

Dariusz Bęben*, Jan Jewulski, Andrzej Janocha*****

DEMULGATORY I ICH WPŁYW NA PROCESY EKSPLOATACJI ROPY NAFTOWEJ

1. WPROWADZENIE

Ropa naftowa rzadko jest wydobywana w postaci jednej fazy, często w swym składzie zawiera wodę, gaz i zanieczyszczenia. Wydobywana wraz z ropą woda może występować dwojako:

- 1) jako wolna woda (woda złożowa),
- 2) w postaci emulsji.

Emulsja ropy naftowej z wodą złożową może być spotykana już od pierwszej fazy wydobycia ropy naftowej lub może się tworzyć podczas transportu. Zazwyczaj emulsja jest rozdzielana podczas wstępnej obróbki na ropę naftową i wodę złożową. Po takim rozdzieleniu ropa naftowa powinna zawierać mniej niż 0,5% wody, aby spełniać kryteria jakości. W celu uzyskania produktu handlowego konieczne jest rozdzielenie stabilnych emulsji metodami fizycznymi lub poprzez dodanie środka chemicznego zawierającego aktywne powierzchniowo cząsteczki.

Należy określić sposób powstawania, od jakich czynników zależy jej trwałość i jak doprowadzić do jej rozdzielenia [1, 7]. Wytworzona emulsja podczas wydobycia może być zaliczona do trzech grup:

- 1) woda- ropa naftowa (olej) W/O,
- 2) ropa naftowa (olej)-woda O/W-emulsja,
- 3) wielokrotny kompleks emulsji.

Kinetyczna stabilność emulsji jest utrzymywana poprzez naturalne substancje powierzchniowo czynne znajdujące się w składzie ropy naftowej takie, jak asfalteny, żywice i tzw. organiczne hydrofobowe składniki [6, 7]. W pracy [3] opisano wyniki badań ropy naftowej o różnym składzie. Zauważono, że zawarte w ropie naftowej asfalteny, parafiny

* Instytut Nafty i Gazu Kraków, O/Krosno

** Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

*** Instytut Nafty i Gazu Kraków, O/Krosno

mają wpływ na właściwości reologiczne wytworzonej emulsji. Puskas i inni opisali wpływ hydrofobowych składników ropy naftowej na stabilność emulsji i udowodnili, że asfalteny i żywice są naturalnymi emulgatorami, które zmniejszają napięcie powierzchniowe (niezbędne od stabilności emulsji) i powodują wzrost lepkości, stąd hamują łączenie się z kropek [4]. Rozpatrując rozdział emulsji na ropę naftową i wodę za pomocą dostępnych fizycznych i chemicznych metod i technik, zauważono konieczność opracowania skutecznych środków powierzchniowo czynnych (demulgatorów). Dawka demulgatorów jest dobierana do właściwości fizykochemicznych ropy naftowej oraz technicznych parametrów rozdziału faz [2]. Każda ropa naftowa tworzy innego rodzaju emulsje, w zależności od jej struktury i kinetyki jej powstawania. Wydzielenie wody zależy od wybranej metody oraz parametrów procesu rozdziału.

Ważnym czynnikiem dla demulgacji jest rozpad emulgującego filmu, który tworzy otoczkę cząstki wody (albo ropy naftowej), tak aby osiągnąć łączenie się kropek w celu grawitacyjnego rozdziału faz. W warunkach przepływowych wszystkie znane metody mogą być używane, tyle tylko żeby warunki przepływu umożliwiały grawitacyjne oddzielenie i usunięcie wody.

Do metod przepływowego rozdziału faz można zakwalifikować metody i techniki:

- termiczne,
- ostetyczne,
- chemiczne.

Substancje powierzchniowo czynne ułatwiają rozdział międzyczłonowy warstwy pomiędzy kroplami wody a ropą naftową. W rozdziale faz możemy przyspieszyć poprzez wprowadzenie ogrzewania, co jest często niezbędne przy trudno rozdziałających się emulsjach.

Skuteczność substancji chemicznej zależy od kilku czynników:

- wprowadzenia odpowiedniej ilości substancji powierzchniowo czynnej do emulsji;
- wymieszanie środka powierzchniowo czynnego z emulsją;
- dostarczenie wystarczającej ilości ciepła, aby uzyskać całkowity rozdział faz;
- zapewnienie dostatecznej ilości czasu w rozdzielaczu.

