

С. Е. Плохова, Э. Д. Саттарова, А. А. Елпидинский

О СОПОСТАВИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ И ИХ ДЕЭМУЛЬГИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ

Ключевые слова: нефть, эмульсия, деэмульгирование, реагент.

В работе исследованы поверхностные свойства промышленных реагентов-деэмульгаторов и ионогенных добавок тензиометрическим и сталагмометрическим методами. Отмечено, что поверхностная активность деэмульгаторов на границе раздела фаз нефть-вода является важным, но недостаточным показателем для адекватного прогнозирования эффективности реагентов в процессе обезвоживания нефти.

Keywords: oil, emulsion, demulsification, reagent.

In work are investigated superficial of properties industrial reagents-demulsifiers and ionic additives tensiometric and stalagmometric methods. It is noted that the surface activity of the demulsifiers at the interface oil-water is an essential parameter, but it is not sufficient to make prediction about reagent efficiency during the oil dehydration process.

Введение

В настоящее время основная масса нефти добывается с применением методов заводнения продуктивных пластов. Отсюда, по мере разработки пласта возрастает его обводненность и на поверхность Земли нефть поступает в виде водонефтяной эмульсии. Устойчивости эмульсии, в первую очередь, способствует наличие в нефти природных эмульгаторов, таких как асфальтены, смолы, соли нафтеновых кислот, парафины, которые создают на границе раздела фаз вода (дисперсная фаза) - нефть (дисперсионная среда) прочные адсорбционные слои [1-3]. Это приводит к тому, что без использования специальных методов обезвоживания нефтяная эмульсия практически не разрушается.

На сегодняшний день известно множество технологических приёмов и технических устройств, позволяющих с помощью определённых воздействий на эмульсию или их комбинаций вызвать её полное разрушение. При этом, самым эффективным считается термохимический метод, заключающий воздействие температуры и специальных деэмульгаторов [2]. Со временем по мере разработки нефтяного месторождения состав и свойства добываемых эмульсий меняются, поэтому возникает необходимость обновления ассортимента путем разработки новых более эффективных деэмульгаторов.

Деэмульгаторы должны обладать рядом свойств, способствующих процессу разрушения водонефтяных эмульсий. Это, в первую очередь, высокая поверхностная активность реагентов и создаваемое ими низкое межфазное натяжение, которые способствуют быстрой адсорбции деэмульгаторов на межфазную границу, вытеснению природных эмульгаторов с границы раздела фаз и слипанию глобул дисперсной фазы. Поэтому возникает необходимость исследования поведения реагентов-деэмульгаторов или их композиций на границе раздела вода-нефть. Следует сразу сказать, что использование нефти в качестве неполярной фазы нецелесообразно, так как нефти с разных месторождений различны по составу, что препятствует объективной оценке поверхностно-активных свойств испытуемых веществ в этой системе. Поэтому такие иссле-

дования обычно проводят на системах, моделирующих нефтяную эмульсию, например: вода-бензол, вода-толуол или вода-октан.

Поверхностное и межфазное натяжение измеряют с помощью тензиометров и сталагмометров. Если исследуемая система находится в термодинамическом равновесии (параметры системы не изменяются во времени), то определяют статическое поверхностное/межфазное натяжение.

Экспериментальная часть

Определение поверхностно-активных свойств ПАВ мы проводили на границе фаз толуол-вода и воздух-вода. Для сравнения были исследованы наиболее распространенные промышленные реагенты-деэмульгаторы. Определение межфазного натяжения проводили методом отрыва кольца тензиометра в системе вода-ПАВ-толуол, и сталагмометрическим методом в системе вода-ПАВ-воздух.

Метод отрыва кольца на тензиометре

Это метод для определения поверхностно-го/межфазного натяжения, который основан на измерении максимального усилия (F) для отрыва кольца с известной геометрией (длиной смачивания, L), сделанного из хорошо смачиваемого материала (угол смачивания $= 0$), как показано на рис.1. При подъёме кольца жидкость стремится стечь с него, что приводит к постепенному утончению плёнки жидкости и отрыву кольца.

