

УДК 665.622.43

ПОДБОР УСЛОВИЙ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Е.В.Дементьева, А.И.Матерн, М.Г.Шишов
 Уральский государственный технический университет-УПИ
 620002, Екатеринбург, Мира, 19
 decan@htf.ustu.ru

Поступила в редакцию 01 февраля 2005 г.

Подобран вид перемешивания для приготовления искусственных нефтяных эмульсий, используемых при проведении лабораторной деэмульсации. Изучено влияние скорости перемешивания эмульсии на величину эффективной дозировки деэмульгатора. Проведен подбор скоростей перемешивания для приготовления искусственных эмульсий, способных имитировать природные эмульсии. Данное исследование выполнено с использованием селективного сенсора Инфратрод DN 100 и автоматического титратора DL 58 METLER TOLEDO.

Дементьева Елена Викторовна – аспирант кафедры аналитической химии Уральского государственного технического университета-УПИ.

Область научных интересов: исследование нефти и нефтепродуктов.

Матерн Анатолий Иванович – декан химико-технологического факультета Уральского государственного технического университета-УПИ, заведующий кафедрой аналитической химии, кандидат химических наук, профессор.

Область научных интересов: физико-химические методы анализа органических объектов, исследование сорбционных материалов.

Автор свыше 50 научных и методических работ, в том числе 2 учебных пособий.

Шишов Михаил Георгиевич – заведующий кафедрой химической технологии топлива и промышленной экологии Уральского государственного технического университета-УПИ, кандидат химических наук.

Область научных интересов: хроматография органических соединений, исследование и контроль качества нефтепродуктов.

Автор более 40 публикаций.

Добыча нефти неизбежно сопровождается образованием устойчивых водонефтяных эмульсий, стабилизированных природными эмульгаторами, которые являются составными частями нефти (асфальтены, смолы, парафины, механические примеси). Исследование поведения подобных эмульсий, влияния различных факторов на их устойчивость, условия разрушения представляют актуальную задачу и позволят набрать данные для совершенствования схем промысловой подготовки нефти [1 - 3].

Лабораторные испытания по определению эффективности реагента, проводимые по стандартной методике, называемой буттл-тестом имеют ряд явных недостатков: высокая трудоемкость, невозможность динамических условий деэмульсации, неопределенность точной дозировки деэмульгатора.

Вследствие этого, в ряде случаев, результаты лабораторных исследований не согласуются с данными опытно-промысловых испытаний. Предложен новый более объективный метод проведения лабораторных испытаний – инструментальный, основанный на оптических свойствах водонефтяной эмульсии [4]. Метод реализован на автоматическом титраторе METLER TOLEDO с использованием селективного сенсора "Инфратрод DN 100".

Сенсор погружается в пробу нефтяной эмульсии, при этом происходит автоматическое дозирование дезэмульгатора при механическом непрерывном перемешивании с заданной интенсивностью, поддержанием заданной температуры, а также регистрация изменения поглощения и рассеяния ИК-излучения в среде эмульсии под влиянием дезэмульгатора.

В момент разрушения эмульсии сенсор отмечает большую разницу в ее оптических свойствах, это регистрируется в виде резкого скачка потенциала на кривой титрования. Дозировка, соответствующая скачку потенциала считается эффективной для разрушения данной эмульсии.

Метод автоматического титрования обладает несомненными преимуществами перед боттл-тестом при исследовании влияния на устойчивость водонефтяных эмульсий различных факторов. Однако, как выяснилось при первичных испытаниях метода, он высокочувствителен к однородности дисперсной фазы эмульсии. При высокой начальной однородности кривые титрования имеют четко выраженный скачок. Природные нефтяные эмульсии – дисперсные системы, где размер глобул воды изменяется в широком диапазоне, при их титровании часто получаются пологие кривые. По таким кривым практически невозможно зафиксировать момент разрушения эмульсии.

Таким образом, при использовании метода автоматического титрования необходима предварительная подготовка эмульсии, которая заключается в дополнительном перемешивании образца.