Wprowadzenie środka powierzchniowo czynnego do wydobywanej ropy naftowej odbywa się za pomocą pompy w strefie przygłowicowej (zastrzeżenie patentowe współautora pracy) Dozowanie środka powierzchniowo czynnego w strefie przygłowicowej do płynu złożowego pozwala na lepsze wymieszanie się go podczas przepływu rurociągiem ze strefy do kopalni.

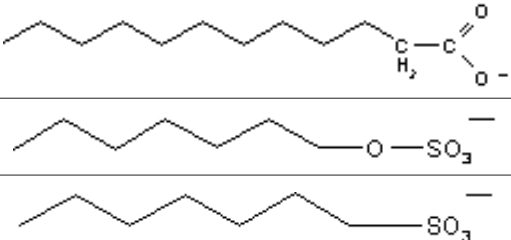
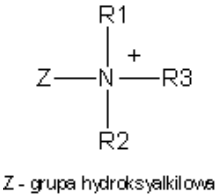
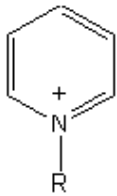
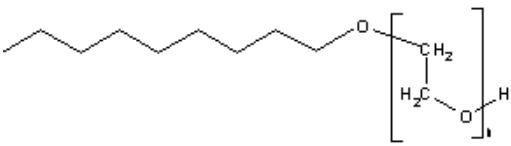
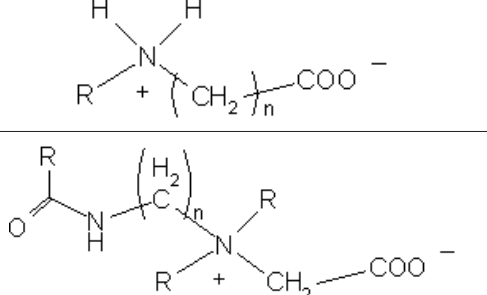
W celu osiągnięcia lepszego efektu rozdziału emulsji, należy dobrać za pomocą badań laboratoryjnych odpowiedni środek powierzchniowo czynny do właściwości ropy naftowej albo emulsji. Podczas doboru środka powierzchniowo czynnego bardzo ważnym parametrem jest zawartość w ropie asfaltenów, parafin i cząstek stałych oraz temperatura płynu złożowego. Na podstawie tych informacji decydujemy, jaki demulgator może być dobrany w celu rozdziału faz. Ekonomiczne korzyści z zastosowania środków powierzchniowo czynnych zależą od ilości, sposobu dozowania do strumienia płynu złożowego, rodzaju emulsji.

Istnieje wiele przykładów, gdzie źle dobrany środek powierzchniowo czynny spowodował utworzenie nowego typu emulsji trudnego do rozdziału podczas przemysłowych procesów. Powszechnie wiadomo, że zastosowany środek powierzchniowo czynny – demulgator

musi kontaktować się z powierzchnią zemulgowanej kropli wody i okolicznej ciekłej warstwy. Demulgator niszczy powierzchniową warstwę pomiędzy ropą naftową i wodą, co powoduje łączenie się kropeł wody i grawitacyjne ich opadanie na dno zbiornika. Konwekcyjonalne demulgatory zazwyczaj w swym składzie zawierają substancje chemiczne: poliglikol i poliglikolowe estry, oksyetylenowane alkohol i aminy, oksyetylenowane woski, ethoxylated phenyl-formaldehyde woski, oksyetylenowane nony-fenole, wielowodorotlenowe alkohole oraz związki krzemioorganiczne.

W tabeli 1 zostały zebrane rodzaje demulgatorów służące do badania destabilizacji emulsji stosowane w przemyśle naftowym.

