Методы обессоливания нефти и нефтяного

сырья (тяжелых остатков).

fМинистерство общего и профессионального

Образования Российской Федерации

Казанский Государственный Технологический

Университет

Кафедра аналитической химии, сертификации и

Менеджмента качества

Курсовая работа

По аналитической химии

На тему:

Методы обессоливания нефти и нефтяного

сырья (тяжелых остатков).

Выполнил студент гр.47-41

Принял с оценкой :доцент

Казань 2000

Содержание: страницы:

Содержание.

Введение.

1.Причины появления солей в нефти и их влияние на

использование нефти и нефтяного сырья:

* 1. Минерализация пластовых вод и неорганические

вещества в нефти.

* 1. Влияние солей на использование нефти и нефтяного

сырья.

2.Эмулси нефти с водой. Эмульгаторы.

3.Основные методы обессоливания нефтей:

3.1. Общее описание методов обессоливания.

3.2. Механические методы.

3.3. Физико-химические методы.

3.4. Электрические методы. ЭЛОУ.

4. обессоливание битуминозной нефти.

5. Обессоливание мазутов.

Заключение.

Литература.

Реферативные журналы.

**Введение.**

Степень подготовки нефти, поставляемой на нефтеперерабатывающие заводы, определена ГОСТ 9965-76.

В зависимости от содержания в нефти хлоридов и воды установлены три группы сырой нефти : 1 группа –содержание воды 0.5 %, солей не более 100 м/л; 2 группа – воды 1% и солей не более 300 м/г; 3 группа – воды 1% и солей не более 1800 м/г.. На заводе нефть подвергается дополнительному обессоливанию.

По моему мнению , для того чтобы полностью разобраться в методах обессоливания нефти и нефтяного сырья , надо знать причины появления солей в нефти, также какое вредное влияние оказывают соли при добыче, переработке, транспортировки и использовании нефтепродуктов. Необходимо знать основные свойства водонефтяных эмульсий, какие методы больше подходят при обессоливании данного вида в нефти, прикладное применение этих методов на нефтеперерабатывающих предприятиях. Наличие в методах обессоливания легкой, битуминозной и других видов нефти, тяжелых остатков.

Проблема обессоливания нефти особенно актуальна в Татарстане, так как добываемая здесь нефть отличается высоким содержанием солей.

1. **Причины появления солей в нефти и нефтяного сырья.**
   1. **Минерализация пластовых вод и неорганические вещества в нефти.**

Пластовые воды, добываемые с нефтью и образующие с ней диспереную систему, содержат как правило, значительное количество растворимых минеральных солей. По химическому составу пластовые воды делят на хлоркальцевые, состоящие в основном из смеси растворов хлорида натрия, магния и кальция, и щелочные. Последние в свою очередь можно разделить на хлориднощелочные и хлоридно-сульфатщелочные.

Общая минерализация пластовых вод измеряется в еденицах массы растворенного вещества на еденицу объема воды и может изменяться в сотни раз. Так, в Ставрополбском крае встречаются пластовые воды, содержащие менее 1 м/г растворенного вещества, а на отдельных месторождениях Татарстана содержание их достигает 300 м/г.

Помимо солей, образующих истинные растворы, в пластовой воде содержаться растворенные газы, химические соединения, образующие неустойчивые коллоидные растворы (золи), такие, как SiO2 Fe2O3 Al2O3 ; твердые неорганические вещества, нерастворимые в воде и находящиеся во взвешенном состоянии.

Результаты многочисленных исследований минерального состава пластовых вод показывают , что основную долю растворенных веществ составляют хлориды натрия

Магния и кальция. Кроме них ( в зависимости от месторождения) могут присутствовать йодистые и бромистые соли щелочных и щелочноземельных металлов, сульфиды натрия, железа, кальция, соли ванадия мышьяка, германия и других. Но в отличии от хлоридов, содержание которых исчисляется процентами и десятками процентов от общего количества растворенного вещества, содержание остальных солей исчисляется сотыми, тысячными и еще меньшими долями процентов. В связи с этим минерализацию пластовой воды часто измеряют по содержанию ионов хлора в единице объема с последующим пересчетом на эквивалент натриевых солей.

Помимо измерения минерализации свободной пластовой воды при подготовке нефти и переработке измеряют содержание солей в единице объема нефти. Сама нефть не содержит хлорных солей. Они попадают в нее вместе с эмульгированной водой. И хотя отдельные исследователи обнаруживали в безводной нефти так называемые кристаллические соли , это не опровергает сделанного утверждения и может быть объяснено.. Количество кристаллических солей обычно, незначительно и изменяется в пределах тот нескольких миллиграмм до 10-15 мг/л нефти. Подобные ситуации возможны в двух случаях: либо при добыче нефть проходит соляные отложения и кристаллы солей попадают в нее как механические примеси, либо первоначально в нефти содержится мало мелкодиспереной и сильно минерализованной пластовой воды, которая затем растворяется в нефти , а соли остаются в виде микрокристаллов.

Абсолютное содержание хлоридов в обводненной нефти не дает представления о степени минерализаци пластовых вод. Поэтому одновременно с солями в нефти определяют и ее обводненность. Последнюю принято измерять в %.

Содержание солей в 1 л нефти при ее обводненности 1 % , численно равное количеству солей, растворенных в 10 см эмульгированной воды, удобно использовать для сравнения нефтей по минерализации пластовых вод, которая может изменяться в довольно широких пределах.

Помимо хлоридов пластовые воды могут содержать значительное количество бикарбонатов кальция и магния, которых часто называют солями временной жесткости.

.Неорганические вещества находятся не только в пластовой воде . Некоторые из них могут растворятся в нефти или образовывать с ней некомплексные соединения. К ним относятся различные соединения серы, ванадия, никеля, фосфора и другие.

