

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДИЭМУЛЬГАТОРОВ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

И.Э.Абдирахимов

Каршинский инженерно-экономический институт, Карши,

Узбекистан

E-mail: abdirahimov.ilhom@mail.ru

Аннотация. Целью работы является синтез деэмульгатора и определение его эффективности при испытаниях нефти месторождения Жаркургон в статических условиях. Для синтеза деэмульгатора (ДЭ-5) использован гидролизованный полиакрилонитрил. В лабораторных условиях проведены испытания по определению эффективности синтезированного деэмульгатора в процессе разрушения устойчивой водонефтяной эмульсии нефти месторождения Жаркургон в статических условиях. Хорошие результаты по обессоливанию и обезвоживанию типовой нефти получены при использовании ДЭ-5 в количестве 30—40 г/т. При содержании солей 505 мг/л нефти удалось обессолить нефть на 91,1%, при содержании солей 775 и 1438 мг/л только лишь на 57,7 и 69,3%. Увеличение расхода деэмульгатора выше 40 г/т несущественно уменьшает остаточное содержание солей, оставляя его достаточно высоким (35—51 мг/л). Применение деэмульгатора позволяет получить нефть с содержанием солей 14 мг/л при расходе ДЭ-5 в количестве 20 г/т и 10% промывной воды.

Ключевые слова: Водонефтяные эмульсии, дисперсная фаза, деэмульгаторы, этаноламины, одоранты, органических соединений, катионоактивный, анионоактивный веществ.

STUDY OF THE EFFECTIVENESS OF DIEMULSIFIERS UNDER STATIC CONDITIONS

I.E.Abdiraximov

Karshi Engineering-Economics Institute, Karshi, Uzbekistan

E-mail: abdirahimov.ilhom@mail.ru

Abstract. To demonstrate the high efficiency of the demulsifier, it must dissolve only in the continuous oil phase, must be sufficiently stable for storage or use, cost-effective and be able to also efficiently process crude oils of more than one type. Good results on desalination and dehydration of typical oil were obtained when using DE-5 in an amount of 30-40 g/t. With a salt content of 505 mg/l, oil was able to desalinate oil by 91.1%, with a salt content of 775 and 1438 mg/l only by 57.7 and 69.3%. An increase in the consumption of the emulsifier above 40 g/t does not significantly reduce the residual salt content, leaving it sufficiently high (35-51

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8377123>

mg/l). The use of the emulsifier makes it possible to obtain oil with a salt content of 14 mg/l with the consumption of DE-5 in an amount of 20 g / t and 10% of washing water.

Keywords: Oil-water emulsions, dispersed phase, demulsifiers, ethanalamines, odorants, organic compounds, cationic, anion-active substances.

Введение. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены важные задачи, направленные на «Освоение производства совершенно новых видов продукции и технологий, на этой основе обеспечить производство конкурентоспособной отечественной продукции на внешнем и внутреннем рынках». Они играют важную роль в замене дефицитных компонентов местным сырьем – многотоннажным и побочными продуктами химической промышленности.

Предложено развитие исследований по технологии производства органических соединений, таких как деэмульгаторы, этаноламины и одоранты, а также разработка нового эффективного деэмульгатора с использованием химической модификации и технологии получения многокомпонентных одорантов.

Основной проблемой процесса подготовки нефти к переработке является разрушение образующихся устойчивых эмульсий.

Водонефтяные эмульсии – это широкая область, вследствие поступления к забою скважины подстилающей воды или той воды, которая закачивается в пласт для поддержания давления, в нефти появляется вода. При движении нефти и пластовой воды по трубопроводам и стволу скважины и их взаимного перемешивания происходит дробление, в результате чего образуются водонефтяные эмульсии. Эмульсия представляет собой смесь двух взаимно нерастворимых жидкостей, одна из которых диспергирована в другой в виде мелких капелек (глобул) [1].

Исследования [2-3] показывают, что множественные эмульсии в отличие от эмульсий обратного и прямого типа содержат большое количество механических примесей. Дисперсная фаза (вода) таких эмульсий сама является эмульсией, в которой содержатся частицы другой фазы (частицы нефти). Множественные эмульсии в основном относятся к так называемым «ловушечным» водонефтяным эмульсиям, которые образуются в процессе подготовки нефти на промыслах/или на ЭЛОУ НПЗ [4].

