

УДК 665.622.43.066.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ И ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

И.Н. Карпенко¹, В.В. Коновалов², М.С. Титкова²

¹ АО «Самаранефтегаз»

Россия, 443071, г. Самара, пр. Волжский, 50

² Самарский государственный технический университет

Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: karpenkoin@samng.ru, konovalov-samgtu@yandex.ru

Представлены результаты исследования взаимосвязи поверхностной активности деэмульгаторов и эффективности их действия. В качестве объектов исследования выбраны промышленно выпускаемые деэмульгаторы, существенно отличающиеся по поверхностной активности (критическая концентрация мицеллообразования и межфазное натяжение на границе «нефть – водный раствор деэмульгатора»). По результатам выполненных экспериментальных исследований показана взаимосвязь критической концентрации мицеллообразования водных растворов деэмульгаторов со степенью обезвоживания нефти и кинетикой выделения свободной воды. Результаты исследования могут быть использованы при тестировании реагентов с целью выбора оптимального деэмульгатора.

Ключевые слова: деэмульгатор, поверхностно-активные вещества, водонефтяная эмульсия, критическая концентрация мицеллообразования, удельный расход деэмульгатора, межфазное (поверхностное) натяжение, обезвоживание.

Предотвращение образования и разрушение нефтяных эмульсий являются ключевыми задачами в системе сбора и подготовки скважинной продукции. К настоящему времени предложено множество способов разрушения нефтяных эмульсий, но важнейшими из них являются методы, основанные на применении химических реагентов – деэмульгаторов [1, 2]. Методологии выбора деэмульгаторов и оценке эффективности их действия посвящен целый ряд работ [3, 4], но несмотря на значительный объем накопленной информации остается множество вопросов фундаментального и практического значения, требующих продолжения исследований, поэтому количество публикаций, посвященных изучению нефтяных эмульсий, разработке и совершенствованию методов их разрушения, только возрастает.

По своей природе деэмульгаторы – поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые за счет дифильных свойств способны перераспределяться на межфазных границах раздела фаз и тем самым обеспечивать в зависимости от гидрофильно-липофильного баланса ПАВ ее стабилизацию или дестабилизацию. Важнейшими

Игорь Николаевич Карпенко, аспирант.

Виктор Викторович Коновалов (к.х.н., заведующий кафедрой «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений».

Мария Сергеевна Титкова, инженер кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений».

характеристиками поверхностных свойств водных и органических растворов ПАВ являются величина межфазного (поверхностного) натяжения (МФН) на границах раздела фаз и критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).

В ряде работ [5, 6] было показано, что величина межфазного (поверхностного) натяжения может быть с успехом использована для оперативного контроля и эффективного управления процессом подготовки скважинной продукции. Существование оптимальной величины МФН для различных типов нефтей позволяет контролировать расход деэмульгатора, что способствует улучшению технико-экономических показателей процесса подготовки нефти. Являясь ключевым параметром, МФН косвенно учитывает множество факторов, оказывающих существенное влияние на процесс стабилизации и разрушения нефтяных эмульсий (изменение технологических параметров, физико-химических свойств нефти и попутных вод, наличие в потоке реагентов, природных ПАВ, эмульгаторов и т. д.), становясь удобным инструментом для регулирования процесса подготовки нефти. Определение ККМ важно как для технологических целей, так и для коллоидно-химического изучения структуры растворов ПАВ. Несмотря на очевидную важность величины ККМ, количество работ, посвященных взаимосвязи критической концентрации мицеллообразования и эффективности действия деэмульгаторов, ограничено, поэтому настоящая работа направлена на расширение сведений по данному вопросу.

Цель настоящего исследования – изучение взаимосвязи поверхностных свойств деэмульгаторов и эффективности их действия. В качестве объектов исследования выбраны два промышленно выпускаемых деэмульгатора, различных по своей природе и существенно отличающихся величиной ККМ.

