

ДЕЕМУЛЬГУЮЧА ЗДАТНІСТЬ БЛОККОПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ЕТИЛЕНУ ТА ПРОПІЛЕНУ

В статті наводяться результати досліджень деемульгуючої здатності полімерних речовин, які можуть бути використані як деемульгатори в нафтопереробній промисловості. Встановлено, що збільшення вмісту оксиду етилену в макромолекулі позитивно впливає на деемульгуючу здатність блоккополімерів. На основі результатів досліджень відібрані речовини для подальших досліджень у різних вуглеводневих середовищах

Ключові слова: емульсія, деемульгатор, оксид етилену, оксид пропілену, зневоднення, знесолення, ступінь зневоднення

В статтє приводятся результаты исследований деэмульгирующей способности полимерных веществ, которые могут быть использованы как деэмульгаторы в нефтеперерабатывающей промышленности. Установлено, что увеличение содержания оксида этилена в макромолекуле положительно влияет на деэмульгирующую способность блоксополимеров. На основе результатов исследований отобраны вещества для дальнейших исследований в различных углеводородных средах

Ключевые слова: эмульсия, деэмульгатор, оксид этилена, оксид пропилена, обезвоживание, обессоливание, степень обезвоживания

С. В. Бойченко

Доктор технічних наук, професор
Завідувач кафедри екології
Національний авіаційний університет
пр. Космонавта Комарова, 1, м. Київ, Україна, 03680
E-mail: chemmology@ukr.net

О. І. Лазорко

Кандидат технічних наук,
Голова Правління
Публічне акціонерне товариство «Укртранснафта»
вул. Кутузова, 18/7, м. Київ, Україна, 01133
E-mail: office@ukrtransnafta.com

Ю. В. Голич

Заступник головного технолога
ПАТ «Укртатнафта»
вул. Свіштовська, 3, м. Кременчук, Полтавська обл., Україна
E-mail: golich@ukrtatnafta.com

П. І. Топільницький

Кандидат технічних наук, доцент*
E-mail: topoil@polynet.lviv.ua

В. В. Романчук

Кандидат технічних наук, молодший науковий співробітник*
E-mail: topoil@polynet.lviv.ua

*Кафедра хімічної технології переробки нафти та газу
Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

При експлуатації, транспортуванні та зберіганні нафти відбувається утворення емульсій різної стійкості (залежно від умов, фізико-хімічних властивостей нафти та води, тощо), які здатні не руйнуватись протягом тривалого проміжку часу [1 – 3]. Враховуючи різницю густин двох фаз, дисперсна фаза емульсії (вода), густина якої більша, через певний проміжок часу осідає. Чим більша в'язкість нафти, менша різниця густин та радіусів диспергованих глобул, тим менша швидкість осідання глобул, і тим сильнішою буде протидія емульсії розшаруванню. Така здатність нафтових емульсій (та й багатьох інших дисперсних систем) називається кінетичною або седиментаційною стійкістю. Зменшенню кінетичної стійкості емульсій найбільше буде сприяти збільшення розмірів глобул води, яке може відбутися при їх зіштовхуванні та злитті. Однак, досить ча-

сто спостерігається (наприклад, при перемішуванні емульсії), що навіть при зіштовхуванні глобул води не відбувається їх злиття та укрупнення. Здатність глобул дисперсної фази зберігати початковий розмір при їх зіштовхуванні одна з одною або межею розділу фаз пояснюється агрегативною стійкістю емульсій. Очевидно, агрегативна стійкість нафтових емульсій визначається тільки наявністю певних факторів на межі розділу дисперсної фази та середовища.

Метою підготовки нафти до переробки є вилучення з неї води та солей, а також зменшення кількості газу, що розчинений в нафті. Вода, разом з розчиненими в ній неорганічними солями, є обов'язковим супутником нафти. В процесах видобутку та переробки нафта двічі контактує з водою: в процесі 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.