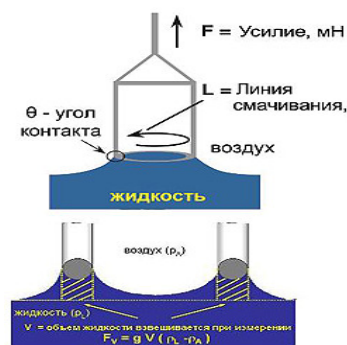


Рис. 1 - Отрыв кольца на тензиометре

Метод счета или взвешивания капель (сталагмометрический)

Сталагмометрический метод определения поверхностного натяжения жидкости прибором, называемым сталагмометром, основан на установлении массы капли жидкости, медленно образующейся и отрывающейся с конца капилляра, как показано на рис. 2.

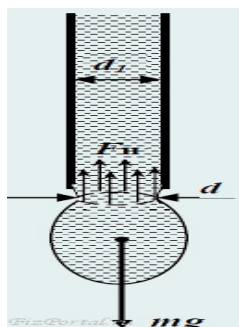


Рис. 2 - Отрыв капли на сталагмометре

Практически удобнее определять не массу капли, а ее объем или число капель в резервуаре с известным объемом. Число капель подсчитывают при вытекании жидкости через капилляр. Применяют сравнительный метод для определения поверхностного натяжения жидкости. Он заключается в том, что подсчитывают число капель n_0 эталонной жидкости, поверхностное натяжение σ_0 которой известно, и число капель n_x испытуемой жидкости с поверхностным натяжением σ_x . Поверхностное натяжение испытуемой жидкости вычисляют по уравнению (1):

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{n_0 \rho_x}{n_x \rho_0} \quad \text{или} \quad \sigma_x = 72,75 \frac{n_0 \rho_x}{n_x \rho_0}, \quad (1)$$

где ρ_0 и ρ_x – плотность эталонной жидкости и испытуемой жидкости соответственно; 72,75 – поверхностное натяжение воды при 20 °С, дин/см [4].

Результаты исследования поверхностных свойств реагентов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Сводная таблица результатов измерения поверхностного натяжения тензиометрическим и сталагмометрическим методами

Название испытуемого реагента	Поверхностное натяжение водного раствора реагента (мН/м) при концентрации реагента в воде, % мас				
	0,002	0,005	0,01	0,02	0,03
на границе фаз вода-воздух, мН/м					
Лапрол 6003	-	-	74,9	65,3	52,7
Лапрол 4202	-	-	48,3	45	42
Реапон-4В	67,5	65,3	55,7	45,3	44,3
Д-157	53	52,9	52,9	52,6	52,2
α - олефин-сульфонат	-	75	70,5	60,5	52,3
Алкил-сульфат натрия	-	76	71,7	61,7	53,5
ДФ-1	-	73,2	71,4	63,4	50,8

Ф-3761	-	79,7	69,3	59,5	48,5
на границе фаз вода-толуол, мН/м					
Лапрол 6003	17,03	16,2	15,5	15,4	14,6
Лапрол 4202	14,1	13,3	12,3	11,3	10,6
Реапон-4В	12,2	10,5	8,3	5,85	2
Д-157	12,8	11,7	11,2	10,6	10,2
α - олефин-сульфонат	21,8	19,06	16,2	13,7	9,8
Алкил-сульфат натрия	19,9	17,4	13,2	9,6	7,7
ДФ-1	-	18,3	15,3	8,03	4,2
Ф-3761	-	2,5	1,6	1,5	1

Классически считается, что большей деэмульгирующей активности реагентов соответствует большая их поверхностная активность на границе раздела различных фаз, например, воздуха - воды и толуола - воды. Однако, опыт показывает, что подобная прямая взаимосвязь прослеживается весьма нерегулярно [5].

На рисунке 3 показано снижение поверхностного натяжения реагентами в системе вода-толуол и вода-воздух относительно чистых фаз.