Исследования эффективности разрушения водонефтяных эмульсий в присутствии деэмульгаторов выполняли общепринятым способом Bottle Test, по которому определялось остаточное содержание воды в отстоявшейся нефти, а также кинетика выделения водной фазы (в зависимости от концентрации деэмульгатора). Испытания проводились на искусственной эмульсии (50 %), эмульсия готовилась с использованием высокооборотистой лабораторной мешалки, позволяющей приготавливать искусственные эмульсии, по степени дисперсности глобул воды соответствующие реальным промышленным эмульсиям. В качестве водной фазы использовался раствор NaCl и CaCl₂ в дистиллированной воде, соответствующий по минерализации пластовой воде. В качестве нефти была использована нефть с плотностью 861 кг/м³, вязкостью 15,6 сПз, содержанием силикагелевых смол 4,3 %, асфальтенов 1,8 %, парафинов 4,9 %, серы 1,7 %.

Исследования МФН выполняли по методу вращающейся капли на видеотензиометре SVT15N (DataPhysics). Ввод капли размером 6,0–6,4 мкл проводился хроматографическим шприцом, замер МФН каждого образца фиксировался при достижении равновесия системы (при постоянной скорости вращения и температуре 22 °С).

В качестве объектов испытаний были выбраны широко применяемые промышленные деэмульгаторы. Деэмульгатор 1 (ДЭ1) – нефтерастворимая однородная жидкость бесцветного цвета, содержащая метанол. Деэмульгатор 2 (ДЭ2) – продукт полимеризации этан-1,2-диола (этиленгликоль), представляет собой маслорастворимую вязкую жидкость светло-желтого цвета с массовой долей активного вещества 45 % и метанола 35 % масс. Выбор деэмульгаторов выполняли на основе данных по величине критической концентрации мицеллообразо-

вания (ККМ), которая для деэмульгатора ДЭ1 составляет 300 г/т (0,03 % масс.), а для ДЭ2 на порядок ниже – 25 г/т (0,0025 % масс.). Для данных деэмульгаторов различаются и значения межфазного натяжения (МФН) в точке ККМ: 0,62 мН/м (ДЭ1) и 3,4 мН/м (ДЭ2). Таким образом, были выбраны два деэмульгатора, существенно отличающихся по поверхностной активности: деэмульгатор ДЭ1 характеризуется низкими значениями МФН в точке ККМ; для деэмульгатора ДЭ2 величина МФН более чем в пять раз выше, но при этом значение ККМ в двенадцать раз ниже. Результаты изменения межфазного натяжения от концентрации деэмульгаторов в водной фазе на границе с нефтью представлены на рис. 1 и 2.

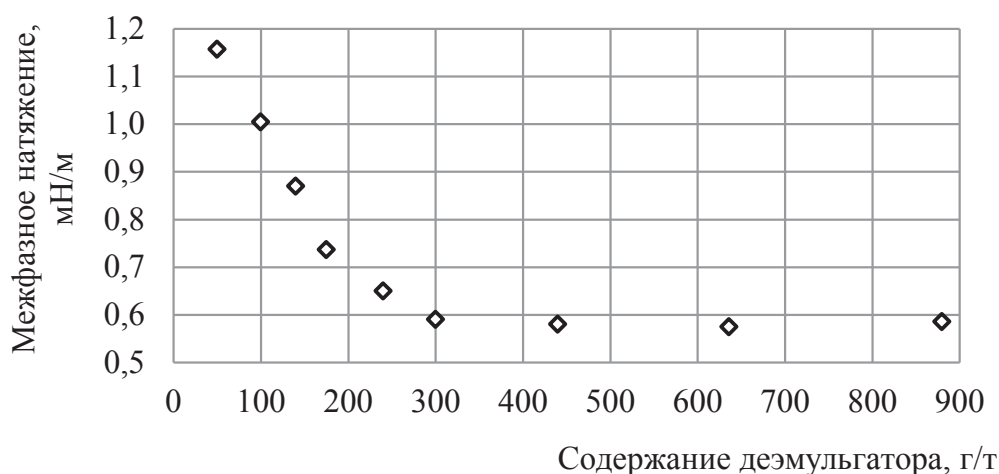


Рис. 1. Зависимость межфазного натяжения на границе раздела фаз «нефть – водный раствор деэмульгатора ДЭ1»

