

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

ЗНЕВОДНЕННЯ СУМІШІ НАФТ ТА ПАСТКОВОГО ПРОДУКТУ

© Топільницький П. І., Голич Ю. В., Романчук В. В., 2015

Залучення пасткового продукту до зневоднення разом із сировою нафтою сьогодні є актуальною проблемою. Ефективність зневоднення та знесолення пасткових нафтових емульсій залежить від оптимальної кількості пасткового продукту в суміші з нафтою, правильного підбору деемульгатора та параметрів процесу зневоднення. Для проведення досліджень штучно створювали емульсії з нафт та пасткового продукту в різному співвідношенні, визначали їхні фізико-хімічні властивості. Наведено результати визначення фізико-хімічних властивостей сумішей нафт та пасткового продукту, вибору деемульгатора, його витрат та температур, за яких проходить максимальне зневоднення.

Ключові слова: пастковий продукт, нафтова емульсія, зневоднення, деемульгатор.

Involving trap product for dehydration together with crude oil is the urgent problem today. The efficiency of oil emulsions dehydration and desalting depends on the optimal amount of trap products mixed with crude oil, proper selection of demulsifier and dehydration process parameters. To carry out investigations the artificial emulsions consist of crude oil and trap products were created in different proportions. The physical and chemical properties of the obtained products have been determined. The article deals with the studies of artificial mixtures of crude oil and trap product, investigations of their physical and chemical properties, as well as the choice of demulsifier. The amount and temperature of the selected demulsifier have been established to provide the maximum dehydration.

Key words: trap product, oil emulsion, dehydration, demulsifier.

Постановка проблеми. Одними з основних джерел втрат нафти і нафтопродуктів у процесі переробки на нафтопереробному заводі (НПЗ) є сировинні резервуари під час періодичного дренажу з них відстоюної води і механічних домішок, аварійні розливи і протікання на технологічних лініях, а також дренажна вода з установок підготовки нафти (ЕЛЗУ) і очищення світлих нафтопродуктів. Потрапляючи до промислової каналізації, ці продукти змішуються з водою, збагачуються механічними домішками і, неодноразово перекачуючись насосами, утворюють надзвичайно стійкі водонафтові емульсії – так звані пасткові нафти.

При підготовці до переробки нафт на НПЗ утворюються до ~ 1 % пасткових водонафтових емульсій, що збираються на очисних спорудах у нафтопастках і містять значну кількість (до 60-80 %) заемульгованої води і до 10 % механічних домішок. Високий вміст механічних домішок в пасткових водонафтових емульсіях пояснюється потраплянням до системи заводської каналізації механічних домішок з нафти, зі свіжої та оборотної води, з території підприємства і технологічних установок, внаслідок корозії обладнання, пилу (з повітря), що потрапив до оборотної води на градирнях тощо.

Як показують дослідження, пасткові водонафтові емульсії дуже стійкі й істотно відрізняються від звичайних водонафтових емульсій, хоча в них присутні і глобули води відносно великого розміру.

Від того, наскільки повно й оперативно утворені пасткові водонафтові емульсії залучатимуть до переробки, залежить і рівень втрат, і ступінь забруднення навколишнього середовища.

Підготовка та переробка стійких пасткових водонафтових емульсій супроводжуються ускладненнями і здійснюються на кожному заводі по-різному, з урахуванням наявних умов і можливостей.

Залучення пасткового продукту до зневоднення разом з сировою нафтою є актуальною проблемою. Її вирішення знизить загальні втрати заводів, підвищить їх екологічну безпеку. 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 застосовувати сумарну дію електричного поля високої напруги та ефективного деемульгатора. Найефективнішими є деемульгатори нейоногенного типу [1, 2]. При застосуванні нейоногенних деемульгаторів в електричному полі їх ефективність зростає в декілька разів. Більш хімічно інертні порівняно з аніоноактивними та катіоноактивними деемульгаторами, нейоногенні добре розчиняються в воді, не реагують з солями, тому є гнучкіші у використанні. Їх дія менше залежить від якості нафти і складу пластових вод, ніж дія йоногенних деемульгаторів. При використанні нейоногенних деемульгаторів в процесах електрохімічного способу зневоднення і знесолення їх ефективність зростає в декілька разів.

