

Р. У. Мухамадеев (соискатель)¹, А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.)¹,
И. Н. Куляшова (к.т.н., зав.лаб.)¹, И. С. Файзрахманов (к.х.н, доц.)², С. Р. Сахибгареев (асп.)¹,
Р. А. Федина (соискатель)¹, А. Г. Мустафин (академик АН РБ, д.х.н., проф., директор)³

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРА-ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПОДГОТОВКИ ВЫСОКОВЯЗКИХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 2420855, e-mail: badikova_albina@mail.ru

² Башкирский государственный университет,
Инновационный центр химического факультета БашГУ
450076, Уфа, ул. Заки Валиди 32, к. 203А, e-mail: fayzrakhmanov.i@mail.ru

³ Уфимский федеральный исследовательский центр РАН
450054 г. Уфа, пр. Октября, 71, тел./факс (347) 2356022, e-mail: r121990@yandex.ru

R. U. Mukhamadeev, A. D. Badikova, I. N. Kulyashova, I. S. Fayzrakhmanov, S. R. Sakhibgareev,
R. A. Fedina, A. G. Mustafin

THE EFFECTIVENESS OF THE USE OF A DEMULSIFIER-CORROSION INHIBITOR FOR THE INTEGRATED PREPARATION OF HIGH-VISCOSITY OIL-WATER EMULSIONS

¹ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347) 2420855, e-mail: badikova_albina@mail.ru

² Bashkir State University
32, Zaki Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: fayzrakhmanov.i@mail.ru

³ Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences
71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; ph. (347) 2356022, e-mail: r121990@yandex.ru

Представлены результаты исследования эффективности разработанного авторами деэмульгатора для разрушения нефтяных эмульсий и показано, что минимальная остаточная доля воды для экспериментального реагента достигнута при концентрации 800 г/т (T=40 °C) и при 400 г/т (T=70 °C). По деэмульгирующей эффективности опытный образец не уступает промышленным образцам, поэтому может быть применен для разделения водонефтяных эмульсий. Полученный реагент, как и промышленные образцы, обладает ингибирующими свойствами; защитный эффект достигает 86% при концентрации 1%.

Ключевые слова: антикоррозионная активность; высоковязкие стойкие эмульсии смолистых нефтей; деэмульгаторы коллоидного типа; ингибирующая способность; неэлектролитные деэмульгаторы.

The article discusses a method of obtaining a demulsifier for the destruction of oil emulsions. The minimum residual fraction of water for the experimental reagent was achieved at a concentration of 800 g/t (T=40 °C) and at 400 g/t (T=70 °C). In terms of demulsifying efficiency, the prototype is not inferior to industrial samples, therefore, it can be used to separate water-oil emulsions at oil refineries. The resulting reagent, like industrial samples, has inhibitory properties, the protective effect reaches 86% at a concentration of 1%.

Key words: anticorrosive activity; colloidal type demulsifiers; inhibitory ability; highly viscous persistent emulsions of tarry oils; non-electrolyte demulsifiers.

Дата поступления 29.10.19

Подготовка нефти к переработке путем глубокого обезвоживания и обессоливания нефти в последние годы сопровождается увеличением доли вовлекаемых в переработку тяжелых высоковязких эмульсионных нефтей, требующих применения специальных технологических решений для разрушения стойких водонефтяных эмульсий. Из-за малой разности плотностей пластовой воды и нефти, высокой вязкости дисперсионной среды и повышенного содержания механических примесей - разрушение таких тяжелых высоковязких нефтей затруднено. Одним из вариантов решения этой проблемы является использование высокоэффективных реагентов-деэмульгаторов с высокой деэмульгирующей активностью.

К неэлектролитным деэмульгаторам относятся органические вещества (бензол, спирты, бензиновые фракции, керосин), которые растворяют эмульгаторы нефти и снижают при этом ее вязкость. Их используют главным образом в лабораторной и исследовательской практике. В промышленной технологии обезвоживания нефти данные деэмульгаторы не применяются из-за большого расхода и высокой стоимости, а также по причине сложности отделения от нефти после осаждения воды ¹.