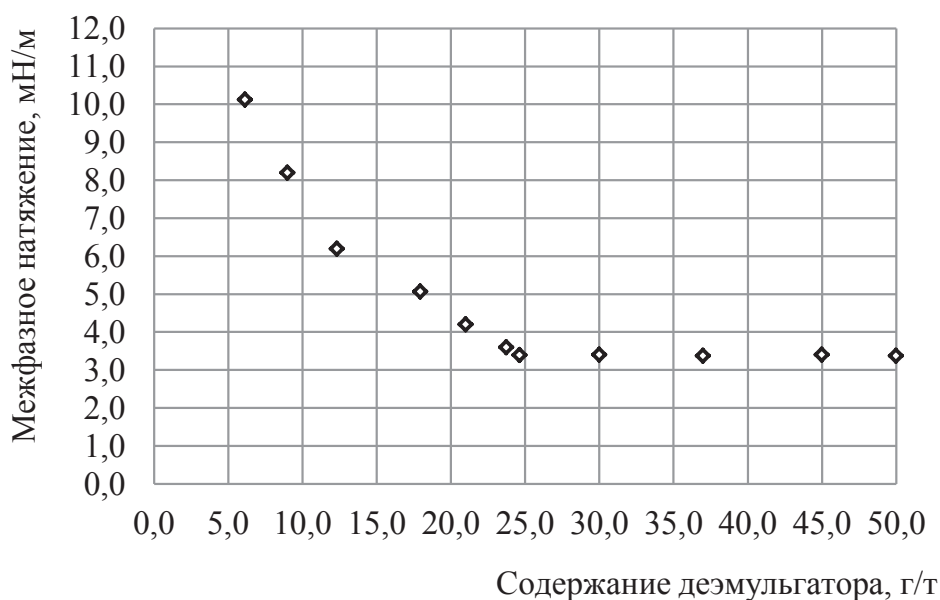


Рис. 2. Зависимость межфазного натяжения на границе раздела фаз «нефть – водный раствор деэмульгатора ДЭ2»

На следующем этапе работы была определена степень обезвоживания нефти в зависимости от содержания деэмульгаторов (рис. 3 и 4).

Полученные зависимости свидетельствуют о том, что несмотря на существенные различия деэмульгаторов по величине ККМ оптимальное содержание деэмульгатора соответствует его концентрации в точке ККМ. Даль-

нейшее увеличение расхода реагента не приводит к повышению эффективности отделения эмульсионной воды.

