

ЖАРАТЫЛЫСТАНУ ҒЫЛЫМДАРЫ
ХИМИЯ

УДК: 621. 6. 03: 544. 77. 052. 12

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ДЕЭМУЛЬГАТОР
ПРИ ОТДЕЛЕНИИ ВОДЫ ОТ НЕФТИ**

Р. С. Бегалиева, магистрант

Научный руководитель: **З. Х. Кунашева**, кандидат хим. наук

А. Г. Абдрахманова, соискатель

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана

Бұл мақалада судың мұнайда тек қажетсіз қоспа болып қана қоймай, маңызды техникалық – экономикалық шығындарға әкелетін әсері сипатталады. Мұнайды даярлау кезінде химиялық реагенттердің қолданылуын зерттеу және жетілдіру өзекті мәселе болып табылады. Осыған орай суды мұнайдан бөлуде дезэмульгатор ретінде қолданылатын диэтиленгликоль мен триэтиленгликольге этанол еріткіші әсерінің зерттеу нәтижелері көрсетілген және талданған.

В данной статье описывается влияние воды на нефть, которое является не только ненужной примесью, но и приводит к значительному технико-экономическому ущербу. Исследование применения и усовершенствование химических реагентов в области подготовки нефти является актуальной задачей. В связи с этим проанализированы и представлены результаты исследований по влиянию растворителя этанола на дезэмульгаторы диэтиленгликоль и триэтиленгликоль при отделении воды от нефти.

This article describes the influence of water to oil, which not only unnecessary admixture, but also brings about significant technical-economic damage. The study of the using and improvement of chemical reagent in the field of preparing the oils is actual problem. In this connection results of the studies on influence of the solvent ethanol on deemulsifier diethylenglycol and thriethylenglycol at branch of water from oil were analyzed and presented.

В мире более 70 % нефти добывается из нефтяных эмульсий, представляющих собой высокоустойчивые дисперсные системы типа «вода в нефти». Что касается нефтедобывающей промышленности Казахстана, то практически вся добываемая нефть на 100% водоземulsionная.

Подготовка нефти на промыслах занимает важное положение среди основных процессов, связанных с добычей, сбором и транспортированием товарной нефти потребителю – нефтеперерабатывающим заводам или на экспорт. На конечных стадиях разработки нефтяных месторождений содержание воды в нефти может достигать 90 % и более, при этом сырье, поступающее на установки подготовки нефти, характеризуется не только разнообразием физико-химических свойств, но и изменением его состава во времени.

Содержащаяся в нефти пластовая вода с растворенными в ней солями (10-30 %), преимущественно хлоридами, является не только ненужной примесью, но и приводит к перечисленным ниже проблемам, приносящим значительный технико-экономический ущерб:

- ⇒ коррозионный износ оборудования; потери продуктов при дренировании резервуаров;
- ⇒ высокая продолжительность подготовки сырья, полупродуктов и товарной продукции, содержащихся эмульгированную воду;
- ⇒ перемораживание оборудования в зимнее время;
- ⇒ снижение эффективности каталитических процессов, сокращение времени межрегенерационного пробега катализаторов в результате попадания воды и содержащихся в ней веществ в каталитическую систему [1].

Для отделения воды из стойких мелкодисперсных стабилизированных эмульсий требуются более сложные приемы, такие как интенсивное нагревание, электрическая и химическая обработка. На всем протяжении освоения нефтяных месторождений для подготовки нефти применяли большое количество зарубежных и отечественных химических реагентов. Однако нередко свойства реагентов использовали нерационально, что приводило к их перерасходу или затрудняло получение нефти высокого качества [2].

Широко известны деэмульгаторы, содержащие в качестве основы различные классы поверхностно-активных веществ.

Наибольшее распространение в практике подготовки нефти получили деэмульгаторы на основе блок-сополимеров окисей пропилена и этилена. Однако деэмульгаторы указанного класса (Dissolvan 4411, Prohalyt HM 20/40, Дипроксамин 157-65М и др.) являются малоэффективными при использовании их на нефтеперерабатывающих предприятиях в процессах глубокого обезвоживания и обессоливания смеси нефтей [3, 4].

Эти недостатки частично устранены при применении в качестве деэмульгаторов неионогенных ПАВ на основе алкилфенолов. Недостатки деэмульгаторов на основе алкилфенолов следующие: для достижения достаточно высокой эффективности деэмульгаторов необходимо содержание в них окиси этилена на уровне 80-85%; они могут применяться только для деэмульгирования небольшого числа нефтяных эмульсий, т.к. не являются универсальными.

В работе [5] с целью улучшения к деэмульгаторам добавлен растворители в соотношении деэмульгатор: растворитель 50:50 и 75:25. Деэмульгаторы в растворе этилового спирта более эффективны, чем деэмульгаторы, приготовленные на основе изопропилового спирта, воды и смеси изопропилового спирта и воды.