* 1. **Влияние солей на использование нефти и нефтяного сырья.**

Наличие солей в нефти причиняют особенно тяжелые и разнообразные осложнения при переработке. Содержание солей в нефти нередко достигает2000-3000мг/л и в отдельных случаях доходит до 0,4-0,3 %. Нормальная переработка таких нефтей оказывается совершенно невозможной.

Засорение аппаратуры. Соли отлагаются , главным образом, в горячей аппаратуре. Растворенные в воде соли выделяются при испарении воды . Поскольку последнее происходит в основном на поверхности нагрева или в непосредственной близости от нее, часть выкристаллизовавшихся солей прилипает к этим поверхностям, оседая на ней в виде прочной корки. Иногда эти соляные корки отламываются , извлекаются потоком нефти далее и осаждаются в последующей аппаратуре.

Коррозия аппаратуры.. Коррозия т.е. разъедание нефтеперегонной аппаратуры при переработке соленных нефтей вызывается выделением свободной соляной кислоты в процессе гидролиза некоторых хлористых солей.

Мазут в котором остается значительная часть солей, содержащихся в сырой нефти, обладает также сильными коррозионными свойствами, что приводит к преждевременному выходу из строя топочной аппаратуры электростанций и турбинных двигателей .

Понижение производительности установок . Отложение солей в трубах, уменьшающие их проходные сечения, обусловливает резкое понижение производительности. Мазуты с содержанием хлоридов от 800-2200мг/л имели простой за счет остановок на промывку сырья до 20 % календарного времени.

Уменьшение ассортимента вырабатываемых продуктов. Соли в основном , так же как и при наличии механических примесей, концентрируются только при перегоне в мазутах и гудронах. По имеющимся наблюдениям в аппаратуре осаждается толькот10-20% солей, содержащихся в исходном сырье.

Концентрация солей в гудронах и мазутах лишает возможности выработки из них качественных остаточных продуктов. Так, например, битумы при этом не выдерживают нормы на растворимость в сероуглероде, и кроме того, содержат водорастворимые примеси-соли, что в частности, для дорожных битумов недопустимо.. Остаточные масла из полумазутов, содержащих соли и продукты коррозии- эрозии, имеют повышенную зольность. Мазуты содержащие соли, непригодны для выработки моторной продукции. При переработке засоленных нефтей приводятся следующие данные при переработке сызранской нефти содержание хлоридов в мазуте достигает 10000 мг/л, т.е. 1%. Зольность гудрона после переработки небитдагской нефти на масла повышается до 0.3%. Также мазуты и гудроны не пригодны не только на производство каких-либо остаточных продуктов, но даже и в качестве топлива, так как соли вызывают засорение форсунок , дымоходов, образуют осаждения на обогревочной поверхности и вызывают их коррозию.

Таким образом часто при переработке нефтей с повышенным содержанием солей приходится отказываться от получения из них указанных остаточных продуктов, т.е. снижать ассортимент вырабатываемой продукции. Мазуты и гудроны, предназначеные на использование в качестве топлива, приходится, если есть возможность смешивать с другими, более чистыми нефтепродуктами в целях понижения зольности.

Соли мышьяка остающиеся в первичных нефтепродуктах, которые служат сырьем для нателитических процессов, являются одной из основных причин отравления дорогостоящих катализаторов.

**2.Эмульси нефти с водой. Эмульгаторы.**

В научно-технической литературе существует несколько определений понятия «эмульсия»,но наиболее общим является следующее; эмульсия - это гетерогенная система, состоящая из двух несмешивающихся или малосмешивающихся жидкостей, одна из которых диспергированна в другой в виде мелких капелек ( глобул) диаметром превышающим 0.1 мкт. Дисперсная система с более мелкими частицами принадлежит уже коллоидному раствору.

Эмульсии относятся к микрогетерогенным системам , частицы которых видны в обычный оптический микроскоп, а коллоидные растворы принадлежат к ультрамикрогенным системам , их частицы не видны в обычный микроскоп. Хотя по своей природе они близки , но физико-химические их свойства различны и зависят в значительной степени от дисперсности. При образовании эмульсий образуется огромная поверхность дисперсной фазы. Так ,количество глобул в одном литре воды 1%-высокодисперсной эмульсии исчисляется триллионами , а общая площадь поверхности- десятками квадратных метров. На такой огромной метфазной поверхности может адсорбироваться большое количество, стабилизирующих эмульсию.Эти вещества называются эмульгаторами, адсорбируясь на границе раздела фаз, снижают метфазное поверхностное натяжение, а следовательно уменьшают свободную энергию системы и повышают ее устойчивость.

Оригинальный метод выделения эмульгаторов из нефтяной эмульсии впервые разработан в нашей стране В.Г.Беньковским с сотрудниками. Они выделяли эмульгаторы из эмульсий туркменский и мангышленских нефтей и исследовали их состав и свойства. Позже воспользовавшись этим методом, многие исследователи выделяли и исследовали эмульгаторы содержащиеся в нефтях различных месторождений.

А.А.Петров с сотрудниками разработали методику выделения асфальтенов и экстракционного разделения нефтей на фракции, применяя растворители с различной полярностью. Экспериментально они установили , что основными эмульгаторами и стабилизаторами эмульсий являются высокомолекулярные соединения нефти (асфальтены, смолы и высокоплавные парафины) и высокодиспергированные твердые минеральные и углистие частицы.

Экстракционным методом эмульгаторы были разделены на фракции; парафины, смолы, асфальтены, вещества с высокой температурой плавления, и твердые минеральные и углистые частицы.