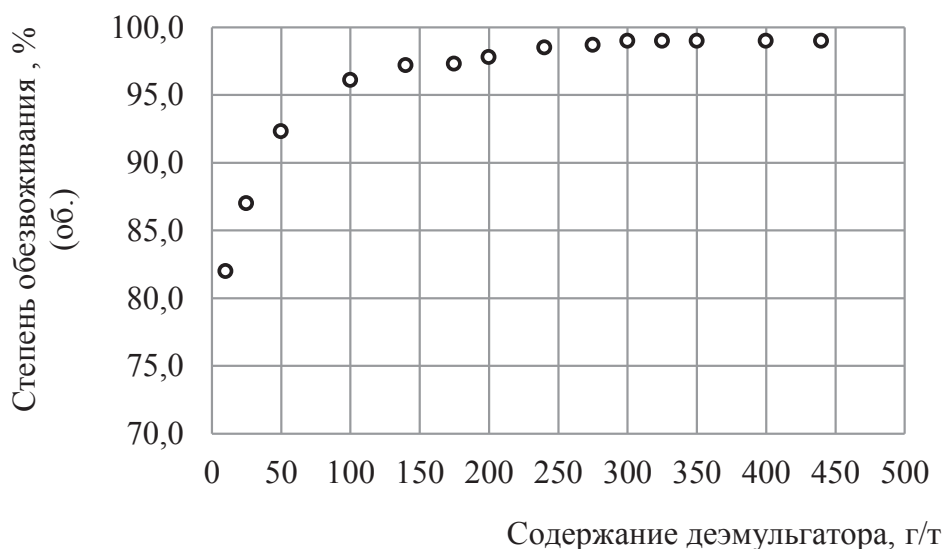


Рис. 3. Зависимость эффективности отделения свободной воды от концентрации деэмульгатора ДЭ1

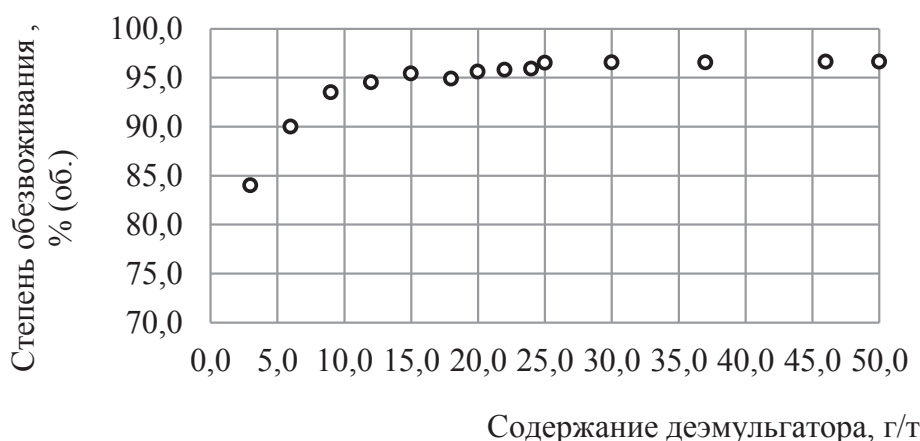


Рис. 4. Зависимость эффективности отделения свободной воды от концентрации деэмульгатора ДЭ2

Исследования кинетики отделения водной фазы представлены на рис. 5 и 6. Скорость отделения водной фазы оказалась различной для испытанных деэмульгаторов. Деэмульгатор ДЭ1, обладая более низкими значениями МФН (0,62 мН/м) по сравнению с деэмульгатором ДЭ2 (3,4 мН/м), способен разрушать нефтяную эмульсию за 8–10 минут, причем повышение концентрации деэмульгатора выше точки ККМ незначительно увеличивает скорость разрушения эмульсии (рис. 5). Для деэмульгатора ДЭ2 характерны более низкие скорости разрушения эмульсии (рис. 6); при содержании деэмульгатора выше точки ККМ (35 и 50 г/т) скорость резко возрастает, но время разрушения эмульсии все равно остается больше, чем для ДЭ1. Таким образом, величина МФН в точке ККМ оказывает существенно влияние на скорость разрушения эмульсии.

