

УДК 628.477.7

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПОРОШКА ЗОЛЫ УНОСА В КАЧЕСТВЕ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ДЕЭМУЛЬГАТОРА

**М.А. Мысаханов, А.С. Жакыпов, А.М. Бахадур, Н.В. Хан,
Е. Ерланулы, М.Т. Габдуллин**

В данной работе исследована эффективность частиц золы в качестве твердотельного деэмульгатора для дестабилизации водонефтяной эмульсии. Размер фракции в использованном твердотельном порошке не превышает 40 мкм в диаметре. Деэмульгатор состоит в основном из фаз гематита (Fe_2O_3) и корунда (Al_2O_3). Введение в нефтяную эмульсию золы уноса приводит к деэмульгации воды от нефти. Дозировка порошка составила от 0,1 до 1 г. Увеличение дозировки золы уноса приводит к быстрому сбросу воды из эмульсии. В данном исследовании были выявлены деэмульгирующие свойства порошка золы уноса. Также при повторном диспергировании деэмульгированных проб повторное образование эмульсии не наблюдалось, вследствие чего можно предположить, что порошок золы уноса может способствовать деасфальтенизации водонефтяной эмульсии. Повторное использование отходов производств является важным методом для улучшения экологического состояния страны.

Ключевые слова: деэмульгация, зола уноса, нефть, водонефтяная эмульсия, повторное использование отходов.

Введение

На данный момент вся сырая нефть добывается в виде стойкой водонефтяной эмульсии (далее – ВНЭ), стабильность которой обеспечивается за счет природных поверхностно-активных веществ (далее – ПАВ).

Образование ВНЭ происходит при смешивании воды, закачиваемой в пласт для поддержания пластового давления, и нефти. При этом происходит взаимное диспергирование воды в нефти или же нефти в воде, в результате чего образуется эмульсия. Эмульсия, образованная путем движения жидкости по стволу скважины нефтесборных трубопроводов, быстро стабилизируется природными ПАВ, которые образуют механически прочные защитные пленки на границе раздела вода-нефть. Состав природных ПАВ весьма разнообразен: к нему относятся асфальтены, смолы нафтеновых кислот и тяжелых металлов, парафины, церезины, тонкодисперсные неорганические вещества, состоящие из глины, песка и горных пород [1]. Асфальтены играют основную роль в стабилизации ВНЭ, в работах [2, 3] было установлено, что нефти, подвергнутые деасфальтенизации, не способны образовывать стойкие эмульсии, и после удаления асфальтенов эмульгирующая способность большинства нефтей резко снижается. Также в работе [3]

исследовалась стабильность эмульсии типа «вода в нефти», было установлено, что устойчивость эмульсии зависит от процентного содержания асфальтенов в нефти.

Переработка нефти без тщательной деэмульгации приводит к таким вынужденным затратам, как транспортировка бесполезных объемов воды наряду с нефтью. Дополнительно наблюдается износ трубопроводов, насосов, производственного оборудования, ректификационных колонн и дорогостоящих катализаторов из-за содержания едких солей в водной фазе. Таким образом, деэмульгация ВНЭ является одним из самых важных этапов в нефтяной промышленности.

Для достижения удовлетворяющих показаний по содержанию воды и хлористых солей при первичной подготовке нефти применяют различные технологические приемы и методы воздействия на нефтяную эмульсию. Среди них самым распространенным является термохимический метод, суть которого заключается в добавлении в эмульсию химических ПАВ, которые при небольшом нагревании вытесняют природные ПАВ с границы раздела вода-нефть. Механизм действия деэмульгаторов на эмульсию основан на процессе замещения менее активных природных эмульгаторов на границе раз-

дела фаз вода-нефть и их вытеснением в объём водной или нефтяной фазы [5], т.е. деэмульгаторы должны обладать более высокой активностью, чем эмульгаторы. Несмотря на высокую эффективность данного метода, цены на реагенты очень высоки, а невозможность их извлечения из водной фазы приводит к некоторым экологическим проблемам. Также по мере разработки одного нефтяного месторождения, в зависимости от глубины добычи, состав эмульсии меняется, поэтому возникает необходимость оптимизации деэмульгирующего агента или подбора другого. В последнее время происходит активное изучение так называемых твердотельных деэмульгаторов, состоящих из таких веществ, как кварц, корунд, гематит и т.д., в связи с возможностью их повторного использования в процессе обработки нефти. Таким образом, поиск и разработка новых и более дешевых деэмульгаторов остается актуальной темой.

