

© Ю.В. Голич

ПАТ «Укртатнафта»

С.В. Бойченко

д-р техн. наук

Інститут екологічної безпеки

Національного авіаційного університету

П.І. Топільницький

канд. техн. наук

В.В. Романчук

канд. техн. наук

Національний університет

«Львівська політехніка»

Залежність зневоднення нафт від їх фізико-хімічної характеристики

УДК 665.622.3/.4

У статті представлено результати процесу зневоднення нафт різного складу, а також залежність ступеня зневоднення від в'язкості нафт та кількості металів, смол та асфальтенів у їх складі.

Ключові слова: зневоднення нафти, асфальтени, смоли, в'язкість, деемульгатор.

В статті представлені результати процесу обезвоживання нафт різного складу, а також залежність ступеня обезвоживання від в'язкості та кількості металів, смол та асфальтенів у їх складі.

Ключевые слова: обезвоживание нефти, асфальтены, смолы, вязкость, деэмульгатор.

The paper shows the results of the dehydration process of oils of different composition as well dependence of dehydration rate on the viscosity of oils and the quantity of metals, resins and asphaltenes in their composition.

Key words: dehydration of oil, asphaltenes, resins, viscosity, demulsifiers.

У нафті, що надходить на переробку, практично повністю повинні бути відсутніми хлористі солі, а кількість механічних домішок не повинна перевищувати 0,005 %, води – до 0,1 % [1]. Як правило, на нафтопереробних заводах переробляють різні нафти, а частіше – суміші нафт (із різним співвідношенням нафт у суміші), які в процесах видобування та перероблення двічі контактують із водою. У результаті цього утворюються емульсії, які є причиною великих втрат нафти, подорожчання її транспортування та підготовки до переробки.

У процесі підготовки нафти до переробки її зневоднюють та знесолюють. Але ці процеси ускладнюються через стійкість нафтових емульсій, тобто здатність протягом певного часу не руйнуватися та не розділятися на дві фази, що не змішуються. Стійкість нафтових емульсій залежить від концентрації емульгаторів-стабілізаторів емульсії в нафті та їх складу. Було доведено, що для більшості нафт основними природними стабілізаторами водонафтових емульсій є смоли та асфальтени. Асфальтени, що містяться у нафтах різних родовищ, мають близьку хімічну природу та однакову дисперсність у розчинниках за одного і того ж співвідношення ароматичних та парафінових вуглеводнів.

У зв'язку з цим і підбирають відповідні умови зневоднення та знесолення нафти: температуру її обробки, кількість і якість деемульгатора та місце його введення в потік нафти, продуктивність та конструкцію апаратів, тиск та напругу між електродами [2].

Метою досліджень було встановити залежність ступеня зневоднення нафти від її структурно-групового складу та наявності смолисто-асфальтенових речовин.

Об'єктами досліджень були взяті як нафти окремих родовищ України, так і суміші нафт: суміш західноукраїнських нафт (СЗУН), суміш східноукраїнських нафт (ССУН), нафта Орховицького родовища, нафта Рожнятівського родовища, суміш нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз», пастковий продукт.

Методика досліджень

Зі згаданих нафт готували емульсії за допомогою перемішування міксером кожної (69 %) з нафтою Орховицького родовища (14 %) та 20-процентним розчином NaCl (17 %) протягом 30 с, при цьому вода з емульсії не відділялася. Зневоднення нафт проводили з застосуванням деемульгатора за різної його витрати та температури процесу. Як деемульгатор використовували блок-кополімер на основі оксидів етилену та

пропілену (ОЕ, ОП) зі співвідношенням ОЕ/ОП у молекулі 7/3 як такий, що показав найкращі результати зі зневоднення нафти [3–5].

Для проведення зневоднення нафт зразок емульсії об'ємом 100 мл завантажували в екстрактор, обладнаний водяною сорочкою. В екстракторі за допомогою термостата підтримували задане значення температури. Екстрактори обладнано механічними мішалками, частоту обертання яких можна регулювати шляхом зміни напруги, яка подається на електродвигун, за допомогою лабораторних трансформаторів (ЛАТРів).