Tabela 1
Demulgatory używane w przemyśle [6]

Anionowe		Mydła (aniony kwasów tłuszczowych) oraz aniony monoestrów kwasu siarkowego (np. laurylosiarczan Na) i aniony alkilosulfonowe	
Kationowe			Czwartorzędowe sole amoniowe lub czwartorzędowe heterocykliczne związki amoniowe (pochodne pirydyny)
Niejonowe		Fragment hydrofilowy cząsteczki to najczęściej ugrupowanie alkoholu wielowodorotlenowego lub łańcuch poli(oksymetylenowy)	
Amfolytyczne		Wykazują charakter anionowy lub kationowy w zależności od pH roztworu. Sole wewnętrzne	

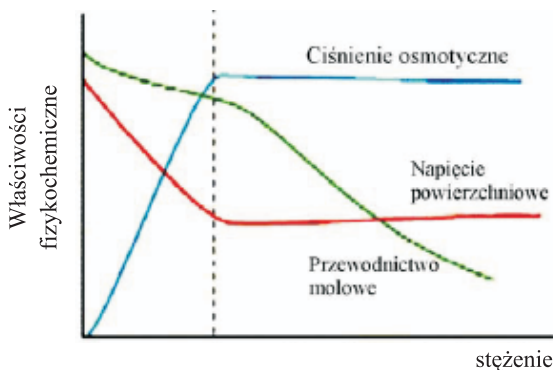
Znacząca część tych badań z tymi związkami powierzchniowo czynnymi została omówiona w *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology* [6] i *Emulsions and Emulsion Stability* [5] autorstwa Sjöblom i inni w rozdziale przeglądu powstawania emulsji podczas dynamicznego przepływu [3]. Niektóre z nich zagadnienia dotyczące rozdziału emulsji za pomocą związków powierzchniowo czynnych będą omówione w artykule.

2. METODY WYZNACZANIA STĘŻENIA DEMULGATORÓW

Stężenie demulgatora, przy którym mimo dalszego dodawania do mieszaniny nie obserwuje się zmian napięcia powierzchniowego cieczy, nosi nazwę krytycznego stężenia.

Przy tym stężeniu następuje całkowite pokrycie powierzchni kontaktu cieczy ośrodka rozpraszanego z ośrodkiem rozpraszającym cząstkami demulgatora, a dalszy jego dodatek powoduje jedynie tworzenie się miceli związku wewnątrz cieczy [3].

Działanie demulgatora jest skuteczne wówczas, gdy jego cząsteczki dopłyną do prawie wszystkich miejsc kontaktu układu ropa-woda. Do określenia krytycznego stężenia wykorzystuje się skokowe zmiany właściwości fizycznych roztworów demulgatorów w ropie, które mogą być określone takimi metodami, jak bezpośredni pomiar napięcia powierzchniowego, przewodnictwa elektrycznego, współczynnika załamania światła, natężenia światła rozproszonego, lepkości i innych wielkości fizycznych. Przedstawia się przy tym graficznie zależność stężenia od napięcia powierzchniowego, a wartości szukane znajdujemy z przecięcia prostych przebiegających poniżej i powyżej punktu krytycznego (rys. 1). Przy zwiększaniu stężenia obserwujemy coraz silniejsze obniżenie napięcia powierzchniowego cieczy zachodzące jednak tylko do pewnej granicy stężeń, dalsze dawkowanie związku powierzchniowo czynnego powoduje stworzenie miceli pomiędzy układem ropa naftowa – woda złożowa. Tak na przykład napięcie powierzchniowe obniża się niemal liniowo ze wzrostem logarytmu ze stężenia, aż do osiągnięcia pewnego krytycznego stężenia, po czym praktycznie nie ulega już żadnym zmianom [8].



Rys. 1. Zmiany wybranych właściwości fizykochemicznych płynu złożowego w funkcji stężenia związku powierzchniowo czynnego [9]

W artykule zostaną zaprezentowane badania stężenia krytycznego demulgatorów metodą pomiarów lepkości.

3. MATERIAŁ BADAWCZY I BADANIA

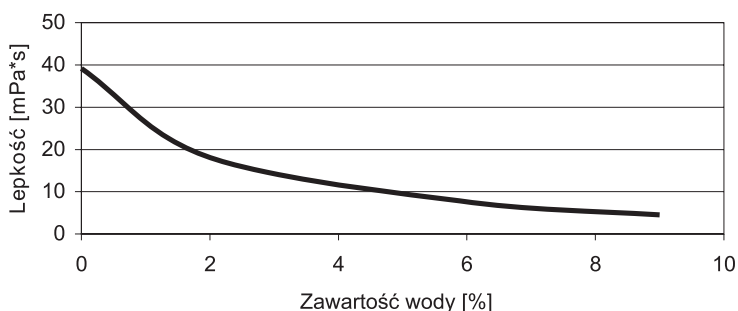
Badania prowadzono z ropą z odwiertu na Niziu Polskim, w której w trakcie wydobywania obserwuje się stałą zawartość wody. Jej właściwości przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2
Właściwości badanej ropy naftowej z odwiertu Niziu Polskiego

