

процесах виробництва скловиробів / Сабан І. І., Гринишин О. Б. // 2-й міжнародний конгрес захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: Тези доповідей. Львів, 19-22 вересня 2012 р. – Львів: ЗУКЦ. 2012.– С.132. 5. Сабан І. І. Вибір оливної основи мастильних рідин для формування скловиробів / Сабан І. І., Гринишин О. Б. // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2013. – № 761. – С. 313–317. 6. Исагулянц В. И. Химия нефти / Исагулянц В. И., Егорова Г. М. – М.: Химия, 1965.– 517 с.

УДК 665.622.3/4

П. І. Топільницький, Ю. В. Голич*, В. В. Романчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу
*ПАТ “Укртатнафта”

ДОСЛІДЖЕННЯ НЕЙОНОГЕННИХ ДЕЕМУЛЬГАТОРІВ РІЗНОЇ БУДОВИ НА ШТУЧНИХ НАФТОВИХ ЕМУЛЬСІЯХ

© Топільницький П. І., Голич Ю. В., Романчук В. В., 2014

Наведено результати досліджень деемульгуючої здатності блок-кополімерів оксидів етилену та пропілену, які можуть бути використані як деемульгатори в нафтопереробній промисловості. Встановлено залежність їх ефективності від будови молекули, а також ступінь зневоднення досліджуваних деемульгаторів залежно від температури та складу емульсії.

Ключові слова: емульсія, деемульгатор, зневоднення, знесолення, ступінь зневоднення.

The experimental results concerning demulsified ability of block copolymers of ethylene and propylene oxides which may be used as demulsifiers for oil emulsions have been represented. The dependence of their efficiency on the content of oxyethylene and oxypropylene groups in the molecule has been determined. The dependence of their degree of dehydration on the temperature and emulsion composition has been determined.

Key words: emulsion, demulsifier, dehydration, desalting, the degree of dehydration.

Постановка проблеми. Вода, разом з розчиненими в ній неорганічними солями, є обов’язковим супутником нафти. У процесах видобутку та переробки нафта двічі контактує з водою: під час видобутку пластова вода своїм напором витісняє нафту з пористої породи до свердловин, в яких і відбувається утворення емульсії; та в процесах знесолення, коли нафта промивається прісною водою для вилучення хлористих солей.

Утворення емульсій – основна причина великих втрат нафти, подорожчання її транспортування та підготовки до переробки. Частина нафти з емульсії вловлюється на очисних спорудах, а інша заемульговується в пастках та накопичується в земляних амбарах та нафтових ставках. При цьому з емульсій випаровуються легкі фракції, вона “старіє” та забруднюється механічними домішками.

Процес деемульгування нафтових емульсій лежить в основі обох процесів підготовки нафти до переробки – зневоднення та знесолення, які відбуваються за допомогою поєднання різних способів руйнування емульсій: механічного (фільтрація, центрифугування, обробка ультразвуком), термічного (підігрівання та відстоювання за атмосферного тиску), електричного (обробка в

електричному полі змінного або постійного струмів), хімічного (додавання до емульсії реагентів-деемульгаторів) [1–3]. Поєднання електричного способу руйнування емульсій з використанням деемульгаторів набуло найбільшого розповсюдження під час підготовки нафти внаслідок високої ефективності.

Наявність в Україні нафт різних типів, а також переробка нафт, які в Україну імпортуються, вимагає розробки низки деемульгаторів, які були б найефективнішими відносно певного типу нафти чи суміші нафт. Тому ефективність зневоднення та знесолення визначається правильним вибором деемульгатора. Деемульгатори сприяють чіткому розділенню фаз, унеможливають утворення проміжних емульсій.

У вітчизняній та зарубіжній практиці досвід роботи з використанням поверхнево-активних речовин показав високу активність нейоногенних деемульгаторів [4]. Більш хімічно-інертні порівняно з аніоноактивними та катионоактивними деемульгаторами, нейоногенні добре розчиняються у воді або нафтовій фракції, не реагують з солями, тому є гнучкіші у використанні. Їх дія перебуває в меншій залежності від якості нафти і складу пластових вод, ніж дія йоногенних деемульгаторів. У разі використання нейоногенних деемульгаторів в процесах електрохімічного способу зневоднення і знесолення їх ефективність зростає в декілька разів.

Мета досліджень. Дослідити деемульгуючу здатність блок-кополімерів оксидів етилену та пропілену, як нейоногенних деемульгаторів, з різною молекулярною масою та співвідношенням оксидів етилену та пропілену (ОЕ/ОП) в молекулі на штучно приготовлених емульсіях зі східноукраїнської та орховицької нафт, визначити їх ефективність за різних температур.

