняних ПАР, які використовувались раніше і використовуються в даний час в технологічних схемах

підготовки нафти. На більшості родовищ їх відносна ефективність дорівнює або перевищує імпортні деемульгатори, в т.ч. і дисолван, який довгі роки був найбільш поширеним і вважається найбільш ефективним.

Таблиця 4.2 - Результати лабораторних досліджень ефективності різних ПАР

Родовище				Відносна ефективність					
	Густина нафти, кг/м ³	В'язкість нафти при 20° С	Температура підготовки	Діпроксамін 157-65	Проксанол 305-50	Проксамін 1385-50	Проксанол 186-50	Проксамін НР-71М	Реапон-ІМ
Долинське	848	4,08	60	1,0	0,5	0,5	0,5	1,0	-
Бориславське	858	6,2	40	0,3	2,1	1,8	2,1	-	-
Гнідинцівське	831	4,02	40	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,68
Анастасієво-Троїцьке	907	37,6	40	0,87	0,98	0,91	0,93	0,7	0,95
Ромашкінське (Татарія)	907	87	50	0,67	0,64	0,61	0,35	0,67	0,62
Ярегське (Комі)	945	406	80	0,94	0,66	0,54	0,63	0,74	1,2

Примітка: у всіх випадках еталонним деемульгатором був дисолван 4411.

Одночасно аналіз таблиці 4.2 показує, що існує велика різниця відносної ефективності дії різних типів деемульгаторів на кожному конкретному нафтовому родовищі. Це означає, що завжди для руйнування певного типу емульсії можна і потрібно визначити один або два найбільш ефективних деемульгатори. При проведенні промислової підготовки порівняно легкої нафти, з малим вмістом АСПР, достатньо ефективним є використання

практично всіх найбільш поширених їх типів (Гнідинцівське нафтове родовище).

В різні періоди розробки нафтових родовищ властивості водонафтових емульсій (обводненість, стійкість) змінюються, тому дослідження ефективності застосування різних ПАР необхідно проводити постійно.

Важливе значення в процесах підготовки нафти має визначення оптимального місця вводу деемульгатора в емульсію та спосіб його подачі.

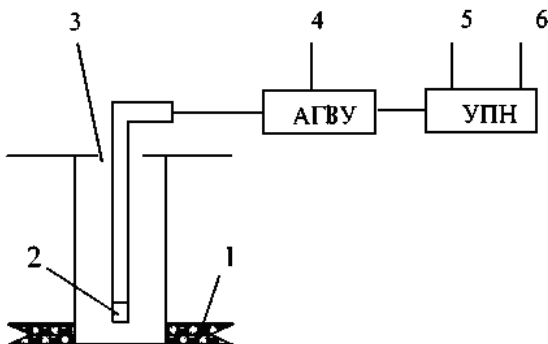


Рисунок 4.4 - Основні місця введення деемульгатора в продукцію свердловини

Найбільш доцільними точками вводу різних хімічних реагентів як деемульгаторів, так і інгібіторів солеутворення та корозії є наступні (рис. 4.4):

1 Безпосереднє заповнювання хімреагента в привибійну зону пласта. Таке заповнювання може здійснюватися пересувними насосними агрегатами і порівняно дешевим методом подачі хімреагентів. Поступово виносячись разом із рідиною із пласта в свердловину, деемульгатор запобігає утворенню стійкої емульсії і, крім того, знижує в'язкість водонафтової суміші та збільшує коефіцієнт корисної дії газорідного підйомника. Значним недоліком цього способу є нерівномірність дозування деемульгатора.

2 Використання дозуючих пристроїв, які кріпляться до колони НКТ незалежно від способу експлуатації свердловин. Існують і частково застосовуються десятки конструкцій дозуючих пристроїв. Всі вони мають контейнери (ємність) для хімреагента та вузли дозування. Перевагою застосування глибинних дозуючих пристроїв є відсутність температурних коливань, використання пластового тепла і можливість руйнування емульсії меншими дозами реагента.

3 Подача хімреагента в затрубний простір. Сприятливими для застосування такої внутрішньосвердловинної деемульсації є ті способи експлуатації, при яких в свердловину закачується робочий агент, тобто газліфтний спосіб та гідропоршневі насоси. При інших способах експлуатації біля кожної свердловини необхідно монтувати дозуючі пристрої. Оскільки обладнання свердловин додатковими пристроями ускладнює їх експлуатацію, то у практиці нафтовидобутку подібні схеми дозування застосовуються надзвичайно рідко.