Właściwości	Jednostka	Wielkość
Gęstość	g/cm ³	0,812
Zawartość wody	% obj.	0,65
Zawartość chlorków	mg/dm ³	17,7
Lepkość	mPa·s	39,2
Parafina	% wag.	7,1
Oleje	% wag.	49,3
Żywice	% wag.	3,9
Asfalteny	% wag.	2,6

Próbki ropy naftowej poddane zostały modyfikacji poprzez utworzenie różnych emulsji z wodą złożową tegoż odwiertu. Zamierzając sprawdzić maksymalną ilość dawkowania demulgatora w celu określenia (stężenia krytycznego) metodą pomiaru lepkości, postanowiono zbadać lepkość emulsji dla różnej zawartości wody złożowej.

Do badań sporządzono zestaw emulsji o zawartości wody do 9% i poddano je badaniom lepkości w temperaturze 20°C wiskometrem Brookfield DV- II Pro (rys. 2).



Rys. 2. Pomiar lepkości emulsji z różną zawartością wody

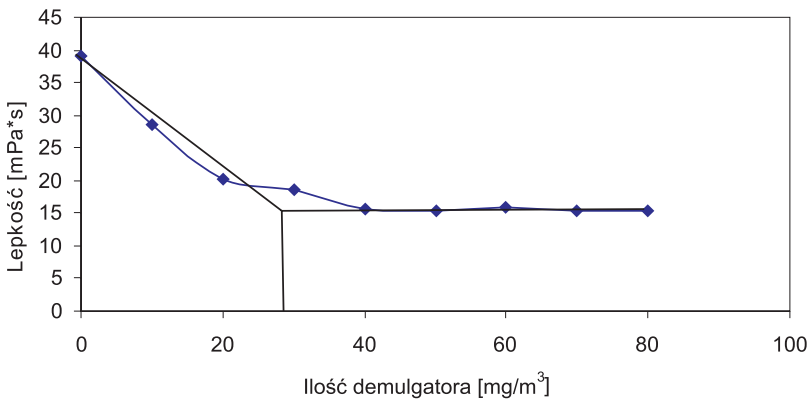
Początkowo obserwowana lepkość emulsji maleje prawie liniowo, a następnie następuje wypłaszczenie krzywej. Postanowiono do dalszych badań w doborze krytycznego stężenia demulgatora za pomocą lepkości prowadzić badania z emulsją zawierającą 3% wody.

Wartość ta pozwala popełniać niewielki błąd wynikający z pomiarów lepkości, a z drugiej strony nawiązuje do zawartości wody w ropie wydobywanej w wielu odwiertach.

Do badań wytypowano dostępne na rynku demulgatory, z których po wstępnych badaniach wybrano produkty dwóch światowych producentów: GE Y-636, T-2497, T-260 oraz producenta polskiego Rokafenol N8p7.

Zawierają one w swym handlowym składzie obok substancji aktywnie demulgującej także rozpuszczalniki, stąd występuje potrzeba doboru ich maksymalnego stężenia krytycznego, powyżej którego dalsze dawkowanie nie zmienia lepkości, odzwierciedlającej także napięcie powierzchniowe.

Na rysunku 3 na przykładzie jednego ze środków zilustrowano sposób określania krytycznego stężenia demulgatora, za pomocą badań zmian lepkości w zależności od stężenia dawkowanego związku powierzchniowo czynnego, które wyznaczono na przecięciu linii wyznaczonej z grupy punktów pomiarowych. W tabeli 3 zestawiono wyniki krytycznych stężeń demulgatorów, które zostały sprawdzone na jednej z kopalń Nizu Polskiego.