Устойчивость – это самый важный показатель для водонефтяных эмульсий, т.е. способность системы не разрушаться на две фазы в течение длительного периода. [5]. Способность образовывать эмульсию прямого или обратного типа П.А. Ребиндер предложил характеризовать следующей величиной:

$$\gamma = \tau_B / \tau_H \cdot v_H / v_B$$

где τ_B , τ_H — время существования капель воды и нефти; v_B , v_H - объемы воды и нефти. Как следует из данной формулы увеличение показателя γ приводит к образованию эмульсии обратного типа (В/Н), а его уменьшение - к образованию эмульсии Н/В [2].

Необходимо отметить, что образование эмульсий не происходит при

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8377123>

перемешивание несмешивающихся жидкостей (например, при перемешивании чистой воды и чистой нефти эмульсия не образуется). Их образование возможно, когда в системе присутствует третье вещество - называемое эмульгатором [6].

Основным фактором устойчивости концентрированных эмульсий согласно представлениям П.А. Ребиндера является образование адсорбционного слоя с высокой структурной вязкостью на поверхности капель воды и является структурно-механическим барьером, препятствующим коалесценции капелек [2, 7, 8]. Этот структурно-механический барьер по работам А.Б. Таубмана связан с образованием на границе раздела сложных надмолекулярных структур в формемного слойной фазовой пленки ультра микроэмульсии (УМЭ), обладающей гелеобразными свойствами [9]. Для нефтяных эмульсий В/Н, т.е. объект нашего рассмотрения, наиболее близка к теории структурно-механического барьера, где устойчивость эмульсий определяется образованием на поверхности глобул дисперсной фазы адсорбционных оболочек высокой структурной вязкостью, которая состоит из смол, асфальтенов, солей нафтеновых кислот, микрокристаллов парафинов и других коллоидно-растворимых веществ, которые принято считать природными эмульгаторами [2, 10].

На стойкость эмульсий также значительное влияние оказывают такие факторы, как физико-химические свойства (плотность, вязкость и т.д.), температура и дисперсность систем.

В нефтяной промышленности, нефтяные эмульсии должны быть разделены почти полностью до того, как нефть транспортируют и перерабатывают далее на НПЗ. Существует несколько способов разрушения эмульсий, а принцип каждого метода заключается в противодействии одному или нескольким стабилизирующим факторам, позволяющим флокуляцию, слияние и осаждение капель воды. Существующие методы могут быть классифицированы как: механические (центрифугирование, фильтрация и т.д.), термические (подогрев эмульсий и промывка горячей водой с последующим отстаиванием), химические (применение химических деэмульгаторов при обработке эмульсий) и электрические (применение электрического поля, способствующего коалесценции) [11].

Оптимальное разрушение эмульсии с помощью деэмульгатора требует:

- Правильного выбора деэмульгатора для данной эмульсии.
- Адекватного количества химического вещества.
- Адекватного перемешивания химического вещества в эмульсии.
- Достаточного времени пребывания в отстойниках (или в электродегидраторах)

для осаждения капель воды.

- Применения тепла или других методов разрушения.

Необходимо отметить, что механизм образования и типы водонефтяных эмульсий, их устойчивость и влияние природных эмульгаторов и твердых частиц, способы разрушения водонефтяных эмульсий и т.д. упоминается достаточно много в работах зарубежных авторов, в том числе, в следующей работе [12].

В последние годы, с каждым днём растёт доля добытых тяжелой и высоковязкой

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8377123>

нефти. Подготовка такой нефти достаточно сложная (из-за высоких показателей плотности и вязкости, и наличия больших количеств механических примесей) и требует применения высоко эффективных реагентов-деэмульгаторов с высокой деэмульгирующей активностью разрушения.

Деэмульгаторы разделяют на следующие основные типы: блок-сополимеры на основе окисей этилена и пропилена, алкилфенольные, уретановые и гиперразветвленные полимеры. Они, как правило, специфичны для разрушения каких-либо конкретных эмульсий и могут быть совершенно неэффективными при разрушении других эмульсий.

Механизмы разрушения эмульсии деэмульгаторами обсуждались во многих работах. Единственное ясное обобщение относительно деэмульгаторов заключается в том, что они обладают высокой молекулярной массой (по сравнению с природными эмульгаторами), и при использовании в качестве деэмульгирующих агентов вытесняют данные природные стабилизаторы, присутствующие на межфазной пленке вокруг капель воды [13].

