

Andrzej Janocha*, Dariusz Bęben*

ZASTOSOWANIE NOWEJ GENERACJI ŚRODKÓW CHEMICZNYCH DO ROZDZIAŁU ZEMULGOWANYCH UKŁADÓW ROPA NAFTOWA – WODA

1. WSTĘP

Eksploatacji złóż ropy naftowej często towarzyszy tworzenie się emulsji spowodowane występowaniem zarówno solanki (wody złożowej), jak i aktywnych powierzchni takich jak cząsteczki asfaltenów i żywic zawartych w ropie naftowej [3, 8]. Dla uzyskania produktu handlowego konieczne jest rozdzielanie stabilnych emulsji metodami fizycznymi lub poprzez dodanie środka chemicznego zawierającego aktywne powierzchniowo cząsteczki.

Przeprowadzone badania są próbą ustalenia ilości i rodzaju środka powierzchniowo czynnego do rozdzielania emulsji zawierających różne proporcje stosunku ropa – woda.

Badania obejmowały kolejno [6]:

1. oznaczanie zmian lepkości układów emulsyjnych dla różnych zawartości wody,
2. wyznaczenie krytycznych stężeń demulgatorów metodą lepkościową,
3. testy doboru środka chemicznego metodą butelkową – klasyczną.

Wydobywana ropa naftowa zawiera wodę złożową i kondensacyjną, która tworzy emulsję, zwłaszcza w różnych punktach instalacji wydobywczej, jakimi są obszary turbulentnego przepływu i w przewężeniach. Tak utworzona emulsja może być bardzo stabilna z powodu obecności polarnych komponentów takich, jak asfalteny i żywice, odgrywające rolę naturalnych emulgatorów. Także występowanie ciał stałych (kryształowy wosk, cząstki skał i innych ciał stałych) [2, 4] może dodatkowo stabilizować układ emulsyjny ropa naftowa – woda. Efektywność separacji wody jest istotną operacją dla odpowiedniego zapewnienia nie tylko jakości ropy naftowej, ale również optymalizacji stopni separacji i stabilizacji płynów złożowych z wielu odwiertów w ośrodku zbiorczym. Odwodnienie ropy naftowej na ogół odbywa się w trójfazowym separatorze klasycznym z podgrzewaczem lub w elektrokoalescerze [7]. Niestety te fizyczne sposoby nie zawsze są wystarczające w odniesieniu do

* Instytut Nafty i Gazu Kraków O/Krosno

obecnych wymogów dotyczących zawartości wody w ropie, a dodatkowo są energochłonne, zwłaszcza przy dużych strumieniach wydobywanej ropy naftowej. Na znaczącą poprawę szybkości rozdzielenia emulsji wpływa dodawanie do płynu złożowego niewielkich ilości odpowiednio dobranych dodatków chemicznych. Chemiczne metody przyspieszania odwadniania są zatem istotną metodą (samodzielnie lub w połączeniu z metodami fizycznymi) w procesie odwadniania ropy naftowej. Do wydzielenia fazy wodnej najczęściej używa się syntetycznych substancji powierzchniowo czynnych (demulgatorów).

2. CHARAKTERYSTYKA I WPŁYW DEMULGATORÓW NA ROZDZIAŁ FAZ ROPA – WODA

Demulgatory to związki chemiczne mające właściwości powierzchniowo czynne (ZPCz), zdolne do zmniejszania napięcia na powierzchni kontaktu fazowego. Większość demulgatorów ma charakterystyczną budowę amfifilową (biegunową), ponieważ zawierają w swojej cząsteczce asymetrycznie rozłożone zarówno polarne grupy hydrofilowe, jak i niepolarne – lipofilowe. Wskutek takiej budowy mają zdolność ustawiania się w sposób zorientowany na powierzchni kontaktu fazowego i zmniejszenia napięcia powierzchniowego.

Oddziaływania pomiędzy fazami można podzielić na dwie grupy:

- 1) oddziaływania proste,
- 2) oddziaływania strukturalne.

Do pierwszej grupy możemy zaliczyć oddziaływanie typu ładunek-ładunek (oddziaływanie jonowe), dipol-dipol, indukowany dipol-dipol (potencjał van der Waalsa), wiązanie wodorowe oraz oddziaływanie sferyczne. W przejściu ze skali mikroskopowej do skali mezoskopowej zauważa się oddziaływania strukturalne. Oddziaływania te zależą od rodzaju płynu, z jakiego jest utworzony układ. Znanym przykładem są oddziaływania hydrofobowe między makroskopowymi ciałami. W emulsjach wodnych niezwykle ważne jest oddziaływanie hydrofobowe pomiędzy niepolarnymi atomami i grupami atomów, które silnie zależą od struktury, jaką woda tworzy wokół takich atomów.