Результаты исследования составов смол и асфальтенов современными инструментальными методами показали, что эти вещества представляют собой полициклические конденсированные соединения, содержащие гетероциклы с серой и азотом. Структурной единицей смол и асфальтенов являются конденсированные бензольные кольца с включением гетероциклов. Считают, что устойчивость образующихся эмульсий зависит не сколько от концентрации эмульгаторов (асфальтенов, смол и др.) в нефти, сколько от их коллоидного состояния, которое в свою очередь определяется содержанием в нефти парафиновых и ароматических углеводородов и наличием в них веществ, обладающихдефлонулирующим действием.

Так же, эмульгаторами служат и микрокристаллы парафина, и высокодисперсные минеральные и углеродистые частицы. Скопление твердых частиц на границе раздела фаз обусловлено избирательным смачиванием отдельных участков их поверхности в результате адсорбции на ней ПВА асфальтосмолистых. Устойчивость эмульсий , стабилизированных твердыми частицами , количественно связана с работой смачивания ее маслом и водой и их воздействием на частицу(на границе двух жидких фаз)

**3.Основные методы обессоливания нефтей.**

**3.1.Общее описание методов обессоливания.**

Для деэмульсации и обессоливания нефти применяется большое количество различных методов. Одной из основных причин обилия методов считается разнообразие качеств эмульсий. Одни из них например легко поддаются отстою, другие – не отстаиваются совершенно, но разлагаются химическими методами, третьи- электрогидратацией и т. д.

Вторым обстоятельством нередко определяющим выбор метода деэмульсации, оказываются местные условия на заводах и промыслах.

При наличии на заводе какого-либо отхода производства, способного в большей или меньшей степени разбивать эмульсию, он нередко используется для деэмульсации, даже если и дает малоудовлетворяющие результаты. Наоборот, от применения деэмульгаторов хотя и высокоэффективных, но требующих дальнего перевоза, часто отказываются, вследствии необеспеченности нормального снабжения ими. При отсутствии на заводе или промысле пресной воды приходится отказываться от применения методов обессоливания, требующих промывки водой.

Существует мнение, что благодаря отмеченным обстоятельством, нет и не может быть единого , универсального метода, применимого для всех или во всяком случае для большинства эмульсий.

Такое мнение по видимому, следует считать устаревшими. На основании уже имеющихся данных и результатов применения некоторых высокоэффективных деэмульгаторов можно рассчитывать на то, что с их помощью удастся разлагать любые эмульсии

Для достижения обессоливания, при достаточно высокой минерализации эмульсионной воды, необходимо удаление ее по крайней мере до 0.1 % Положение еще больше осложняется , когда в нефти имеются «сухие» соли совершенно не удаляемые обычными методами. Поэтому в таких случаях для собственно обессоливания приходиться прибегать к дополнительной операции – промывание нефти водой. С этой целью, предварительно деэмульгированная тем или иным способом нефть вновь эмульгируется с пресной водой, и полученная эмульсия подвергается повторному разложению обычно тем же методом.

Наличие значительного количества и разнообразия методов деэмульсации нефти крайне осложняет и затрудняет выявление наиболее рациональных из них.

Все существующие методы деэмульсации могут быть распределены на три основные группы:

1.Механические методы.

1. Физико-химические методы.

3. Электрические методы.

**3.2.Механические методы.**

К этой группе относятся способы разложения эмульсий естественным путем или же с применением таких мероприятий , которые способствовали бы механическому разрушению защитных пленок.

Водонефтяные эмульсии являются весьма стойкими системами, и, как правило, под действием одной только силы тяжести не расслаиваются. Для их разрушения требуются определенные условия ,способствующие столкновению и слиянию диспергированных в нефти капелек воды , и выделению последних з нефтяной среды . Как сближение капелек воды, предшествующие их слиянию, так и выделению капель из эмульсий связано с их перемещением в нефтяной среде, обладающий определенной вязностью и тормозящей это перемещение. Чем благоприятнее условия для неразвития капелек, тем легче разрушаются эмульсии. Поэтому рассмотрим факторы от которых зависит скорость движения взвешенной нефти капельки воды.

Оказавшей под воздействием определенной силы, капля сначала движения ускоренно, так как действующая на нее сила превышает тормозящую силу трения. По мере повышения скорости движения сила трения все больше увеличивается, и при определенной скорости обе силы уравновешиваются: движение капли уравновешивается . Принимая в первом приближении что капля имеет сферическую форму, воспользуемся известной формулой Стокса Согласно этой формуле, установившаяся под действием силы F и вязкости жидкой среды n равномерная скорость движения U сферической капли радиусом r равна :.

U=F/6пnr

В частности, скорость оседания в нефти сферической капли воды под действием силы тяжести с учетом Архимедовой потери в массе составляет:

U=4/3 r3(p-d)g / 6 nr=2/9 r2(p-d)g / n (2)

Где 4/3 r3 -объем капли; p d соответственно плотность воды и нефти ;g ускорение свободного падения..

Из формулы(2) видно, что скорость оседания капель воды в нефтяной среде прямо пропорциональна квадрату их радиуса, разности плотностей воды и нефти, ускорению силы тяжести и обратно пропорционально вязкости нефти. .Следовательно, если размеры капель и разность плотностей воды и нефти незначительны, а вязность нефти высокая, то скорость выпадения капель весьма низкая, и практически эмульсия не расслаивается даже в течении длительного времени. Наоборот , при большом размере капель, значительной разности плотностей и низкой вязности расслоение эмульсии идет очень быстро.

Поэтому для ускорения процессаразрушения эмульсий наряду с отстоем одновременно подвергают и другим мерам воздействия , направленным на укрупнение капель воды. Основными мерами являются : подогрев эмульсии (термообработка) ; введение в нее деэмульгатора (химическая обработка) ; применение электрического поля ( электрообработка)..