Деемульгування нафтових емульсій лежить в основі обох процесів підготовки нафти до переробки - її зневоднення та знесолення. При зневодненні деемульгуванню піддають вихідну емульговану нафту, при знесоленні - штучну емульсію, яка утворюється при перемішуванні нафти з промивною водою.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Основні технологічні заходи, які використовують при руйнуванні нафтових емульсій можна поділити на традиційні і специфічні.

Традиційні:

1. відстоювання – при цьому відбувається розширення нафтових емульсій під дією природної сили тяжіння. Цей спосіб є найдешевшим і поширений як окремо, так і в комбінації з іншими;
2. нагрівання – при підвищенні температури, внаслідок зменшення в'язкості дисперсного середовища, збільшення різниці густини дисперсної фази та середовища, зменшується седиментаційна стійкість нафтових емульсій. Окрім цього, підвищення температури знижує міцність структурно-механічного шару стабілізаторів, оскільки збільшується їх розчинність в нафті. Нагрівання, як і відстоювання, також використовують в комбінації з іншими технологічними методами;
3. додавання в нафтову емульсію хімічних реагентів-деемульгаторів – такі реагенти розосереджуються в дисперсному середовищі, концентруються на межі розділу фаз і витісняють природні стабілізатори з межі розділу фаз;
4. застосування змінних електричних полів – під дією електричного поля глобули дисперсної фази змінюють свою форму, при цьому відбувається їх деформація і при зіткненні одна з одною вони зливаються; також під дією електричного поля може проходити переорієнтація дипольних молекул стабілізатора в захисних оболонках. Застосування змінного електричного поля проводять, як правило, сумісно з реагентами-деемульгаторами, нагріванням та відстоюванням в процесах підготовки нафти на НПЗ;
5. промивання в шарі води (одно- і багатократне) – цей спосіб в основному використовується при знесоленні нафтових емульсій, таким чином штучно створюється додаткова поверхня контакту краплин емульгованої води з промивною водою [4];
6. внутрішньотрубне деемульгування – реагент-деемульгатор подають в нафтову емульсію у нафтопроводі [5, 6] – таким чином дося-

гають багатократного зіштовхування краплин емульгованої води в нафтовій емульсії при її переміщенні в турбулентному чи ламінарному режимах і запобігають адсорбції природних стабілізаторів на межі фаз.

Специфічні:

1. використання фільтрів, що сприяють коалесценції – штучно створюють гідрофільну поверхню, на якій відбувається злиття глобул води. Цей спосіб, як правило, використовують при руйнуванні високодисперсних емульсій з невисокою в'язкістю дисперсного середовища і малим вмістом води [7, 8]. Відомий також спосіб руйнування нафтових емульсій шляхом поєднання процесів коалесценції та постійних електричних полів [9];
2. центрифугування – в цьому випадку основним фактором, який сприяє розширюванню нафтових емульсій, є відцентрове силове поле. Цей технологічний метод застосовують у тих випадках, коли нагрівання нафтових емульсій не забезпечує достатнього зниження в'язкості дисперсного середовища і розширення емульсії під дією сили земного тяжіння не відбувається. Його використовують при руйнуванні емульсій важких нафт або при регенерації нафтових шламів та відпрацьованих олів, коли необхідно відділити крім водної фази ще і тверді механічні домішки [3, 10];
3. імпульсний вплив на емульсію – під дією ультразвукового або магнітного поля [11] створюються періодичні стискуючі і розтягуючі зусилля в глобулах нафтової емульсії.

На практиці для збільшення ефективності руйнування нафтових емульсій застосовують комбінування різних технологічних методів. Найчастіше поєднують відстоювання, нагрівання, застосування змінного електричного поля та подавання реагента-деемульгатора. Причому, оскільки застосування деемульгаторів вважається найефективнішим засобом впливу на адсорбційні шари нафтових емульсій, то його використання вважають необхідним в комбінації не тільки з вищезазначеним, але і всіма іншими технологічними методами, які не набули широкого використання [12 – 15]. Як хімічні реагенти-деемульгатори у промисловості використовують водні або вуглеводневі розчини індивідуальних ПАВ або їх сумішей, що становлять активну основу деемульгаторів. Необхідність використання деемульгаторів у вигляді розчинів зумовлене технологічними вимогами, оскільки в чистому виді ПАВ мають, як правило, високу температуру застигання та в'язкість.