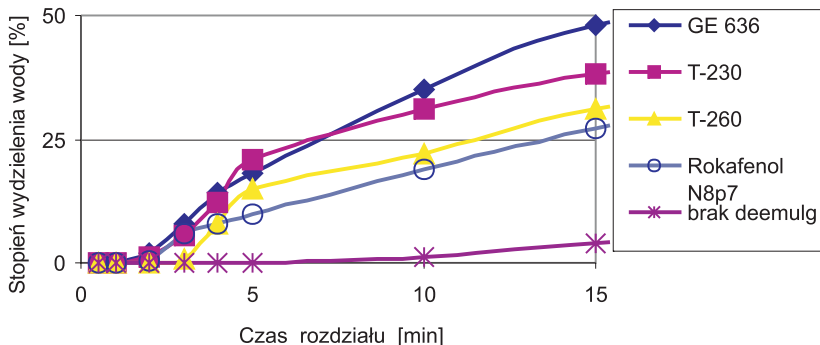
Rys. 3. Zależność lepkości emulsji z zawartością 3% wody złożowej od stężenia jednego z badanych demulgatorów

Tabela 3

Oznaczone krytyczne stężenia demulgatorów

Demulgator	Stężenie [ppm]
GE Y636	28
T-260	36
T-230	34
Rokafenol N8p7	66

Najlepsze demulgatory GE Y-636 firmy GE Silicones i T-260 oraz T-2230 firmy Brenntag oraz produkt firmy Rokita Rokafenol N8p7 poddano badaniom na szybkość wydzielenia wody z ropy naftowej. Wyniki badań przedstawiono w postaci wykresu (rys. 4).



Rys. 4. Szybkość rozdziału emulsji ropy naftowej z odwiertu Niżu Polskiego

Na wykresach przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych szybkości rozdziału emulsji ropnej sporządzonej na bazie ropy z odwiertu Niżu Polskiego i solanki z tego odwiertu. Tak wybrane demulgatory przetestowano na jednej z kopalń Niżu Polskiego, z pominięciem demulgatora Rokafenolu N8p7 z powodu bardzo długiego czasu wydzielania wody z ropy naftowej. Jak z wyniku z wykresu (rys. 4) demulgatory w czasie 15 minut rozdzielają od dziesięciu do dwudziestu razy szybciej wodę od ropy niż w przypadku ich niezasosowania.

Jak wcześniej wspomniano, czas rozdziału emulsji oznaczany laboratoryjnie służy jedynie do wstępnej selekcji środków chemicznych, gdyż nie uwzględnia warunków rzeczywistych w ropociągu i separatorze. Środki: GE Y636 firmy Silicones i T-260 i T-230 firmy Brenntag zastosowano do dalszych testów ruchowych na kopalni.

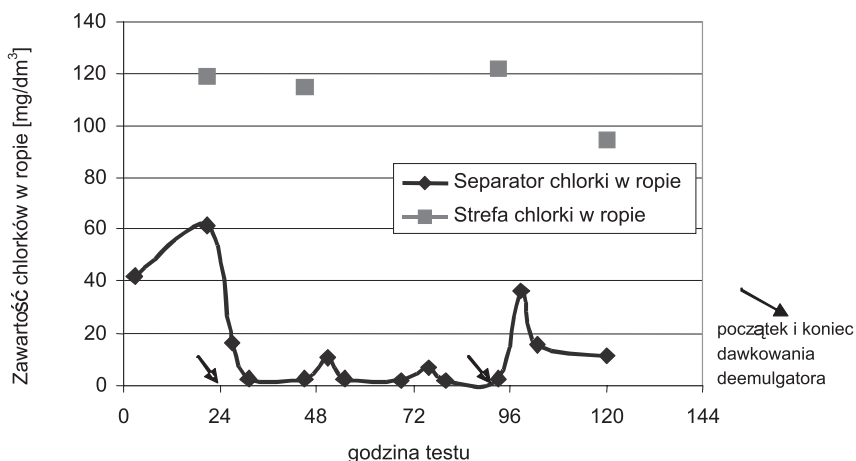
W badaniach przeprowadzonych na kopalni można było określić wpływ demulgatorów na szybkość rozdziału emulsji w separatorze trójfazowym oraz dokonać pomiaru zawartości chlorków w ropie naftowej. Celem badań było wskazanie jednego lub dwóch demulgatorów oraz określenie ich optymalnej dawki, które najlepiej spełniają kryteria do ich wdrożenia na kopalni.