Нейоногенні деемульгатори синтезують 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 деемульгуючу активність деемульгатора.

Мета досліджень – визначити оптимальні параметри процесу зневоднення штучно приготовлених емульсій з суміші нафт та пасткового нафтопродукту нейоногенними деемульгаторами.

Експериментальна частина. Під час досліджень було використано нафту Рожнятівського родовища, суміш західноукраїнських нафт (СЗУН), пастковий продукт, відібраний з резервуарів ПАТ “Укртатнафта”. Для досліджень використовували деемульгатори на основі оксидів етилену та пропілену (ОЕ та ОП) – деемульгатор ПМ марок А та Б, а також деемульгатор ДМ-3. Деемульгатори ПМ та ДМ-3 призначені для використання в нафтовидобувній та нафтопереробній промисловості в процесах знесолення та зневоднення нафт. Деемульгатор ПМ виробляється згідно із ТУ У 24.6-32257423.131 двох марок: А та Б.

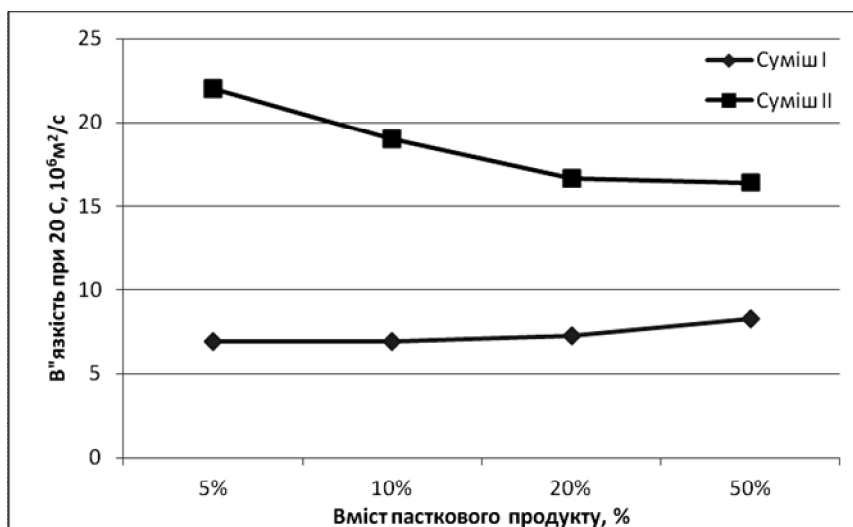


Рис. 1. Залежність в'язкості емульсій I і II при 20 °C від вмісту в них пасткового продукту

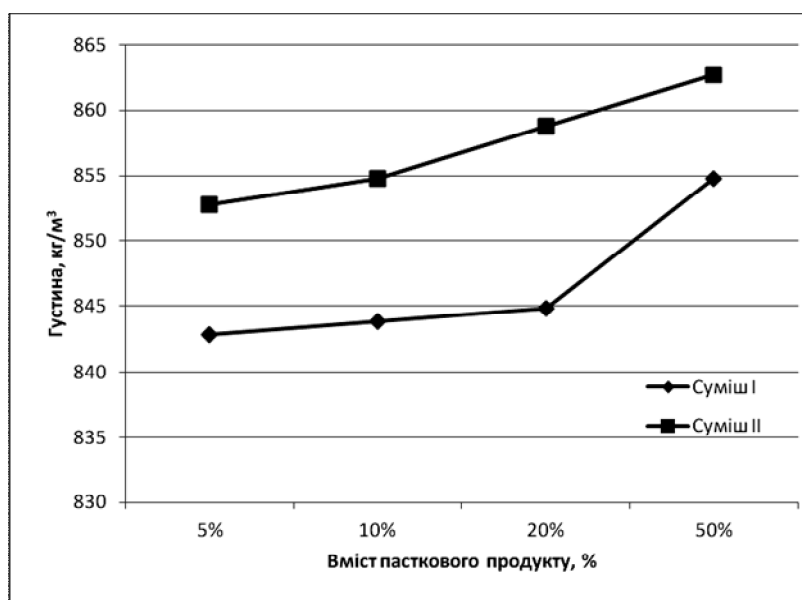


Рис. 2. Залежність густини емульсій I і II при 20 °С від вмісту в них пасткового продукту

Деемульгатор ДМ-3 синтезований в лабораторії ПАТ “ЗТОС “Барва” на основі пропіленгліколю і являє собою блоккополімер оксидів етилену та пропілену у співвідношенні 95/5 та молекулярною масою блоккополімеру – 3200 [3, 4].