При використанні деемульгаторів механізм руйнування нафтових емульсій дещо ускладнюється, що зумовлює розбіжності в поглядах різних вчених на його пояснення.

Ефективність зневоднення та знесолення визначається правильним вибором деемульгатора. Деемульгатори сприяють чіткому розділенню фаз, виключають можливість утворення проміжних емульсій. Для ефективного руйнування нафтових емульсій, що утворюються в процесі знесолення, необхідно застосувати сумарну дію електричного поля високої напруги та ефективного деемульгатора. Найефективнішими є

деемюльгатори неіоногенного типу [16, 17]. При застосуванні неіоногенних deemюльгаторів в електричному полі їх ефективність зростає в декілька разів.

Досліджувані нами неіоногенні речовини синтезовані шляхом приєднання до пропіленгліколю оксиду пропілену, після чого до отриманого поліоксипропіленгліколю приєднують оксид етилену. Співвідношення середньої молекулярної маси оксипропіленового блоку до середньої молекулярної маси оксиетиленового блоку, а також середня молекулярна маса готового блоккополімера визначають deemюльгуючу активність deemюльгатора.

Мета роботи: визначити ефективність deemюльгаторів в залежності від їх молекулярної маси та співвідношення в молекулі активної основи оксидів етилену та пропілену за наступними параметрами:

- питома витрата deemюльгатора;
- тривалість відстоювання емульсії;
- вміст води, що залишилися в нафті після процесу зневоднення;
- температура відстоювання нафтової емульсії.

3. Експериментальні дані та обговорення результатів

Для досліджень взяті блоккополімери на основі оксидів етилену та пропілену. Ці блоккополімери різняться між собою співвідношенням оксиетиленових та оксипропіленових груп в макромолекулах з різною молекулярною масою ($M=3200$, $M=3500$, $M=6000$) [18]. Блоккополімери були синтезовані на ПАТ «ЗТОС «Барва». Деємюльгатори на основі блоккополімерів готували додаванням до основи 40 % води та 10 % ізопропілового спирту. Нафтова емульсія була приготовлена з Гнідинцівської нафти за відомою методикою [3]. Вміст води в нафті складав 3,5 %. На основі досліджень фізико-хімічних властивостей даних deemюльгаторів були відібрані такі, що технологічно придатні для зневоднення нафтових емульсій в умовах нафтопереробки. Їх дані наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Вихідні дані для досліджень фізико-хімічних властивостей блоккополімерів на основі оксидів етилену та пропілену

Номер проби	Молекулярна маса	Співвідношення ОЕ/ОП, %
№1	3200	85/15
№2	3200	90/10
№3	3200	95/5
№4	3500	75/25
№5	3500	85/15
№6	3500	95/5
№7	6000	75/25
№8	6000	85/15

Зразок емульсії об'ємом 200 мл завантажують в екстрактор, обладнаний водяною сорочкою. В екстракторі за допомогою термостата підтримують 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 витримують при заданій температурі протягом 15 хв. Потім мікропіпеткою подають задану кількість deemюльгатора, який застосовується в вигляді 10 %-ного водного розчину. Зразки емульсій після додавання deemюльгатора перемішують мішалками протягом 5 хвилин.

Всі досліди проводились за температури 60 °С. Після перемішування емульсією залишають відстоюватися протягом 1, 2 та 3 год. Кількість deemюльгатора, що додавали в емульсію, – 10, 50, 70 та 100 г/т. Воду, що виділилась при відстоюванні емульсії, відділяли та заміряли об'єм. Для перевірки балансу по воді визначали залишковий вміст води в емульсії. Для кожної проби блоккополімеру та його розчину проводилось не менше трьох паралельних визначень, за істинне значення приймали середнє арифметичне. У випадках розходжень отриманих результатів більше 5 % паралельні дослідження повторювалися.