Существуют и другие меры воздействия на эмульсию, например перемешивание, вибрация ,обработка ультразвуком, фильтрация, способствующие в основном укрупнению капелек воды,

В некоторых случаях для интенфикации расслоения особо стойких высокодисперсных эмульсий прибегают к использованию более эффективных центробежных сил, превосходящих гравитационные силы в десятки тысяч раз. Для этого эмульсию подвергают обработке в центрифугах или сепараторах . Несмотря на высокую разделяющую способность, этот способ для деэмульгирования нефти применяют лишь иногда - при обезвоживании флотского мазута, масел и другие . Основными причинами ограниченного применения центрифугирования является низкая производительность сепараторов и значительные сложности их эксплуатации.

Для разрушения эмульсии в процессах обезвоживания и обессоливания нефти широкое применение, совместно с отстоем, нашли перечисленные выше первые четыре меры воздействия на эмульсию : подогрев, добавка деэмульгатора, электрообработка, перемешивание. При этом обычно применяют одновременно несколько мер воздействия. Такое комбинированное сочетание ряда факторов воздействия на эмульсию обеспечивает быстрое и эффективное ее расслоение. Так, при обезвоживании нефти на промыслах методом так называемого»трубного деэмульгирования» используют в присутствии деэмульгатора гидрозинемические эффекты, возникающие при турбулентном движении эмульсионной нефти по трубопроводам, успешно сочетая их с отстоем в трубопроводах, с ламинерным движением жидкости.

**3.3. Физико-химические методы.**

К этой группе относится применение различного рода регентов-деэмульгаторов, влияющих тем или иным путем на защитные пленки эмульсии или на частицы воды. Благоприятное влияние некоторых деэмульгаторов на разложение эмульсий настолько эффективно, что многие из них находят широкое применение для деэмульгации и обессоливания нефтей в промышленных условиях.

Такое широкое применение деэмульгаторов обусловливается целым рядом преимуществ их перед другими методами. Одним из основных преимуществ является простота применения деэмульгаторов. Для некоторых, особенно эффективных препаратов все необходимое оборудование установок ограничивается бачком для хранения и дозировки деэмульгатора и насосом для подкачки его в эмульсию. Наряду с этим достигается хорошее обезвоживание и обессоливание нефти, даже без применения промывки водой.

Старение нефтяных эмульсий имеет большое практическое значение для подготовки нефти и переработке, так как свежие эмульсии разрушаются значительно легче и при меньших затратах , чем после старения.

Для снижения или прекращения процесса старения эмульсии, необходимо как можно быстрее смешать свежеполученные эмульсии с эффективным деэмульгатором , если невозможно предупредить их образование, например подачей деэмульгатора в скважину. Деэмульгатор – вещество с высокой поверхностной активностью, адсорбируясь, на поверхности глобулы воды , он не только способствует разрушению гелеобразного слоя, но и препятствует дальнейшему его упрочнению. Поэтому процесс старения высокодисперсной эмульсии, оставшейся в нефти после обезвоживания в присутствии деэмульгатора, должен значительно замедлиться или полностью прекратиться. Это имеет большое значение для дальнейшего полного удаления солей из нефти. Исходя из многочисленного промышленного опыта, можно заключить, что нефть с небольшим содержанием воды в виде высокодисперсной эмульсии, прошедший стадию старения, почти невозможно полностью обессолить существующими способами. Та же нефть, подвергнуться на нефтепромысле глубокому обезвоживанию и обессоливанию с применением деэмульгатора до остаточного содержание солей 40-50 мг/л, легко практически полностью обессоливается на электрообессоливающих установках НПЗ.

При способе термохимической деэмульгации факторами, обеспечивающими приемлемые для нефтепромыслов время и качество отстоя эмульсии являются небольшой подогрев нефти до 30-60 градусов и подаче деэмульгатора. В качестве деэмульгаторов используются , в основном , неоногенные, натионные и анионые поверхностно-активные вещества.

В настоящее время за границей и у нас наибольшее применение нашли неоногенные высокоэффективные деэмульгаторы. Расход деэмульгатора для подготовки нефти на промыслах и НПЗ колеблется от 20 до 100 г/т в зависимости от состава нефти и устойчивости образующейся эмульсии воды в нефти.

Современные эффективные неогеонные деэмульгаторы по своей химической природе в брольшенстве случаев представляют собой полиглинолевые эфиры или блоксополимеры

Окисй этилена, пропилена, бутилена на основе этилендиамина, пропиленгликоля и другий соеденений с молекулярной весом 2500-6000 многие деэмулгаторы представляют собой низкозастывающее вещество, поэтому выпускаются в виде растворов в органических растворителях или в водометанольной смеси. Большенство деэмульгаторов хорошо растворимы в воде, некоторые же образуют с водой эмульсию обратного типа и растворимы в нефти в водном растворе неоногенные диэмульгаторы имеют слабо щелочную или нейтральную реакцию, не реагируют с солями, кислотами и слабами щелочами.

Нагревание диэмульгаторв до 200 градусов и охлаждение неаказывают существенного влияния на их деэмульгирующае свойства. Применниются неоногенные диэмульгпторы в болтшенстве случаев в виде 1-2% водного раствора или без растворителя расход диэмульгатора для обессолевания нефти различных месторождений на ЭЛОУ устанавливаются опытным путем и составляют от 10 до 30 г/т.

Применяемы в настоящее время неогенные диэмульгаторы типа диссольвано по диэмульгируещей спосбности универсальны и пригодны для всех типов нефти.

Диэмульгаторы ОЖК, проксонол, проксомин для удобства применения должны выпускаться в виде 50-65% растворов в смеси метанола с водой, как и многие импортные диэмульгаторы, например диссольван-4411. Дипроксомин 157- жидкое вещество с темпертурой остывания –38градусов поэтому может применятся без расстворителя.