Досліджувані фізико-хімічні характеристики деемульгаторів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики деемульгатору ПМ марок А та Б

Назва показника	Деемульгатор ПМ		ДМ-3
	марка А	марка Б	
1. Зовнішній вигляд	прозора або мутна рідина від безколірного до блідо-жовтого кольору		рідина темно-коричневого кольору
1. Густина, кг/м ³	952	941	994
2. Температура посвітління 10 % розчину в 5 % водному розчині хлористого натрію, °С	54	48	46
3. Кінематична в'язкість товарного деемульгатора при 20 °С, мм ² /с	65	72	78,8
4. Вміст активної речовини, %	67	51	52

У вказаних нафтах та пастковому продукті визначали фракційний склад, в'язкість, густину, температуру застигання, вміст сірки, води та механічних домішок. Результати досліджень наведено в табл. 2.

Аналізуючи табл. 2, можна зауважити, що СЗУН є легшою ніж нафта Рожнятівського родовища (п.к. – 50 °С), з малим вмістом води (0,11 %) та механічних домішок (лише 0,008 %). Фракційний склад в СЗУН є достатньо важким (до 200 °С відганяється 27 %), суміш нафт є малосірчистою. Температура застигання цієї суміші становить +9 °С, що зумовлено наявністю парафінових вуглеводнів, які мають високу температуру застигання.

Таблиця 2

Фізико-хімічна характеристика нафт, використаних для приготування емульсій

Нафта	Густина за 20 °С, кг/м ³	Мас. частка сірки, %	Мас. частка води, %	Мас. частка мех. домішок %	Температура застигання, °С	В'язкість умовна при 50 °С	Фракційний склад, %		
							пк, °С	до 200 °С	до 350 °С
СЗУН	846,8	0,54	0,11	0,008	+9,0	1,28	50	27,0	56,0
Нафта Рожнятівського родовища	833,9	0,32	0,8	0,030	<-22,0	1,23	69	35,0	66,5
Пастковий продукт	893,6	0,42	6,1	0,500	-5,0	0,95	83	23,5	63,5

У нафті Рожнятівського родовища вміст води становить 0,80 % мас. і механічних домішок - 0,03 % мас. У пастковому продукті вміст води 6,1 % мас. і механічних домішок – 0,50 % мас. Аналізовані нафти малосірчисті: масова частка сірки у нафті Рожнятівського родовища 0,32 % мас., СЗУН – 0,54 % мас., у нафті з пастки – 0,42 % мас.

Для визначення в'язкості та густини емульсій до вихідних нафт додавали пастковий продукт у кількості 5, 10, 20 та 50 %. Одержано емульсію I – суміш нафти Рожнятівського родовища та пасткового продукту – та емульсію II – суміш нафт західноукраїнських родовищ та пасткового продукту. Результати досліджень наведено в табл. 3 та графіками рис. 1 та 2.

Таблиця 3

Характеристика сумішей нафт з пастковим продуктом

Емульсії	Вміст пастки, % об.	В'язкість при 20 °С, $\cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$	Густина при 20 °С, кг/м ³	Вміст води, мл
Емульсія I	0	5,90	833,90	0,8
	5	6,94	842,85	1,1
	10	7,04	843,85	1,35
	20	7,24	844,85	1,90
	50	8,25	854,80	3,82
Емульсія II	0	51,43	846,80	0,11
	5	22,03	852,80	0,35
	10	19,01	854,80	0,72
	20	16,70	858,80	1,35
	50	16,40	862,74	3,15
	100	11,84	893,60	6,10

Аналізуючи дані табл. 3 та графіки на рис. 1, бачимо, що в'язкість емульсії I, яка складалась з нафти Рожнятівського родовища (в'язкість $5,90 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$) та пасткового продукту (в'язкість $11,84 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$), з підвищенням вмісту пасткового продукту зростає, оскільки в'язкість пасткового продукту є більшою від в'язкості нафти. В емульсії II, яка містить суміш нафт західноукраїнських родовищ, з підвищенням вмісту пасткового продукту в'язкість зменшується, оскільки в'язкість пасткового продукту є меншою від в'язкості самої нафти.