Всі одержані дані було зведено в табл. 2, 3 і наведено на рис. 1 – 7 (цифрами 1, 2, 3, 4 на графіках показано витрату deemюльгатора – 10, 50, 70 та 100 г/т відповідно при різних молекулярних масах блоккополімера і різних співвідношеннях ОЕ/ОП).

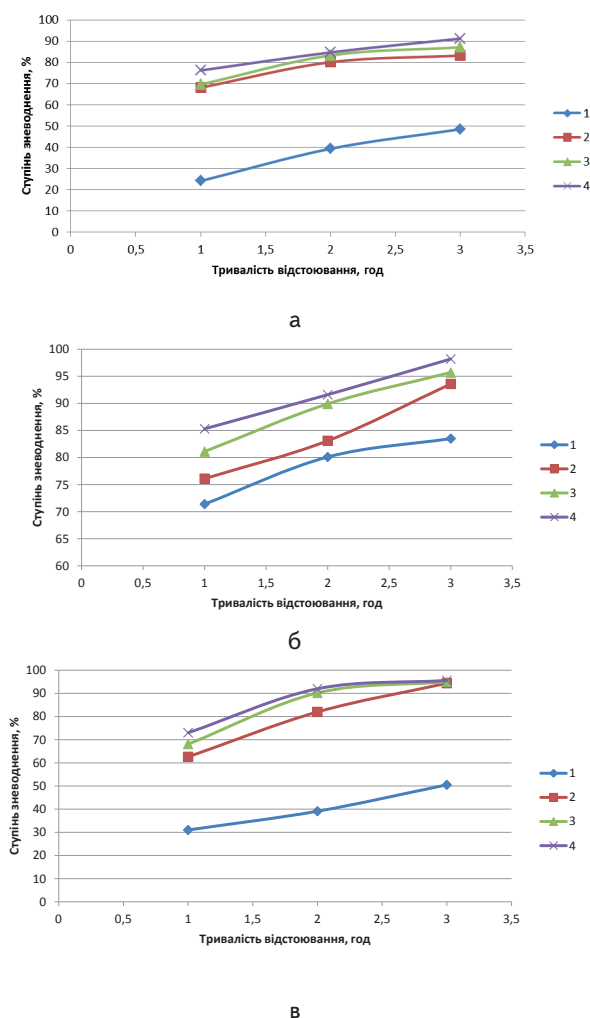


Рис. 1. Залежність ступеня зневоднення емульсій від тривалості відстоювання, витрат deemюльгатора з $M=3200$ при різних співвідношеннях ОЕ/ОП: а – 85/15, б – 90/10, в – 95/05