4 Найбільш доцільною з економічної точки зору є подача хімреагентів в групові вимірні установки (АГВУ), тим більше, що деякі з них обладнані дозуючими насосами. Така, хоча і часткова, внутрішньотрубна деемульсація теж в значній мірі зменшує емульсієутворення в промислових трубопроводах і призводить до попереднього руйнування емульсії перед її входом в установку підготовки нафти.

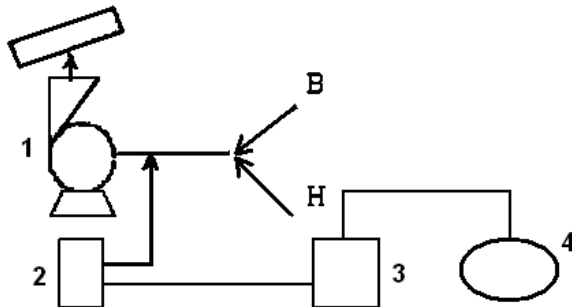
4 Додаткова подача деемульгатора в емульсію здійснюється безпосередньо в УПН (точки 5 і 6). Детальніше про це розглядається в розділі 5.1.

Велике значення для досягнення достатньої ефективності використання ПАР та зменшення їх витрати має спосіб вводу деемульгатора в емульсійний потік. Він може здійснюватися в товарному вигляді (без додаткового розбавлення) та у вигляді слабо концентрованих тонко дисперсних емульсій в нафті чи

емульсій водного розчину в нафті або тільки у воді. Концентрація товарного деемульгатора в розчині при цьому складає 0,05-0,1%.

Кожен із способів подачі ПАР в емульсію повинен забезпечити рівномірний розподіл деемульгатора в емульсії, доставку молекул ПАР до кожної краплі води. Це досягається інтенсивним перемішуванням емульсії з деемульгатором, інтенсивність та тривалість якого повинні визначатись промислово-дослідним шляхом. Промислова практика підготовки нафти показує, що різні способи подачі нафти в емульсійний потік (товарна чи розбавлена форми) мають різну ефективність і правильний їх вибір дозволяє зменшити витрату деемульгатора.

На рисунку 4.5 показана схема приготування низько концентрованих розчинів деемульгатора в нафті (н) або у воді (в).



1- змішувачий відцентровий насос; 2 - дозуючий поршневий насос; 3- насос подачі товарного реагенту; 4 - товарний реагент

Рисунок 4.5 - Технологічна схема приготування розчинів деемульгаторів

Хімічний спосіб руйнування емульсії може бути ефективним тільки при підвищеній температурі до 40-70 °С.

Висока температура сприяє зменшенню в'язкості і полегшує доставку молекул ПАР до крапель води, зменшує стійкість бронюючого шару.

4.4 Електричний та механічні методи руйнування нафтових емульсій

Іншим основним методом руйнування нафтових емульсій, після термохімічного, є електричний.

В даний час використання електричного поля є найефективнішим способом дії на водонафтові емульсії на стадії їх руйнування та збільшення крапель дисперсної фази. Механізм такої дії полягає в наступному. Оскільки діелектрична провідність крапель води приблизно в 40 разів більша, ніж у крапель нафти, то при накладанні зовнішнього електричного поля вони поляризуються, перетворюючись в діполі. При цьому така поляризація відбувається майже однаково як в змінному електричному полі промислової частоти, так і в постійному або електростатичному полі.

Дві краплі монодисперсної емульсії внаслідок діполь-діпольної взаємодії притягуються одна до одної із силою

$$F = 6\epsilon E^2 \cdot r/d^4, \quad (4.8)$$

де ϵ - діелектрична провідність середовища;

E - напруга електричного поля, В/м;

r - радіус крапель, м;

d - відстань між центрами крапель, м.

Під дією цієї сили краплі деформуються і рухаються назустріч одна одній. Із зменшенням відстані між ними сила взаємного притягання збільшується, а також різко зростає і напруга в нафтовому прошарку, який розділяє ці краплі. В результаті настає електричний пробій нафтового прошарку і краплі миттєво зливаються.

Процес електричної коалесценції може бути ефективним тільки тоді, коли бронюючий шар на глобулах води є нестійким або він дуже послаблений дією деемульгаторів. З формули (4.8) виходить, що сила взаємного притягання поляризованих крапель стрімко зростає із збільшенням напруги зовнішнього електричного поля та розмірів цих крапель.

Збільшення напруги електричного поля з метою інтенсифікації процесу коалесценції крапель води можливе тільки до якогось певного критичного значення $E_{кр}$. Перевищення цієї напруги може привести до повторного диспергування крапель на більш дрібні.

В змінному електричному полі відбувається циклічна зміна руху струму та напруги. Тому краплі води змінюють напрям руху, відбувається постійна деформація, тобто створюються сприятливі умови для руйнування бронюючого шару та коалесценції крапель.