В данной работе в качестве деэмульгаторов ВНЭ использовалась зола уноса (зола после сжигания угля) Алматинской теплоэлектростанции (далее – ТЭЦ). Ввиду того, что зола уноса является отходом, целесообразно его вторичное применение в данной области.

Целью данной работы является проведение сравнительных лабораторных испытаний по определению эффективности золы уноса Алматинской ТЭЦ в качестве деэмульгатора на искусственной эмульсии м. Каламкас.

Экспериментальная часть

Во всех экспериментах была использована искусственная эмульсия, приготовленная смешиванием нефти и воды в соотношении 0,6 : 0,4 соответственно. По степени дисперсности глобул воды в нефти приготовленная эмульсия соответствует реальному промышленным условиям. В качестве водной фазы использовалась промышленная вода м. Каламкас. Пробо-подготовка используемого деэмульгатора заключалась в тщательном высушивании золы при 60°C в течение 24 ч и последующем просеивании через лабораторное сито с размером ячейки в 40 мкм.

Деэмульгация проводилась в цилиндрических пробирках объемом 50 мл. Зола

добавлялась в эмульсию в количестве 0,1, 0,5 и 1 г. Для сравнительного анализа использовали эталонный (холостой) образец эмульсии без золы. Каждую смесь встряхивали вручную в течение 1 мин, а затем помещали в печь при 60°C. Эффективность деэмульгирования рассчитывалась путем измерения объема воды, отделившейся от эмульсии, с учетом времени и начального объема воды по следующей формуле [7]:

$$De(\%) = (V/V_0) \cdot 100\% \quad (1)$$

где V представляет собой объем воды, отделившейся от эмульсии, а V_0 – начальный объем промышленной воды.

Фазовый состав золы уноса был исследован посредством рентгенофазового анализа. Анализ был выполнен при помощи рентгеновского дифрактометра Rigaku MiniFlex 600 с медным катодом ($\text{CuK}\alpha$), напряжение на рентгеновской трубке 40 kV, ток трубки 15 mA, шаг движения гониометра 0,02° 2 θ . При проведении фазового анализа использовалась программа PCPDFWIN с базой дифрактометрических данных PDF-2. Морфология и размеры частиц золы были исследованы сканирующим электронным микроскопом SEM Quanta 3D 200i. Визуальный послойный анализ эмульсии проводили при помощи тринокулярного микроскопа XJP-146JBT.

Результаты и обсуждения

Рентгенограмма золы уноса представлена на рис. 1. Согласно полученным данным, преобладающими фазами в составе образца являются гематит (Fe_2O_3) и корунд (Al_2O_3). На графике видно, что отдельные пики образца соответствуют дифрактометрическим стандартным данным, где синие колонки – это Fe_2O_3 , а красные – Al_2O_3 . На рис. 2 показан снимок образца золы, полученный на сканирующем электронном микроскопе. Как можно заметить, в основном частицы имеют форму сферы по размерам, не превышающим 40 мкм. Такая форма частиц обусловлена технологическим режимом ТЭЦ, при котором под действием высокой температуры в печи происходит плавление мельчайших оксидов, содержащихся в угле, и их последующее резкое охлаждение на выходе.

