

Jan Jewulski*, Danuta Zagrajczuk*

BADANIA LABORATORYJNE DEMULGACJI ROP NAFTOWYCH METODĄ TERMOCHEMICZNĄ**

1. WSTĘP

Stale rosnące zapotrzebowanie na ropę naftową zmusza do jak najlepszego wykorzystania jej zasobów. Dotyczy to zarówno złóż nowych, jak również w końcowej fazie eksploatacji, które zawierają jeszcze znaczną część zasobów geologicznych. Doskonalenie więc technologii metod eksploatacji, a zwłaszcza metody nawadniania, jest obecnie bardzo ważnym zagadnieniem dla górnictwa naftowego w kraju, jak również za granicą.

Należy podkreślić, że według statystyk światowych przy wydobyciu ropy naftowej od 25 do 35% stanowią emulsje [1]. Zawierają one znaczne ilości wody złożowej wydobywanej ze złóż. Woda ta musi być oddzielona od ropy, a następnie oczyszczona do odpowiednich wartości określonych normami i odprowadzona do zbiorników powierzchniowych lub ponownie zatłoczona do złoża. Lepkość dynamiczna emulsji jest wielokrotnie większa od lepkości dynamicznej ropy naftowej. Lepkość powstałej emulsji ropnej jest zależna od ilości wody w ropie i od stopnia jej zdyspergowania. W skład emulsji mogą wchodzić również zanieczyszczenia mechaniczne takie jak: ziarenka ilitu i piasku wyniesione ze złoża w ilości 0,1–10% objętości wydobywanej ropy. Obecność cząstek ilastych wpływa na trwałość powstającej emulsji, gdyż działają one stabilizująco na układ emulsyjny.

Zjawisko tworzenia się emulsji ropnych powoduje wzrost kosztów wydobycia oraz stanowi ogromne utrudnienie w procesach eksploatacji złóż. Zależnie od składu chemicznego ropy i solanki stosuje się różne metody demulgacji. Emulsje najtrwalsze są utworzone z rop parafinowych i asfaltowych z wodami złożowymi o wysokiej mineralizacji. Wymagają one często równoczesnego stosowania kilku metod demulgacji. We współczesnym górnictwie naftowym demulgację emulsji ropnych o dużej stabilności przeprowadza się metodą elektryczną często połączoną z chemiczną lub przy pomocy treatera. Metody te cechują się wysoką efektywnością, lecz stosowanie ich wymaga kosztownych instalacji i jest opłacalne tylko przy dużych ilościach demulgowanej ropy naftowej. Dlatego też dla demulgacji małej ilości ropy stosuje się zazwyczaj metodę termochemiczną. Dla uzyskania

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca wykonana w ramach badań własnych

należytej efektywności tej metody należy jednak dla każdego indywidualnego przypadku dobrać optymalny demulgator oraz optymalną temperaturę i czas odstoju.

W artykule autorzy przedstawili badania laboratoryjne dotyczące doboru optymalnego demulgatora dla wybranych rop naftowych metodą termochemiczną.

2. DEMULGACJA ROPY NAFTOWEJ METODĄ TERMOCHEMICZNĄ – JEJ EFEKTYWNOŚĆ

Aby rozdzielić emulsję ropną na ropę i wodę należy:

1. zmniejszyć lepkość emulsji;
2. zniszczyć otoczki adsorpcyjne znajdujące się na kroplach fazy zdyspergowanej;
3. zlikwidować ładunki elektryczne występujące na kroplach fazy zdyspergowanej.

W metodzie termochemicznej powyższe efekty uzyskujemy w wyniku oddziaływania na emulsję podwyższonej temperatury oraz dodatku związków powierzchniowo czynnych – tzw. demulgatorów. Podwyższona temperatura przyspiesza przebieg procesu demulgacji i podnosi jej efektywność. Pod jej wpływem zwiększa się wzajemna rozpuszczalność demulgatorów i ropy, zaś spadek lepkości umożliwia szybsze łączenie się zdyspergowanych kropelek wody w większe konglomeraty i ułatwia ich opadanie na dno zbiornika w wyniku działania siły ciężkości.