Децо інший вплив на емульсію викликає електромагнітне поле постійного струму. В однорідному електростатичному полі краплі води рухаються до одного із електродів. Доторкнувшись до електроду, крапля набуває великий заряд, однойменний із зарядом електроду, значно деформується та із значною швидкістю рухається до протилежного електрода. Внаслідок цього відбуваються численні співудари як електричнозаряджених крапель, особливо при наявності різнойменних зарядів, так і між зарядженими та незарядженими із незарядженими краплями. Таким чином, інтенсивний зустрічний рух, кулонівська взаємодія крапель в статичному електричному полі теж сприяє ефективному руйнуванню стійких емульсій.

Певною перевагою використання електричного поля постійного струму є порівняно менша витрата електроенергії

та більш просте обладнання апаратів, в яких здійснюється процес деемульсації. Взагалі витрата електроенергії залежить від багатьох факторів: напруги електричного поля, електропровідності нафти та вмісту в ній води, температури підготовки, конструкції електродів та інших. При цьому тільки невелика частина енергії витрачається на виконання корисної роботи, тобто на подолання втрат на тертя при деформації, зближенні та русі крапель і руйнуванні бронюючих шарів. Основна частина енергії втрачається, в основному, при наявності відчутної електропровідності дисперсійного середовища (нафти).

Тому при підготовці легкої нафти, яка характеризується низькою електропровідністю, споживана потужність порівняно невелика і складає в сучасних електродегідраторах приблизно 15-25 кВт. Із збільшенням густини нафти ця потужність зростає до 100 і більше кВт.

Механічними методами руйнування є їх центрифугування, фільтрація через гідрофільні поверхні, використання ефекту виділення газу в емульсійному середовищі. Центрифугуванням можна зруйнувати і виділити воду із особливо стійких емульсій, але цей метод потребує значних економічних витрат.

Емульсії середньої стійкості можна розділяти, фільтруючи їх через гідрофільні поверхні (гравій, бите скло, полімерні матеріали, деякі види подрібнених дерев). Як самостійний процес ці механічні методи для підготовки значної кількості нафти не застосовуються.

Більш широко в технологічних схемах підготовки використовують спосіб руйнування емульсії, який ґрунтується на використанні ефекту виділення газу із нафти. Він полягає в тому, що при зниженні тиску в системі підготовки нафти відбувається безперервне утворення пухирців газу.

Розширюючись в краплі нафти, пухирець газу витискує із неї краплі води і ті, попадаючи у водяну зону, з'єднуються з основною масою води.

4.5 Фізико-хімічні основи знесолення нафти

Знесолення необхідне для зниження вмісту солей у товарній нафті перед її подачею на переробку. В процесі знесолення із нафти виділяють не тільки солі - хлориди натрію, барію, магнію і кальцію, сульфати і карбонати, а також окис та сульфід заліза, механічні домішки.

При цьому загальна мінералізація пластової води може іноді досягати 10-50 г/л. Необхідність глибокого знесолення, менше 100 мг/л солей, пояснюється, в першу чергу, появою значних ускладнень в процесах переробки нафти на НПЗ із великим вмістом солей.

Такими ускладненнями є:

- зменшення продуктивності установок НПЗ;
- інтенсивна корозія складного та дорогого обладнання НПЗ та відповідне зростання кількості ремонтів.

Оскільки переробка нафти здійснюється при високих температурах, то в установках крекінгу нафти відбуваються хімічні реакції гідролізу хлоридів ($MgCl_2$, $CaCl_2$ та $NaCl$) із утворенням соляної кислоти. В умовах підвищеної температури, наявності парів води корозія металу стає особливо інтенсивною:

- зниження якості кінцевих продуктів переробки;
- інтенсивне відкладення солей в теплонагрівальній та теплообмінній апаратурі установок нафтопереробного заводу, яке, крім всього іншого, збільшує витрати тепла.

При проведенні промислової підготовки нафти значне її знесолення відбувається вже на першій ступені руйнування

емульсії та відокремлення води в відстійній апаратурі. При порівняно низькій мінералізації пластової води та наявності нестійких емульсій одного тільки зневоднення може бути достатньо для одночасного знесолення нафти в межах існуючих норм.

Проте це можливо далеко не на всіх нафтових родовищах. Сучасні методи промислової підготовки нафти практично не в змозі знизити залишкову обводненість товарної нафти менше, ніж на 0,2-0,3 %. Якщо загальна мінералізація пластової води відносно велика, то одного, навіть такого глибокого зневоднення, недостатньо для потрібного знесолення. Пояснюється це тим, що концентрація солей в залишковій емульсії є в таких випадках надзвичайно високою (до 100-1000 мг/л). Крім того, в цих краплях і в самій нафті залишається значна кількість мікроскопічних кристалів солей.