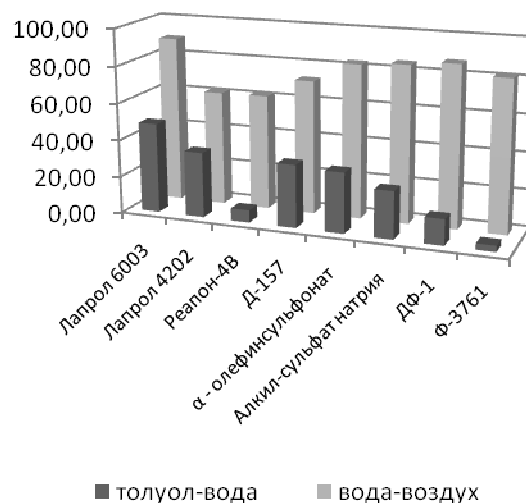


Рис. 3 - Сводные данные поверхностного натяжения реагентов - деэмульгаторов тензиометрическим и сталагмометрическим методами в % соотношении

В таблице 2 приведены результаты обезвоживания разных нефтей испытуемыми реагентами.

Из таблицы 2 видно, что лучшая динамика и глубина обезвоживания нефти №1 характерна для Лапрола 4202 и Реапона-4В, что соотносится с данными по поверхностной активности в системе вода-воздух (но не подтверждается на примере Ф-3761). Однако на границе вода-толуол поверхностное натяжение у Реапона-4В существенно ниже, чем у Лапрола 4202. Это, в свою очередь, находит отклик в

результатах обезвоживания нефти №2, где Реапон-4В, единственный из реагентов, отделил некоторое количество воды.

Таблица 2 – Оценка эффективности реагентов по глубине обезвоживания

Название реагента	Нефть №1		Нефть №2	
	22 °С	45 °С	22 °С	70 °С
Лапрол 6003	12	84	0	0
Лапрол 4202	51	84	0	0
Реапон-4В	54	78	0	36
Д-157	0	84,5	0	следы
α-олефинсульфонат	0	90	0	0
Алкилсульфатнатрия	0	0	0	следы
ДФ-1	6	93	0	0
Ф-3761	48	96	0	следы

В целом можно видеть, что результаты по снижению поверхностного натяжения в системе вода-воздух соотносимы лишь с глубиной обезвоживания при холодном отстое (22⁰С), но не отражают ситуацию по обезвоживанию при повышенных температурах.

Неоднозначна ситуация и в интерпретации результатов на системе толуол-вода. Наибольшее снижение поверхностного натяжения наблюдается у Реапона-4В и Ф-3761 и, действительно, на той или иной нефти можно отметить их преимущества, особенно в случае Реапона-4В на нефти №2. Но в случае остальных реагентов не представляется возмож-

ным выразить какие-либо пропорциональные взаимосвязи между натяжением и деэмульгирующей активностью.

По-видимому, поверхностные свойства деэмульгаторов, как прогнозирующий фактор, могут быть использованы в математическом аппарате только в тесной взаимосвязи с другими свойствами ПАВ и используемых нефтей. И, безусловно, не следует отказываться от измерения поверхностного натяжения в системе вода-воздух в пользу системы вода-толуол, так как даже в рамках приведенных результатов, каждая система способна дать некоторые намеки на механизмы происходящих процессов при обезвоживании нефти реагентами-деэмульгаторами.

Литература

1. Морданенко Б.П., Беньковский В.Г. О методике выделения и исследования природных эмульгаторов воды и нефти // Химия и технология топлив и масел. 1965. № 7. С. 41-45
2. Познышев Г.В. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. М.: Недра. 1982. 221 с.
3. Gamal M. E., Mohamed A.-M.O., Zekri A.Y. Effect of asphaltene, carbonate, and clay mineral contents on water cut determination in water – oil emulsions // J. Petrol. Sci. Eng. 2005. P. 109–224.
4. Плохова С.Е., Саттарова Э.Д., Елпидинский А.А. Изучение влияния анионных и катионных ПАВ на деэмульгирующую эффективность неионогенных ПАВ [Текст]/ С.Е. Плохова, Э.Д. Саттарова, А.А. Елпидинский // Вестник Казанского технологического университета.- 2012.- № 16.- С. 39-40
5. Плохова С.Е., Саттарова Э.Д., Елпидинский А.А. Изучение поверхностных свойств композиционных реагентов [Текст]/ С.Е. Плохова, Э.Д. Саттарова, А.А. Елпидинский // Вестник Казанского технологического университета.- 2013.- № 2.- С. 167-169