Експериментальна частина. Сировина: для досліджень було взято блок-кополімери з різною молекулярною масою та співвідношенням ОЕ/ОП. Фізико-хімічні властивості та їх вплив на деемульгуючу здатність цих речовин досліджували раніше [5,6]. На основі проведених досліджень 9 проб блок-кополімерів було вибрано 4 проби, які проявили найвищу ефективність. Характеристика цих блок-кополімерів наведена в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика досліджуваних деемульгаторів

Номер проби	Молекулярна маса	Співвідношення ОЕ/ОП, %
№ 2	3200	90/10
№ 3	3200	95/5
№ 5	3500	85/15
№ 6	3500	95/5

Емульсії готували зі східноукраїнської нафти, а також змішуванням східноукраїнської та орховицької нафт, до яких додавали водний розчин NaCl концентрацією 20 %. Характеристика нафт наведена в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика нафт, використаних для приготування емульсії

Нафта	Густина за 20°C, кг/м ³	Масова частка сірки, %	Масова частка води, %	Температура застигання, °C	В'язкість умовна при 50°C	Фракційний склад, °C					
						пк, °C	10,%	20,%	30,%	40,%	59,%
Східно-українська	869,1	1,05	0,2	<-30	1,51	76	135	177	231	280	360
Орховицька	973,8	5,37	3,5	-5	4,6	162	278	360	430	500	-

Емульсія 1: східноукраїнська нафта (80 %) та водний розчин NaCl (20 %), готували за допомогою механічного перемішування протягом 30 хв, кількість води в емульсії після відстоювання 6 %.

Емульсія 2: східноукраїнська нафта (70 %), орховицька нафта (10 %) та водний розчин NaCl (20 %). Приготування проводили перемішуванням за допомогою міксера протягом 1 хв, кількість води в емульсії після відстоювання 9 %. Відстоювання обох емульсій проводили протягом однієї доби, відстоюну воду зливали, а емульсію використовували для досліджень.

Для проведення зневоднення зразок емульсії об'ємом 100 мл завантажували в екстрактор, обладнаний водяною сорочкою. В екстракторі за допомогою термостата підтримували задане значення температури. Екстрактори обладнані механічними мішалками, частоту обертання яких можна регулювати зміною напруги, яка подається на електродвигун, за допомогою лабораторних трансформаторів (ЛАТРів). Проби емульсії витримували за заданої температури протягом 15 хв. Потім мікропіпеткою подавали задану кількість деемульгатора, який застосовували як 5 %-ні водні розчини. Зразки емульсій після додавання деемульгатора перемішують мішалками протягом 5 хв. Кількість деемульгатора, яку додавали до емульсії, – 150 та 400 г/т. Після перемішування емульсію залишали відстоюватися протягом 1, 2 або 3 год для визначення оптимального часу для відстоювання емульсії. Воду, що виділилась під час відстоювання емульсії, відділяли та заміряли об'єм. Для перевірки балансу по воді визначали залишковий вміст води в емульсії.

Досліди проводились за температури 50, 60, 70, 80 °С. Для кожної проби блок-кополімеру та його розчину проводилось не менше трьох паралельних визначень, за істинне значення приймали середнє арифметичне. У випадках розбіжностей отриманих результатів більше ніж 5 % паралельні дослідження повторювались.

Обговорення результатів. Перед проведенням дослідів деемульгуючої здатності блок-кополімерів було визначено оптимальний час відстоювання емульсії. Встановлено, що дві години – це час, протягом якого відстоюється найбільша кількість води, подальше збільшення часу відстоювання не дає істотних результатів.

Перша серія дослідів була спрямована на виявлення деемульгуючої здатності досліджуваних деемульгаторів в емульсії 1, приготованій за допомогою механічного перемішування, за температури 50 °С. Витрата деемульгаторів – 0,3 мл 5 %-го розчину на 100 мл емульсії, що становило приблизно 150 г/т. Час відстоювання 2 год. Порівнювали їх ефективність з деемульгаторами Диссольван 2830, 3359, 5023, 3431, 3144-2 (Кларіант, Швейцарія) та ПМ марки А (Україна). Результати досліджень наведено на діаграмі на рис. 1.