Likwidacja potencjału elektrycznego oraz ochronnej warstwy adsorpcyjnej na powierzchni fazy dyspergowanej następuje pod wpływem działania demulgatora, który wypiera adsorbowane tam wysokocząsteczkowe substancje będące emulgatorami. Jako demulgatorów używa się zazwyczaj niejonotwórczych związków powierzchniowo-czynnych. W niektórych przypadkach dobre wyniki daje stosowanie jonotwórczych związków powierzchniowo-czynnych lub polimerów np. poliakryloamidu. Skuteczność tej metody zależy w dużym stopniu od starannego wymieszania demulgatora z emulsją. Osiągnięcie tego celu jest możliwe między innymi przez wprowadzenie demulgatora już do separatora. W czasie przepływu emulsji przez separator w zachodzącym tam procesie następuje wymieszanie demulgatora z emulsją. W innym przypadku konieczne jest wprowadzenie do instalacji emulgacyjnej specjalnych zbiorników mieszalnikowych. Omawiane zagadnienie jest aktualne w naszym przemyśle naftowym, gdzie często wydobywamy względnie niewielkie ilości emulsji ropnej, którą należy zdemulgować.

3. METODYKA BADAŃ I WYNIKI POMIARÓW

Do badań laboratoryjnych wytypowano 3 ropy z polskich złóż charakteryzujące się odmiennymi własnościami fizykochemicznymi, tj. ropy z kopalni Retno, Nosówka i Świdnik W tabeli 1 zostały przedstawione odpowiednio ich gęstości i współczynniki lepkości dynamicznej. W badaniach laboratoryjnych demulgacji zastosowano emulsje wytwarzane z dwóch rop naftowych z kopalni Retno i Nosówka z 15-procentową zawartością wody z dodatkiem ZPCz i bez jego udziału. Ropa z kopalni Świdnik ze względu na bardzo wysoką lepkość (50 mPas w temperaturze 40°C) i braku efektywności oddziaływania badanych ZPCz przy 15-procentowym zawodnieniu została pominięta w dalszych badaniach.

Jako demulgatorów użyto tanich i łatwo dostępnych jednoprocentowych wodnych roztworów związków powierzchniowo-czynnych (ZPCz) produkowanych w kraju przez zakłady „Rokita” w Brzegu Dolnym [2].

Tabela 1

Wyniki pomiarów gęstości i współczynnika lepkości dynamicznej badanych rop naftowych

Lp.	Nazwa kopalń i rop naftowych	Gęstość w temp. 20°C ρ [kg/m ³]	Współczynnik lepkości dynamicznej $\mu \cdot 10^{-3}$ [Pas] w różnych temperaturach					
			20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
1	Retno	879	14,3	9,2	6,95	5,36	4,22	3,42
2	Nosówka	846	12,87	7,2	5,04	4,03	3,01	2,54
3	Świdnik	908	75,0	57,7	46,93	28,72	20,39	14,59

Z grupy niejonowych ZPCz zastosowano:

- Rokafenol N 22 na bazie fenoli i alkilofenoli,
- Rokamid MZR 17 na bazie amidów kwasów tłuszczowych,
- Rokanol L4P5 na bazie alkoholi tłuszczowych,
- Rokamid K 35 na bazie amidów kwasów tłuszczowych.

Związki te stosuje się w różnych gałęziach przemysłu jako półprodukty do otrzymywania środków myjących, piorących i czyszczących oraz jako dyspergatory. Charakteryzują się one dobrą rozpuszczalnością w wodzie oraz brakiem toksycznego oddziaływania. Ich niewątpliwą zaletą jest bardzo wysoka biodegradowalność, która wynosi np. odpowiednio:

- dla Rokafenolu N 22 : 82,7% (wg metodyki OECD),
- dla Rokanolu L4P5 : 91,8%.

Dodatkowo w badaniach zastosowano ZPCz Roksan L, który jest stosowany w branży naftowej jako substancja spieniająca wody złożowe przy wydobywaniu ropy i gazu. Pod względem chemicznym jest to mieszanina substancji powierzchniowo-czynnej i substancji hydrotropowej z dodatkiem inhibitora korozji.

Wszystkie zastosowane ZPCz charakteryzują się dobrymi własnościami wmywającymi, są składnikami środków myjących i dobrymi emulgatorami olejów i tłuszczów, także działają dyspergująco [2].

Metodyka pomiarów była następująca: Do cylindrów miarowych z wyskalowaną podziałką objętościową wlewano od 47,5 cm³ do 49,5 cm³ emulsji oraz od 2,5 cm³ do 0,5 cm³ jednoprocetowego wodnego roztworu jednego z demulgatorów tak, by całkowita objętość próbki wynosiła 50 cm³. Dla każdego demulgatora przeprowadzono 5 serii pomiarowych, stosując kolejno jego dodatek do emulsji w ilości: 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 cm³. Po starannym mechanicznym wymieszaniu próbki przez 5 minut w homogenizatorze umieszczono ją w termostacie. Następnie odczytywano na podziałce cylindra miarowego objętość wody V_w wydzielonej po upływie czasu T wynoszącym odpowiednio: 0,5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 24 godziny.

