

В. Г. БЕНЬКОВСКИЙ

ЭМУЛЬГАТОРЫ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ЭМБЫ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 XII 1947)

Нефтяная промышленность несет большие расходы, связанные с обезвоживанием и обессоливанием нефтей с разрушением эмульсий воды в нефти (1). Эти эмульсии резко различны по устойчивости от вида природного эмульгатора. Вода, входящая в их состав в виде дисперсной фазы, представляет концентрированный раствор солей, главным образом хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов.

Нефть, входящая в эмульсии, — смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов — большей частью содержит много высокомолекулярных смолистых веществ, в основном являющихся эмульгатором воды в нефти.

Многочисленные исследования физико-химических свойств нефтяных эмульсий за редким исключением проходили мимо их главной составной части — эмульгатора, а это вело к эмпиризму при решении вопроса о разрушении нефтяных эмульсий. Зная природу эмульгатора и его свойства, мы легко найдем рациональные методы разрушения эмульсий.

Эмульгаторы воды в нефти не изучались, очевидно, прежде всего в связи с большими затруднениями в их получении из естественных эмульсий.

При помощи своеобразной замены дисперсионной среды нефтяной эмульсии на петролейный эфир автору удалось получить эмульсию нового состава: вода — петролейный эфир с естественным эмульгатором.

Предложенная методика выделения эмульгатора из естественных нефтяных эмульсий заключается в следующем: нефтяная эмульсия с максимально возможным содержанием воды нагревается до температуры 25—30° С в течение суток. Отстоявшаяся нефть сливается, а к эмульсии добавляется тройной объем петролейного эфира и система энергично взбалтывается 15—20 мин. Часть нефти растворяется в эфире и сравнительно легко декантацией отделяется от эмульсии. Оставшаяся эмульсия снова взбалтывается с тройным объемом петролейного эфира и т. д. до тех пор, пока новая порция эфира перестанет окрашиваться нефтью в темный цвет.

Петролейный эфир легко регенерируется и может применяться для дальнейшей обработки эмульсии. При этом нефть из эмульсии полностью замещается на петролейный эфир, эмульсия же сохраняет свою устойчивость.

Эмульсия, полученная после замены нефти на петролейный эфир, серовато-желтого цвета, студнеобразна. Ее состав в вес. % следующий: воды 91%, петролейного эфира 8,6% и эмульгатора 0,4%. Если пересчитать на нефтяную эмульсию, то в среднем в нефти должно быть около 0,08—0,1% эмульгатора.

Для полного разложения полученной таким способом эмульсии весь петролейный эфир легко отогнать при 80—90° С в течение 6—10 час., эмульгатор же всплывает на воде в виде крупных хлопьев. Выделенный эмульгатор проверялся нами на различных жидкостях и всегда получались стабильные эмульсии.

Этим методом были выделены эмульгаторы из нефтяных эмульсий промысла Косчагыл и Сагиз, различающихся по своей устойчивости. Оба выделенные эмульгатора представляют смесь органических и минеральных веществ, причем содержание последних колеблется от 8 до 20%.

Минералогический состав примесей следующий: кварц 31%, полевые шпаты 4%, выветрившиеся минералы 46%, слюда 0,8%, окислы железа 15,2%, пирит 0,5%, ильменит-магнетит 0,3%, углистые частицы 1%, глауконит, гранат, циркон, рутил, карбонаты, турмалин и др. 1,2%.

Размер частиц в основном заключается в пределах от 40 до 70 μ , но есть частицы и мельче 1 μ .

Судя по составу, минеральные примеси в эмульгаторе могут быть отнесены не к поверхностным, а к нефтесодержащим породам (неокомские и юрские).

Эмульгатор из косчагыльской нефти, образующий чрезвычайно стойкие эмульсии, представляет тело черного цвета, без запаха, хрупкое, не растворимое в воде, спирте и эфире; около 60% эмульгатора растворяется в бензоле. Эмульгатор образует очень устойчивые эмульсии типа вода — масло с нефтью, бензином, бензолом и т. п., даже ртуть эмульгируется в воде, образуя при помощи этого эмульгатора эмульсии, устойчивые в течение двух лет.

Косчагыльский эмульгатор, по нашим измерениям, весьма слабо поверхностно активен и, очевидно, действует главным образом как твердые высокодисперсные эмульгаторы, бронируя капельки воды (2).

Средний молекулярный вес растворимой в бензоле части эмульгатора, определенный криоскопическим методом, 782, а его т. пл. 148—150° С.

Элементарный состав косчагыльского эмульгатора в вес. % следующий. Опыт I: углерод 75,83%, водород 8,94%, кислород 5,72%, железо 5,94%, кремний 3,91%. Опыт II: углерод 76,47%, водород 8,93%, кислород 7,00%, железо 2,61%, кремний 4,82%.

Интересно наличие в растворимой в бензоле части эмульгатора железа и кремния. Железо в эмульгаторе может находиться в виде солей высокомолекулярных кислот, что не вызывает сомнения, но трудно представить, что в эмульгаторе существуют кремне-органические соединения, хотя наличие кремния в эмульгаторе — твердо установленный факт.

Выделенный из сагизской эмульсии эмульгатор представляет темно-коричневое тело без запаха, хрупкое, почти полностью растворимое в бензоле, не растворимое в спирте, эфире, воде и т. п.; он образует устойчивые эмульсии типа вода — масло. Его т. пл. 135—140° С, средний молекулярный вес растворимой в бензоле части эмульгатора 3594.

Элементарный состав сагизской эмульгатора (незначительно отличающийся от косчагыльского) в вес. % следующий: углерод 74,32%, водород 12,60%, кислород 5,37%, железо 4,66%, кремний 3,33%.

Эмульгатор обладает вполне заметной поверхностной активностью, понижая поверхностное натяжение бензола с 28,9 до 24,3 эрг/см², нефти с 28 до 25 эрг/см² при полном насыщении адсорбционного слоя.

В отличие от косчагыльского, сагизский эмульгатор в меньшей степени действует механизмом «бронирования» капелек воды.

Расчет по изотермам поверхностного натяжения показывает, что уже около 0,01% эмульгатора в нефти достаточно для достижения предела адсорбции, соответствующего образованию устойчивых эмульсий. По

нашим определениям, количество эмульгатора в нефти около 0,1%, т. е. в 10 раз больше указанного.

Обычными методами мы проверяли состояние мономолекулярных пленок эмульгатора на поверхности воды. Эмульгаторы из косчагыльской и сагизской нефти образуют на поверхности дистиллированной и соленой воды конденсированные твердообразные мономолекулярные пленки. Это объясняет до некоторой степени высокую устойчивость эмбенских нефтяных эмульсий.

Центральная научно-исследовательская лаборатория
Объединения Казахстаннефть

Поступило
30 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. П. Тонкошуров, Н. Н. Серб-Сербина и А. М. Смирнова, Основы химического деэмульгирования нефтей, М. — Л., 1946. ² П. А. Ребиндер, Колл. журн. 8, в. 3, 157 (1946).