

НОВЫЙ МЕТОД ТЕСТИРОВАНИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

E. Matius, T. Zobiush, D. Lerche
L.U.M. GmbH, Рудовер шоссе 29, 12489 Берлин, Германия
Info@lum-gmbh.de

A NEW METHOD FOR RAPID CLASSIFIKATION OF DEMULSIFIERS TO SEPARATE CRUDE OIL-WATER EMULSIONS

H. Mathies, T. Sobisch, D. Lerche
L.U.M. Gesellschaft für Labor-, Umweltdiagnostik & Medizintechnik mbH,
Rudower Chaussee 29, D-12489 Berlin, Germany

Separation of crude oil-water emulsions play an important role in conventional and enhanced oil recovery. The effectivity of this process strongly depends on the proper selection of the type of demulsifier and their optimal concentration. It was proved that a new microprocessor controlled analytical centrifuge (LUMiFuge 114), detecting directly and recording automatically the demixing phenomena/separation process of crude oil-water emulsions with or without added demulsifiers over the whole sample height during the centrifugation,

Введение

Эффективное разделения нефтяных эмульсий (НЭ) и нефтяных шламов, образующихся в результате добычи и промышленной подготовки нефти, имеет большое экономическое значение. Для успешного решения этой проблемы предлагается широкий выбор деэмульгаторов (ДЭ), отличающихся друг от друга химическим строением, эффективностью и ценой.

Химический состав нефтей очень сложен и сильно зависит от месторождения. Содержание воды, соли, а также стабилизирующих эмульсию нефтяных компонентов, таких как асфальтены и смолы, варьирует в значительных пределах. Отсюда вытекает необходимость индивидуального подбора оптимального ДЭ для каждой нефтяной системы. Постоянно увеличивающееся обводнение разрабатываемых месторождений, также требует оптимизации концентраций химических добавок. Используемые в настоящее время для подбора ДЭ „Bottle – Tests“ [1] требуют значительных затрат труда и времени и позволяют лишь условно судить о кинетике процесса разделения эмульсии.

Цель данной работы заключалась в разработке экспрессного и объективного метода тестирования ДЭ для разделения водно-нефтяных эмульсий с помощью автоматического анализатора процессов разделения дисперсных систем - LUMiFuge 114.

Объекты и методы

Исследовалось разделение 10 нефтяных эмульсий с содержанием воды от 5% до 78% и наличием примесей в виде песка или почвы, при этом тестировалось 8 марок ДЭ Dissolvan немецкой фирмы Clariant (табл.1).

Подготовка проб к анализу проводилась по стандартной методике для определения содержания воды и осадка в сырых нефтях [3]. Процесс разделения НЭ анализировался с помощью автоматического анализатора LUMiFuge 114, который является управляемой микропроцессором аналитической центрифугой, фиксирующей во время

центрифугирования, с помощью оптического датчика, кинетику процесса разделения дисперсной системы по всей длине кюветы, одновременно в 8 пробах.. Принцип действия анализатора показан на рис.1. С более подробным описанием прибора можно ознакомиться www.lum-gmbh.de или в публикации [2].

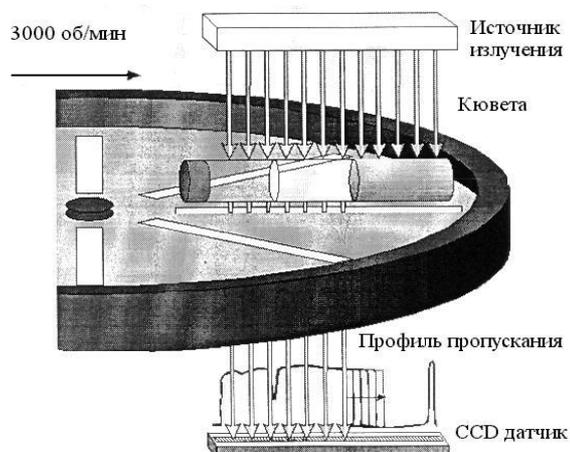


Рис.1. Принцип действия LUMiFuge 114

Методика анализа

Для проведения анализа кюветы заполняют до $\frac{1}{2}$ объема предварительно гомогенизированной НЭ. При необходимости добавляется ДЭ. Кюветы герметически закрывают, устанавливают в вибратор, где содержимое тщательно перемешивается. Затем кюветы с пробами помещают в термостат и выдерживают 10 мин. при температуре 49° или 60° С, в зависимости от температуры застывания пробы. После прогревания кюветы с пробами

устанавливают в анализатор. Перед началом анализа задают следующие параметры измерения: скорость вращения ротора, время анализа, интервал между измерениями.