Таблиця 2

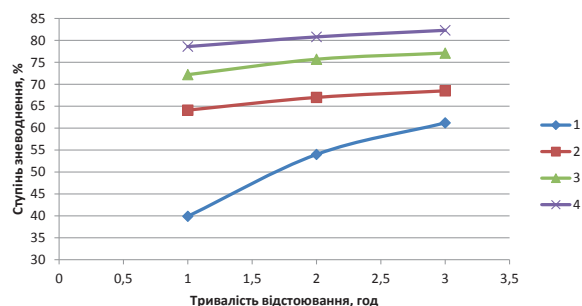
Деемульгуюча здатність блоккополімерів

№ п/п	Витрата деемульгатора, г/т	Ступінь зневоднення, %, при відстоюванні протягом		
		60 хв.	120 хв.	180 хв.
Проба 1. M=3200, OE/OP = 85/15				
1	10	24,1	39,3	48,5
2	50	68,1	80,1	83,2
3	70	69,6	83,3	87,1
4	100	76,2	84,7	91,2
Проба 2. M=3200, OE/OP = 90/10				
1	10	71,4	80,1	83,5
2	50	76,1	83,1	93,6
3	70	81,1	89,9	95,7
4	100	85,3	91,6	98,2
Проба 3. M=3200, OE/OP = 95/5				
1	10	31,0	39,1	50,5
2	50	62,6	82,0	85,0
3	70	68,1	90,2	95,0
4	100	73,0	92,0	95,6
Проба 4. M=3500, OE/OP = 75/25				
1	10	39,9	54,0	61,2
2	50	64,1	67,0	68,5
3	70	72,2	75,7	77,1
4	100	78,6	80,8	82,3
Проба 5. M=3500, OE/OP = 85/15				
1	10	46,6	59,0	59,0
2	50	61,7	64,7	75,0
3	70	83,2	89,7	90,8
4	100	97,6	98,2	98,2
Проба 6. M=3500, OE/OP = 95/5				
1	10	17,9	43,4	57,4
2	50	79,2	80,7	81,4
3	70	86,5	90,8	92,1
4	100	91,5	92,9	95,1
Проба 7. M=6000, OE/OP = 75/25				
1	10	24,4	32,2	42,8
2	50	31,2	47,6	63,1
3	70	35,5	57,8	67,9
4	100	68,0	80,0	85,9
Проба 8. M=6000, OE/OP = 85/15				
1	10	23,5	57,9	75,1
2	50	53,5	67,8	79,6
3	70	70,5	77,0	82,2
4	100	80,5	88,0	92,2

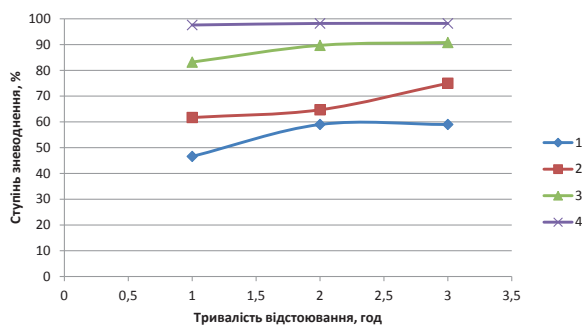
На основі проведених досліджень визначено, що найбільша деемульгуюча здатність проявляється після трьох годин відстоювання емульсії. На основі цього порівнювали ступінь зневоднення блоккополімерів з M=3200 при різних співвідношеннях OE/OP, різних витратах, при часі відстоювання 3 год. Результати наведено на рис. 4.

Також порівнювали ступінь зневоднення блоккополімерів з M=3500 при різних співвідношеннях OE/OP, різних витратах при часі відстоювання 3 год. Результати наведено на рис. 5.

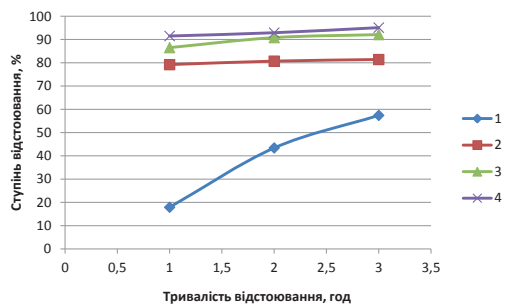
На основі проведених досліджень порівнювали ступінь зневоднення блоккополімерів з M=6000 при різних співвідношеннях OE/OP, різних витратах при часі відстоювання 3 год. Результати наведено на рис. 6.