Подбор режима испытаний авторы осуществляли сравнивая объемы воды, выделившейся после термоотстоя. При термоотстое, как правило, эмульсия разрушается частично, но при I и II подборках режима работы при термоотстое эмульсия не разрушается, что говорит об очень стойкой эмульсии тяжелой нефти. При III подборе режима испытаний эмульсия при термоотстое разрушается и степень разрушения составляет 18-35% об. [14].

Для проявления высокой эффективности деэмульгатора, он должен растворяться только в непрерывной нефтяной фазе, т.е. быть нефтерастворимым (содержание нефти в сточной воде после слияния капель воды и их отделения должно быть очень минимальным), обладать высокой скоростью адсорбции на раздела фаз и равномерно распределяться в нефтяной фазе. Кроме того, деэмульгатор должен быть достаточно стабильным во время хранения или использования, должен быть экономически эффективным и иметь возможность также эффективно подвергать обработке сырые нефти более, чем одного типа.

Осуществлены работы, в результате которых получен эффективный деэмульгатор для разрушения очень стойких, трудно-разрушаемых эмульсий, т.е. тяжелой нефти месторождения Западного Тошли, которые применяются на промышленных установках [8].

Деэмульгаторы, предназначенные для внедрения на объектах добычи, сбора, подготовки и транспорта углеводородного сырья месторождения Тошли, были испытаны в лабораторных условиях. Деэмульгаторы являются многотипными, пригодны для разрушения различных типов водонефтяных эмульсий. Представляют собой композиционные составы на основе поверхностно-активных веществ, растворенных в органических растворителях. Испытуемый деэмульгатор представляет собой композиционный состав на основе блок сополимеров окиси этилена и предназначен для обезвоживания и обессоливания нефтяных эмульсий в процессе сбора

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8377123>

и подготовки нефти на промыслах [15].

Наличие в Узбекистане месторождений с различными свойствами нефти делает актуальной расширение класса используемых деэмульгаторов.

Целью работы является синтез деэмульгатора и определение его эффективности при испытаниях нефти месторождения Жаркургон в статических условиях.

Методы исследования. Для синтеза деэмульгатора (ДЭ-5) использован гидролизированный полиакрилонитрил. Был проведен гидролиз полиакрилонитрила полностью до образования COONa групп, но в структуре полученного продукта присутствует – CONH₂. Затем была проведена нейтрализация полученного гидролизованного полиакрилонитрила до pH 8-9 соляной кислотой. При этом образуются –COOH группы, которые легко реагируют с окисью этилена.

В лабораторных условиях проведены испытания по определению эффективности синтезированного деэмульгатора в процессе разрушения устойчивой водонефтяной эмульсии нефти месторождения Жаркургон в статических условиях. Эффективность образцов деэмульгаторов была подтверждена испытаниями, проведенными «Бутылочным методом».

Эффективность деэмульгаторов оценивали сравнивая объемы воды, получившейся из эмульсии, в течение одного часа термоотстоя при 70 °С, а также проводя сравнения объемов выделившейся воды из эмульсии и промежуточного эмульсионного слоя в ходе последующего центрифугирования.

Режим испытаний для оценки эффективности деэмульгаторов осуществляли путём подбора при разной скорости смешения нефти с водой на эталонном деэмульгаторе «Decleave».

ИК спектры получены на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu).

Результаты и обсуждение. Результаты по обессоливанию и обезвоживанию типовой нефти получены при использовании ДЭ-5 (табл. 1). Степень обессоливания и обезвоживания зависит, в первую очередь, от первоначального содержания солей и воды в нефти. Так, при содержании солей 505 мг/л нефти удается обессолить нефть на 91,1%, при содержании солей 775 и 1438 мг/л только лишь на 57,7 и 69,3%. Увеличение расхода деэмульгатора выше 40 г/т несущественно уменьшает остаточное содержание солей, оставляя его достаточно высоким (35—51 мг/л). Применение деэмульгатора позволяет получить нефть с содержанием солей 14 мг/л при расходе ДЭ-5 в количестве 20 г/т и 10% промывной воды. Хорошие результаты по обессоливанию и обезвоживанию типовой нефти могут быть получены при использовании ДЭ-5 в количестве 30—40 г/т

Таблица 1

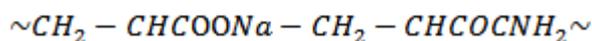
Результаты обессоливания и обезвоживания нефти