Тестирование ДЭ проводили следующим образом: в кюветы с равным количеством НЭ добавляли различные композиции ДЭ Dissolvan в концентрации 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 и 50 ppm. Одновременно анализировали по 8 проб НЭ с добавкой различных композиций ДЭ Dissolvan в равной концентрации. Полученные результаты частично представлены в табл.1 и проиллюстрированы на рис. 3,4.

Обсуждение результатов

К достоинствам анализатора LUMiFuge114 следует отнести возможность наблюдения за кинетикой процесса разделения эмульсии на экране монитора, где отражается изменение профиля пропускания света во времени по всей длине кюветы и простым переключением клавиши можно перейти от одной пробы к другой (Рис. 4), а также автоматическое построение диаграмм флотации или седиментации по результатам измерений (Рис.3), и интегральных кривых для расчета скорости разделения эмульсии.

На первом этапе были отработаны оптимальные параметры проведения анализа процесса разделения НЭ с помощью автоматического анализатора LUMiFuge114. При этом было установлено, что наиболее полное и быстрое разделение НЭ происходит при скорости вращения ротора 3000 об/мин.(=1200xg), время анализа зависит от стабильности НЭ, в частности от содержания воды и составляет от 5 до 30 мин. Результаты проведенных экспериментов показали, что наиболее стабильными, при прочих равных условиях, являются НЭ с содержанием воды в интервале от 25% до 55%.

Использование анализатора LUMiFuge 114 позволяет значительно ускорить определение относительного содержания макро- компонентов эмульсии (нефти, воды, осадка). В качестве примера рассмотрим рис. 2, демонстрирующий изменение профилей пропускания НЭ во время анализа, которое связано с образованием прозрачной фазы. Первые четыре профиля пропускания (пронумерованы по порядку, интервал между измерениями 10 сек.) сильно отличаются друг от друга, в то время как последние, накладываются друг на друга образуя жирную кривую и свидетельствуют о завершении

процесса разделения НЭ. На шкале радиуса вращения ротора, по положению границ раздела фаз, определяем высоту наполнения кюветы (H) и высоту слоев отдельных компонентов эмульсии (hi). Относительное содержание отдельных компонентов легко

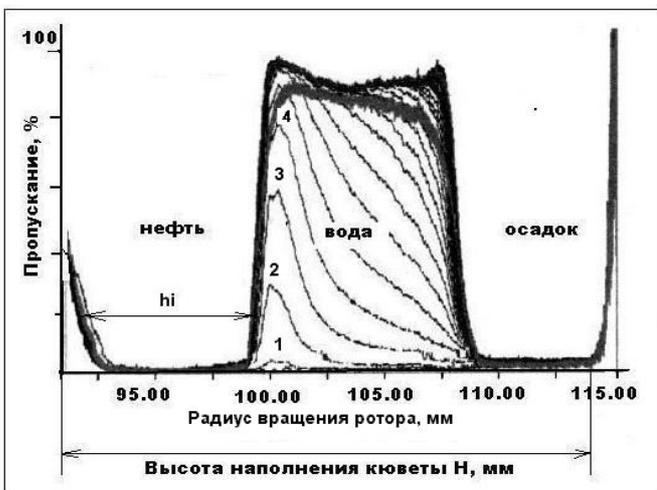


Рис. 2. Профиль пропуска нефтяной эмульсии (интервал измерений 10 сек)

рассчитать из соотношения объемов по формуле:

$$X_i = \frac{V_i}{V_o} * 100 = \frac{S * h_i}{S * H} * 100 = \frac{h_i}{H} * 100$$