Проби емульсії витримували при заданій температурі протягом 15 хв. Потім мікропіпеткою подавали задану кількість деемульгатора, який застосовували у вигляді 5 % водного розчину. Зразки емульсій після додавання деемульгатора перемішували мішалкою протягом 30–60 с. Після перемішування емульсію залишають відстоюватися протягом 2 год. Кількість деемульгатора, що додавали в емульсію, – від 0,2 до 0,8 мл розчину деемульгатора на 100 мл емульсії, що в перерахунку на товарну форму становило від 50 до 200 г/т. Воду, що виділилася після відстоювання емульсії, відділяли та заміряли її об'єм. Для перевірки балансу по воді визначали залишковий вміст води в емульсії. Для кожної проби блок-кополімеру та його розчину проводили не менше трьох паралельних визначень, за істинне значення

Фізико-хімічна характеристика нафт, використаних для приготування емульсій

Таблиця 1

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 википас	до 350 °С википас
СЗУН	848,1	0,54	0,11	0,008	+9,0	1,28	50	27	56
ССУН	869,1	0,78	0,08	0,047	<-30	1,51	76	25	55,5
Нафта Рожнятівського родовища	838,0	0,32	0,8	0,030	<-22	1,23	69	35,0	66,5
Нафта Орховицького родовища	973,8	5,37	3,5	0,120	+3	4,60	162	3	18
Суміш нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз»	827,0	0,43	0,1	0,050	-1	1,53	37	23,5	52,1
Пастковий продукт	887,4	0,42	6,1	0,500	-5	0,95	83	23,5	63,5