В сучасних світових технологіях підготовки нафти практично єдиною технологією її знесолення є промивання гарячою водою. Цей простий, на перший погляд, процес є на практиці достатньо складним, вимагає застосування додаткового обладнання, повторного підігріву нафти до високої температури і значної витрати прісної води, яка може складати 10-20 % від об'єму підготовки нафти.

Наближено залишкова концентрація солей в нафті C_3 після її знесолення шляхом промивки визначається за формулою:

$$C_3 = C_0 W_3 / (1 + W_{\text{пр}} / W_{\text{поч}}), \quad (4.9)$$

де C_0 - початкова концентрація солей в пластовій воді;

$W_{\text{поч}}$ - початковий вміст води (доля води) в нафті;

W_3 - залишковий вміст води після знесолення нафти;

$W_{\text{пр}}$ - вміст прісної води в нафті в процесі її знесолення.

Із (4.9) видно, що збільшення витрати прісної води $W_{\text{пр}}$ зменшує концентрацію солей в товарній нафті так само, як і максимально можливе її зневоднення W_3 . В той же час просте

збільшення витрати прісної води в процесі знесолення ще не гарантує досягнення високої якості товарної нафти.

Успішне проведення технологічного процесу знесолення буде достатньо ефективним тільки тоді, коли кожна крапля високомінералізованої пластової води має змогу злитися із однією чи кількома краплями гарячої прісної води і після коалесценції відділитися від нафти в водовідстійниках. При цьому розміри всіх цих крапель повинні бути приблизно однаковими. Остання вимога може бути забезпечена при застосуванні оптимального способу введення прісної води в нафту. Найефективнішим способом є подача прісної води під високим тиском в нафту через спеціальні форсунки (насадки) діаметром 1-4 мм. При цьому досягається значна, до 10-15 м/с, швидкість вприскування і створюються краплі прісної води діаметром 100-500 мкм. В той же час коалесценція крапель прісної і мінералізованої води відбувається значно рідше, ніж злиття між собою крапель прісної води. Тому значна кількість прісної води практично не приймає участі в знесоленні нафти і просто осідає в процесі відстою.

Основними напрямками підвищення ефективності процесу знесолення та зменшення техніко-економічних витрат є наступні:

- досягнення максимально можливого зневоднення нафти перед подачею її на ступінь знесолення;
- максимально можливе руйнування "бронюючого" шару крапель мінералізованої води шляхом додаткової добавки деемульгаторів, підвищення температури (іноді до 70-80° С);
- використання електричного методу руйнування залишкової емульсії в комплексі із глибоким знесоленням нафти.

Якщо розробка нафтових родовищ проводиться із підтриманням пластового тиску шляхом закачки великої

кількості прісної води, то загальна мінералізація підтоварної води в системі підготовки нафти може з часом значно зменшуватись. В деяких випадках це виключає необхідність проведення знесолення промивкою нафти прісною водою. З іншого боку, значна кількість прісної води в нафті значно зменшує ефективність її відстою, так як різниця густин нафти і води істотно зменшується.

Добавка прісної води в значно обезводнену та частково обезсолену нафту може призводити до вторинного емульгування нафти, але така емульсія нестійка і легко та швидко руйнується.

Втрати прісної води в значній мірі залежать від інтенсивності її перемішування з нафтою. В кожному конкретному випадку необхідно проводити промислові дослідження з визначення оптимальної інтенсивності та тривалості як перемішування водонафтової суміші, так і наступного відстою. Подача прісної води в нафту може бути як одноразовою, так і окремими порціями в різні точки технологічної схеми підготовки нафти.

Контрольні питання

1 Поясніть, в яких умовах утворюються водонафтові емульсії і до яких типів вони відносяться.

2 Які небажані і шкідливі домішки присутні в нафті, і в чому полягає необхідність її промислової підготовки?

3 Чим пояснюється особлива стійкість водонафтових емульсій та існуючі труднощі їх руйнування?

4 Які природні хімічні речовини є причиною утворення бронюючого шару дисперсної фази емульсії?

5 Яка різниця між кінематичною та агресивною стійкістю водо нафтових емульсій?

6 Розкрийте механізм дії поверхнево-активних речовин (деемульгаторів) на процес руйнування водонафтових емульсій.

7 В чому полягає електричний спосіб зневоднення нафти?

8 Чому промислова підготовка нафти вимагає підтримання її високої температури?

9 Як здійснюється вибір найбільш ефективних деемульгаторів?

10 Нарисуйте та поясніть, де знаходяться найбільш доцільні місця вводу ПАР в нафтопромислову продукцію.