Исходная нефть		Деэмульгатор	Количество деэмульгатора, г/т	Содержание после обессоливания		Удалено	
соль,	вода,			солей,	воды,	солей,	воды, %

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8377123>

мг\л	%			мг/л	%	%	к ис- ходной
Обессоливание термохимическое при 60 °С							
505	3,26	ДЭ-5	20	45,0	0,25	91,1	92,4
1438	5,20	ДЭ-5	20	441,0	1,90	69,3	63,2
775	4,00	ДЭ-5	20	327,9	1,85	57,7	53,8
505	3,26	ДЭ-5	30	5,6	0,54	98,9	83,4
1438	5,20	ДЭ-5	30	441,0	1,95	69,4	62,5
775	4,00	ДЭ-5	30	170,5	1,00	78,0	75,0
775	4,00	ДЭ-5	40	59,6	0,42	92,3	89,5
775	4,00	ДЭ-5	50	51,6	0,42	93,5	89,5
505	3,26	ДЭ-5	0	147,0	1,19	70,9	63,5
1108	4,60	ДЭ-5	30	1066,0	4,00	4,0	12,8
775	4,00	ДЭ-5	30	95,7	0,60	87,8	85,0

Как видно на ИК спектре (рис. 1), полосы поглощения, проявляющиеся в области 1550-1610 см⁻¹, характерны для асимметрических валентных колебаний функциональных групп – COONa. У функциональной группы – COONa имеются полосы поглощения, характерные для симметрических валентных колебаний в области 1400 см⁻¹. Кроме того, проявляющиеся полосы поглощения в области 3000-3200 см⁻¹ показывают, что в структуре сырья имеются функциональные группы – CONH₂. Исходя из ИК спектра можно сказать, что в структуре сырья имеются, в основном, следующие функциональные группы:



Полосы поглощения, проявляющиеся в области 1550-1610 см⁻¹, характерны для асимметрических валентных колебаний функциональных групп – COONa. Данные функциональные группы в реакцию с окисью этилена не вступили [16].

По результатам данной серии экспериментов, можно сделать вывод, что увеличение содержания воды в нефтяной эмульсии способствует деэмульсации, так как эффективная дозировка снижается [8].

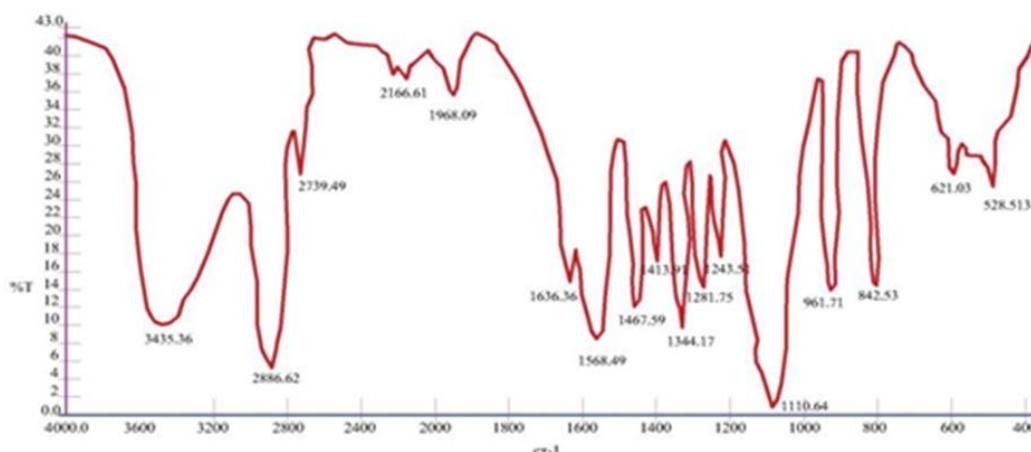


Рисунок 1. ИК спектр полученного ДЭ-5.

Однако необходимо отметить, что для каждого конкретного месторождения следует ожидать специфичного вида уравнения и кривой зависимости эффективной дозировки от содержания воды.

Оценку эффективности деэмульгаторов осуществляли, сравнивая объемы выделившейся из эмульсии в течение одного часа термоотстоя воды.