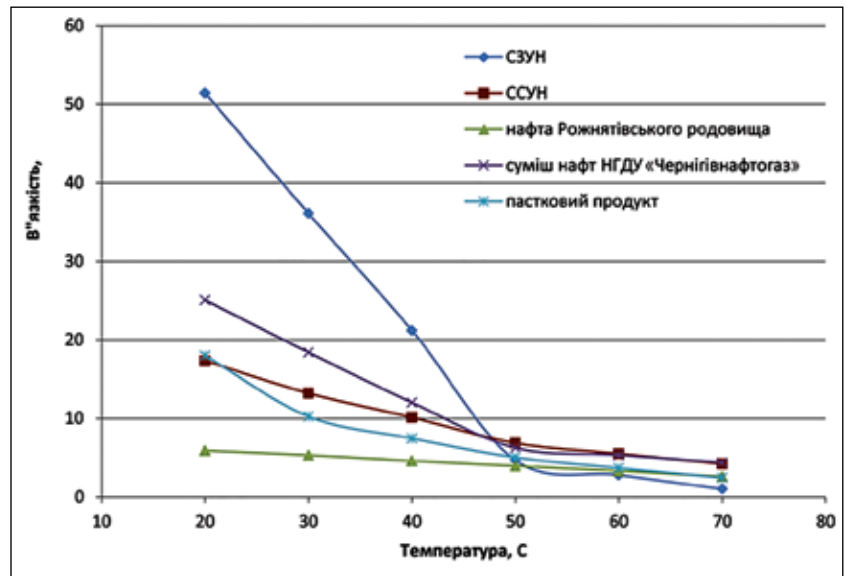


Рис. 1. Залежність в'язкості нафт від температури

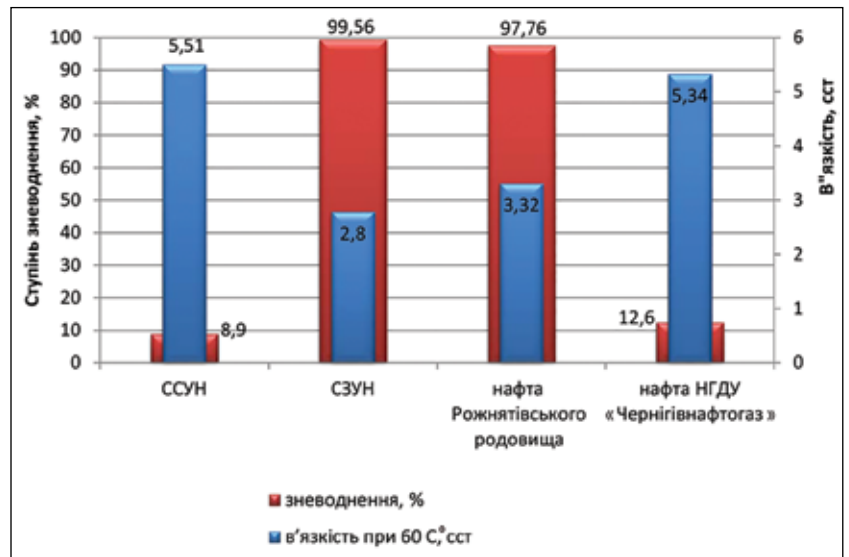


Рис. 2. Залежність ступеня зневоднення нафти від її в'язкості при 60 °С і втраті деемульгатора 150 г/т емульсії

Залежність в'язкості нафти від температури

Нафта	В'язкість за температури					
	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С	70 °С
СЗУН	51,43	36,10	21,20	4,69	2,80	1,02
ССУН	17,34	13,21	10,12	6,87	5,51	4,22
Нафта Рожнятівського родовища	5,91	5,32	4,60	3,95	3,32	2,60
Суміш нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз»	25,06	18,41	12,02	6,26	5,34	4,38
Пастковий продукт	18,00	10,25	7,46	5,04	3,69	2,46

приймали середнє арифметичне. У випадках розбіжностей отриманих результатів більше ніж на 5 % паралельні дослідження повторювали. Досліди проводили за температур 50, 60, 70, 80 °С.

Окрім цього, попередньо визначали фізико-хімічну характеристику нафти, її фракційний склад, вміст смол, асфальтенів, металів, в'язкість, густину.

Фракційний склад нафт визначали методом ІТК по ASTM D 2887 на газовому хроматографі HP 6890. В'язкість нафт визначали згідно з ДСТУ ГОСТ 33-2003 «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости» за допомогою віскозиметрів та обчислювали її зміну за різних температур (20, 30, 40, 50, 60 та 70 °С). Наявність у нафтах металів визначали за методикою Центру фізико-хімічних досліджень ПАТ «Укртатнафта», виробничі інструкція 26.012:2010 «Метод визначення вмісту металів у нафті та нафтопродуктів атомно-абсорбційним методом» (аналог ASTM D 4628, 5863, 5184 тощо) на атомно-абсорбційних спектрофотометрах ContraAA 700, AAS-1N та C-115. Вміст у нафтах асфальтенів, смол, карбенів та карбоїдів визначали за ГОСТ 11858-66 «Определение асфальтенов в сырой нефти и нефтепродуктах (нерастворимых в гептане)».

Результати досліджень

Характеристику нафт наведено в табл. 1. У результаті проведених аналізів встановлено (табл. 1), що СЗУН є найбільш легкою з усіх досліджених нафт (пк – 50 °С) із малим вмістом води (0,11 %) та механічних домішок (всього 0,008 %). У ССУН достатньо мало води (0,08 %) та механічних домішок (0,047 %). Фракційний склад

Таблиця 2

як у ССУН, так і в СЗУН є достатньо важким (до 200 °С відганяється 25 та 27 % відповідно), суміші нафт є малосірчистими. Температури застигання цих сумішей дуже різняться (+9 °С у СЗУН та <-30 °С у ССУН), що обумовлено наявністю парафінових вуглеводнів, які мають високу температуру застигання.

У нафті Рожнятівського родовища вміст води – 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 нафти Рожнятів – 0,32 % мас., у нафти з пастки – 0,42 % мас.

Найбільш важкою є нафта Орховицького родовища (початок кипіння – 162 °С) із найбільшим вмістом сірки – 5,37 % і води – 3,5 %. Цю нафту використовували під час приготування нафтових емульсій для збільшення їх стійкості.