Задача данного исследования заключалась в подборе условий перемешивания (вида и скорости) для автоматического титрования при изучении природных нефтяных эмульсий.

Дезэмульгатором в данном исследовании являлся Сондем 4401, добавляемый в виде 1 мас. % раствора в смеси толуола с этанолом, взятых в соотношении 70:30.

Объектами исследований являлись искусственно приготовленные эмульсии, полученные на основе реальных эмульсий двух нефтяных месторождений Сургутского района, называемые условно эмульсиями 1-го и 2-го месторождений.

При подготовке образцов к исследованиям реальные эмульсии осушались путем термоотстоя при температуре 60°C в течение 12 часов и затем сульфатом натрия. При этом основная масса воды из исходной эмульсии удалялась. Остаточное содержание воды в такой обезвоженной эмульсии составляло 20 % об. Затем готовилась искусственная эмульсия путем смешения высушенной мат-

рицы и пластовой воды в разных соотношениях.

1. Подбор вида перемешивания

Цель данной серии экспериментов – подбор вида перемешивания для изучения эмульсии методом автоматического титрования. Для исследования была взята эмульсия 1-го месторождения.

Эмульсии с разной степенью обводненности были приготовлены двумя разными способами – ручным и с помощью автоматической мешалки "Воронеж-2", при вращении со скоростью 7000 об/мин., в течение 15 минут.

Всего было приготовлено четыре вида эмульсий:

- эмульсия приготовленная ручным перемешиванием с содержанием воды 60 и 40 % об;
- эмульсия приготовленная автоматическим перемешиванием с содержанием воды 60 и 40 % об.

Для каждого вида эмульсии было проведено по 20 параллельных измерений. Дезэмульгатор дозировался с дискретностью 10 г/т обезвоженной нефти. В результате проведенных экспериментов были получены кривые титрования двух видов: со скачком потенциала (рис. 1) и без него (рис. 2).

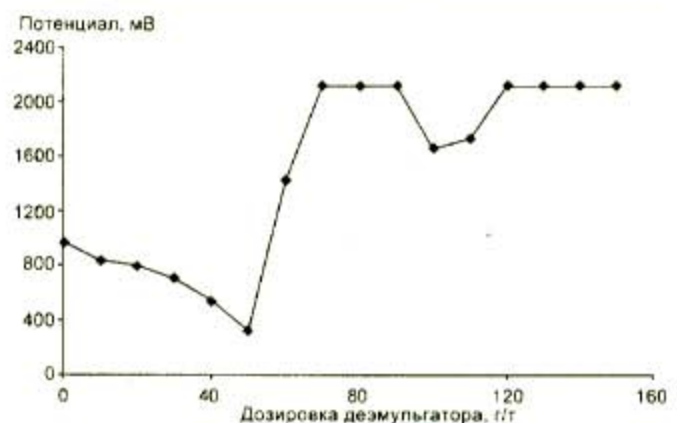


Рис.1. Кривая титрования эмульсии с обводненностью 60 % об., приготовленной автоматическим перемешиванием

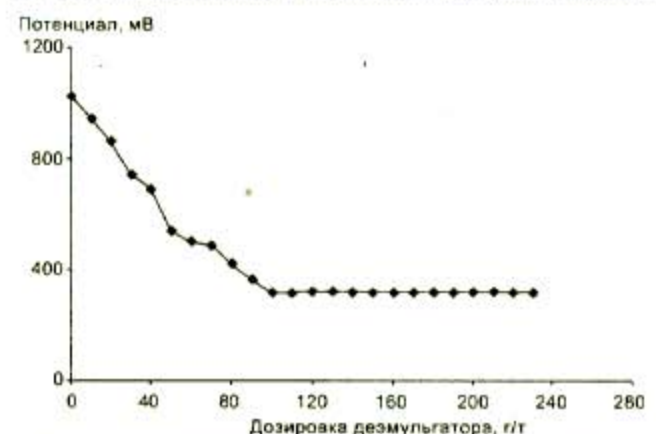


Рис.2. Кривая титрования эмульсии с обводненностью 60 % об., приготовленной ручным перемешиванием

При наличии скачка потенциала эксперимент можно считать успешным, так как главная цель

– эффективная дозировка деэмульгатора определена. В отсутствие скачка потенциала определенной информации о необходимом количестве деэмульгатора для разрушения данной эмульсии по кривой титрования получить нельзя.