Pozwoliło to na obliczenie procentowego zawadnienia W pozostałej ropy naftowej według wzoru [3]

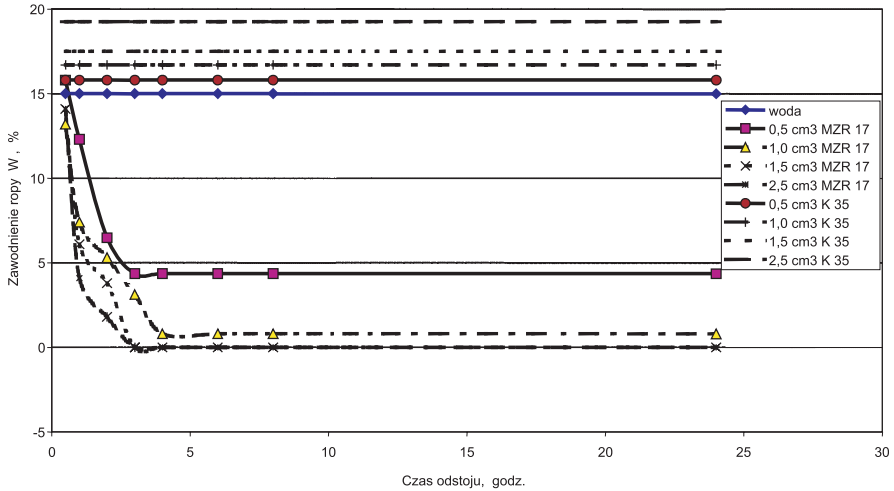
$$W = \frac{V_{WO} - V_w}{50 - V_w} \cdot 100 [\%],$$

gdzie:

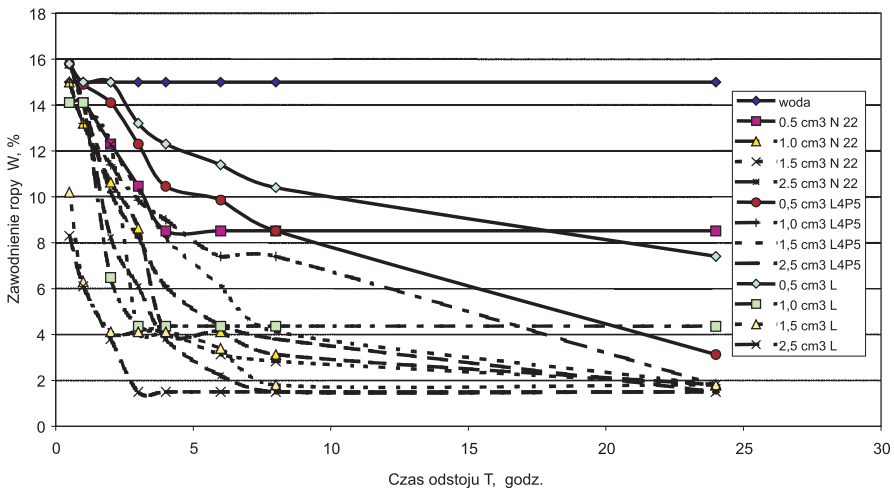
V_{WO} – pierwotna zawartość wody w emulsji [cm^3],

V_w – objętość wody wydzielonej po czasie odstoju [cm^3].

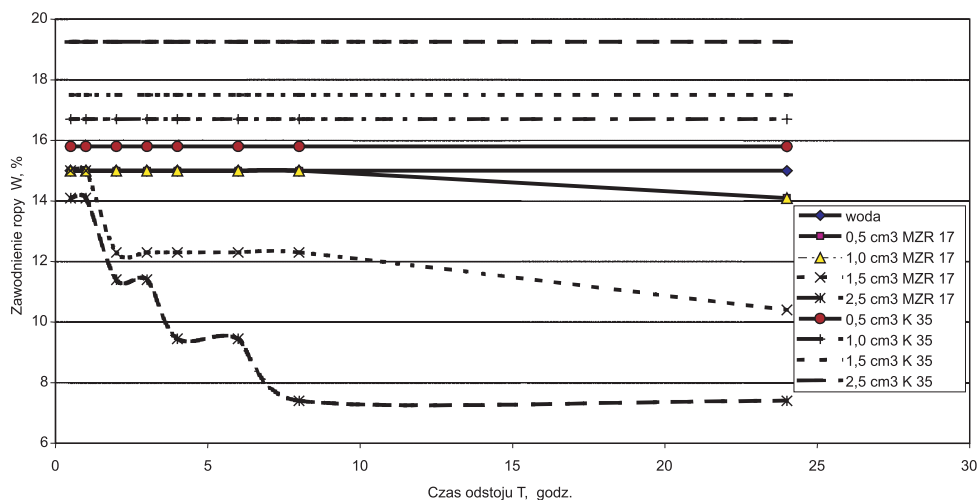
Pomiary wykonano w różnych temperaturach 40–70°C dla wszystkich podanych poprzednio związków powierzchniowo-czynnych.