Вимірювали в'язкості нафт за різних температур. Установлено, що в СЗУН, яка мала найбільшу в'яз-

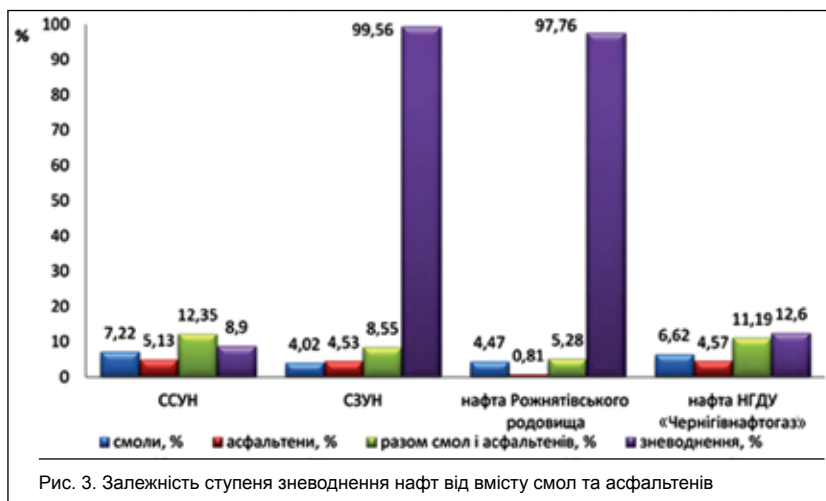


Рис. 3. Залежність ступеня зневоднення нафт від вмісту смол та асфальтенів

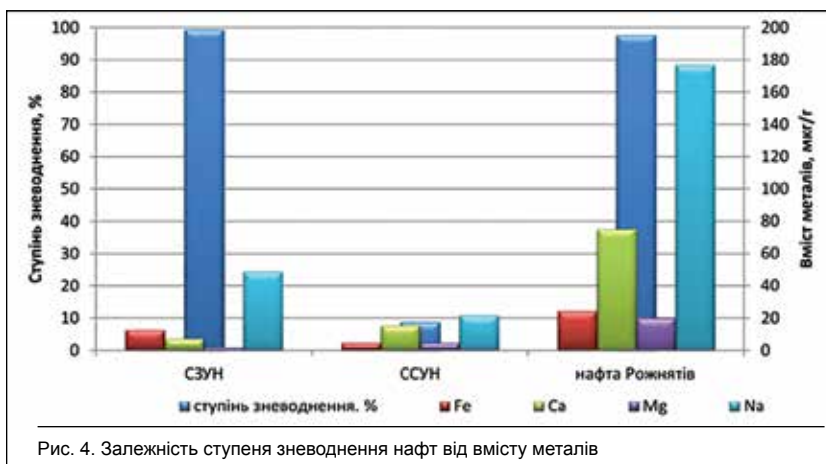


Рис. 4. Залежність ступеня зневоднення нафт від вмісту металів

Таблиця 3

Вміст смол та асфальтенів у нафтах

Нафта	Вміст в нафті, %			
	асфальтенів	смола	сумарно смола і асфальтенів	карбени і карбоїди
СЗУН	4,53	4,02	8,55	0,02
ССУН	5,13	7,22	12,35	0,03
Нафта Рожнятівського родовища	0,81	4,47	5,28	0,02
Суміш нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз»	4,57	6,62	11,19	0,05
Нафта Орховицького родовища	19,80	18,40	38,20	–
Пастковий продукт	1,95	4,56	6,51	0,06

Таблиця 4

Вміст металів у нафтах (мкг/г)

Метал	СЗУН	ССУН	Нафта Рожнятівського родовища	Пастковий продукт
Fe	13,13	4,75	24,60	743,60
Ni	7,04	0,2	7,15	2,83
Ca	7,27	15,75	75,36	145,00
Mg	2,17	4,71	20,26	59,90
Na	49,13	21,95	177,1	14,50
K	0,97	1,13	3,96	27,10
Al	1,13	–	4,29	98,51