Наибольшее применение в промышленности получили поверхностно-активные вещества коллоидного типа ^{2,3}, среди которых наиболее эффективными деэмульгаторами являются ПАВ с высокой поверхностной активностью, растворимые преимущественно в нефтяной фазе. Для разрушения водонефтяных эмульсий, стабилизированных твердыми частицами (бронирующими эмульгаторами), деэмульгатор должен иметь также и хорошие смачивающие свойства для переноса этих частиц в объем фазы.

Механизм разложения водонефтяных эмульсий методом обращения фаз заключается в том, что введенный гидрофильный эмульгатор проникает через асфальтово-смолистую оболочку глобул в воду, где он быстро распространяется и растворяется. Раствор эмульгатора в воде понижает поверхностное натяжение со стороны воды. В связи с этим, оболочка водяной частицы разрывается, и вода, охватывая частицу нефти и заворачивая оболочку вокруг нее, становится внешней средой, сливается с другими частицами воды, укрупняется и отделяется от нефти. Либо оболочка глобул

вдавливается в нее, то есть внутрь частицы воды в виде асфальтово-смолистой частицы, вокруг которой образуется непрочная оболочка из гидрофильного эмульгатора. Благодаря этому также создаются условия для слияния частиц воды ^{4,5}.

Таким образом, для деэмульгирования методом обращения фаз необходимо выбирать реагенты, обладающие гидрофильными свойствами, имеющие большую поверхностную активность, превышающую таковую у асфальтово-смолистых веществ, и образующие оболочки с низкой механической прочностью ⁶. Важным требованием к качеству деэмульгатора также является его инертность 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 ⁷. Но ПАВ, обладая хорошими моющими свойствами, смывают со стенок труб и оборудования нефтяные смолистые пленки и обнажают поверхность металла, которая корродирует под действием пластовой воды.

Целью данной работы являлся анализ эффективности разработанного нами деэмульгатора-ингибитора для обессоливания и обезвоживания высоковязких эмульсий смолистых нефтей с одновременной защитой нефтепромыслового оборудования от коррозии.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлась промышленная водонефтяная эмульсия Усинского месторождения, предоставленная сотрудниками сборного пункта скважинной продукции, дата отбора 15.08.2019 г.; физико-химические характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические характеристики эмульсии

Плотность, кг/м ³ при 20 °С	959.6
Вязкость, мПа·с	2740.7
Содержание, % мас.	
Насыщенные углеводороды	41.25
Ароматические углеводороды	3.60
Смоли	13.95
Асфальтены	6.20
Вода	35.00

Как видно из таблицы, исследуемая эмульсия характеризуется значительным со-

держанием природных эмульгаторов-стабилизаторов — смол и асфальтенов.

В эксперименте использовались следующие реагенты: разработанный нами деэмульгатор-ингибитор, полученный по реакции фосфорилирования простого полиэфира на основе моно- и дипропиленгликолей с диметилфосфатом, с дальнейшим аминированием с триэтиламином^{4, 5}; в качестве промышленных аналогов для сравнения использовались зарубежные деэмульгаторы Доуфакс-В1, Диссольтван-4411 и отечественный Интекс-720, характеристики которых представлены в табл. 2, 3.

Таблица 2
Основные показатели деэмульгатора Диссольтван-4411

Внешний вид	Желтоватая жидкость
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.95±0.02
Температура застывания, °С	-36
Вязкость при 20 °С, мПа·с	25
Температура вспышки, °С	11
Значение pH (1% в дистиллированной воде при 20 °С)	9.0

Таблица 3
Основные показатели деэмульгатора Интекс-720

Внешний вид	Однородная жидкость от бесцветного до светло-коричневого цвета, допускается опалесценция
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.900-0.960
Температура застывания, °С	-50
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	25-60
Массовая доля активной основы, %	48-52

Испытания деэмульгаторов проводилось на лабораторной установке (рис. 1).

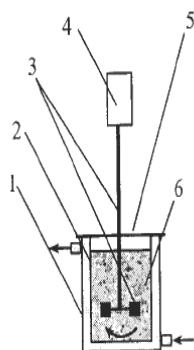


Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки (деэмульсера) для приготовления и разрушения эмульсий: 1 — корпус рубашки; 2 — рубашка; 3 — турбинная мешалка; 4 — привод мешалки; 5 — крышка; 6 — водонефтяная эмульсия

Определение эффективности деэмульгатора-ингибитора коррозии проводили следующим образом. Пробу водонефтяной эмульсии в количестве 100 мл заливали в деэмульсер (рис. 1) и при периодическом перемешивании добавляли раствор исследуемого деэмульгатора. Обработанную деэмульгатором эмульсию перемешивали в течение 1 мин со скоростью 500 об/мин, а затем при непрерывном перемешивании, нагревали до температуры деэмульсации (40–70 °С) и выдерживали в течение 15 мин.