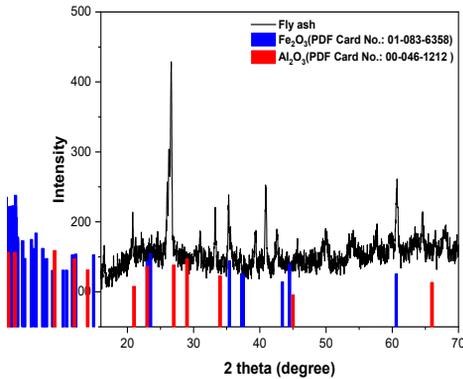


Рисунок 1. РФА золы уноса

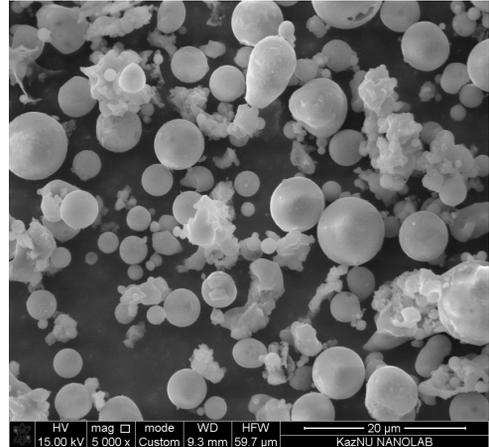


Рисунок 2. Снимок изображения порошка золы, полученный с использованием сканирующего электронного микроскопа

Как видно из табл. 1, введение в эмульсию золы уноса приводит к деэмульсации ВНЭ. Увеличение дозировки золы уноса приводит к быстрому сбросу воды из эмульсии [8]. Так, при 20-минутном отстаивании проб ВНЭ в водяной бане с концен-

трацией золы уноса в 1 г. выделилось 15 мл воды. В пробах с концентрацией золы уноса 0,1–0,5 г. наблюдался процесс выделения воды (рис. 3).

Таблица 1. Результаты исследования динамики деэмульсации

| Параметр | Холостая проба | Проба 1 | Проба 2 | Проба 3 |
|---|----------------|---------|---------|---------|
| Дозировка золы уноса, г | 0 | 1,0 | 0,5 | 0,1 |
| Выделенный объем воды после 15 мин в бане, мл | 0 | 12,5 | 6,5 | 2,5 |
| Выделенный объем воды после 20 мин в бане, мл | 0 | 15,0 | 7,5 | 5,0 |

Также стоит отметить, что после процесса деэмульсации пробы с содержанием золы уноса, которые были повторно диспергированы, не способны образовывать стойкие эмульсии. Из этого можно сделать вывод о деэмульгирующих свойствах золы уноса на ВНЭ м. Каламкас. Как видно из рис. 3 (пробирки слева направо: холостая, 0,1 г, 0,5 г, 1 г) в холостой пробе отсутствует граница раздела вода-нефть, эмульсия стойкая, а в пробах деэмульгированных порошком золы уноса наблюдается четкая граница раздела фаз. Однако на стенках пробирок наблюдается адгезия нефти [9].

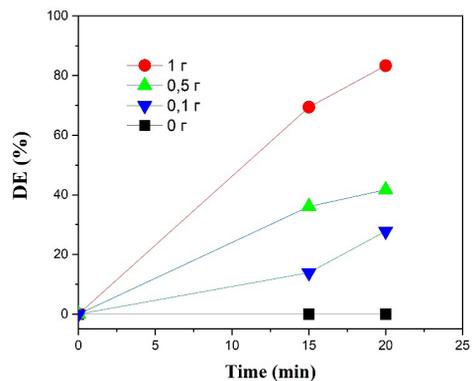


Рисунок 3. Динамика выделения водной фазы из эмульсии в зависимости от времени и количества добавленного деэмульгатора

На рис. 4–6 представлены оптические снимки послойного анализа холостой пробы.