кість за 20 °С (51,43 сст), при 70 °С в'язкість зменшилася до 1,02 сст (на 98 %), а в'язкість пасткового продукту зменшилася до 2,6 сст (на 79 %). Приблизно аналогічні зміни по в'язкості виявлені у нафти Рожнятівського родовища та НГДУ «Чернігівнафтогаз» (табл. 2 та рис. 1). Особливістю є те, що зі зростанням температури від 20 до 50 °С зменшення в'язкості проходило різко в усіх зразках нафт (особливо для СЗУН), а після 50 °С – сповільнювалося. Це можна пояснити наявністю в нафтах парафінів, які плавилися до температури 50 °С.

Вміст у нафтах асфальтенів, смол, карбенив та карбоїдів представлено в табл. 3.

Проаналізувавши табл. 3, ми встановили, що найбільшу кількість смол та асфальтенів містить нафта Орховицького родовища. Цю нафту додавали до основних нафт для створення більш стійкої емульсії. Найменшу кількість смол та асфальтенів містили нафта Рожнятівського родовища та пастковий продукт.

Вміст металів, кількість яких у нафтах була найбільшою, подано в табл. 4.

Таблиця 5

Зневоднення емульсії ССУН за різних температур та витрат деемульгатора

г/т	Кількість деемульгатора		Температура, °С	Зневоднення, %
	мл 5 % розчину деемульгатора/100 мл емульсії			
100	0,2		50 °С	0,00
250	0,5		50 °С	0,00
400	0,8		50 °С	9,09
100	0,2		60 °С	1,00
150	0,3		60 °С	8,90
200	0,4		60 °С	14,60
400	0,8		60 °С	25,10
150	0,3		70 °С	16,42
200	0,4		70 °С	31,10
400	0,8		70 °С	55,55
150	0,3		80 °С	52,30
200	0,4		80 °С	76,14
400	0,8		80 °С	99,97

Таблиця 6

Зневоднення емульсії суміші нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз» за різних температур та витрат деемульгатора

г/т	Кількість деемульгатора		Температура, °С	Зневоднення, %
	мл 5 % розчину деемульгатора/100 мл емульсії			
100	0,2		50 °С	0
250	0,5		50 °С	0
400	0,8		50 °С	0
100	0,2		60 °С	2,60
150	0,3		60 °С	12,60
200	0,4		60 °С	68,38
400	0,8		60 °С	95,70
50	0,1		70 °С	13,50
100	0,2		70 °С	34,60
150	0,3		70 °С	95,70

У суміші нафт західноукраїнського регіону виявлено достатньо велику кількість заліза (13,13 мкг/г) та натрію (49,13 мкг/г). Суміш нафт східноукраїнських відрізняється великим вмістом кальцію (15,75 мкг/г), магнію (20,26 мкг/г) та натрію (21,95 мкг/г). У нафті Рожнятівського родовища виявлено залізо (24,6 мкг/г), нікель (7,15 мкг/г). У нафті багато лужних (натрію – 177,1 мкг/г, калію – 3,96 мкг/г) і лужноземельних металів (кальцію – 75,36 мкг/г, магнію – 20,26 мкг/г), алюмінію – 4,29 мкг/г.

Зневоднення емульсії СЗУ за різних температур та витрат деемульгатора

Таблиця 7

Кількість деемульгатора		Температура, °С	Зневоднення, %
г/т	мл 5 % розчину деемульгатора/100 мл емульсії		
100	0,2	50 °С	65,42
150	0,3	50 °С	85,71
200	0,4	50 °С	98,86
100	0,2	60 °С	99,12
150	0,3	60 °С	99,56
200	0,4	60 °С	99,90
50	0,1	70 °С	98,61
100	0,2	70 °С	99,40
150	0,3	70 °С	99,45

Зневоднення емульсії нафти Рожнятівського родовища за різних температур та витрат деемульгатора