Аналізуючи дані табл. 3 та графіки з рис. 2, бачимо, що густина емульсії I, яка складалась з нафти Рожнятівського родовища, з підвищенням вмісту пасткового продукту зростає. Аналогічно

змінюється густина в емульсії II. Це зумовлено тим, що густина пасткового продукту є більшою за густину суміші західноукраїнських нафт та Рожнятівського родовища.

Для 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 певної температури протягом 15 хв. Потім мікропіпеткою додавали певну кількість деемульгатора, який застосовували як 5 % водні розчини. Зразки емульсії після додавання деемульгатора перемішували мішалками протягом 5 хв. Після перемішування емульсію залишали відстоюватися протягом 1 або 2 або 3 год для визначення оптимального часу для відстоювання емульсії. Воду, що виділилась при відстоюванні емульсії, відділяли та заміряли об'єм. Для перевірки балансу за водою визначали залишковий вміст води в емульсії.

Кожну з цих емульсій зневоднювали за температур 50, 60 та 70 °С, як деемульгатор використано ПМ марки А в кількості 50, 100, 150 та 200 г/т. Дослідження показали, що емульсії, в яких вміст пасткового продукту становив 20, 30, 40 та 50 %, за жодних умов не зневоднювались. Збільшення тривалості відстоювання до 2 та 3 годин також не дало позитивного результату.

В емульсіях I та II, які містили 10 % пасткового продукту, при температурі 70 °С спостерігалось відділення води вже за 1 годину досліджень, тому подальші дослідження проводили з використанням саме цих емульсій. Їх піддавали зневодненню при температурі 70 та 80 °С із застосуванням деемульгаторів ПМ марок А та Б, а також деемульгатора ДМ-3 у кількості 50, 100, 150 та 200 г/т. Час відстоювання – 1 год.

У табл. 4 наведено залежність зневоднення емульсій I та II від марки деемульгатора, його витрати, температури при вмісті пасткового продукту в емульсії 10 %.

Таблиця 4

Залежність ступеня зневоднення емульсій I та II від марки деемульгатора, витрати, температури при вмісті пасткового продукту 10 %

Деемульгатор	Температура, °С	Витрата деемульгатора, г/т	Ступінь зневоднення, %	
			Емульсія I	Емульсія II
ПМ м.А	70	50	0	0
ПМ м.Б	70	50	0	0
ДМ-3	70	50	0	0
ПМ м.А	70	100	0	10,0
ПМ м.Б	70	100	0	5,0
ДМ-3	70	100	20,0	50,0
ПМ м.А	70	150	0	20,0
ПМ м.Б	70	150	0	10,0
ДМ-3	70	150	50,0	65,0
ПМ м.А	70	200	10,0	50,0
ПМ м.Б	70	200	5,0	28,0
ДМ-3	70	200	95,0	92,0
ПМ м.А	80	200	25,0	90,0
ПМ м.Б	80	200	15,0	65,0
ДМ-3	80	200	100,0	100,0

Аналіз результатів досліджень показав, що при температурі 70 °С та витраті деемульгаторів 50 г/т відділення води не відбувалось в жодній з емульсій. При збільшенні витрати деемульгаторів ПМ марок А та Б до 100 г/т емульсія I не зневоднювалась. Вода відділилась в емульсії II в кількості