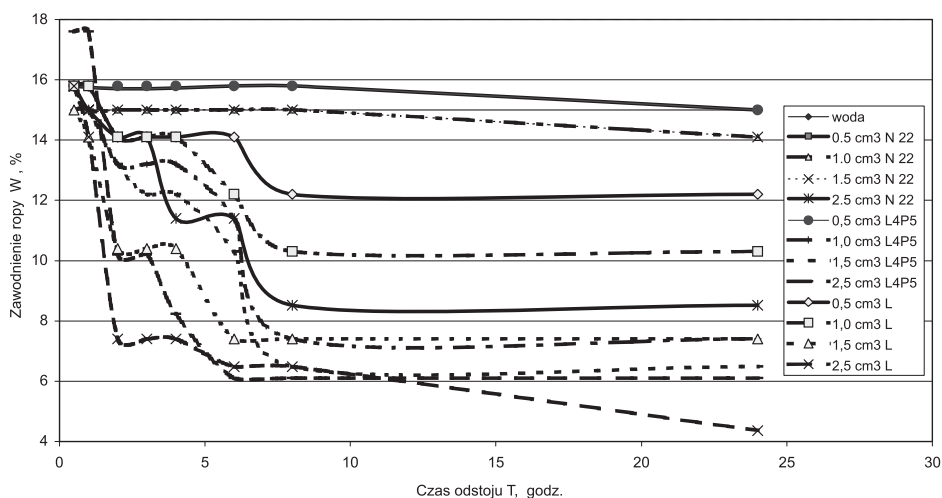
Rys. 1. Zależność zawodnienia ropy z kopalni Retno od czasu odstoju i ilości demulgatora w temperaturze 40°C dla Rokamidu MZR 17 i Rokamidu K 35



Rys. 2. Zależność zawodnienia ropy z kopalni Retno od czasu odstoju i ilości demulgatora w temperaturze 40°C dla Rokafenolu N 22, Rokanolu L4P5 i Roksanu L



Rys. 3. Zależność zawodnienia ropy z kopalni Nosówka od czasu odstoju i ilości demulgatora w temperaturze 40°C dla Rokamidu MZR 17 i Rokamidu K 35



Rys. 4. Zależność zawodnienia ropy z kopalni Nosówka od czasu i ilości demulgatora w temperaturze 40°C dla Rokafenolu N 2, Rokanolu L4P5 i Roksanu L

Na podstawie uzyskanych wyników zostały sporządzone wykresy zależności stopnia zawodnienia rop naftowych W od czasu odstoju emulsji i ilości demulgatora (rys. 1–4).

Zaprezentowane wyniki dotyczą temperatury pomiaru 40°C. Takie same badania wykonano dla temperatury 50, 60 i 70°C, a ich wyniki dla czasu odstoju $T = 8$ godz. przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Wyniki pomiarów stopnia zawodnienia badanych rop naftowych od temperatury przy zastosowaniu różnych ZPCz po upływie $T = 8$ godz.

Nazwa kopalni i rop naftowych	Temp. demulgacji [°C]	Stopień zawodnienia rop naftowych W przy zastosowaniu ZPCz [%]																			
		Rokamid MZR 17			Rokafenol N 22			Rokanol L4P5			Roksan L			Rokamid K 35							
		0,5	1,0	1,5	2,5	0,5	1,0	1,5	2,5	0,5	1,0	1,5	2,5	0,5	1,0	1,5	2,5				
[cm ³]																					
Retno	40	4,36	0,83	0	0	8,52	3,13	2,83	1,5	8,52	7,4	4,12	3,8	10,4	4,36	1,8	1,5	15,8	16,7	17,5	19,25
	50	4,36	0,83	0	0	6,48	2,8	1,5	0,83	8,52	7,4	3,8	2,7	9,45	4,36	1,8	1,5	15,8	16,7	17,5	19,25
	60	4,36	0,83	0	0	6,48	2,7	1,5	0,83	7,4	5,3	3,8	1,5	4,36	4,12	0	0	15,8	16,7	17,5	19,25
	70	4,36	0,83	0	0	6,48	1,8	1,5	0,83	7,4	5,3	3,8	1,5	4,36	3,13	0	0	15,8	16,7	17,5	19,25
Nosówka	40	15,8	14,1	12,3	7,4	15,8	15,8	15,0	8,52	15,8	7,4	6,48	6,3	12,2	10,3	7,4	6,48	15,8	16,7	17,5	19,25
	50	15,8	8,3	6,48	3,13	14,1	10,3	4,36	3,13	10,2	8,52	7,4	6,1	8,5	6,3	6,1	3,13	15,8	16,7	17,5	19,25
	60	12,2	6,3	4,36	2,0	10,2	6,3	4,36	3,13	6,4	6,1	6,1	0,8	6,48	6,3	0,8	0,8	15,8	16,7	17,5	19,25
	70	10,2	4,12	2,13	0,8	10,2	6,3	3,13	2,13	6,4	4,12	3,8	0,8	6,48	6,3	0,8	0,8	15,8	16,7	17,5	19,25