где: X_i – относительное содержание компонента i , %

V_o – объем пробы, $см^3$

V_i – объем компонента i , $см^3$

S – площадь поперечного сечения кюветы, $см^2$

H – высота наполнения кюветы, мм

h_i – высота слоя компонента i ,

Выбор типа и концентрации ДЭ рассмотрим на примере анализа процесса разделения НЭ месторождения Кнезбек 49. Из данных приведенных в табл.1 следует, что лучшие результаты разделения эмульсии получены при использовании композиций Dissolvan

Таблица 1. Результаты тестирования деэмульгаторов Dissolvan для разделения нефтяных эмульсий

№ Композиция	Деэмульгатор		Концентрация, ppm				
	5	10	20	40	50		
Месторождение Кнезбек, скв. 6, содержание воды 78%							
2830	PO/EO		99.31	98.95	98.94		
3114-2	unbekannt		99.06	98.91	98.74		
3359	EO/PO		98.92	98.97	98.72		
3408	EO/PO	104.73	98.70	98.92	99.18		
4397	EO/PO	105.35	98.70	98.59	98.54		
4411	EO/PO	100.54	98.81	98.31	98.20		
4490	Nonionic	100.18	98.62	98.47	98.60		
4761	EO/PO		98.92	98.84	98.79		
Месторождение Кнезбек, скв. 49, содержание воды 66%							
2830	PO/EO	102.34	101.85	100.97	101.03	103.51	
3114-2	unbekannt	102.96	100.61	100.68	101.39	101.43	
3359	EO/PO	101.52	101.79	98.54	101.03	99.04	
3408	EO/PO	103.82	101.83	100.95	100.77	101.17	
4397	EO/PO	101.99	101.39	100.58	100.74	100.81	
4411	EO/PO	101.13	101.17	100.43	100.75	100.97	
4490	Nonionic	101.25	101.36	100.36	100.76	100.74	
4761	EO/PO	106.12	101.61	101.09	101.09	101.33	
Месторождение Шегорн, содержание воды 46%							
2830	PO/EO	111.38	107.63	105.92	105.39	105.63	
3114-2	unbekannt	111.27	108.68	106.95	105.71	105.81	
3359	EO/PO	110.76	106.71	106.34	104.54	104.50	
3408	EO/PO	108.68	106.72	107.36	104.41	104.52	
4397	EO/PO	114.33	106.23	105.85	105.05	104.95	
4411	EO/PO	111.91	110.51	108.67	105.86	106.02	
4490	Nonionic	108.08	107.67	109.26	104.74	105.20	
4761	EO/PO	106.88	107.27	109.08	104.19	104.20	

EO/PO марок 3114-2, 3359, 4411 и не ионного ДЭ марки 4490. Неудовлетворительные результаты для исследованных НЭ показал ДЭ Dissolvan 2830 с композицией PO/EO. На рис. 3а и 3б приведены диаграммы кривых флотации процессов разделения НЭ Кнезбек 49. Сравнительный анализ кривых (рис.3а) позволяет заключить, что наиболее быстрое разделение НЭ происходит при добавке ДЭ марки 3359, однако позиция границы раздела фаз указывает на меньший по сравнению с ДЭ марки 4411 объем прозрачной фазы. Оптимальное сочетание скорости разделения НЭ и объема прозрачной фазы наблюдаются при использовании ДЭ Dissolvan марки 4411

Расположение кривых флотации на рис. 3б свидетельствует, что концентрации 5 и 10 ppm ДЭ являются недостаточными, так как процесс разделения НЭ идет медленно и

позиция границы раздела фаз не достигает минимального значения, соответствующего максимальному объему прозрачной фазы. При концентрации 20 ppm ДЭ Dissolvan марки 4411 процесс разделения эмульсии происходит в течение 2 мин. Дальнейшее центрифугирование и увеличение концентрации ДЭ до 40-50 ppm не только не приводит к увеличению объема прозрачной фазы, а наоборот к уменьшению объема прозрачной фазы. В данном случае повидимому имеет место обратный эффект, избыток ДЭ приводит к вторичному образованию эмульсии, процесс разделения происходит за доли минуты, но в результате визуально наблюдается тонкий слой эмульсии на границе раздела фаз.