Импортные дионогенные диэмульгаторы, такие как диссольван, сепарол, оксайд прогелит и др., являются блоксополимерами окисей алькилепов и близки по своему составу. К этому же классу соединений относятся отечественные диэмульгаторы проксинолы, проксоми и дипроксоми. Все они: как импортные, так и отечественные-обладают высокой диэмульгирующей способностью, но являются поверхностно-активными биологическими жесткими веществами, т.е. эти вещества биологически не разлагаются или очень трудно разлагаются.

В следствии того, что все МПЗ вынуждены сбрасывать в сточные воды ЭЛОУ

В реки и водоемы, т.к. из-за солености они не могут быть смешаны с оборотной водой

Биологическая разлагаемость веществ, поподающих в сточные воды, приобритает весьма серьезное значение в свете все возрастающих требований к частоте сбрасываемых сточных вод. Поэтому в перспективе, очевидно, необходимо будет к диэмульгаторам, применяемым на ЭЛОУ МПЗ, предъявлять требования по биологической разлогаемости.

Из всех применяемых в настоящее время диэмудьгаторов только ОЖК частично удовлетворяет этим требованиям.

3.4. электрические методы ЭЛОУ.

Разложение эмульсий электрическим методами, ввиду сравнительной пустоты необходимых для этой цели установок, применяемости для большинства эмульсий и достаточной надежности в работе, получило широкое распространение.

Электрический способ разрушения эмульсий типа В/Н применяют на нефте перерабатывающих заводах при обессоливании нефти нефти на ЭЛОУ, а также при очистки нефтепродуктов от водных растворов щелочей и кислот (электрофайнинг).

В обоих случаях используют электрическое поле высокой напряженности. Однако есть существенное различае между способами, торо в взвешанные частицы воды сливаются в более крупные которые под действием силы тяжести осаждаются вниз. Отстоявшееся вода

С растворенными в ней солями выводится из нижней части электородегидратора, обезвоженная нефть из верхней части. Для достижения минимального содержания

Остаточных солей в обессоленной нефти (не более 3нг/л) нефть промывают несколько раз

На ЭЛОУ, состоящих из 2-3 последовательных соединенных ступеней электродегидраторов.

При выборе оптимальных параметров технологического режима обессолевание нефти следует учитывать влияние каждого из них на эффективность процесса. Основными технологическим параметрами процесса являются: температура, давление, удельная производительность дегидратов, расход диэмульгатра (а в некоторых случаях и щелочи),

Расход промывной воды и степень ее смешения с нефтью, напряженность электрического поля в электродегидраторах. Важным технологическим фактором является число ступеней обессолевания.

Одним из важнейших параметров процесса обессоливания является температура. Применяемый на ЭЛОУ подогрев нефти позволяет уменьшить ее вязкость, что существенно повышает подвижность капелек воды в нефтяной среде и ускоряет их смещение и сегментацию. Кроме того, с подогревом нефти увеличивается расстворимость в ней гидрофобных пленок, обволакивающих капелек воды вследстви этого смещается их механическая прочность, что не только облегчает консистенцию капель воды, но приводит так же к снижению требованию расходу диэмульгатора вмете с тем подогрев нефти на ЭЛОУ сопряжен с серьезными недостатками. С повышением температуры обессолевания силбно увеличивается электропроводность нефти и соответсвенно, повышается расход электроэнерги, значительно усложнняются условия работы проходных и подвесных изоляторов. Поэтому подогрев разных нефтей на ЭЛОУ

Проводят в широком интервале температур 60-150 градусов, выбирая для каждой нефти

В зависимости от ее свойств оптимальное значение обеспечивающее минимальные затраты на ее обессолевание.

В связи с этим интересно рассмотреть как изменяеися устойчивость водонефтянныйх

Имульсий с температурой. Принимая за меру устойчивости имульсии количиство деэмульгатора, необходимого для ее полного разрушения, можно условно определить устойчивость имульсии при данной температуре по требеемуму при этой иемпературе расхода деэмульгатора.

4.Обессолевание битуминозной нефти.

Задача полного обезвоживания нефти перед ее переработкой усложняются для так называемых тяжелых битуминозных нефтей, добыча которых в ближайшие годы начата в промышленных масштабах. При добыче битуминозныз нефтей применяют термический способ (сжиганием нефти в пласте), или подогрев в пласте водянным паром, что приводит к образованию высоко диссперстных имульсий пресной воды

В тяжелой нефти, пи этом плотность воды близка к плотности нефти такие водонефтянае имульсии, так называемые кондексационные, очень трудно разрушаются существующими способами, даже при применении самых эфективных диэмульгатров. Очевидно, для подготовки и переработки тяжелых битуминозных нефтей потребуется разработка иных способов.

По имеющимся данным, содержание хлоридов в битуминозных нефтях татарских месторождений колеблется в широких пределах от нескольких десятков до нескольких сотен мг/л, что при термической обработке ведет к выделению больших количеств хлористого водорода.

В связи с истощение запасов во всем мире битуминозные нефти а так же нефти, извлекаемые из битуминозных песчанников, приобретают все большее значение запасы битумизной нефти велики , а промышленная добыча их пока небольшая.

В процессе добычи термическим воздействием на пласт экстракцией растворителями и другими способами образуются устойчивые высокодисперсные водонефтяные эмульсии с большим содержанием механических примесей. Поэтому очень осложняется их обезвоживание, обессоливание и подготовка к переработке на качественные нефтепродукты.. К таким нефтям относится , например, нефть Мордово-Карлальского месторождения(Татарстан), добываемая способом термического воздействия на пласт (частичное сжигание нефти в пласте). Эта нефть очень трудно обессоливается на ЭЛОУ при жестком режиме и расходе деэмульгатора, в несколько раз превышающем его расход, для обычной нефти.

При добыче такой нефти способом термического воздействия на пласт получается высокодисперсная водонефтяная эмульсия, содержащаяся, по нашим определениям, более 50% глобул воды, размером до 10 мкт. Эта эмульсия очень трудно разрушается даже в электродетураторе и с применением эффективных деэмульгаторов.