Анализ полученных кривых титрования показал следующее:

- только в 6 случаях из 20 (30 %) был зафиксирован скачок потенциала для эмульсии с обводненностью 60 % об., перемешанной вручную;

- еще меньшее количество скачков потенциала – 4 из 20 (20 %), удалось наблюдать для эмульсии с содержанием воды 40 % об., перемешанной вручную;

- при титровании эмульсии с содержанием воды 60 % об., приготовленной с помощью автоматической мешалки "Воронеж-2", во всех случаях (100 %) был зафиксирован скачок потенциала;

- у образцов эмульсии с содержанием воды 40 % об. приготовленных с помощью автоматической мешалки "Воронеж-2", только 1 раз из 20 (5 %), не был зафиксирован скачок потенциала.

Эффективные дозировки деэмульгатора, полученные по результатам автоматического титрования, подтверждались боттл-тестом.

Экспериментальные данные можно объяснить следующим предположением:

эмульсия, приготовленная ручным перемешиванием, является полидисперсной. Она содержит старые глобулы воды из не полностью осушенной матрицы и вновь образовавшиеся, в результате перемешивания с пластовой водой. Инверсия фаз происходит, но инфратрод это "не замечает", так как нет резкого изменения оптических свойств эмульсии: крупные глобулы воды матрицы не сильно отличаются по оптическим свойствам от воды, выделившейся в результате разрушения эмульсии.

При приготовлении эмульсии на мешалке происходит более интенсивное перемешивание, в сильном турбулентном потоке разбиваются крупные старые глобулы, и создаются новые, более меньшего размера. Старые мелкие глобулы в основном сохраняются, так как их разрушить труднее, чем крупные. Эмульсия, приготовленная автоматическим перемешиванием, содержит глобулы пластовой воды, размер которых изменяется в более узком диапазоне. По своим свойствам она схожа с монодисперсной эмульсией. При внесении в эмульсию эффективной дозировки деэмульгатора, все глобулы воды реагируют на это примерно одинаково (в результате своего схожего размера), наступает пробой оболочки природных эмульгаторов, инверсия фаз, резкое изменение

оптических свойств, скачок потенциала на кривой титрования.

Таким образом, результаты данной серии экспериментов показывают, что применение предлагаемого инструментального метода возможно лишь при обеспечении автоматического перемешивания с высокими скоростями.

2. Подбор скорости перемешивания.

Цель данного исследования состояла в следующем:

- найти зависимость между скоростью перемешивания при приготовлении эмульсии и величиной эффективной дозировки деэмульгатора;
- подобрать необходимую скорость перемешивания для изучения эмульсии каждого конкретного месторождения.

В качестве объектов исследования в данной части эксперимента использовались качественно отличающиеся эмульсии двух вышеупомянутых месторождений.

Для исследования непосредственно перед автоматическим титрованием готовились искусственные эмульсии четырех видов:

- 1-го месторождения с содержанием воды 60 и 40 % об.;
- 2-го месторождения с содержанием воды 60 и 40 % об.

При приготовлении эмульсий скорость перемешиваний варьировалась от 500 до 9000 об./мин. Деэмульгатор дозировался в эмульсии с дискретностью 5 г/т обезвоженной нефти. Каждый вид эмульсии при одной скорости перемешивания титровался дважды, затем результат усреднялся. Зависимость эффективной дозировки деэмульгатора от скорости перемешивания представлены на рис. 3.