По истечении выдержки обработанную эмульсию из деэмульсера переливали в предварительно нагретый до заданной температуры отстойник, который помещали в стеклянный термостат. Через каждые 30 мин отмечали количество выделившейся воды.

После завершения отстаивания (не более 8 ч) отстойник вынимали из бани и пробу водонефтяной эмульсии осторожно переливали в делительную воронку соответствующего объема. После отстаивания пробы в течение 15 мин свободную воду медленно сливали из воронки в мерный цилиндр, а затем осторожно сливали 3-5 капель нефти в отдельную емкость, оставшуюся нефть в пробе переливали в бутылки объемом 150-200 мл и интенсивно взбалтывали, после чего пробу передавали на анализ остаточного содержания воды.

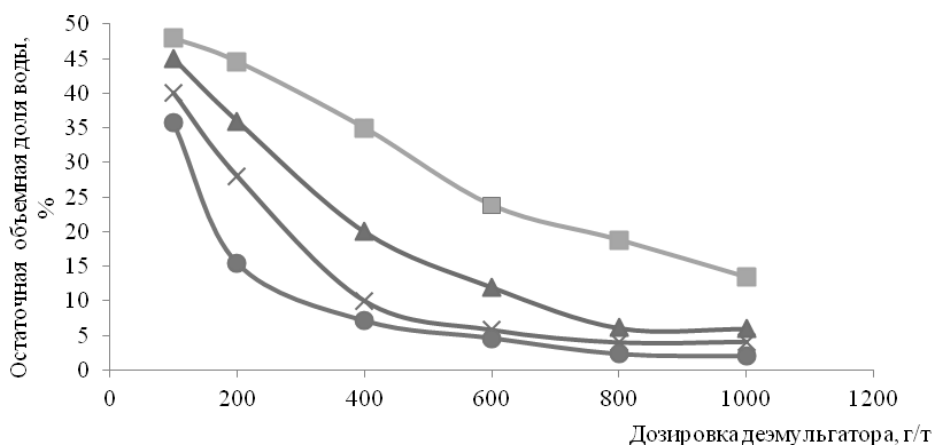
Содержание воды в нефти определяли в соответствии с ГОСТ 2477-2014 «Нефть и нефтепродукты. Метод содержания воды».

Обсуждение результатов

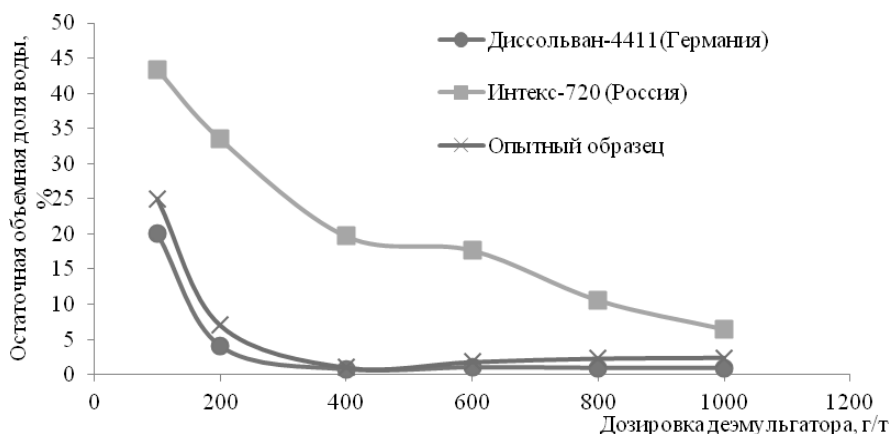
По полученным данным были построены зависимости остаточной доли воды от концентрации деэмульгатора при 40 и 70 °С (рис. 2).

