

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

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ

Ключевые слова: нефть, эмульсия, деэмульгирование, реагент.

В статье рассмотрены поверхностные свойства известных реагентов-деэмульгаторов и композиций на их основе. В качестве композиционных добавок использованы катионные и анионные ПАВ. 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.

Key words: oil, emulsion, demulsification, reagent.

The article describes the surface properties of well-known demulsifier reagents and its compositions. Cationic and anionic surfactants are used as composite additives. 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

Обводнение продуктивных пластов нефтяных месторождений вызывает серьезные осложнения при добыче, сборе и подготовке нефти, связанные с образованием водонефтяных эмульсий. Как правило, эти эмульсии обладают высокой устойчивостью. Причиной высокой устойчивости водонефтяных эмульсий является образование на поверхности капель водной дисперсной фазы со стороны нефтяной дисперсионной среды защитных слоев из содержащихся в нефти природных стабилизаторов – асфальтенов, смол, парафинов, солей нафтеновых кислот [1].

Деэмульгатор, предназначенный для разрушения нефтяной эмульсии должен разрушить структурно-механический барьер на глобулах воды, образованный эмульгаторами нефти, что возможно, если он обладает более сильной поверхностной активностью (по теории П. А. Ребиндера). Поэтому важной характеристикой каждого реагента - деэмульгатора являются его поверхностные свойства. Одной из мер этих свойств является поверхностное натяжение растворов ПАВ на границе раздела фаз вода – воздух.

В статье [2] рассматривались реагенты Лапрол 6003, Лапрол 4202, Дипроксамин-157, Реапон-4В, а также композиции на их основе с катионными и анионными ПАВ в процессе обезвоживания различных нефтей. По результатам обезвоживания маловязкой Заинской нефти более эффективными добавками показали себя катионные ПАВ: при добавлении их к базовым реагентам - степень обезвоживания составила более 90%. Анионные ПАВ усиливали динамику обезвоживания нефти при температуре окружающей среды.

При обезвоживании Альметьевской нефти базовые реагенты отличались друг от друга по глубине обезвоживания: лучшим оказался Реапон-4В и композиции анионных и катионных ПАВ на его основе. Сводные данные по обезвоживанию нефтей композициями представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Сводные данные по обезвоживанию нефтей композициями

Название реагента	Нефть №1		Нефть №2	
	22 °С	45°С	22 °С	70 °С
Лапрол 6003	12	84	0	0
+ α-олефинсульфонат	12	84	0	0
+ алкилсульфатнатрия	69	87	следы	12
+ ДФ-1	следы	93	следы	18
+ Ф3761	следы	90	0	0
Лапрол 4202	51	84	0	0
+ α-олефинсульфонат	60	72	0	0
+ алкилсульфатнатрия	63	72	0	0
+ ДФ-1	48	90	0	следы
+ Ф3761	57	90	0	следы
Реапон-4В	54	78	0	36
+ α-олефинсульфонат	48	78	0	36
+ алкилсульфатнатрия	36	78	0	42
+ ДФ-1	6	84	следы	54
+ Ф3761	24	84	0	12
Д-157	0	84,5	0	следы
+ α-олефинсульфонат	0	84	0	18
+ алкилсульфатнатрия	0	87	0	0
+ ДФ-1	0	90	следы	18
+ Ф3761	0	90	следы	21

Исследование поверхностных свойств реагентов и композиций на их основе

У исследуемых реагентов было определено поверхностное натяжение на границе раздела фаз вода – воздух сталагмометрическим методом. Стагмометрический метод определения поверхностного натяжения жидкости прибором, называемым сталагмометром, основан на установлении массы капли жидкости, медленно образующейся и отрывающейся с конца капилляра. 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:

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

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

Результаты исследования поверхностных свойств реагентов и композиций на их основе представлены в таблице 2. В смесях x+y соотношение двух компонентов составляло 9:1.