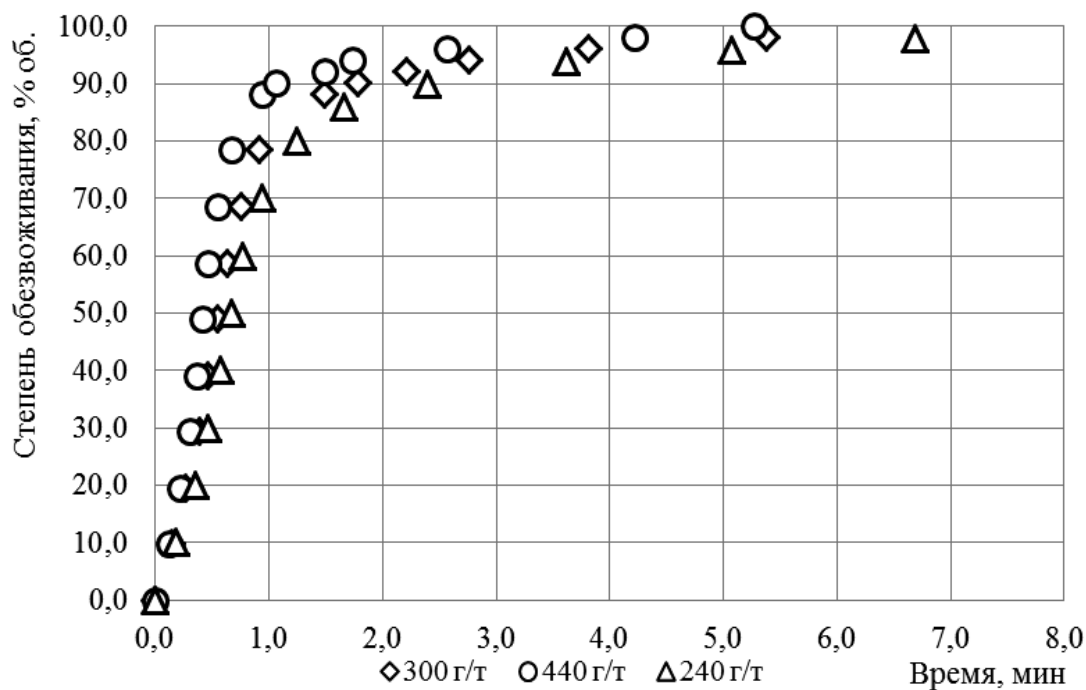


Рис. 5. Скорость отделения водной фазы из эмульсии при различной концентрации деэмульгатора ДЭ1 (240, 300 и 440 г/т)

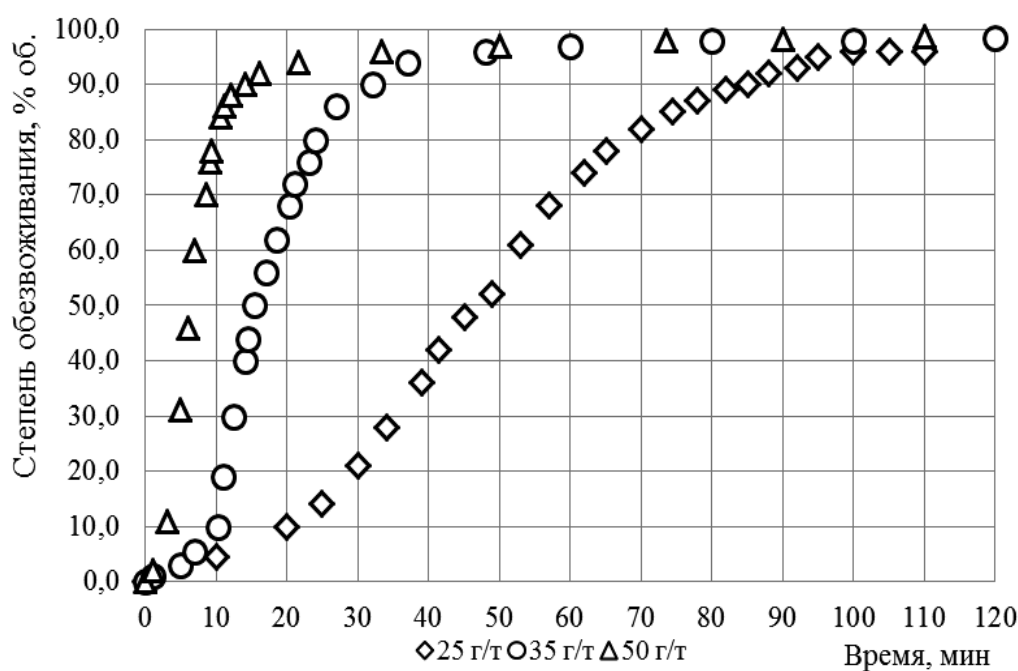


Рис. 6. Скорость отделения водной фазы из эмульсии при различной концентрации деэмульгатора ДЭ2 (25, 35 и 50 г/т)