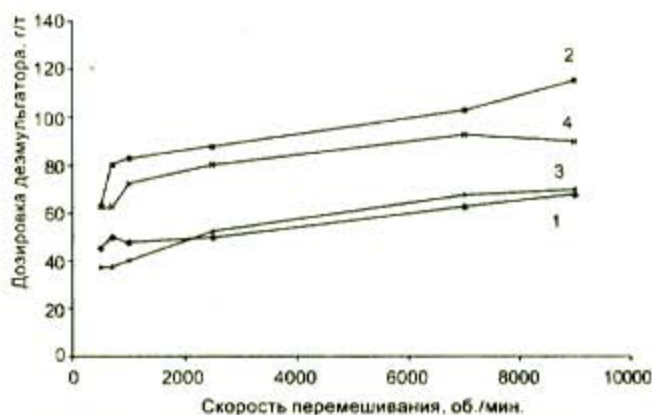


Рис.3. Зависимость эффективной дозировки деэмульгатора от скорости перемешивания эмульсии. Эмульсия 1-го месторождения, с содержанием воды 60 % об. (1), с содержанием воды 40 % об. (2). Эмульсия 2-го месторождения с содержанием воды 60 % об. (3), с содержанием воды 40 % об. (4).

Обобщающая диаграмма зависимости эффективной дозировки деэмульгатора от происхождения эмульсии и от содержания в ней воды представлена на рис. 4.

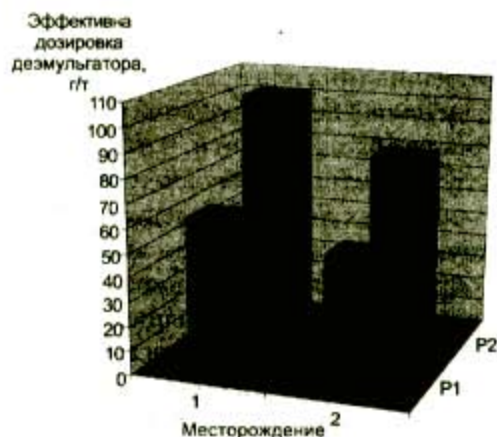


Рис. 4. Зависимость эффективной дозировки деэмульгатора от природы месторождения и от содержания воды: 1-ое месторождение (1), 2-ое месторождение (2); P1 – 60 % воды; P2 – 40 % воды.

Основная задача данной части эксперимента состояла в определении скоростей перемешивания, при которых искусственно приготовленные эмульсии имитировали бы реальные, послужившие основой матрицы, по эффективной дозировке деэмульгатора.

Результаты экспериментов выявили следующее:

- с увеличением числа оборотов мешалки эффективная дозировка увеличивается, в результате сильного диспергирования глобул воды;
- эмульсия 1-го месторождения более устойчива, чем эмульсия 2-го месторождения;
- для исследования эмульсии 1-го месторождения скорость перемешивания при приготовлении искусственной эмульсии должна составлять величину порядка 7000 об./мин., 2-го месторождения – 2500 об./мин. Это подтверждается близким совпадением данных автоматического титрования и боттл-теста эмульсий одного состава и происхождения по эффективной дозировке.

Данные этой серии экспериментов приведены в таблице. При автоматическом титровании скорость перемешивания при приготовлении искусственной эмульсии 1-го месторождения составляла 7000 об./мин., 2-го месторождения 2500 об./мин. При проведении боттл-теста эффективная дозировка деэмульгатора определялась с учетом требуемого водоотделения не менее 85% об., что чаще всего требуется на практике.

Таблица

Результаты исследования эмульсии		
Тип эмульсии	Эффективная дозировка, г/т	
	Автоматическое титрование	Боттл-тест
1-ое месторождение,		
содержание воды 60 % об.	62,5	60
содержание воды 40 % об.	102,5	100
2-ое месторождение,		
содержание воды 60 % об.	52,5	50
содержание воды 40 % об.	85,0	80