Как видно из графиков, Интекс-720 не является эффективным деэмульгатором для данной водонефтяной эмульсии. Даже при высоких расходах и при повышении температуры он не обеспечивает полного разделения эмульсии. Для опытного образца при температуре 40 °С минимальное значение остаточной доли воды достигается при дозировке деэмульгатора 800 г/т, при 70 °С — 400 г/т. Аналогичная картина наблюдается для деэмульгаторов Доуфакс и Диссольтван. Такой расход объясняется достаточно высокой устойчивостью эмульсии.

Согласно динамике отделения воды (рис. 3) при температуре 40 и 70 °С, для деэмульгаторов Доуфакс и экспериментального реагента разделение начинается уже через 30 мин отстаивания. Для реагента Диссольтван характер кривой меняется при увеличении температуры, если при



а



б

Рис. 2. Зависимость остаточной доли воды от концентрации деэмульгатора: а — при $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$; б — при $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ свободно выделившаяся вода появляется через 2 ч, то при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ — через 30 мин.

При $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ для экспериментального реагента время практически полного разделения воды достигается через 4 ч после отстаивания, для Доуфакс-В1 и Интекс-720 это время составляет 5 ч. При увеличении температуры время разделения для вышесказанных трех деэмульгаторов составляет 4 ч, а для экспериментального — 3 ч. Интекс-720 характеризуется медленной динамикой водоотделения.

Такой большой расход деэмульгаторов объясняется значительным содержанием в нефти природных эмульгаторов-стабилизаторов смол и асфальтенов, которые способствуют образованию стойких водонефтяных эмульсий. Асфальтены являются главными составляющими стабилизаторов нефтяных эмульсий и они, концентрируясь на поверхности раздела фаз, образуют защитную пленку. Толщина граничных пленок, образованных асфальтеновой фракцией, составляет 800, они полимолекулярны и состоят из полярных веществ, на которых осаждаются минеральные и алифатические ве-

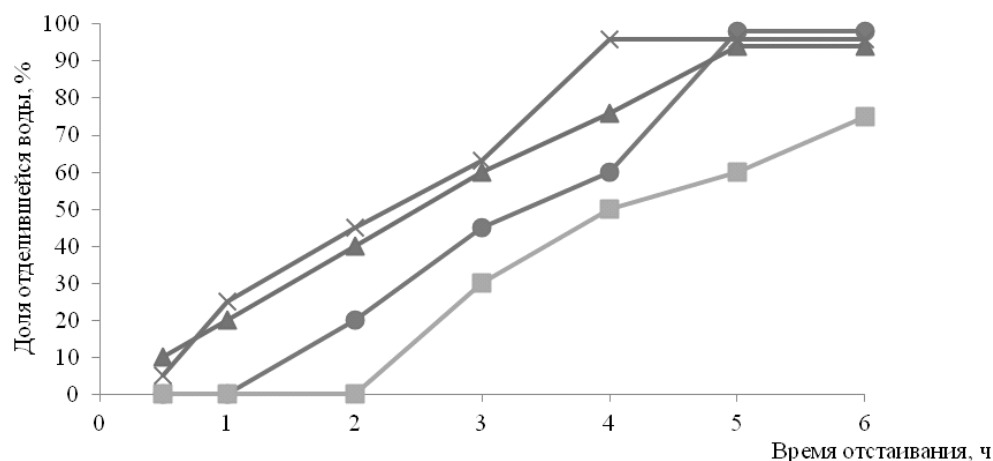
щества с длинной цепью. Качественная оценка асфальтенов и смол на свойства нефтяных эмульсий показана в табл. 4.

Содержание асфальтенов в Усинской нефти достигает 6.2%, что подтверждает образование очень стабильной эмульсии.