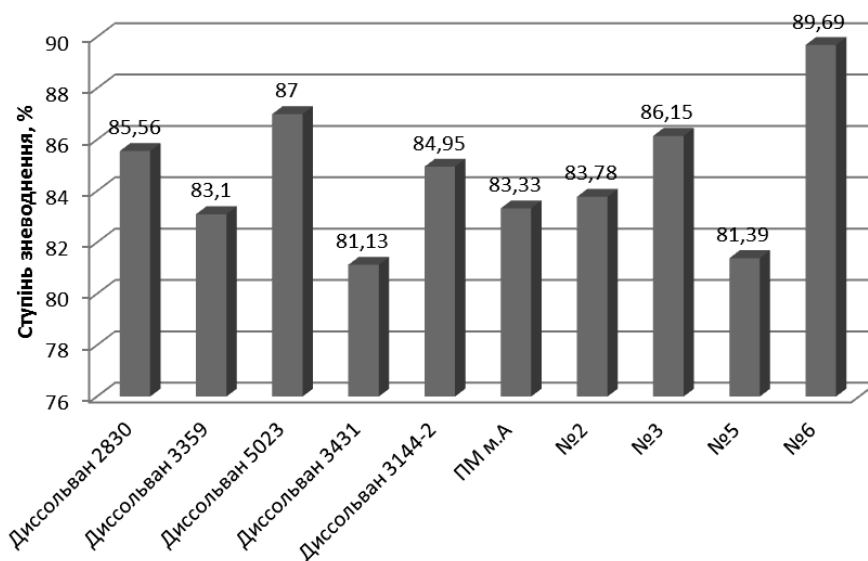


Рис. 1. Діаграма для порівняння ефективності досліджуваних деемульгаторів з відомими

Аналізуючи діаграму, можемо встановити, що більшість досліджуваних деемульгаторів проявили високу деемульгуючу здатність на рівні вже відомих – імпорتنих та вітчизняних. Серед них деемульгатор № 6 з молекулярною масою 3500 та співвідношенням ОЕ/ОП 95/5 проявив ефективність на рівні 90 %, яка перевищила деемульгуючу здатність вже відомих деемульгаторів. Ефективність проб деемульгаторів № 2,3 були співрозмірні з імпортними, в проби № 5 дещо менша деемульгуюча здатність.

На наступному етапі досліджень ці речовини випробовували на емульсії 1, але для встановлення деемульгуючої здатності за інших умов температура досліду була збільшена до 70 °С, витрата залишилась 150 г/т. Час відстоювання 2 год. Результати наведено на рис. 2.

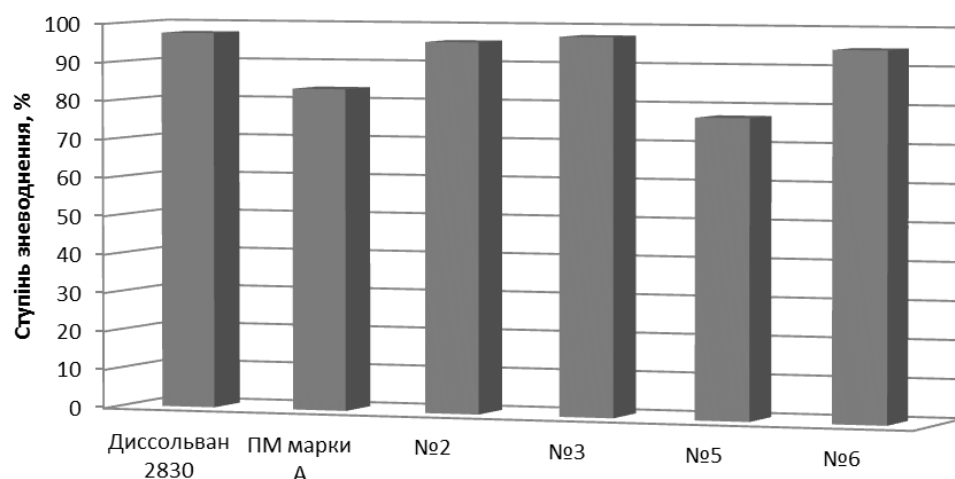


Рис. 2. Деемульгуюча здатність досліджуваних та відомих деемульгаторів на емульсії з суміші східноукраїнських нафт при 70 °С

З рис. 1, 2 найефективнішими є проби № 2, 3 і 6. Їх деемульгуюча здатність співрозмірна з імпортним Дислольвантом 2830 на рівні 97–98 %. З досліджених деемульгаторів вибирали найефективніші (проби № 2, 3, 6) та встановлювали їх деемульгуючу здатність за температур 50, 60, 70 та 80 °С. На цьому етапі була використана емульсія 2. Витрата деемульгаторів становила 0,8 мл 5 %-го розчину на 100 мл емульсії (400 г/т). Час відстоювання 2 год. Результати наведені на графіку рис. 3.