Таблиця 8

Кількість деемульгатора		Температура, °С	Зневоднення, %
г/т	мл 5 % розчину деемульгатора/100 мл		
25	0,05	50 °С	0
50	0,1	50 °С	14,1
100	0,2	50 °С	68,2
150	0,3	50 °С	95,6
25	0,05	60 °С	39,9
50	0,1	60 °С	97,76
100	0,2	60 °С	99,76
150	0,3	60 °С	99,92
25	0,05	70 °С	84,37
50	0,1	70 °С	99,52

Порівняльна характеристика зневоднення нафт при температурі 60 °С та витраті деемульгатора 0,3 мл (150 г/т)

Нафта	В'язкість при 60° С, сст	Смоли, %	Асфальтени, %	Разом смол і асфальтенів, %	Зневоднення, %
ССУН	5,51	7,22	5,13	12,35	8,9
СЗУН	2,8	4,02	4,53	8,55	99,56
Нафта Рожнятівського родовища	3,32	4,47	0,81	5,28	97,76
Суміш нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз»	5,34	6,62	4,57	11,19	12,6

У ній виявлено й інші метали, наявність яких не характерна для західноукраїнських нафт.

Елементний склад нафти з пастки такий же, як і у нафти Рожнятів, але вміст нікелю в ній становив 2,83 мкг/г, натрію – 14,5 мкг/г, але калію (27,1 мкг/г), магнію (59,9 мкг/г), кальцію (145,0 мкг/г) було більше. Багато заліза (743,6 мкг/г), алюмінію (98,51 мкг/г). Високий вміст кальцію, магнію, алюмінію характерний для донних відкладень і нафтопродуктів, що в значних кількостях містять воду. Підвищений вміст механічних домішок, вміст заліза, та ін. металів у нафті з пастки і в домішках свідчить про можливість корозії обладнання пастковим продуктом.

Результати дослідження процесу зневоднення нафт та сумішей за різних температур та витрат деемульгатора наведено в табл. 5–8.

Проаналізувавши дані таблиць, можемо стверджувати, що для ефективного руйнування емульсії необхідно підвищення температури та витрати деемульгатора. Так, при 50°С витрати деемульгатора 100–400 г/т процес руйнування емульсії проходить слабо (окрім суміші західноукраїнських нафт).

Проте з підвищенням температури до 60 °С процес проходить інтенсивніше і нафти зневоднюються на 95–99 %. Подальше підвищення температури до 70 °С не призвело до суттєвого збільшення зневоднення нафт, тому для порівняння результатів вибрано температуру 60 °С та витрату деемульгатора 150 г/т.

У процесі дослідження встановлювали залежність ступеня зневоднення нафт від їх характеристики: в'язкості, вмісту смол та асфальтенів, а також вмісту металів. Одержані результати подано в табл. 9 та представлено на рис. 2–4.

Аналізуючи одержані результати, бачимо: найбільший ступінь зневоднення виявили СЗУН та нафта Рожнятівського родовища – 99,56 та 97,76 % відповідно. В'язкість цих нафт становила 2,80 та 3,32 сст відповідно і була вдвічі меншою порівняно з ССУН та сумішшю нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз» (5,51 та 5,34 сст відповідно). Вміст смол та асфальтенів у цих нафтах дещо перевищував (приблизно на 3,8–7 %) їх кількість порівняно з СЗУН та нафтою Рожнятівського родовища. Навіть не зважаючи на те, що вміст заліза в нафті Рожнятівського родовища був більший за ССУН, а вміст інших металів (кальцію, магнію, натрію) перевищував у 5–7 разів, у ССУН та в суміші нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз» ступінь зневоднення становив лише

Таблиця 9

8,9 та 12,6 % відповідно. Завдяки проведеним дослідженням із витратою деемульгатора від 100 до 400 г/т та при температурах від 50 до 80 °С зруйнувати емульсію пасткового продукту не вдалося.