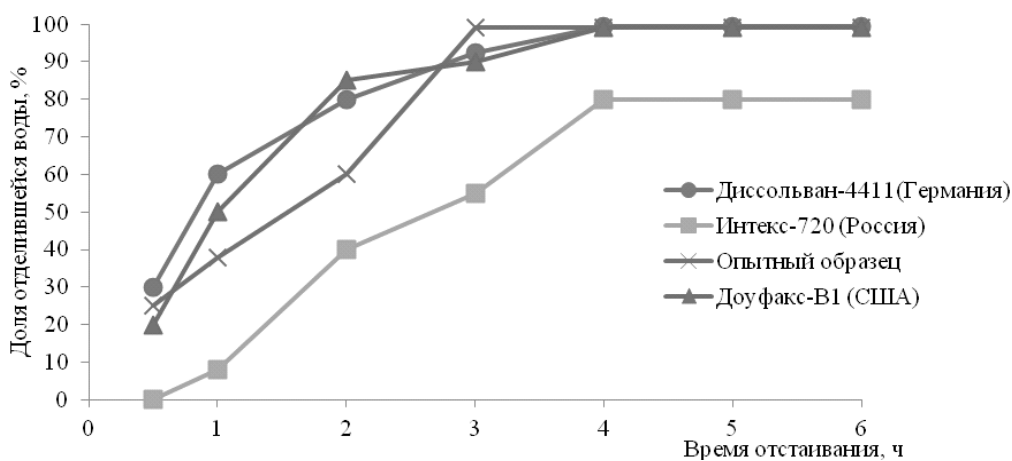
Помимо деэмульгирующих свойств, полученный деэмульгатор наряду с промышленными образцами является ингибитором коррозии, что видно из данных табл. 5.

Защитный эффект достигает 86% при 1%-ной концентрации опытного образца. Такое высокое значение, возможно, связано с эффектом синергизма, когда компоненты деэмульгатора взаимно усиливают ингибирующие свойства друг друга.

Таким образом, на примере эмульсии Усинского месторождения, характеризующейся высокой вязкостью и значительным содержанием природных стабилизаторов смол и асфальтенов, доказано что разработанный нами деэмульгатор проявляет высокую эффективность — минимальная остаточная доля воды для экспериментального реагента достигнута



а



б

Рис. 3. Динамика отделения воды при воздействии деэмульгаторов различных марок: а – при $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, дозировка деэмульгаторов – 800 г/т ; б – при $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, дозировка деэмульгаторов – 400 г/т .

Таблица 4

**Изменение свойств водонефтяных эмульсий
в зависимости от содержания асфальтенов и смол ⁸**

Содержание в нефти, %		Свойство эмульсии и ее межфазного адсорбционного слоя	
асфальтенов	смол	эмульсия	адсорбционный слой
0-0.01	0-0.9	нестабильная	подвижный
0.05-0.1	9-10	относительно стабильная	подвижный
0.7-2.4	5-12	стабильная	жесткий

Таблица 5

Результаты определения защитной способности деэмульгаторов

Концентрация, %	Защитная способность, %			
	Доуфакс-В1	Интекс-720	Диссольван-4411	Опытный образец
1	56.20	68.54	84.53	76.35
2	73.92	73.25	78.31	86.67
3	87.43	79.46	69.43	68.54
4	67.59	82.43	88.31	66.55
5	59.57	56.38	75.46	75.54

при концентрации 800 г/т (Т= 40 °С) и при 400 г/т (Т= 70 °С). По деэмульгирующей эффективности опытный образец не уступает промышленным образцам и может быть рекомендован для разделения водонефтяных

эмульсий на НПЗ. Полученный реагент, как и промышленные образцы, обладает также ингибирующими свойствами. Защитный эффект достигает 86% при концентрации 1%.