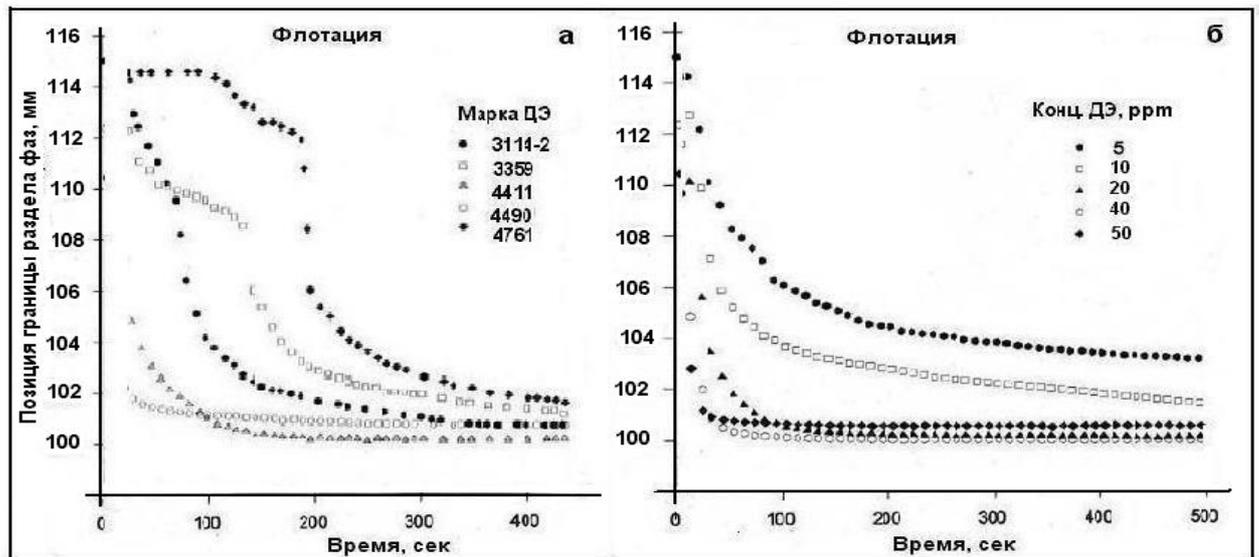


Рис. 3. Диаграммы кривых флотации процесса разделения НЭ месторождения Кнезбек 49
 а - при добавке 20 ppm ДЭ Dissolvan различных типов;
 б - при добавке различных концентраций ДЭ Dissolvan EP/OP 4411