а



б



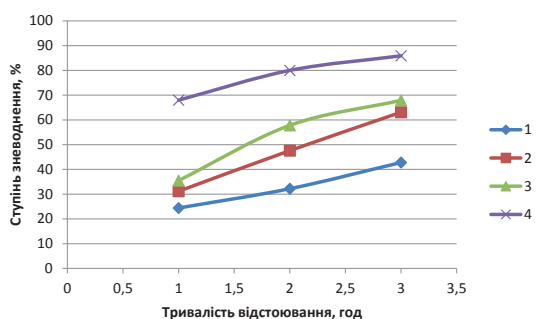
в

Рис. 2. Залежність ступеня зневоднення емульсії від тривалості відстоювання, витрат деемульгатора з M=3500 при різних співвідношеннях OE/OP: а – 75/25; б – 85/15; в – 95/5

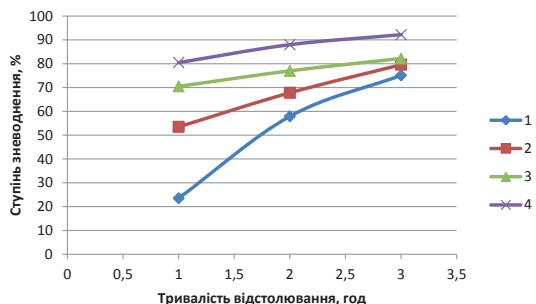
Аналізуючи рис. 4 – 6 були відібрані блоккополімери з найбільшою деемульгуючою здатністю. В табл. 3 та на рис. 7 наведено порівняльні дані деемульгуючі

здатності блоккополімерів з різною молекулярною масою та при різній витраті при часі відстоювання емульсії 3 години.

Аналізуючи дані табл. 3 та рис. 7 слід відмітити, що при зміні витрати від 10 до 100 г/т ступінь зневоднення змінюється в широких межах від 50 до 98,2 %. При збільшенні витрати від 10 до 50 г/т ступінь зневоднення стрімко збільшується на величину від 16 до 44 % практично для всіх блоккополімерів. Подальше збільшення витрати до 70 г/т сприяє зростанню деемульгуючої здатності, але це зростання проходить із значно меншою швидкістю на величину від 1 до 16 %. При витраті 100 г/т ступінь зневоднення є найбільший для блоккополімерів з молекулярною масою 3200 та 3500.



а



б

Рис. 3. Залежність ступеня зневоднення емульсії від тривалості відстоювання, витрат деемульгатора з M=6000 при різних співвідношеннях ОЕ/ОП: а – 75/25; б – 85/15

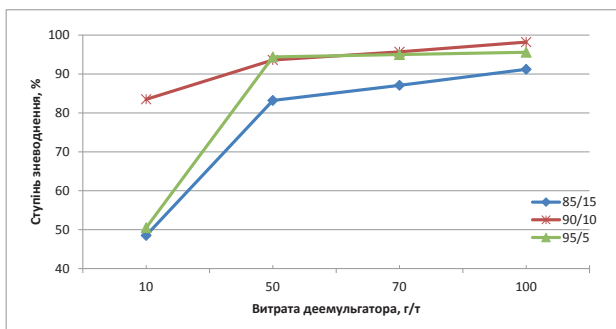


Рис. 4. Залежність ступеня зневоднення емульсії гнідинцівської нафти від тривалості відстоювання, витрат деемульгатора з M=3200 при різних співвідношеннях ОЕ/ОП при часі відстоювання 3 год

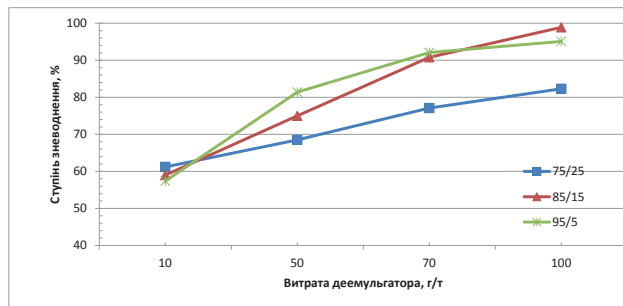


Рис. 5. Залежність ступеня зневоднення емульсії гнідинцівської нафти від тривалості відстоювання, витрат деемульгатора з M=3500 при різних співвідношеннях ОЕ/ОП при часі відстоювання 3 год