Zgodnie z ustaleniami próby kopalniane skuteczności demulgatorów przeprowadzono na odwiercie Niżu Polskiego w dawkach określonych za pomocą krytycznego stężenia demulgatorów. Uzasadnieniem wyboru tego odwiertu do prowadzenia testów była stała zawartość chlorków (od 90 do 130 mg/dm³) w ropie oraz stały wykładnik wodny.

Podczas prowadzenia testu demulgatora Silbreak GE 636 (rys. 5) obserwowano wyraźne zwiększone dobowe ilości wydzielonej wody w separatorze.

W kolejnych dniach prowadzenia testu tego demulgatora zmniejszono jego dawkę z 24 l/dobę na 18 l/dobę. Przy dawce 24 l/dobę (około 28 ppm) zawartość chlorków w ropie wynosiła średnio 12,7 mg/dm³, po zmniejszeniu dawki demulgatora do 18 l/dobę (około 21 ppm) zawartość chlorków w ropie naftowej wynosiła średnio 2,2 mg/dm³ i utrzymywała się w następnych dniach, nie przekraczając 2,5 mg/dm³.

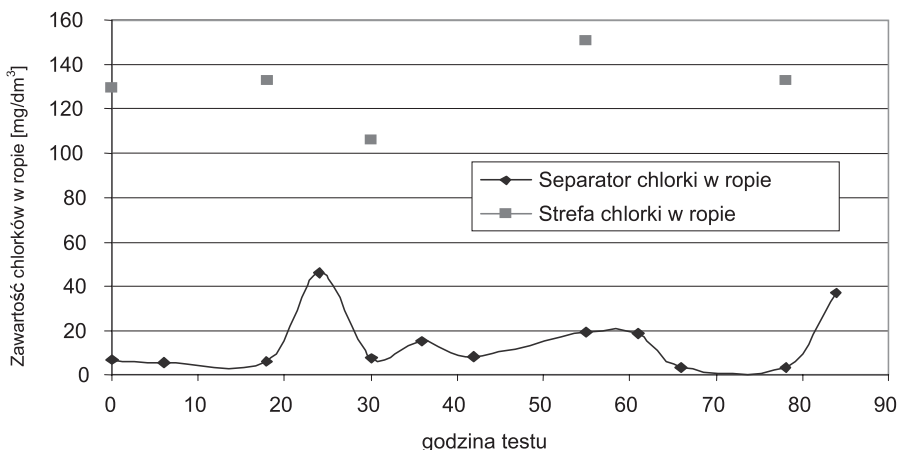
Te chwilowe wzrosty zawartości chlorków w ropie w związku z nagłym podwyższeniem się poziomu wody w separatorze obserwowano także przy wszystkich następnych testach z innymi demulgatorami.



Rys. 5. Kształtowanie się zawartości chlorków w ropie podczas testu na odwiercie Niżu Polskiego podczas dozowania demulgatora Y-636

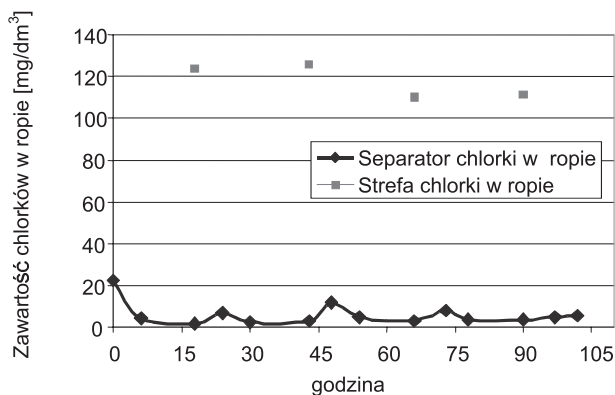
Podobnie we wszystkich próbach, podczas monitorowania różnych właściwości wody i ropy stwierdzono tendencję wzrostu gęstości wody złożowej i jej zasolenia z jednoczesnym spadkiem pH podczas dawkowania demulgatorów, w stosunku do okresu, gdy demulgatorów nie stosowano. Zmiany te wynikają z efektywniejszego „przejścia” solanki (w obecności demulgatorów) z warstwy emulsyjnej do wydzielonej warstwy wodnej, której znaczącą część stanowiła woda kondensacyjna skroplona z fazy gazowej podczas oziębiania się ropociągu.