На основании кинетических данных, полученных при варьировании концентрации ПАВ, были построены зависимости времени отделения эмульсионной воды (при достижении максимальной степени отделения водной фазы) от концентрации деэмульгаторов (рис. 7 и 8).

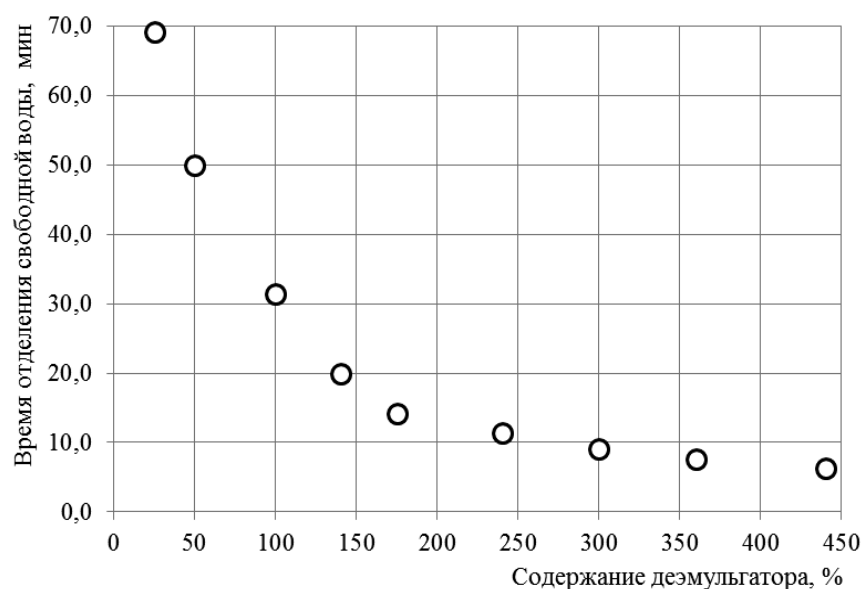


Рис. 7. Зависимость времени отделения водной фазы от содержания деэмульгатора ДЭ1

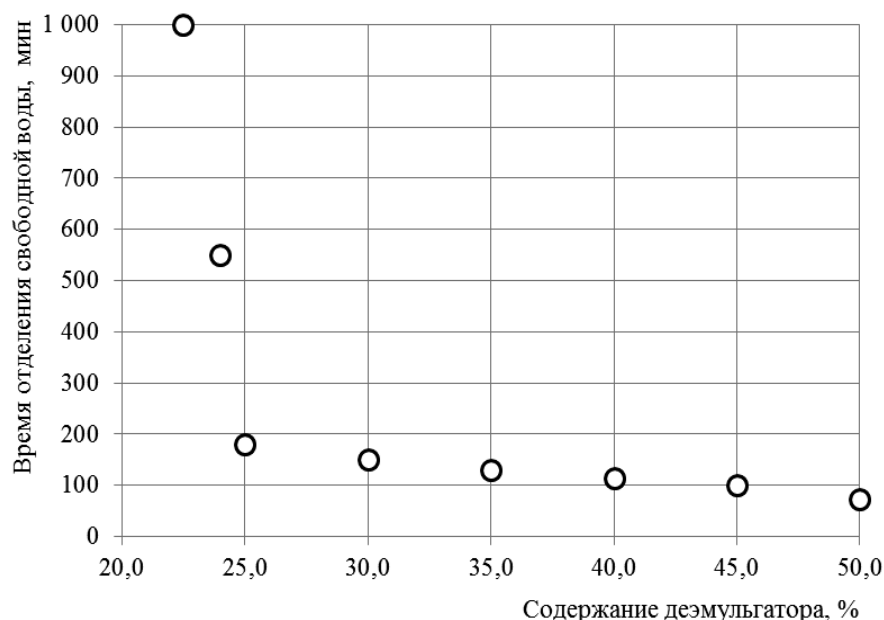


Рис. 8. Зависимость времени отделения водной фазы от содержания деэмульгатора ДЭ2