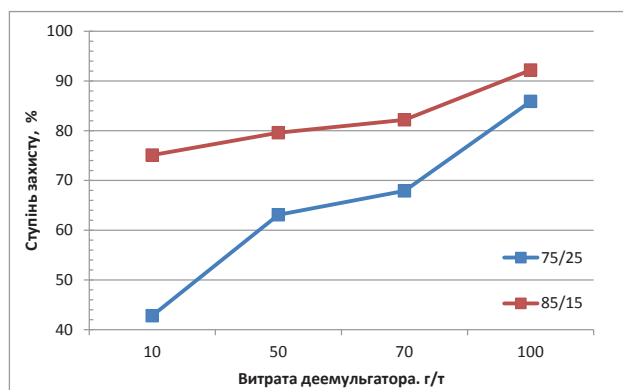


Рис. 6. Залежність ступеня зневоднення емульсії гнідинцівської нафти від тривалості відстоювання, витрат деемульгатора з M=6000 при різних співвідношеннях ОЕ/ОП при часі відстоювання 3 год

Таблиця 3

Ступінь зневоднення блоккополімерів при часі відстоювання емульсії 3 год

№ проби	Молекулярна маса	ОЕ/ОП	Витрата деемульгатора, г/т	Ступінь зневоднення, %
2	3200	90/10	10	83,5
			50	93,6
			70	95,7
			100	98,2
3	3200	95/5	10	50,5
			50	94,4
			70	95,0
			100	95,6
5	3500	85/15	10	59,0
			50	75,0
			70	90,8
			100	98,2
6	3500	95/5	10	57,4
			50	81,4
			70	92,1
			100	97,2
8	6000	85/15	10	75,1
			50	79,6
			70	82,2
			100	92,2

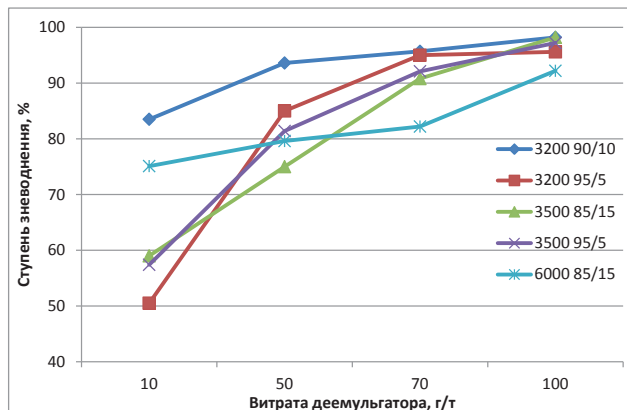


Рис. 7. Залежність ступеня зневоднення різних блокополімерів при різних витратах

4. Висновки

Найбільшу деємюльгуючу властивість проявили блокополімери з молекулярною масою 3200 та 3500. Свою найвищу ефективність кожен з цих блокополімерів проявив при співвідношенні OE/OP – 90/10 та 85/15 відповідно.

При витратах 10-50 г/т ступінь зневоднення практично в усіх речовинах був недостатнім, що з точки зору технологічного процесу є неефективним. При порівнянні деємюльгуючої здатності блокополімерів за витрати 70 г/т встановлено, що найменшу деємюльгуючу здатність проявляє блокополімер з $M=6000$. Всі решта блокополімерів з $M=3200$ та $M=3500$ показали ефективність на рівні 90 %. Подальше збільшення витрати блокополімерів до 100 г/т збільшує ступінь зневоднення блокополімерів ще на 5 % і сягає значення 97-98 % для блокополімерів з $M=3200$ та $M=3500$.