4. ANALIZA I PODSUMOWANIE WYNIKÓW POMIARÓW

Uzyskane wyniki pomiarów pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków.

Dla większości przebadanych związków powierzchniowo-czynnych (4 ZPCz) efektywność ich oddziaływania w procesie rozbijania emulsji ropno wodnej okazała się pozytywna dla obydwu rop naftowych tj. ropy z kopalni Retno i Nosówka. Tylko jeden z badanych ZPCz Rokamid K 35 nie wykazywał żadnej efektywności przy rozbijaniu emulsji ropnej, w związku z tym nie można go stosować w procesie demulgacji tych rop. Niezależnie od stosowanego dodatku ZPCz i temperatury, proces demulgacji przy zastosowaniu Rokamidu K35 nie zachodził, o czym świadczą wysokie stopnie zawodnienia rop naftowych. Natomiast pozostałe 4 ZPCz powodowały znaczne zmniejszenie stopnia zawodnienia badanych rop naftowych. Dla większości ZPCz największy efekt wydzielenia wody uzyskano już po 6 godzinach demulgacji (rys. 1–4). Największą efektywność procesu demulgacji uzyskano w temperaturze 70°C, szczególnie jest to widoczne dla ropy z kopalni Nosówka. Dla ropy z kopalni Retno zmiana stopnia jej zawodnienia W ze wzrostem temperatury procesu nie była już tak znaczna (tab. 2).

Wyniki badań laboratoryjnych wskazują, że efektywność oddziaływania poszczególnych demulgatorów jest różna, wzrasta jednak ze wzrostem temperatury i czasu odstoju emulsji.

Najbardziej efektywnym demulgatorem dla ropy z kopalni Retno okazał się Rokamid MZR 17. Spowodował on całkowite wydzielenie wody z emulsji (stopień zwodnienia ropy $W = 0$) przy koncentracji 1,5 cm³ w 50 cm³ emulsji i nastąpiło to już w 40°C.

Natomiast dla ropy z kopalni Nosówka największą efektywność oddziaływania wykazał Roksan L. Najniższy stopień zawodnienia tej ropy $W = 0,8\%$ uzyskano dla koncentracji 1,5 cm³ tego związku w 50 cm³ emulsji w temperaturze 60°C. Roksan L okazał się również efektywny dla ropy z kopalni Retno dla temperatury 60°C, spowodował on spadek zawodnienia ropy do zera $W = 0$ przy dodatku do emulsji w ilości 1,5 cm³.

Proponowane dawki demulgatora w odniesieniu do 1 m³ emulsji wynoszą 30,0 litra jednoprocetowego roztworu. W przeliczeniu na czystą substancję danego związku powierzchniowo czynnego dawka ta wyniesie 0,30 dcm³ demulgatora na 1 m³ emulsji, co stanowi 0,3%.

Reasumując, można stwierdzić, że przedstawione wyniki pomiarów pozwoliły wytypować efektywnie oddziałujące demulgatory dla badanych rop naftowych. Umożliwią one w szczególności likwidację emulsji ropno-wodnych dla rop naftowych z kopalni Retno i Nosówka.

LITERATURA

- [1] Jewulski J.: *Napowierzchniowe zagospodarowanie złóż kopalni ciekłych*. Kraków, UWND AGH 2003
- [2] Katalog Produktów Zakładów Chemicznych „Rokita” S.A. w Brzegu Dolnym
- [3] Liszka K., Jewulski J., Nowak J.: *Termochemiczna metoda demulgacji wysokostabilnej emulsji ropnej (w świetle badań laboratoryjnych)*. Wiadomości Naftowe, 1, 1975