Таблица 2 – Поверхностное натяжение водных растворов реагентов в области малых концентраций

Название испытуемого реагента	Поверхностное натяжение водного раствора реагента (дин/см) при концентрации реагента в воде, % мас.				
	0,0031	0,00625	0,0125	0,025	0,05
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
Ф3761	-	79,7	69,3	59,5	48,5
Лапрол 6003 + ДФ-1	67	59,7	46,5	45,1	44,8
Реапон + ДФ-1	57,7	57,4	56,8	48,3	46,4
Д-157 + алкилсульфат натрия	57,2	53,9	51,1	50,5	46,5
Д-157 + α -олефин-сульфонат	-	66,8	50,7	50	48

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

Из таблицы 2 видно, что Лапрол 4202 дает наиболее низкое поверхностное натяжение. Он же на нефти № 1 (таблица 1) среди базовых реагентов показывает наилучшие деэмульгирующие показатели - как при 22°С, так и при 45°С. Это вполне соответствует классическому представлению.

Схожим с Лапролом 4202 по поверхностной и деэмульгирующей активности (нефть №1) является Реапон-4В. Но почему Реапон-4В оказывается единственным рабочим деэмульгатором для высоковязкой нефти – этого данные по поверхностной активности не объясняют. Как не объясняют сравнительно неплохую деэмульгирующую эффективность Лапрола 6003 при его низкой поверхностной активности, измеренной сталагмометрическим методом.

С точки зрения синергизма интересна композиция Л 6003 + ДФ-1 при концентрации в воде 0,0125 – 0,025 % мас. У обоих компонентов деэмульгирующей смеси поверхностное натяжение в данной области составляло порядка 70 дин/см, а у композиции – 46,5 дин/см, что оказалось самым низким поверхностным натяжением среди испытанных реагентов.

При обезвоживании указанная композиция дала наибольшее отделение воды от нефти №1 и, по сравнению, с Лапрол 6003, незначительно усилила эффект на нефти №2.

Для остальных композиционных смесей синергизм по поверхностной активности не отмечен, но по таблице 1 нельзя не отметить несколько иную, более лучшую, их эффективность при обезвоживании различных нефтей по сравнению с эффективностью составляющих их компонентов.

Таким образом, даже в рамках одного исследования измерение поверхностной активности деэмульгаторов в одном случае подтверждает лучшую эффективность того или иного реагента или композиции при обезвоживании нефти, а в другом - никак с ним не соотносится.

Заключение

Очевидно, что определение поверхностной активности реагентов является важным ключом к пониманию механизма действия деэмульгаторов в водо-нефтяных эмульсиях. Но это измерение не может дать адекватного предвидения эффективности деэмульгатора на той или иной нефти.

Скорее всего, поверхностная активность должна быть одним из аргументов сложного уравнения процесса деэмульгирования, где также должны быть заложены такие параметры, как: концентрация реагента в эмульсии; его способность к смачиванию природных эмульгаторов нефти; его коллоидно-химические свойства. Должны быть

учтены и важные характеристики нефти - плотность, вязкость, диаметр глобул воды, возраст эмульсии, содержание смол, асфальтенов, парафинов и прочее.

Вероятно, что лишь системный подход, учитывающий вышеозначенные факторы, с использованием аппаратов математики и статистики позволит через прогнозирование деэмульгирующей эффективности реагентов перейти непосредственно к моделированию механизма взаимодействия деэмульгатора и природных стабилизаторов нефти.

Литература

1. Саттарова Э.Д., Плохова С.Е., Елпидинский А.А., Гречухина А.А. Разработка композиционных составов для глубокого обессоливания нефти [Текст] / / Э.Д. Саттарова, С.Е. Плохова, А.А. Елпидинский // Вестник Казанского технологического университета.- 2012.-№ 18.- С. 233-235
2. 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

© С. Е. Плохова - магистр каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, svets888@mail.ru;
Э. Д. Саттарова – асп. той же кафедры, elvira0019@mail.ru; А. А. Елпидинский – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, sinant@yandex.ru.