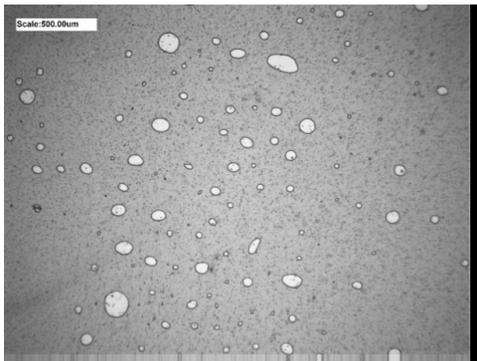


Рисунок 4. Оптический снимок верхнего слоя холостой пробы

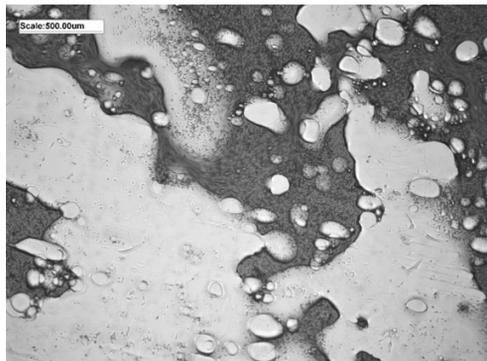


Рисунок 6. Оптический снимок нижнего слоя холостой пробы

Как видно из послойного анализа холостой пробы (рис. 4–6), наблюдается увеличение содержание глобул воды с верхнего уровня отбора до нижнего. В самом нижнем слое (рис. 3) наблюдается эмульсия.

На рис. 7–9 представлены оптические снимки верхних и нижних слоев деэмульгированных проб порошком золы уноса с дозировкой от 0,1–1 г. на 50 мл ВНЭ.

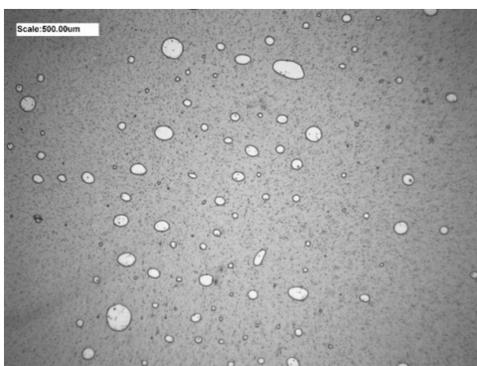


Рисунок 5. Оптический снимок среднего слоя холостой пробы

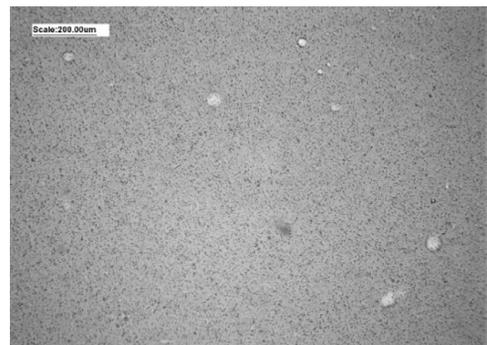
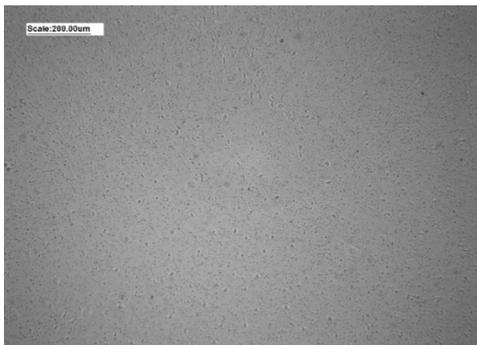
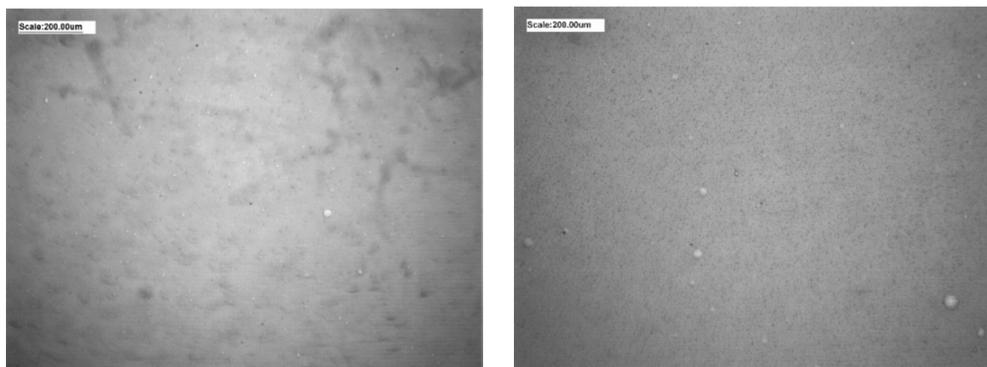
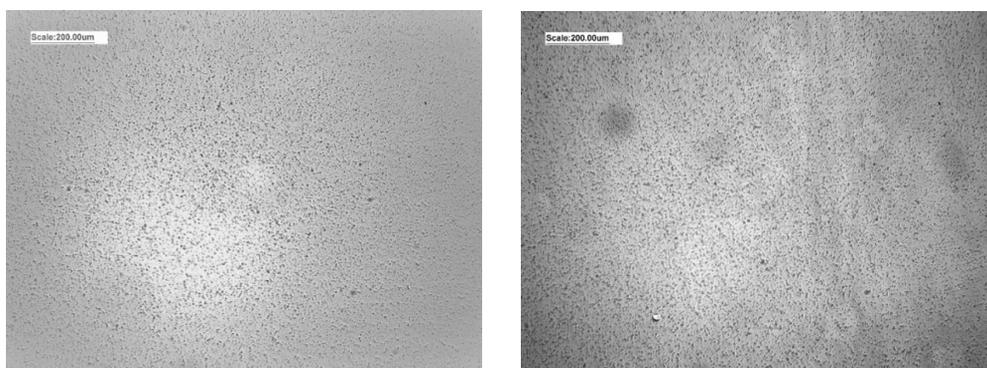