Как следует из представленных данных, минимальное время коррелирует с областью ККМ для каждого испытанного деэмульгатора, дальнейшее увеличение концентрации деэмульгатора не приводит к существенному снижению времени отстоя.

Результаты лабораторных исследований показали, что действие деэмульгатора (степень обезвоживания, кинетика отделения водной фазы, время достижения максимальной степени обезвоживания) зависит от его поверхностных свойств (критической концентрации мицеллообразования и межфазного натяжения на границе «нефть – водный раствор деэмульгатора»), именно в точке ККМ (или близких с ней областях) деэмульгатор проявляет свою максимальную эффективность. Величина МФН также оказывает существенное влияние на кинетические параметры отделения водной фазы от эмульсии, снижение величины МФН благоприятно сказывается на времени разрушения эмульсии. Таким обра-

зом, установление изотермы межфазного натяжения на границе «нефть – пластовая вода» в зависимости от концентрации деэмульгатора позволяет оперативно подобрать оптимальную концентрацию деэмульгатора в лаборатории и регулировать его удельный расход в промысловых условиях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Левченко Д.Н., Бергештейн Н.В., Худякова А.Д., Николаева Н.М. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. – М.: Химия, 1967. – 220 с.
2. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
3. Сахабутдинов Р.З., Губайдулин Ф.Р., Исмаилов И.Х., Космачева Т.Ф. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. – М.: ВНИИОЭНГ, 2005. – 324 с.
4. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. – Казань: Фэн, 2000. – 416 с.
5. Черек А.М., Трейгер Л.А. Практика использования параметра «поверхностное (межфазное) натяжение» при настройке технологии подготовки нефти // Нефть. Газ. Новации. – 2011. – № 10 (153). – С. 28–31.
6. Черек А.М., Трейгер Л.А. Контроль состояния эмульсии в технологии подготовки нефти по межфазному натяжению // Нефть. Газ. Новации. – 2011. – № 10 (153). – С. 32–35.

Статья поступила в редакцию 1 августа 2016 г.

A STUDY OF THE RELATIONSHIP OF CRITICAL CONCENTRATION OF MICELLE FORMATION AND EFFICIENCY OF DEMULSIFIERS

I.N. Karpenko¹, V.V. Konovalov², M.C. Titkova²

¹JSC «Samaraneftegaz»
50, pr. Volzhskiy, Samara, 443071, Russia

²Samara State Technical University,
244, Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100, Russia

E-mail: karpenkoin@samng.ru, konovalov-samgtu@yandex.ru

This paper presents the research results of the relationship of surface activity of demulsifiers and efficiency of their actions. Selected commercially available demulsifiers are used, which differ significantly on surface activity (critical concentration of micelle formation and interfacial tension on the boundary "oil – water solution of demulsifier"). The results of experimental studies have shown the relationship of critical concentration of micelle formation of aqueous solutions of demulsifiers with the degree of dehydration of oil and the kinetics of free water release. These results can be used for testing the reagents to select the optimum demulsifier.

Keywords: *demulsifier, surfactant, water-oil emulsion, the critical concentration for micelle formation, specific consumption of demulsifier, the interfacial (surface) tension, dehydration of crude oil.*

*Igor N. Karpenko, Postgraduate Student.
Viktor V. Konovalov (Ph.D (Chem.)), Associate Professor.
Maria C. Titkova, Engineer.*