Висновки

На ступінь зневоднення вплинули обидва фактори (в'язкість та вміст смолисто-асфальтенових речовин), які насамперед самі пов'язані між собою. Асфальтено-смолисті речовини збільшували в'язкість нафти та сприяли стійкості емульсій, утворюючи структуровані шари, які забезпечують високу стабілізацію емульсій.

Прямі залежності зневоднення нафти від вмісту в них металів, які мали би виступати як стабілізатори емульсій, не встановлено. Очевидно, емульгуюча здатність нафти визначається не тільки кількісним вмістом та складом природних стабілізаторів нафти, але й залежить від того, в якому стані знаходяться вони в нафті.

Отже, було доведено, що для більшості нафт основними природними стабілізаторами водонафтових емульсій є смоли та асфальтени.

Список використаних джерел

1. **Topilnytsky P.** Corrosion Protection of Oil Production and Refinery Equipment [Текст] / Petro Topilnytsky // Chemistry and chemical technology. – Vol. 1. – 2007. – № 1. – P. 45–54.
2. **Топільницький П.І.** Лабораторні та промислові дослідження вітчизняного деемульгатора ПМ [Текст] / П.І. Топільницький, В.Я. Максимик // Нафт. і газова пром-сть. – 1998. – № 3. – С. 47–49.
3. **Лазорко О.І.** Дослідження фізико-хімічних властивостей нейоногенних деемульгаторів на основі етилену та пропілену [Текст] / О.І. Лазорко, С.В. Бойченко, П.І. Топільницький, Ю.В. Голич, В.В. Романчук // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2013. – № 6/6. – С. 47–51.
4. **Бойченко С.В.** Деемульгуюча здатність блок-кополімерів на основі оксидів етилену та пропілену [Текст] / С.В. Бойченко, О.І. Лазорко, Ю.В. Голич, П.І. Топільницький, В.В. Романчук // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 1/6. – С. 27–32.
5. **Topilnytsky P.** Physico-Chemical Properties and Efficiency of Demulsifiers based on Block Copolymers of Ethylene and Propylene Oxides [Текст] / Petro Topilnytsky, Viktoria Romanchuk, Sergiy Boichenko, Yuri Golych // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8. – № 2. – P. 211–218.

Автори статті

Голич Юрій Володимирович

Заступник головного технолога ПАТ «Укртатнафта». Закінчив Національний університет «Львівська політехніка» за спеціальністю хімічна технологія палива та паливно-мастильних матеріалів. Сфера наукових інтересів – удосконалення процесів підготовки нафти до переробки, освоєння процесів поглибленої переробки нафти, підвищення якості нафтопродуктів.



Бойченко Сергій Валерійович

Доктор технічних наук, професор, науковий керівник Українського науково-дослідного та навчального центру хімотології і сертифікації паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин, завідувач кафедри екології Інституту екологічної безпеки Національного авіаційного університету. Закінчив Київський інститут інженерів цивільної авіації (КИЦА) за спеціальністю експлуатація повітряного транспорту. За фахом – інженер-механік з технічної експлуатації засобів зберігання, транспортування, заправки та контролю якості паливно-мастильних матеріалів.



Основний напрям наукових досліджень – ефективне та раціональне використання паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин (хімотологія). Науково-прикладною проблемою є підвищення ефективності використання моторних палив через запобігання втратам від випаровування під час виконання різних технологічних операцій.

Топільницький Петро Іванович

Доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету «Львівська політехніка», кандидат технічних наук, академік УНГА. Закінчив Львівський політехнічний інститут. Працює в галузі розроблення та впровадження деемульгаторів для зневоднення нафт, нейтралізаторів та інгібіторів корозії нафтозаводського обладнання, перероблення відпрацьованих олів, утилізації кислих гудронів, пестицидів, одержання базових олів.



Романчук Вікторія Володимирівна

Старший науковий співробітник кафедри хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка». Закінчила Державний університет «Львівська політехніка», кафедру хімічної технології переробки нафти і газу. Працює в галузі розроблення та впровадження нейтралізаторів та інгібіторів корозії нафтозаводського обладнання, розроблення нормативної документації на нові види продукції.