Очевидно, для подготовки новых битуминозных нефтей к переработке в зависимости от их состава и свойств потребуется в каждом отдельном случае опытным путем определять оптимальный режим работы ЭЛОУ и подбирать соответствующую композицию эффективного деэмульгатора.

Обессоливание мазутов.

Мазутные эмульсии в отношении содержания воды ничем не отличается от нефтяных. Вода здесь также может находится в той или иной степени раздробления отдельных капелек и устойчивость их во взвешенном виде так же определяется наличием защитных пленок, прочно удерживаются во взвешенном состоянии, что затрудняет удаление их.

Благодаря наличию в мазутах значительного количества асфальто-смолистых и других компонентов, а также благодаря высокой вязности среды как обезвоживания., так и обессоливания в этих условиях представляет часто большие затруднения.

Никаких специальных методов для эмульсации и обессоливания мазутов не применяется. В большинстве случаев они подвергаются отстою с отогревом до 60-80 градусов, что, однако, часто не дает достаточно положительных результатов. Так на одном заводе, где мазуты, хранящиеся в открытых ямах, подаются на установки с содержанием воды до 70%, удается обезвожить их отогревом обычно только до 5-10%. Попытки отогрева вводом острого пара так же не увенчались успехом:при последующем отстое вода, образующаяся за счет конденсации пара, отделяется достаточно легко, но основная эмульсия при этом не разбивается. Тем не менее в некоторых случаях, повидимому для легких парафинистых мазутов, удается достигнуть обессоливания путем промывки пресной водой с отстоем подавлением. Так на одном заводе в Мескогон 9США)применяется следующий метод промывки : мазут забирается сырьевым насосом, в прием которого непрерывно подкачивается пресная вода. В насасе и выкидном трубопроводе вода достаточно полно перемешивается с мазутом и смесь поступает далее в теплообменник типа»труба в трубе», где горячим кренинг-остатком подогревается до 140-150 градусов. С этой температурой смесь вводится в нижний конец наклонно расположенного цилиндрического водоотделителя через патрубок, отстающий на 0,6м от низа. При производительности установки 220 т/сутки размеры водоотделителя =1,5м, =12,6м. Рабочее давление поддерживается в 12 атм. На 30 см ниже в воде мазута установлен пробный краник для контролирования уровня воды, которая периодически спускается через спускной кран, расположенный в низшей точке водоотделителя. Объем последнего рассчитан на пребывание в нем смеси мазута и воды в течении не менее 90 мин. В случае необходимости дополнительного обогрева или при выключении подогрева кренинг-остатком, в в водоотделителе установлен паровой змеевик из труб длиной 75 м.

Соли (главным образом натриевые и магнивые), содержащиеся в исходном мазуте в количестве 4000 мг/л, удаляются до 54 мг/л.

На заводах обессоливание мазутов часто производится на электроустановках с подогревом до 150 градусов.

По видимому, благоприятные результаты могут быть также получены применением деэмульгаторов для обезвоживания мазутов. Однако, для обессоливания следует, очевидно, ориентироваться на применение только достаточно эффективных деэмульгаторов, так как мазуты, в особенности тяжелые, поддаются этой операции с трудом и легко эмульгируют при промывке.

Заключение.

Наличие значительного количества и разнообразия методов обессоливания нефтей крайне осложняет и затрудняет выявление наиболее рациональных из них. Между тем , нашей задачей является выбор и применение такого метода, который был бы наиболее рациональным. С целью облегчения этой задачи при описаниях различных методов, приведенных выше , дается оценка положительных и отрицательных особенностей каждого из них.

Рациональность методов обессоливания определяется следующим основными показателями качественности их:1эффективность;2)возможность полного отделения воды и сухих солей; 3)отсутствие необходимости применения подогрева; 4)максимальная простота метода и оборудования; 5) экономичность процесса.

Не надо думать, что на НПЗиспользуют лишь какой-либо один из методов обессоливания. Например, на ЭЛОУ , комбинируют термохимический способ с электрическим, сочетается четыре фактора воздействия на эмульсию : подогрев, подачу деэмульгатора, электрическое поле и отстой в гравитационном поле.

Однако, если для легкой нефти методы обессоливания достаточно эффективны, то для , например, битуминозной нефти необходима разработка эффективных методов. Тем более , Татарстан обладает значительными запасами битуминозной нефти..

Литература.

1. Гершуни С. Ш ., Лейбовская М. Г. Оборудование для обессоливания нефти в электрическом поле.. М.:ЦИИТиХИМИЕФТЕМАШ, 1983, с.32.
2. Левченко Д.И. и др. Обессоливание нефти на нефтеперерабатывающих заводах.М.:ЦНИИТЭ.Нефтехим., 1973, с.51.
3. Левченко Д.И. и др. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятияж. М.:Химия, 1985, с.168.
4. Логинов В.И. Обезвоживание и обессоливание нефтей.М.:Химия, 1979, с.216.
5. Пахомов Е.В. Электрообессоливание нефти.М.:Госкомтехиздат., 1955, с.96.
6. Петров А.А. Геагенные-деэмульгаторы для обезвоживания нефтей.Куйбышев., Кн.изд., 1965, с.143.
7. Мышкин Е.А. Подготовка нефтей и мазутов и переработка.Гостоптехиздат., 1946, с.119.

13п144-83г.

Разработка оптимальной технологии обезвоживания и обессоливания нефтей на Нефтекутском ГПЗ: Хабибулина Р.К., Коноплев В.П., Нефтепромысловое дело (Москва),1982, №10,с.28-29.