Анализируя представленные на рисунке 2 графические данные, видно, что целесообразным и экономически выгодным является режим с 10 сек. Интенсивности смешения нефти с водой, при котором деэмульгатор проявляет высокую степень разрушения эмульсии тяжелой высоковязкой нефти. Поэтому для дальнейших испытаний эффективности деэмульгаторов была использована интенсивность смешения нефти с водой на 10 сек.

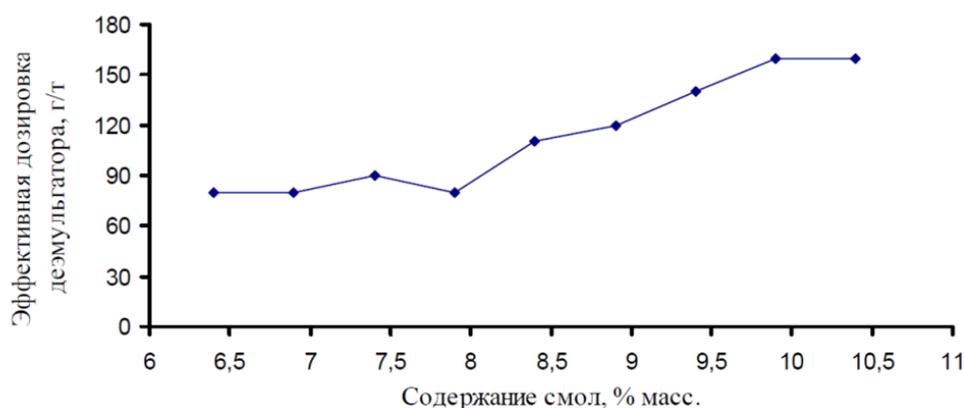


Рисунок 2. Зависимость эффективной дозировки деэмульгатора от содержания смол.

В экспериментах водонефтяная эмульсия подвергалась термохимической обработке в две стадии. Тем самими имитировались стадии предварительной подготовки нефти на нефтепромысле и окончательной - на НПЗ. На рисунке 3 и 4 приведена зависимость степени обезвоживания нефти от времени разделения эмульсии, при различных расходных нормах для известного Кемеликс 3307X и разработанного

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8377123>

нами ДЭ-5 деэмульгаторов [17].

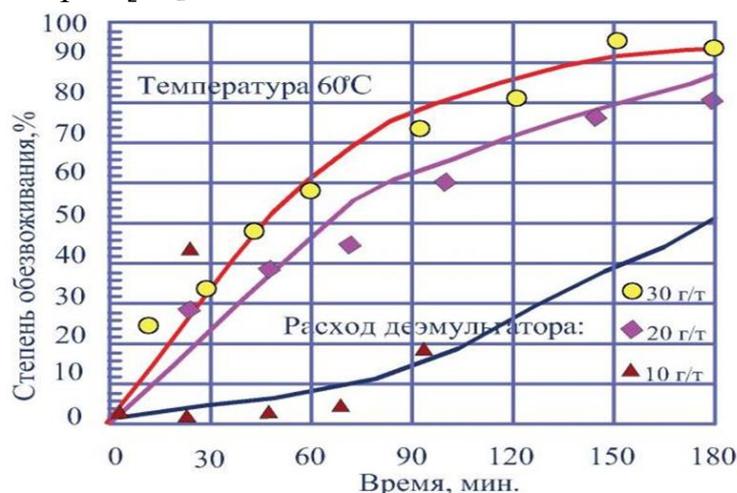


Рисунок 3. Зависимость степени обезвоживания нефти от времени разделения эмульсии для известного деэмульгатора Кемеликс 3307Х.