Рисунок 7. Послойный анализ деэмульгированных проб порошком золы уноса дозировкой 1 г на 50 мл
а – верхний слой, б – нижний слой



а) б)
Рисунок 8. Послойный анализ деэмульгированных проб порошком золы уноса дозировкой 0,5 г на 50 мл
а – верхний слой, б – нижний слой



а) б)
Рисунок 9. Послойный анализ деэмульгированных проб порошком золы уноса дозировкой 0,1 г на 50 мл
а – верхний слой, б – нижний слой

Как видно из рис. 7–9, наблюдается уменьшение количества водяных глобул в верхнем и нижнем слое проб по сравнению с холостой пробой. Также в каждом из проб наблюдается равномерное распределение глобул воды при послойном анализе.

Выводы

В данной работе показана эффективность частиц золы в качестве деэмульгатора водонефтяной эмульсии. Введение в эмульсию золы уноса приводит к разделению воды от нефти. Дозировка порошка составляла от 0,1 до 1 г. Увеличение дозировки золы уноса приводит к быстрому сбросу воды из эмульсии. При послойном

анализе было выявлено равномерное распределение глобул воды. Также при повторном диспергировании деэмульгированных проб повторное образование эмульсии не наблюдалось, вследствие чего можно предположить, что порошок золы уноса может способствовать деасфальтенизации ВНЭ. Из проделанных экспериментов и из различных источников, где исследовалось влияние асфальтенов на стабильность ВНЭ [1–4, 6], можно сделать предположение, что порошок золы уноса может быть использован для деасфальтенизации ВНЭ. Более детальное исследование будет проводиться в дальнейшем.

Список использованной литературы

1. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. – М., Недра, 1982, 221 с.
2. Гани Х.Ф. Физико-химические факторы образования и разрушения водонефтяных эмульсий. Дисс. канд. техн. наук. – М., 1976, 319 с.
3. Петров А.А., Позднышев Г.Н. Физико-химические основы процесса обезвоживания нефти и очистка сточных вод. – М., Недра, 1971.
4. Нефть. Общие технические условия. – СТ РК 1347-2005 (ГОСТ Р 51858-2002, MOD).
5. Ермаков С. А., Мордвинов А. А. О влиянии асфальтенов на устойчивость водонефтяных эмульсий. – Нефтегазовое дело, 2007, № 1, 9 с.
6. Месторождения нефти и газа Казахстана. Справочник. Под. редакцией Абдулина А.А. – М., Недра, 1996.
7. Ahmad A. Adewunmi, Abduljamiu O. Amao. Demulsification and breaking mechanism of variable quartz concentrates obtained from sand. – Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, v. 192/
8. Ahmad A. Adewunmi, Muhammad Shahzad Kamala, Theis Ivan Solling. Palm oil fuel ash (POFA) as a demulsifier for crude oil emulsions: Performance and mechanism. – Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, v.183.
9. Maryam Razi, Mohammad Reza Rahimpour, Abdolhossein Jahanmiri. Effect of a Different Formulation of Demulsifiers on the Efficiency of Chemical Demulsification of Heavy Crude Oil. – Journal of chemical and engineering data, 2011, v. 56, p. 2936-2945.