10 % при застосуванні демульгатора ПМ марки А, 5 % при застосуванні деемульгатора ПМ марки Б та 50 % – при застосуванні деемульгатора ДМ-3. Слід зазначити, що деемульгатор ДМ-3 сприяв відстоюванню води в емульсії І, яка мала більшу густину та в'язкість порівняно з емульсією ІІ. Це можна пояснити наявністю води в кількості 0,8 % у самій рожнятівській нафті і, як наслідок, більшою стійкістю утвореної емульсії. Збільшення витрати деемульгаторів ПМ марок А та Б до 150 г/т не дало результату щодо зневоднення емульсії І. А в емульсії ІІ збільшення витрати деемульгаторів до 150 г/т сприяло збільшенню відділення води до 20 % при застосуванні ПМ марки А, до 10 % при застосуванні ПМ марки Б та до 65 % – ДМ-3.

Тільки при збільшенні витрати деемульгаторів ПМ марок А та Б до 200 г/т вдалось відділити воду в емульсії І в невеликій кількості: 10 та 5 % відповідно. В емульсії ІІ процес відділення води був інтенсивнішим: відстоялось 50, 28 та 92 % води відповідно із застосуванням деемульгаторів ПМ марок А та Б та ДМ-3 в кількості 200 г/т.

Найкращих результатів було досягнуто при витраті деемульгатора ДМ-3 в кількості 200 г/т та підвищенні температури до 80 °С. Вода відділилась на 100 %.

Проаналізувавши результати дослідження впливу кількості пасткового продукту в емульсії, а також типу деемульгатора та температури на ступінь зневоднення, можна зробити висновок, що оптимальною кількістю пасткового продукту в емульсії, за якої проходить зневоднення, є не більше 10 %. При вмісті пасткового продукту понад 10 % у суміші з рожнятівською нафтою або з сумішшю західноукраїнських нафт не відділяється за жодних умов.

Додавання деемульгатора ПМ марок А та Б до емульсій з вмістом 10 % пасткового продукту теж не дало суттєвого результату: при витраті цих деемульгаторів у кількості від 50 до 200 г/т при температурі 70 °С максимальний ступінь зневоднення, якого вдалось досягти, становив 28 %. Підвищення температури до 80 °С сприяло деякому підвищенню ступеня зневоднення при застосуванні цих деемульгаторів.

Додавання деемульгатору ДМ-3 у кількості 100–150 г/т при температурі 70 °С сприяло відділенню води в емульсії ІІ, але лише до 65 %. Лише при температурі 80 °С за одну годину із застосуванням деемульгатору ДМ-3 вдалось досягти 100 % зневоднення.

Висновки. Для повноцінного зневоднення суміші нафт та пасткового продукту необхідно використовувати деемульгатор ДМ-3, який показав кращі результати порівняно з ПМ марок А та Б. Найкращих результатів дослідження впливу факторів на процес зневоднення суміші нафт та пасткового продукту було одержано за витрати деемульгатора 200 г/т і більше; тривалості відстоювання близько 1,0 год; температурі 70–80 °С; кількості пасткового продукту в емульсії – не більше 10 %.

1. Топильницький П. И. Опыт и применение деэмульгаторов при обезвоживании и обессоливании нефтяных эмульсий [Текст] / П. И. Топильницький, В. В. Романчук // Химическая техника. – М.: Информ.-изд. центр КХТ. – 2008. – № 10. – С. 10–11. 2. Бойченко С. В. Деэмульгующая способность блоксополимеров на основе оксидов этилена та пропилену [Текст] / С. В. Бойченко, О. І. Лазорко, Ю. В. Голич, П. І. Топильницький, В. В. Романчук // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 1/6(67). – С.27–32. 3. Topilnytskyy P. [Текст]. Physico-Chemical Properties and Efficiency of Demulsifiers based on Block Copolymers of Ethylene and Propylene Oxides/ Petro Topilnytskyy // Chemistry and chemical technology. – Vol.8. – 2014. – № 2. – P.211–218. 4. Лазорко О. І. Дослідження фізико-фізичних властивостей неіоногенних деемульгаторів на основі оксидів етилену та пропилену [Текст] / О. І. Лазорко, С. В. Бойченко, П. І. Топильницький, Ю. В. Голич, В. В. Романчук // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 6/6(66). – С.47–51.