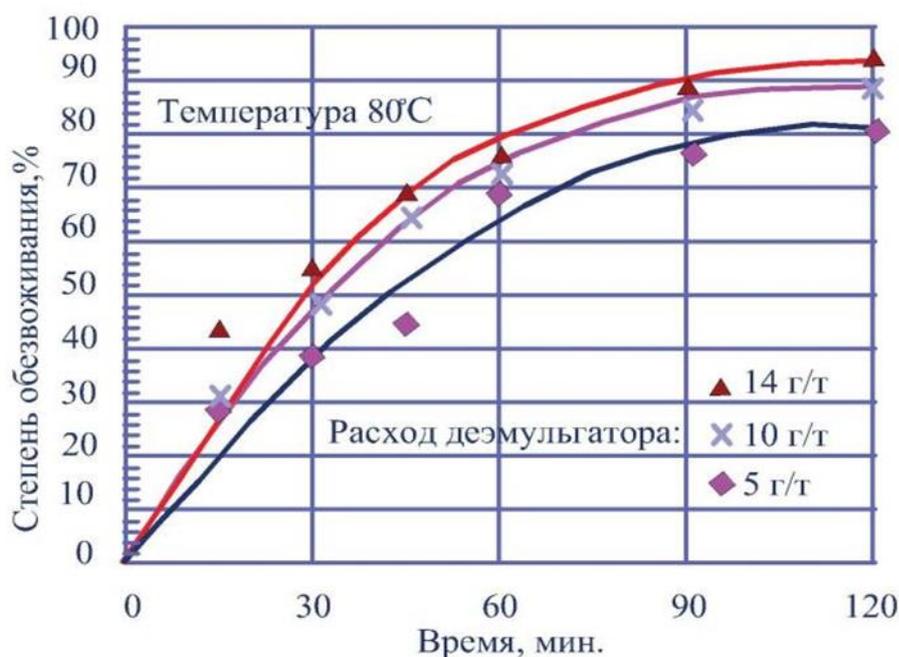


Рисунок 4. Зависимость степени обезвоживания нефти от времени разделения эмульсии для разработанного деэмульгатора ДЭ-5.

В результате проведенных экспериментов установлено, что на первой стадии термохимической обработки получена нефть, соответствующая первой группе подготовленной нефти. После повторной термохимической обработки при тех же условиях была получена нефть, готовая к дальнейшей переработке на НПЗ.

Заключение. Проведены исследовательские и сравнительные лабораторные испытания известного ранее (Decleave) и нового разработанного деэмульгаторов на DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8377123>

четырёх различных типах нефти (Западное Тошли, Тошли, Северный Памук, Северный Шуртан). Показано, что степень обезвоживания нефти с месторождений Западного Тошли и Тошли нефтей при использовании нового разработанного деэмульгатора достигает 95,5 и 96%, а ранее известного – 93 и 86 %, соответственно. На первой стадии подготовки нефти с месторождения Тошли степень обезвоживания для нового разработанного и известного деэмульгаторов составляет 98 и 93,4%, а на второй стадии – 95 и 93%, соответственно.

Показано, что при подготовке нефти месторождения Западного Тошли и Тошли расходная норма разработанного деэмульгатора меньше в 1,5-2 раза, чем для известного и составляет 5 и 10 г/т нефти, соответственно. Отмечено, что скорость разложения водонефтяной эмульсии на нефть и воду при использовании нового разработанного деэмульгатора выше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eshmuratov B.B., Karimov M.U., Djalilov A.T. Study of the operational properties of the polycarboxylate demulsifiers. Perspectives of world science and education. Abstracts of XIII International Scientific and Practical Conference. Osaka, 2020, pp. 27-33.
2. Inclusive Green Growth: The Pathway to Sustainable Development. The World Bank, 2012. p. 2.
3. Eshmuratov B.B., Karimov M.U., Djalilov A.T. Synthesis and study of demulsifiers based on polycarboxylate ethers. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, 2019, no. 5-6, pp. 77-82.
4. Eco-innovation in Industry: Enabling Green Growth. OECD, 2009, pp. 38-51.
5. Jyoti Botchu V.S, Baek, Seung Wook. Rheological Characterization of Ethanolamine Gel Propellants. Journal of Energetic Materials, 2016, vol. 34, no. 3, pp. 260-278.
6. Абдирахимов И. Э. (2021). Деэмульгирование нефтеводных эмульсий. Universum: технические науки, (4-3 (85)), 72-75.
7. Eshmuratov B.B., Karimov M.U., Djalilov A.T. Synthesis and study of Demulsifiers Based on hydrolyzed Polyacrylonitrile and Ethylene Oxide. International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology, 2019, vol. 6, no. 4, pp. 8750-8753.
8. Соруш А. Прогнозирование технологических параметров процессов обезвоживания и обессоливания тяжелых высоковязких нефтей с применением математического моделирования» диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Moscow, 2018. 132 p

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8377123>

9. Технологический регламент на эксплуатацию установки подготовки нефти месторождения Ташлы. 2007.
10. Abdirakhimov I. Development of effective demulsifiers on the basis of local raw materials. *Universum: Tekhnicheskiye nauki*, 2021, vol. 83, no. 2.

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8377123>