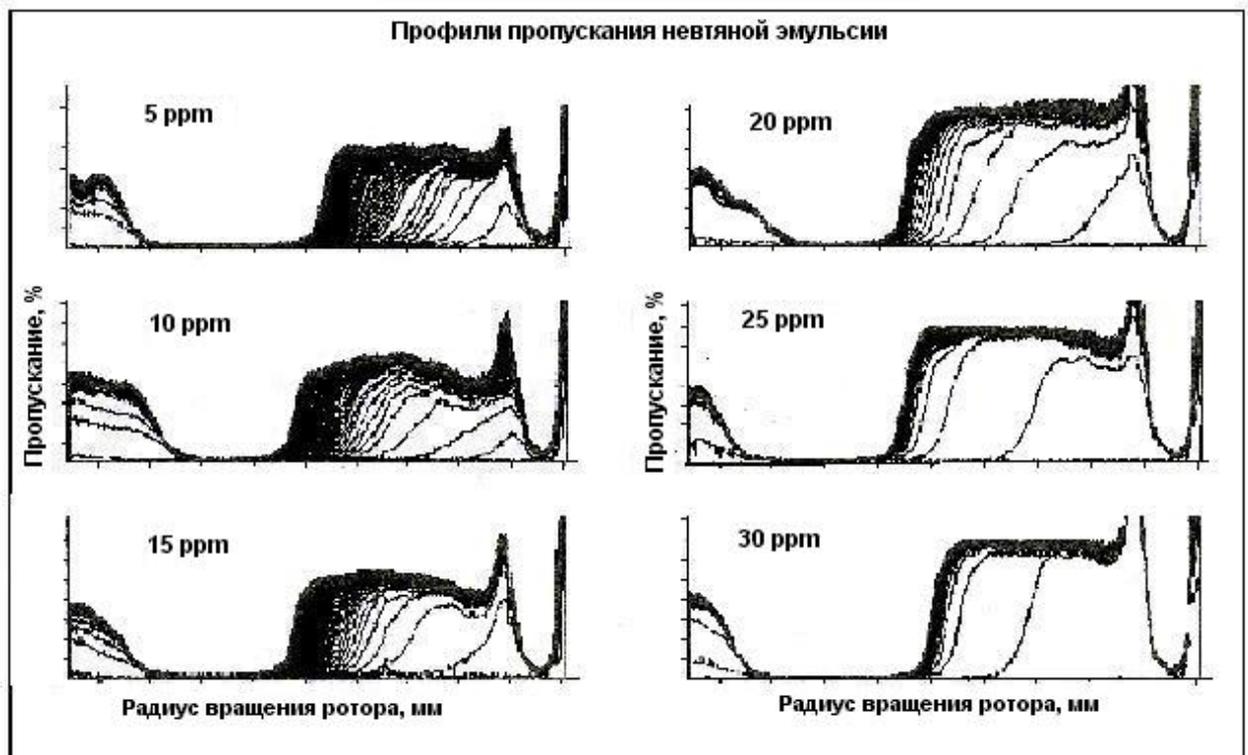


Рис. 4. Влияние концентрации ДЭ Dissolvan EP/PO 4411 на скорость и качество разделения НЭ месторождения Кнезбек 49

Более детально, кинетику процесса разделения представляет регистрация изменения профиля пропускания анализируемой эмульсии во времени (Рис. 4, интервал между измерениями 10 сек.). С увеличением концентрации ДЭ от 5 до 20 ppm увеличивается скорость разделения эмульсии, объем и прозрачность водной фазы. Увеличение концентрации до 25 ppm увеличивает скорость разделения эмульсии, при этом объем прозрачной фазы не изменяется. При добавке 30 ppm ДЭ и более, несмотря на высокую скорость, качество разделения ухудшается.

Таким образом, из полученных результатов следует, что оптимальным для эмульсии Кнезбек 49 является ДЭ Dissolvan EO/PO 4411 в концентрации 20-25 ppm.

Заключение

Предложен новый экспресс-метод тестирования деэмульгаторов для нефтяных эмульсий с использованием автоматического анализатора процессов разделения LUMi Fuge 114, который значительно расширяет, по сравнению с существующими методами, возможности исследования кинетики процесса разделения нефтяных эмульсий. Очевидными преимуществами являются: время проведения анализа, объективность и наглядность получаемых результатов. Данный метод может быть рекомендован для определения содержания воды и осадка в сырых нефтях. Учитывая небольшие габариты и вес анализатора LUMi Fuge 114, его легко транспортировать и он может быть использован для анализа в полевых условиях.

Выражаем глубокую благодарность фирмам CLARIANT GmbH и PREUSSAG ENERGIE GmbH за предоставление образцов деэмульгаторов и нефтяных эмульсий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Emulsions in the Petroleum Industry*. American Chemical Society. 349-350, 1992
2. Lerche D., et al . A New Opto-electronic System to Evaluate Sedimentation and Packing in a Centrifugal Field. Proceedings of the 3rd Eurolab Symposium, Wirtschaftsverlag NW, Bremerhafen, Germany, 624-635, 1996
3. *Bestimmung des Gehaltes an Wasser und Sedimenten von Heiz- und Rohölen*. Zentrifugen-Verfahren. DIN 51793 (ist in Zusammenhang mit ASTM D 96-68 API 2542, ASTM D 1796-68 IP 75/69)