Полученные результаты можно объяснить предположив, что при увеличении скорости перемешивания увеличивается дисперсность эмульсии, она становится более монодисперсной, более упорядоченной системой. Глобулы воды разбиваются на более мелкие и распределяются по всему объему равномерно. Сразу же в момент дробления воды начинается процесс образования сольватных оболочек из высокомолекулярных полярных веществ нефти - эмульгаторов. Наличие этого сольватного слоя создает как бы защитную "скорлупу" вокруг каждой вновь образовавшейся глобулы воды, препятствующую слиянию (коалесценции) глобул даже при самопроизвольном столкновении. Чем выше дисперс-

ность, тем больше площадь защитных оболочек, тем большее количество деэмульгатора необходимо для вытеснения (физико-химического взаимодействия) с поверхности глобул природных стабилизаторов.

Эмульсии, приготовленные с относительно невысокой скоростью перемешивания 500 – 2500 об./мин. – более грубодисперсные, чем те которые приготовлены со скоростями 7000 об./мин и выше. Те эмульсии, у которых больше крупных глобул, являются при прочих равных условиях менее стойкими по сравнению с сильно распыленными (высокодисперсными). Это объясняется тем, что на крупные глобулы больше сказывается действие силы тяжести. Они опускаются

вниз, на своем пути сталкиваются с другими, еще больше укрупняются и достигают такого размера, когда сила тяжести становится больше поверхностного натяжения и разрывает пленку, высвобождая эмульгированную воду [5].

Вид зависимости эффективной дозировки от скорости перемешивания для представленных видов эмульсий неодинаков. Он будет различен для каждого конкретного месторождения и степени обводненности, поскольку на эффективную дозировку большое влияние оказывает природа обезвоживаемой нефти: количество и соотношение природных стабилизаторов – асфальтенов, смол, парафинов; плотность и вязкость нефти, минерализация пластовой воды, состав и количество неорганических примесей, входящих в бронирующие оболочки. Более обводненные эмульсии разрушаются легче менее обводненных

при прочих равных условиях. В эмульсиях с высоким содержанием воды, возрастает вероятность столкновения глобул друг с другом за счет их собственного движения и в результате принудительного перемешивания.

Следует также отметить, что подобранные скорости перемешивания для приготовления искусственных эмульсий действительно в определенном интервале обводненности. В данном исследовании изучен интервал обводненности 40 – 60 % об., но для других значений следует подбирать соответствующие скорости перемешивания.

Таким образом, для эффективного исследования натуральных эмульсий различных месторождений с помощью автоматического титратора METLER TOLEDO и сенсора "Инфратрод DN 100" следует применять автоматическое перемешивание, предварительно подобрав скорость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багиров И.Т. Современные установки первичной переработки нефти. М.: Химия, 1974. 214 с.
2. Левченко Д.Н. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения / Д.Н.Левченко, Н.В.Бергштейн, А.Д.Худякова, Н.М.Николаева. М.: Химия, 1967. 284 с.
3. Левченко Д.Н. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях / Д.Н.Левченко, Н.В.Бергштейн, Н.М.Николаева. М.: Химия, 1985. 412 с.
4. Ситников А.В. Инструментальный метод определения эффективности деэмульгаторов, применяемых при подготовке нефти/ А.В.Ситников, О.В.Сенникова, Н.В.Седова, И.А.Мусеева, Т.Н.Малюшкина// Нефтяное хозяйство. 2002, № 8. с. 108.
5. Гамарник Р.Г. Обезвоживание и деэмульсация нефтей на промыслах. Азнефтеиздат, 1951. 327 с.

* * * * *

SELECTING THE CONDITIONS FOR CARRYING AUTOMATIC TITRATION DURING RESEARCH OF PETROLEUM EMULSIONS

E.V.Dementeva, A.I.Matern, M.G.Shishov

Selected the type intermixing for preparation model petroleum emulsions during laboratory demulsification. Studied rate of intermixing of emulsion the influence on value of effective dose of demulsifier. Carried the selection intermixing rates for preparation the model emulsions capable to imitate the real natural emulsions. What research was retaliated whith use selective sensor Infratrod DN 100 and automatic titrator DL 58 METLER TOLEDO.