Для извлечения воды из природного конденсата можно применять различные деэмульгаторы, которые должны иметь:

- ☑ высокую поглотительную способность в широком интервале концентраций, давления и температур;
- ☑ низкие давления насыщенных паров, чтобы потери, связанные с их испарением, были незначительными;
- ☑ температуру кипения, отличающуюся от температуры кипения воды настолько, что отделение поглощенной воды от осушителя могло бы осуществляться простыми методами;
- ☑ плотность, отличающуюся от плотности углеводородного конденсата для обеспечения четкого разделения простыми способами;
- ☑ низкую вязкость в условиях эксплуатации, обеспечивающую хороший контакт с газом в абсорбере, теплообменниках и другом массообменном оборудовании;
- ☑ высокую селективность в отношении компонентов газа, т.е. низкую взаиморастворимость с ними;
- ☑ нейтральные свойства, т.е. не вступать в химические реакции с ингибиторами, применяемыми в процессе добычи газа;
- ☑ малую коррозионную активность;
- ☑ низкую вспениваемость в условиях контакта с газовой смесью;
- ☑ высокую устойчивость против окисления и термического разложения.

Этим требованиям в той или иной степени отвечают гликоли – этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ), пропиленгликоль (ПГ), смеси гликолей с их эфирами и т.д. Гликоли являются двухатомными спиртами жирного ряда и с водой смешиваются во всех отношениях и являются очень гигроскопичными. Их водные растворы не вызывают коррозию оборудования. Важное свойство гликолей – способность понижать температуру замерзания водных растворов, что дает возможность использовать водные растворы гликолей как антигидратный ингибитор при минусовых температурах контакта [6].

В связи с этим использование химических реагентов с улучшенной характеристикой и заданными свойствами является актуальной задачей в области переработки углеводородного сырья.

Целью настоящей работы является – определение влияния растворителя на деэмульгатор при отделении воды от нефти. В качестве растворителя выбран этиловый спирт.

В данной работе представлены и проанализированы результаты влияния растворителя этанола на диэтиленгликоль и триэтиленгликоль (ДЭГ, ТЭГ) используемый в качестве деэмульгатора на Карачаганакском перерабатывающем комплексе.

Деэмульгирующую активность образцов деэмульгаторов исследовали в статических условиях разрушения водно-нефтяной эмульсии при термохимическом отстое аналогично известному и общепринятому в мировой практике "бутылочному методу", сущность которого заключается в приготовлении 10%-ных водно-нефтяных эмульсий в смесителе; предварительном подогреве образцов эмульсий (100 см³), перенесенных в бутылки-отстойники (150 см³), до 60°C; дозировке образцов деэмульгаторов с помощью микрошприцов в виде 1%-ных водных растворов; перемешивании деэмульгатора и эмульсии в смесителе-мешалке при 600 об/мин в течение 15 мин; термостатировании бутылок с образцами эмульсий при 60°C и отстое при этой температуре в течение 1 ч. Во время отстоя через каждые 10, 30, 45 и 60 мин в каждой бутылке определяли количество выделившейся воды, содержание остаточной воды в обезвоженной нефти.

Деэмульгирующую активность образцов деэмульгаторов оценивали по эффективности обезвоживания, которую рассчитывали по формуле:

$$\frac{V_{\text{пр}} + V_{\text{сн}} - V_{\text{он}}}{V_{\text{пр}} + V_{\text{сн}}} \cdot 100\%,$$

где $V_{\text{пр}}$ мас. содержание водно-нефтяной эмульсии в промывной воды (с учетом воды, введенной с раствором деэмульгатора);

$V_{\text{сн}}$ мас. содержание воды в сырой нефти;

$V_{\text{он}}$ –мас. содержание воды в обезвоженной нефти.

Величиной "хорошей рабочей характеристики" является эффективность обезвоживания более 95%; эффективность обессоливания более 90% при времени отстоя не более чем 1 час [4].

Результаты исследований. Исследование проводили по методике указанной выше, с использованием реагента – деэмульгатора (ДЭГ, ТЭГ) и растворителя (этанол 70%), как в отдельности, так и в их комбинации.

Перед проведением эксперимента определено исходное содержание воды в нефти. Определение содержания воды было проведено по методу Дина и Старка. Это наиболее распространенный и достаточно точный метод определения количественного содержания воды в нефти и нефтепродуктах. Он основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителями и применяется во многих странах [7].