Badania demulgatora T-230 przeprowadzono przy dawce 30 l/dobę (około 40 ppm) zawartość chlorków w ropie wynosiła średnio 14,72 mg/dm³, nie zmniejszono dawki demulgatora (rys. 6).



Rys. 6. Kształtowanie się zawartości chlorków w ropie podczas testu na odwiercie Niżu Polskiego podczas dozowania demulgatora T-230

Badania demulgatora T-260 przeprowadzono przy dawce 30 l/dobę (około 40 ppm) zawartość chlorków w ropie wynosiła średnio 6,27 mg/dm³, nie zmniejszono dawki demulgatora (rys. 7).



Rys. 7. Kształtowanie się zawartości chlorków w ropie podczas testu na odwiercie Niżu Polskiego podczas dozowania demulgatora T-260

Analizując dane z badań demulgatorów T-230 i T-260, można stwierdzić, że prowadzenie rozdzielu w separatorze wymagało podwyższonych temperatur (44÷55°C), podczas gdy rozdziel za pomocą demulgatora Y-636 prowadzony był w temperaturze 28÷32°C.

Demulgatory te charakteryzują się różnym stopniem rozdzielania w obrębie fazy wodnej i ropnej, pozwalając na uzyskanie lepszego stopnia destabilizacji i efektywnie rozdzielają emulsję. Należy jednak pamiętać, że źle dobrana koncentracja wprowadzanych do ropy demulgatorów może spowodować ustabilizowanie emulsji albo utworzenie nowego typu emulsji, która może okazać się trudna do rozdzielania.

4. PODSUMOWANIE

Analizując wyniki badań testowanych demulgatorów, należy stwierdzić, że testowane środki obu firm (GE Silicones i Brenntag) są możliwe do akceptacji w ich zastosowaniu na odwiertach Niżu Polskiego.

Jak wynika z badań i testów przeprowadzonych na kopalni, najlepszymi demulgatorami są Silbreak Y-636 firmy GE Silicones i T-260 firmy Brenntag. Porównując wyniki stosowania tych chemikaliów w ciągu testów, należy stwierdzić, że do uzyskania efektu obniżenia zawartości chlorków w ropie do poziomu akceptowalnego przez odbiorców każdy z nich może być zastosowany w badanych warunkach. Silbreak Y-636 działa efektywnie w warunkach separatorowych bez podgrzewacza (już temperaturze poniżej 30°C) oraz nieco szybciej następuje rozdziel fazy wodnej i ropnej niż przy T-260, który uzyskuje dobrą efektywność w temperaturach 40÷55°C.

LITERATURA

- [1] Becher P., Dekker M. *et al.*: *Encyklopedic of Emulsion Technology*. New York City, 1983–88, 1–3
- [2] Ese M.H. *et al.*: *Properties of Langmuir Surface and Interfacial Films Built up by Asphaltenes and Resins: Influence of Chemical Demulsifiers*. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 220, 293
- [3] Jones T.J., Neustadter E.L., Whittingham K.P.: *Water- in – Crude Oli Emulsion Dtability and Emulsion Destabilization by Chemical Demulsifiers*. *J. Cdn. Pet. Tech.*, April – June 1978, 100–108
- [4] Puskas S. *et al.*: *Colloids and surfaces. A Physicochemical and engineering aspects*. Elsevier, Amsterdam, PAYS-BAS 1996, 279–294
- [5] Sjöblom J. *et al.*: *Emulsions and Emulsion Stability, 2nd ed.* Surfactant Science Series, 132, 2005, Taylor and Francis, New York
- [6] Sjöblom J. *et al.*: *Encyklopedic Handbook of Emulsion Technology*. New York City, 2001
- [7] Sunil Kokal, Abdullah Al-Ghamdi, Saudi Aramco: *Oil-Water Separation Experience From a Large Oil Field* (SPESA-0518)
- [8] www.chemia.ul.edu.pl. Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego *Zaawansowane metody chemii fizycznej* 2002
- [9] www.physchem.ox.ac.uk/~rkt/lectures/surfactants.html