Demulgatory należące do grupy substancji powierzchniowo czynnych najczęściej składają się z dwóch części: hydrofobowego (łańcucha węglowodorowego lub krzemorganicznego) połączonego wiązania kowalencyjnego z polarną grupą atomów tworzących hydrofilową główkę.

Część hydrofilowa oddziałuje na wodę i może tworzyć wiązania wodorowe lub silne wiązania jonowe. Charakterystyczną zaletą dobrego demulgatora jest możliwość tworzenia dwóch warstw cząsteczek skierowanych do siebie łańcuchami węglowodorowymi z grupami polarnymi wystawionymi na zewnątrz w kierunku wody.

Mechanizm obniżenia napięcia powierzchniowego polega na tworzeniu cienkiej, najczęściej monomolekularnej warstwy. Na granicy faz powstają micelle w fazie ciągłej. Dodanie demulgatora w pewnym stężeniu wspomaga rozdział faz; demulgator dodany w nadmiernej ilości może wspomagać tworzenie się i utrwalenie emulsji.

Demulgatory układają się na granicy faz powierzchnią polarną (główką) w stronę wody, a łańcuchem węglowodorowym w stronę ropy naftowej, i w ten sposób uzyskuje się zmniejszenie napięcia powierzchniowego. Mieszaniny ropa-woda mają często różne lepkości w zależności od stosunku ilościowego wody i ropy[3].

Jednym z ważniejszych czynników wpływającym na trwałość emulsji jest napięcie międzyfazowe (powierzchniowe), zarówno przy tworzeniu emulsji, jak i jej niszczeniu pod wpływem obecności demulgatorów.

Innym czynnikiem warunkującym trwałość emulsji jest ilość i wielkość cząsteczek fazy rozproszonej. Większa dyspersja będzie powodowała trwalszą emulsję, ze względu na mniejszą masę pojedynczych kuleczek (np. cząsteczek wody). Mniejsza lepkość (ze względu na udział wody o niższej lepkości w stosunku do lepkości ropy) będzie powodowała zwiększenie ruchliwości kuleczek fazy rozproszonej. Może to przyspieszyć rozdzielanie emulsji, wskutek łączenia się pojedynczych kuleczek w większe, czego końcowym efektem jest rozdział faz, i następnie gromadzenie się wody na dnie dzięki działaniu siły ciężkości.

Likwidacja emulsji może być indukowana przez flokulację (tworzenie agregatów w roztworze) wywołaną przez polimery amfifilowe. Dodanie takiego polimeru do emulsji powoduje powstanie efektywnego przyciągania między rozproszonymi cząsteczkami emulsji. Zjawisku temu towarzyszy pojawienie się zarodków nowych faz. Powierzchnie nowych faz rosną, a szybkość ich powiększania wpływa na kinetykę przejść fazowych (wydzielania wody), co decyduje o procesie likwidacji układu emulsyjnego.

Krytyczne stężenie demulgatora i metody jego wyznaczenia

Działanie demulgatora jest skuteczne wówczas, gdy jego cząsteczki dopłyną do prawie wszystkich miejsc kontaktu układu woda – ropa. W tym celu potrzebne jest bardzo dobre wymieszanie dawkowanego środka w roztworze, które osiąga się poprzez zastosowanie odpowiednich mikserów (miksery statyczne) bądź dzięki odpowiednio długiemu czasowi kontaktu roztworu demulgatora podczas przepływu turbulentnego. W rozcieńczonych roztworach związki powierzchniowo czynne występują więc w postaci pojedynczych cząstek. Przy zwiększaniu ich stężenia obserwujemy coraz silniejsze obniżenie napięcia powierzchniowego cieczy zachodzące jednak tylko do pewnej granicy stężeń, powyżej której ustala się pewien stały poziom równowagi. 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 [5].

Takie stężenie demulgatora, w wypadku którego, mimo dalszego dodawania demulgatora do mieszaniny, nie obserwujemy 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 skupisk tego związku wewnątrz cieczy [3].

Do określenia krytycznego stężenia wykorzystuje się fizyczne właściwości roztworów demulgatorów, 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. W tym artykule w analogiczny sposób wyznaczone zostaną stężenia krytyczne demulgatorów metodą pomiarów lepkości.