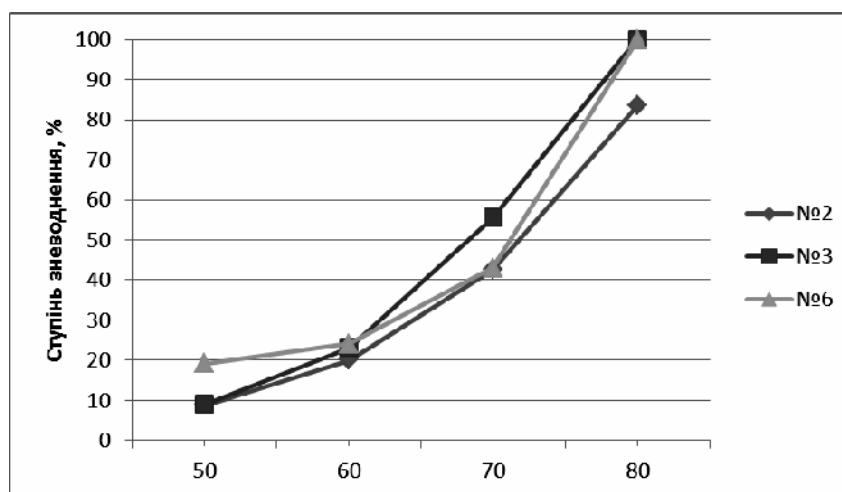


Рис. 3. Ступінь зневоднення досліджуваних деемульгаторів за різних температур

Порівнюючи деемульгуючу здатність досліджуваних речовин у разі зневоднення емульсій 1 та 2, які відрізняються складом та способом приготування, необхідно відзначити, що за однакової температури (70 °С) емульсія 2 руйнується важче. Так, з діаграми на рис. 2, видно, що проби деемульгаторів № 2, 3, 6 проявляють ступінь зневоднення при 70 °С більше як на 90 %, а при застосуванні емульсії 2 (рис. 3) навіть за більшої витрати – лише 43–56 %. Це можна пояснити наявністю високосмолистих речовин та збільшенням вмісту природних емульгаторів за рахунок високосірчистої, високосмолистої коханівської нафти, що призвело до значного збільшення стійкості емульсії. Руйнування емульсії 2 необхідно проводити при більшій температурі (рис. 3). Збільшення температури зневоднення з 50 °С до 80 °С збільшує ступінь зневоднення з 10–18 % до 85–99,9 %. При цьому проби № 3 та № 6 проявили приблизно однакову деемульгуючу здатність.

Висновки. Речовини з однаковою молекулярною масою, але з різним співвідношенням компонентів у молекулі, проявляють дещо різну деемульгуючу здатність. Очевидно, більший вміст оксиду етилену сприяє збільшенню ефективності деемульгаторів. Найефективнішим був деемульгатор з молекулярною масою 3500 та співвідношенням ОЕ/ОП – 95/5.

Важкі емульсії, утворені високосмолистими, високосірчистими нафтами, необхідно руйнувати за вищих температур, що сприяє збільшенню різниці густин води та нафти, зменшенню в'язкості нафти та зменшенню міцності захисних шарів глобул води. Зі збільшенням температури підвищується розчинність емульгаторів в нафті та відбувається розплавлення кристалів парафіну та церезину, які є природними емульгаторами. Крім того, зі збільшенням температури посилюється дія деемульгаторів.

Збільшення витрати деемульгаторів сприяє збільшенню кількості відстоюної води.

1. Позднышев Г. Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий [Текст] / Г. Н. Позднышев. – М., Недра, 1982. – 221 с. 2. Topilnytskyu P. Corrosion Protection of Oil Production and Refinery Equipment [Текст] / Petro Topilnytskyu // Chemistry and chemical technology. – Vol.1. – 2007. – № 1. – P.45–54. 3. Топильницький, П.И. Опыт и применение деэмульгаторов при обезвоживании и обессоливании нефтяных эмульсий [Текст] / Топильницький П.И., В. В. Романчук В. В. // Химическая техника. – М.: Информ.-изд. центр КХТ. – 2008. – № 10. – С. 10–11. 4. Братичак М. М. Використання нових деемульгаторів на нафтовидобувних та нафтопереробних підприємствах України / Братичак М. М., Максимик В. Я. // Вісник Держ. Ун-ту“Львівська політехніка”, спецвипуск до 125-річчя ХТФ. – № 342. – 1998. – С.189–195. 5. Лазорко О. І. Дослідження фізико-фізичних властивостей неіоногенних деемульгаторів на основі оксидів етилену та пропілену [Текст] / О. І. Лазорко, С. В. Бойченко, П. І. Топільницький, Ю. В. Голич, В. В. Романчук // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 6/6(66). – С.47–51. 6. Бойченко С. В. Деемульгуюча здатність блоккополімерів на основі оксидів етилену та пропілену [Текст] / С. В. Бойченко, О. І. Лазорко, Ю. В. Голич, П. І. Топільницький, В. В. Романчук // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 1/6(67). – С.27–32.