Литература

1. Мингазов Р.Р., Лужецкий А.В., Сладовская О.Ю. и др. Композиционный деэмульгатор для подготовки тяжелых высоковязких нефтей // ЭКСПОЗИЦИЯ НЕФТЬ ГАЗ.— 2011.— №1 (13).— С.15-18.
2. Федотов А.С., Федотова Н.Ф. Влияние деэмульгаторов на обезвоживание водонефтяных эмульсий Южно-Субботинского и коммунаровского месторождений // Вестник Оренбургского государственного университета.— 2010.— №2 (108).— С.154-157.
3. Очилов А.А., Кудратов М.А., Артыкова Р.Р. Изучения свойств деэмульгаторов используемых для разрушения эмульсий нефти // Современные материалы. Техника и Технология.— 2017.— Т.3.— С.62-68.
4. Рыскулова Г.Р., Ширяева Р.Н., Серебренников Д.В. Исследование состава асфальтенов высоковязких нефтей методом ИК-спектроскопии // Вестник Башкирского университета.— 2016.— Т.21, №4.— С.1055-1061.
5. Ягафарова С.Т., Ширяева Р.Н., Бадикова А.Д. Реагент комплексного действия на основе Лапрола 6003-2Б-18 для нефтедобычи // Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза.— Уфа: изд-во «Реактив», 2018.— С.225-226.
6. Рыскулова Г.Р., Ширяева Р.Н., Ягафарова С.Т., Бадикова А.Д. Оценка эффективности деэмульгатора на основе Лапрола при разрушении водонефтяных эмульсий // Современные технологии композиционных материалов.— Уфа, 2018.— С.209-210.
7. Цыганов Д.Г., Башкирцева Н.Ю. Исследование формирования водонефтяных эмульсий Каменного и Эм-Еганского нефтяных месторождений Ханты-Мансийского автономного округа // Вестник Казанского технологического университета.— 2014.— Т.17, №6.— С.242-246.
8. Mikula R.J., Munoz V.A. Characterization of Demulsifiers in Surfactants, Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry / Ed. by Schramm L.L.— Cambridge: Cambridge University Press, 2000.— Pp.51-78.

References

1. Mingazov R.R., Luzhetskiy A.V., Sladovskaya O.Yu. i dr. *Kompozitsionnyy deemul'gator dlya podgotovki tyazhelykh vysokov'yazkikh neftey* [Composite demulsifier for the preparation of heavy high-viscosity oils]. *Ekspozitsiya NEFT' GAZ* [Exposition Oil & Gas magazine], 2011, no.1(13), pp.15-18.
2. Fedotov A.S., Fedotova N.F. *Vliyaniye deemul'gatorov na obezvozhivaniye vodoneftyanykh emul'siy Yuzhno-Subbotinskogo i kommunarovskogo mestorozhdeniy* [The effect of demulsifiers on the dehydration of water-oil emulsions of the South Subbotinsky and Kommunarovsky deposits]. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Orenburg State University], 2010, no.2(108), pp.154-157.
3. Ochilov A.A., Kudratov M.A., Artykova R.R. *Izucheniya svoystv deemul'gatorov ispol'zuyemykh dlya razrusheniya emul'siy neftei* [Studying the properties of demulsifiers used to break oil emulsions] *Sovremennyye materialy. Tekhnika i Tekhnologiya* [Modern Materials. Technique and Technology], 2017, vol.3, pp.62-68.
4. Ryskulova G.R., Shiryayeva R.N., Serebrennikov D.V. *Issledovaniye sostava asfal'tenov vysokov'yazkikh neftey metodom IK-spektroskopii* [The study of the composition of high viscosity oils asphaltenes by IR spectroscopy]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of Bashkir State University], 2016, vol.21, no.4, pp.1055-1061.
5. Yagafarova S.T., Shiryayeva R.N., Badikova A.D. *Reagent kompleksnogo deysviya na osnove Laprola 6003-2B-18 dlya nefte dobychi* [The reagent of complex action based on Laprol 6003-2B-18 for oil production]. *Gorizonty i perspektivy neftekhimii i organicheskogo sinteza* [Horizons and prospects of petrochemistry and organic synthesis], Ufa, Reaktiv Publ., 2018, pp.225-226.
6. Ryskulova G.R., Shiryayeva R.N., Yagafarova S.T., Badikova A.D. *Otsenka effektivnosti deemul'gatora na osnove Laprola pri razrushenii vodoneftyanykh emul'siy* [Evaluation of the effectiveness of a demulsifier based on Laprol in the destruction of water-oil emulsions] *Sovremennyye tekhnologii kompozitsionnykh materialov* [Modern technologies of composite materials], Ufa, 2018, pp.209-210.
7. Tsyganov D.G., Bashkirtseva N.Yu. *Issledovaniye formirovaniya vodoneftyanykh emul'siy Kamennogo i Em-Yeganskogo neftyanykh mestorozhdeniy Khanty-Mansiyskogo avtonomnogo okruga* [A study of the formation of water-oil emulsions of the Kamenny and Em-Egan oil fields of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug] *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2014, vol.17, no.6, pp.242-246.
8. Mikula R.J., Munoz V.A. [Characterization of Demulsifiers in Surfactants, Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry]. Ed. by Schramm L.L. Cambridge University Press, 2000, pp.51-78.