Література

- Тронов, В. П. Промысловая подготовка нефти за рубежом [Текст] / В. П. Тронов // М.: Недра, 1983. – 224 с.
- Логинов, В. И. Обезвоживание и обессоливание нефтей [Текст] / В. И. Логинов // М.: Химия, 1979. – 216 с.
- Левченко, Д. Н. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения [Текст] / Д. Н. Левченко, Н. В. Бергштейн, А. Д. Худякова, Н. М. Николаева // М.: Химия, 1967. – 200 с.
- Пат. 2017792 РФ, МПК С10G33/04 Способ разрушения промежуточного эмульсионного слоя [Текст] / Канзафаров Ф. Я.; Васильев А. С.; Фархутдинов Д. В. и др.; заявитель и патентообладатель Нижневартровский научно-исследовательский и проектный институт нефтяной промышленности - №4910217/04; заявл. 12.02.1991; опубл. 15.08.1994.
- Світлицький, В. М. До питання про видобуток високов'язкої нафти [Текст] / В. М.Світлицький, Л. В. Немировська, С. І. Ягодовський // Нафтова і газова промисловість. – 1999. – №5. – С. 33-34.
- Ситенков, В. Т. Эффективность применения многофазной технологии при сборе, подготовке и транспорте нефти [Текст] / В. Т. Ситенков [и др.] // Нефтегазовые технологии. – 2000. – №6. – С. 5-9.
- Пат. 5156767 США, МКИ В01D 017/05; С01G 033/04; С01G 033/06. Emulsion breaking using alkylphenol-polyethylene oxide-acrylate polymer coated coalescer material [Текст] / Conoco Inc. (Ponca City, OK). – № 842732; Заявл. 26.02.91; Опубл. 20.02.92.
- Хеннеси, П. М. Применение коалесценции для разрушения эмульсий [Текст] / П. М. Хеннеси и др. // Нефтегазовые технологии. – 1996. – №4. – С. 48-51.
- Гаєва, Л. І. Вивчення впливу електричного поля на гравітаційну сегрегацію нафти і води в пористому середовищі [Текст] / Л. І. Гаєва, М. В. Гордійчук, Я. Д. Климишин // Державний міжвідомчий науково-технічний збірник "Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ". – Івано-Франківськ, 1997. – Т. 5. №38. – С. 167-172.
- Позднышев, Г. Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий [Текст] / Г. Н. Позднышев.-М., Недра, 1982. - 221 с.
- Гаврилюк, О. В. Разработка и производство магнитных устройств для нефтедобычи и водоподготовки [Текст] / О. В. Гаврилюк, О. В. Глазков // Нефтегазовые технологии. – 2000. – №6. – С. 20-21.
- Topilnytsky, P. Corrosion Protection of Oil Production and Refinery Equipment [Текст] / Petro Topilnytsky // Chemistry and chemical technology.-Vol. 1.- 2007.-№1.- P.45-54.
- Romanchuk, V. Investigation of reagents with different chemical compositions for protection of oil primary refining equipment [Текст] / Viktoria Romanchuk, Petro Topilnytsky // Chemistry & Chemical Technology. – 2010. – Vol. 4, No 3. – P. 231-236.
- Топільницький, П. І. Лабораторні та промислові дослідження вітчизняного деємюльгатора ПМ [Текст] / П. І. Топільницький, В. Я. Максимик // Нафтова і газова промисловість. – 1998. – №3. – С. 47-49.
- Топільницький, П. І. Опыт и применение деємюльгаторов при обезвоживании и обессолинии нефтяных эмульсий [Текст] / П. И. Топильницкий, В. В. Романчук // Химическая техника. – М. Информ.-изд. центр КХТ. – 2008. – №10. – С. 10-11
- Максимик, В. Я. Вдосконалення процесу зневоднення та знесолення нафтових емульсій неіоногенним деємюльгатором.: автореф. дис... канд.техн.наук: спец. 05.17.07 [Текст] / В. Я. Максимик; Нац.ун-тет «Львівська політехніка». – Львів, 2002. – 20 с.
- Ромашко, І. С. Зневоднення нафтових емульсій поліестерами на основі поліетиленгліколів: автореф. дис.канд.техн.наук: спец.05.17.07 [Текст] / І. С. Ромашко; Нац.ун-тет «Львівська політехніка». – Львів, 2002. – 20 с.
- Лазорко, О. І. Дослідження фізико-фізичних властивостей неіоногенних деємюльгаторів 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.