Измерение массовой доли воды проводили в пяти параллельных определениях. В таблице 1 представлены данные по исходному содержанию воды в исследуемой нефти. **Таблица 1 – Массовая доля воды в нефти месторождения Чинарево**

Нефть, месторождение	Массовая доля воды в нефти, мл					Результат с доверительным интервалом	S _r
	I	II	III	IV	V		
Чинарево	0,82	0,76	0,88	0,80	0,84	0,82±0,05	0,025

Обзор литературных данных показал, что используя различные деэмульгаторы, более того, улучшая их свойства, можно повысить эффективность процесса обезвоживания. Исходя из этого нами поставлена задача использования деэмульгаторов ДЭГ и ТЭГ для термического разрушения эмульсии нефти в присутствии этилового спирта. При этом рассмотрены различные варианты применения этилового спирта. Самым оптимальным вариантом для проведения исследования выбраны следующие условия: добавление реагентов деэмульгаторов в присутствии 70 % -го раствора этанола, использование в различных соотношениях реагентов совместном присутствии, а именно ДЭГ и ТЭГ: этанол, 75:25, 50:50 соответственно.

Результаты этого эксперимента представлены в таблицах 2, 3.

1 вариант – термическое разрушение эмульсии нефти при температуре 60 °С с воздействием реагента – деэмульгатора диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ) и растворителя 70 %-го этилового спирта (таблица 2).

Таблица 2 – Показатели термического разрушения эмульсии (нефти) при 60 °С с воздействием реагента – деэмульгатора ДЭГ, ТЭГ и 70 % -го этилового спирта

Время отстаивания, мин	Содержание остаточной воды в нефти*, мл			Эффективность обезвоживания, %		
	ДЭГ	ТЭГ	этанол	ДЭГ	ТЭГ	этанол
10	0,79	0,76	0,82	93	93	92
30	0,65	0,58	0,78	94	95	93
45	0,47	0,43	0,58	96	96	94
60	0,26	0,21	0,48	97	98	95

2 вариант – термическое разрушение эмульсии нефти при температуре 60 °С с воздействием реагента – деэмульгатора диэтиленгликоля (ДЭГ) и триэтиленгликоля (ТЭГ) к растворителю этанол в соотношении 75:25 и 50:50 (таблица 3).

Таблица 3 – Показатели термического разрушения эмульсии (нефти) при 60 °С с воздействием реагента – деэмульгатора ДЭГ, ТЭГ в присутствии 70 % -го этилового спирта в соотношении 75:25 и 50:50

Время отстаивания, мин	ДЭГ:этанол		ТЭГ:этанол		ДЭГ:этанол		ТЭГ:этанол	
	75:25	50:50	75:25	50:50	75:25	50:50	75:25	50:50
	Содержание остаточной воды в нефти*, мл				Эффективность обезвоживания, %			
10	0,82	0,82	0,80	0,82	92	92	92	92
30	0,76	0,79	0,61	0,70	93	93	94	93
45	0,53	0,59	0,47	0,52	95	94	95	95

60	0,32	0,41	0,23	0,36	97	96	98	97
Примечание *: процентное содержание воды в растворителе было учтено								

После отделения воды от исследуемой нефти содержание остаточной воды определены в соответствии с ГОСТ [7].

Выводы. По первому варианту видно, что отдельное использование ДЭГ и ТЭГ целесообразно при отстое более чем 30 мин. А использование этилового спирта в качестве обезвоживающего реагента возможно лишь при отстое более чем 1 часа. Но тем не менее, как видно по второму варианту, использование деэмульгатора с растворителем при соотношениях 75:25 является наиболее оптимальным и выгодным при отстое более чем 45 мин., что дает возможность использования их в качестве обезвоживающего реагента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузорова, И. Е. Обезвоживание нефтепродуктов с использованием гидрофобных коалесцирующих насадок / И. Е. Кузорова, А. В. Турова, В. П. Томин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 2. – С. 22-28.
2. Ситдикова, С. Р. Применение химических реагентов для совершенствования процессов подготовки нефти : автореф. ... канд. техн. наук / С. Р. Ситдикова. – Уфа, 2003. – 16 с.
3. Тронов, В. П. Промысловая подготовка нефти / В. П. Тронов. – М. : Недра, 1977. – 271 с.
4. Левченко, Д. Н. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях / Д. Н. Левченко, Н. В. Бергштейн, Н. М. Николаева. – М. : Химия. – 1985. – 168 с.
5. Пат. № 2024580 Российская Федерация, 2024580 C10G33/04 Деэмульгатор для разделения нефтяных эмульсий / И. Р. Татур, В. А. Лазарев, И. Т. Полковниченко и др.; заявитель и патентообладатель Всесоюзный науч.-исслед. и проектно-конструкторский ин-т нефтяного машиностроения. – № 2024580; заявл. 05.02.1992; опубл. 15.12.1994. – 5 с.
6. Справочник по технологии переработки природного газа и конденсата: в 2 ч. Ч.1. / А. И. Афанасьев, Ю. М. Афанасьев, Т. М. Бекиров и др. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2002. – 517 с.
7. ГОСТ 2477-65.Определение остаточной воды по методу Дина и Старка. М.: Изд-во стандартов. – 1979. – 24 с.