Приведены результаты разработки оптимальной технологии обезвоживания и обессоливания нефтей в лабороторных условиях на образцах, отобранных на нефтекумском ГПЗ, с исходным содержанием(%) в ставропольской нефти смеси воды 8, солей 3511, и соответственно 6 и 7072.

Показано, что комбинированным методом в 2-3 ступени в оптимальном технологическом режиме(температура больше или равно 80 градусов, расход деэмульгатора 40 гр/т с подачей на первую ступень, во время отстоя нефти в термодегидраторах 4 часа, в электродегидраторах 1 часа, нефть может быть обессолена до 50 мг/л.

23п197-99г.

Оптимизация состава деэмульгаторов водонефтяных эмульсий с использованием математического метода планирования экспериментов /Климова Л.З., Калинина Э.В., Гаевой Е.Г., Силин М.А., Магедов Р.С, Старинов В.В., Изюмов Б.Д.//10 Всероссийская конференция по химии, реактивам «РЕАКТИВ-97». Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннаж химии.,М.-Уфа,8-10 октября,1997.,Тез.Окл.-Уфа, 1997, с.179.

Высокоэффективные деэмульгаторы , которые используются при подготовке нефтей на нефтепромыслах и в процессе глубокого обезвоживания и обессоливания на ЭЛОУ , представляют собой смесь ПАВ различных структур и модификаций и подбор композиций для разрушения водонефтяных эмульсий разных типов нефтей ведется имперически. Поставлена задача нахождения оптимального состава трехкомпонентной смеси ПАВ –деэмульгаторов разной структуры для разрушения водонефтяных эмульсий.В качестве исходных компонентов рассмотрены разработанные соединения: блок-сополимер оксидов этилена и пропилена (НефтеконБС), окисиэтилированнае

Фенолформальдегидная смола (Нефтекон КС), оксиэтилироваёёёёёённые жирные кислоты С8-С24 (Нефтекон МС). Для нахождения оптимальной композици трехкомпонентногодеэмульгатора и изучения явления синергизма между системами примененё симёпёёлеёёкёсё-решетчатый план и расчитаны математические модели, на основе которых выявлен синергический эффект системы НефтеконБС-НефтеконКС.

7п159п-93г.

Способ разрушения обратимых эмульсий в системах для обессоливания сырой нефти: Method of brecning reverse emulsion in a crude oil desalting system.Пат.5607574 США, МНИ. C10G33/00/Hart Paul R . Betz Bearbon inc.-№437338; Заявл.9.05.95; опубл. 4.03.97.; НКИ 208/188..

Эмулсию, образовывающуюся при обессоливании сырой нефти, обрабатывают при 65-150 градусов водным раствором, содержащим хлоргидрат алюминия и полимер диалил диметилламмоний хлорид с молекулярным весом 100000.

16п259п-85г.

Способ обессоливания нефти: Утияма Хиросу, Накадзима Садео, Хануко Каруко Кагану К.К. Заявл. 59-152981, Япония. Заявл. 21.02.83.№ 58-26395, опубл. 31.08.84 МКИ C10 G33/04 B01 D17/04

Предложен способ обессоливания нефти , по которому к нефти , а танже к промывным водам добавляют соответствующие деэмульгаторы эмульсий в/м и м/в , промывают нефть и водный слой, включающий соли, отделяют от масляного слоя. В качестве деэмульгаторов эмульсий в/м применяют СПЛ этилен и пропиленоксидов, поликонденсаторы полиоксиалпилена, алпилфенов и формалина,СПЛ полиоксиамиленов с алифатическими эфирами или полиамиленаминами; в качестве деэмульгаторов эмульсий м/в применяют СПЛ этилен и пропилен оксидов, поликонденсаты, этилхлоргидратов и алкилоксиамидазолинов и других.Деэмульгаторы добавляются в количестве 2,5-20 г/мн.

16п257п-85г.

Использование полиакри+ламида и композиций на его основе в процессах обезвоживания, обессоливания и депарафинизации нефти: Мембаталиева З.Д., Новичкова Л.М., Анисимов Б.Ф.;Институт хими нефти и природных солей АН КазССР. Гурьев., 1985, с. 27. Библиография 70 (Рукопись деп.в ВИНИТИ 22 апреля 1985. №2262-85 ДЕП).

Показана возможность одновременного проведения процесса обезвоживания , обессоливания и депарафинизации, предотвращения асфальтосмолистых отложений на трубопроводах и аппаратах для обезвоживания и обессоливания. Рассмотрим поведение полимеров типа полиакриламида (ПАА) в обратимых нефтяных эмульсиях, механизм действия водорастворимых компонентов на нефтяные эмульсии под электрическим микроскопами опубликованные ренгентографические исследования взаимодействия ПАА с механическими примесями и солями, содержащимися в нефтях.

Автореферат.

10п155-92г.

Способ деэмульгаци нефти.А.с.1616903 СССР, МНИ С10 С33/06/ Галицкий Ю.Я., Спиридонов Ю.А.Галицкая В.А.; Казан.филиал Московского энергетического института-№4462344/31-04. Заявл.15.07.98; опубл. 30.12.90., бюл. ; 48.

В способе деэмульгации нефти путем нагрева и обработки деэмульгатором, осуществляемой при создании между собой струй нефти струями деэмульгатора, расположенными вокруг нее симметрично, с последним соударением слившихся при этом струй.

10п154п-92г.

Способ разрушения промежуточного эмульсионного слоя: А. С. 1616961 СССР, МНИ

, с10 с33/04/Голубев В.Р., Башкирский Н.И. и проект. Институт нефтяной промышленности.-№4424652/23-04; заявл.12.05.88; опубл. 30.12.90; бюл.№48.

В способе разрушения промужуточного эмульсионного слоя в процессах обезвоживания и обессоливания путем введения в него деэмульгатора для повышения степени разрушения, деэмульгатор смешивают с нагретой товарной нефтью, взятой в количестве 7,5-10% от объема обрабатывающей нефти, и вводят в нижнюю часть промежуточного эмульсионного слоя..