ҚАТТЫ КҮЛ-ҰНТАҚТАРДЫ ДЕЭМУЛЬГАТОР РЕТІНДЕ САЛЫСТЫРМАЛЫ ТҮРДЕ СЫНАУ

М.А. Мысаханов, А.С. Жақыпов, А.М. Бахадур, Н.В. Хан, Е. Ерланұлы, М.Т. Габдуллин

Бұл мақалада күл-бөлшектердің мұнай-су эмульсиясын тұрақсыздандыру үшін пайдаланатын қатты-деэмульгаторлардың тиімділігі бойынша зерттеу мәліметтері баяндалған. Зерттеулерде пайдаланылған қатты ұнтақтың фракциялық өлшемі 40 микроннан аспайды. Деэмульгатор, негізінен гематит (Fe_2O_3) және корунд (Al_2O_3) фазаларынан тұрады. Мұнай эмульсиясына күл-ұнтақтарын енгізгенде мұнайдан судың бөлінуіне әкеліп соқтырады. Күл-ұнтағының мөлшері 0,1-ден 1 г шамасында болды. Күл-ұнтағының мөлшері жоғарылауы судың эмульсиядан тез ажырауына әкеледі. Бұл зерттеу жұмыстарында күл-ұнтақтың деэмульсиялық қасиеттері анықталды. Сондай-ақ, деэмульсияланған сынамаларды қайта ыдырату барысында кері эмульсия түзілу жағдайы байқалмады. Нәтижесінде, күл-ұнтақ май-су эмульсиясының деасфальттану үрдісіне ықпал етеді деп болжауға болады. Өндірістік қалдықтарды қайта пайдалану – мемлекеттегі экологиялық әуалын жақсартудың маңызды әдісі болып табылады.

Түйін-сөздер: деэмульгация, күл, мұнай, су-эмульсиясы, қалдықтарды қайта пайдалану.

COMPARATIVE TESTS OF FLY ASH POWDER AS SOLID DEMULSIFIERS

M.A. Mysakhanov, A.S. Zhakypov, A.M. Bakhadur, N.V. Khan, E. Erlanuly, M.T. Gabdullin

This work investigates the effectiveness of fly ash particles as a solid demulsifier for destabilizing an oil-water emulsion and effectively removing water. The size of the fraction in the used solid powder does not exceed 40 microns in diameter. The demulsifier consists mainly of hematite (Fe_2O_3) and corundum (Al_2O_3) phases. The introduction of fly ash into the oil emulsion leads to demulsification of water from oil. The dosage of the powder ranged from 0.1 to 1 g. An increase in the dosage of fly ash leads to a rapid discharge of water from

the emulsion. The study identifies the demulsifying properties of fly ash powder. Also, upon redispersion of demulsified samples, no re-emulsion was observed, as a result of which, it can be assumed that fly ash powder can contribute to deasphalting of oil-water emulsion. Reuse of industrial waste is an important method for improving the ecological state of the country.

Key words: demulsification, fly ash, oil, oil-water emulsion, reuse of waste.

Информация об авторах

Мысаханов Мурат Алматович – магистр ТПУ по специальности «физика», mysahanov@gmail.com.

Жакыпов Алибек Серикуюл – докторант PhD, МНС, szhakupovalibek@gmail.com.

Бахадур Аскар Мухтарулы – докторант PhD, МНС, askar.bakhadur@gmail.com.

Хан Наталья Владимировна – докторант PhD КазНУ, МНС.

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Ерланулы Ерасыл – докторант PhD, научный сотрудник, yerlanuly@physics.kz.

Габдуллин Маратбек Тулебергенович – и.о. ректора, Председателя Правления, канд. физ.-мат. наук, докт. PhD по физике плазмы, профессор, m.gabdullin@kbtu.kz.

АО «Казахстанско-Британский технический университет», г. Алматы, Казахстан