7п174-99г.

Разработка деэмульгирующих компонентов./Грегухина А.А.,Кабирова А.А, Дияров И.Н.//12 международная конференция молодых ученных по химии и химической технологии, посвященная 100-летию образованию Российского химико-технологического университета, М., ноябрь-декабрь1998; МКХТ-98Тез.докл.Ч.З.-М.,1998, с.41.

С целью получения универсальной деэмульгирующей композиций, способной составить конкуренцию импортным деэмульгатором синтезировано ПАВ Полинол и испытание его эффективность в качестве добавки к Д-157..

7п175-99г.

Деэмульгатор для обезвоживания и обессоливания нефти :ПАТ 2076134 Россия, МПК С10 С33/04/Габдурахманова А.З.,Зарипов Г.Г., Мустафин Х.В., Нуруллина И.И. Орехов А.И., Павлова Л.И., Рахматулин Р.Г., Шумляев С.И., Юдина И.Г.-№ 95104330/04. Ззаявл. 24.03.95.; опубл.27.03.97.; бюл.№9.

Деэмульгатор для обезвоживания и обессоливания нефти включает блок-сополимер окисей пропилена и этилена общей формулы. И дополнительно содержит смесь побочных продуктов стадии выделения морфолина из катализа производства морфолина из диэтиленгликоля и аммиака высококипящие фракции М-2 при следующем соотношении компонента %: блок-сополимер окисей пропилена и этилена формулы I 70-80, высококипящие фракции М-2 до 100.

21п135-94г.

Электростатические процессы в нефтепереработке. Refining electrostatic proccsses //Oil and Gas J.1994, с.2, №20, с.64-анг..

Фирма Howe-Bacer Ersineers inc.выпустила две иллюстрированные брошюры, в которых описывает разработанные ею процессы нефтепереработки. В одной из брошюр подробно рассмотрен электростатический процесс обессоливания и дегидратици нефти. Обсуждаются особенности технологии и аппаратурного оформления процесса, предназначенного для притяжения в месторождениях с глубоким залеганием нефти..

18п151п-98г.

Состав для обезвоживания и обессоливания нефти: А.с. 15121444СССР, МКИ,С10С33/04/Солодов А.В., Лебедев Н.А., Тудрий Г.А., Наумова А.В., Ялышева А.Г.,Ассадулина Г.Р.,Лопатина Р.В.; нпо по химизации технологических процессов в нефтяной промышленности.№ 4359900/04; заявл.5.01.88.; опубл.20.05.96.; бюл.№14.

Состав для обезвоживания и обессоливания нефти содержит %: бис (алкилгексаоксиэтилен) фосфат 75-91 и 2- этилендиаминометил фенол или 2.6-диэтилен диамипометил) фенол- до 100.

9п156п-98г.

Способ получения деэмульгатора для обезвоживания и обессоливания стойких водонефтяных эмульсий: заявл.94030510/04 Россия, МКИС10С33/04/Тудрий Г.А., Варнавская О.А., Лебедев Н.А., Жвастова А.К.,Халимулин Ю.К.; НИ нефтепромысловой химии .НИИ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ.№9403510/04; ЗАЯВЛ.18.08.94; ОПУБЛ. 10.12.96, БЮЛ.№ 34.

1П 131П-97Г..

состав для обезвоживания и обессоливания

нефти:Пат.2036952.Россия,МКИ С10С33/04/Таврин А.Е., Зотова А.М., Балакирева Р.С., Кассина Г.И., Яилаев А.М., Никишин В.А., Кузмичкина Т.И., Федоров С.Б., Сабурова Л.И.; ТОО Сатурн№ 5033638/04 ; заявл.24.03.92.; опубл.9.06.95;бюл.№16.

Состав содержит 10-50% оксиэтилакилфенола на основе трилеров пропилена АФ9-12 или на основе полиэтиленгликолевого эфира моноалмилфенола на основе полимердистилята ОП-10 или полиэтиленгликолевого эфира фракций синтетических спиртов оксанол амина , выбранного из группы, содержащей монозтанолооксин, триэтаноламин, тетраметилдипропилентриамин, пиридин и до 100% растворители..

6п 192п-97г.

Способ обезвоживания и обессоливания нефти: А.с.1236747 Россия, МКИ С10133/04/Петров А.Г., Гусев В.И., Солодов А.З., Тузова В.Б.; Всероссийскийи.-н. И проект. Института промысловой химии.№ 3568451/04; заявл.23.09.83;опубл. 10.04.96, бюл.№ 10.

Предложен способ обезвоживания и обессоливания нефти путем введения деэмульгатора окисиалкилированого продукта конденсации алкилфенола с сополимером. С целью сокращения расхода деэмульгатора в качестве деэмульгатора используют оксиэтилированный продукт конденсации алкилфенола, где алкил с высококипящим побочным продуктом синтеза и изорбутелена и формальдегида при молярном соотношении алкилфенола и высококипящего побочного продукта 1:0.5-2 и при содержании оксиэтилированых групп в молекуле 30-70%.

17п96п-99г.

Состав для обезвоживания и обессоливания нефти и ингибирования коррозии нефтепромыслового оборудования и асфальтно-смоло-парафиновых отложений:заявл.96102647/04, Россия, МПК С08 С33/04/Зотова А.М., Зотов С.Р., Зотова Н..Р.-№ 96102647/04, заявл.14.02.96; опубл.20.01.98.;бюл.№2.

Предложен состав для обезвоживания и обессоливания нефти, ингибирования коррозии нефтепромыслового оборудования и асфальтно-смоло-парафиновых отложений, включающей соединения фосфористой кислоты, амин, оксиалкилированное ПАВ и растворитель.