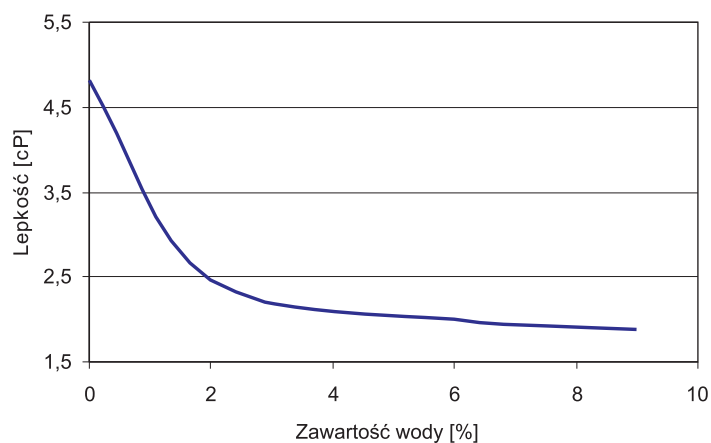
3. MATERIAŁ BADAWCZY I BADANIA

Badania prowadzono na ropie z odwiertu na Nizu Polskim (tab. 1), w której w trakcie wydobywania obserwuje się stały przyrost zawartości wody. W najbliższym czasie planuje się na tym obiekcie zastosowanie demulgatorów, przy czym dobór ich rodzaju i ilości powinien uwzględnić w jej składzie narastającą zawartość wody złożowej.

Tabela 1
Właściwości badanej ropy naftowej

Parametry	Jednostka	Wartości liczbowe
Gęstość	g/cm ³	0,815
Zawartość wody	% obj.	0,92
Zawartość chlorków	mg/dm ³	2086
Lepkość	cP	4,96
Parafina	% wag.	5,7
Oleje	% wag.	52,4
Żywice	% wag.	4,7
Asfalteny	% wag.	2,2

Ropa ta była bazą do utworzenia różnych emulsji z wodą złożową tegoż odwiertu. Zamierzając sprawdzić maksymalną ilość ewentualnie dawkowanego demulgatora (stężenia krytycznego) metodą pomiaru lepkości, postanowiono zbadać „tło lepkościowe” emulsji o różnej zawartości wody złożowej (rys. 1).



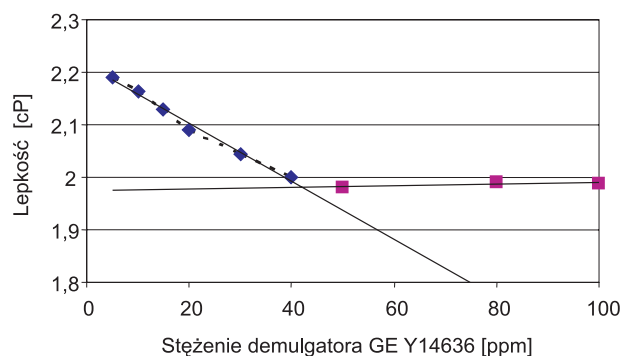
Rys. 1. Zmiana lepkości w zależności od zawartości wody w ropie naftowej

Sporządzono zestaw emulsji (o trwałości przez co najmniej dwie godziny) o zawartości wody do 9%, poprzez mieszanie z wodą złożową w wysokoobrotowym mikserze przez trzy minuty. Utworzone mieszanki (emulsje) oraz ropę surową i odwodnioną poddano badaniom lepkości w temperaturze 20°C wiskometrem Brookfield DV-II Pro.

Jak wynika z tego wykresu (rys. 1), największe skoki wartości lepkości obserwowane są w zakresie do kilku procent zawartości wody złożowej w ropie, a następnie następuje „wypłaszczenie” krzywej. Postanowiono do dalszych badań (doborze krytycznego stężenia demulgatora za pomocą lepkości) korzystać z emulsji zawierającej 5% wody. Jest to wartość pozwalająca popełniać niewielkie błędy wynikające podczas pomiarów lepkości. Z drugiej strony jednak przekroczenie zawartości wody w ropie znacznie powyżej 5% będzie wymagało podjęcia zmian technologicznych w prowadzeniu ruchu eksploatacji takiego odwiertu.

Kolejnym materiałem badawczym były demulgatory. Po wstępnej eliminacji wybrano do badań sześć środków nowej generacji oraz dla porównania jeden z produktów starszych.

Demulgatory pochodzą od czterech światowych producentów i są to: GE Y14636, GE TP-337, GE TP-338, GE Y-14602, T-2301, PI-4060 oraz 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.



Rys. 2. Zależność lepkości emulsji od stężenia dawki demulgatora

Na rysunku 2 na przykładzie jednego ze środków zilustrowano sposób określania krytycznego stężenia demulgatora, za pomocą badań zmian lepkości w zależności od stężenia dawkowanego środka chemicznego, które wyznaczono na przecięciu linii trendów grupy punktów. W tabeli 2 zestawiono wyniki pozostałych oznaczeń.

Otrzymane rezultaty (tab. 2) posłużyły do trzeciego etapu badań, czyli wyboru rodzaju najefektywniejszego środka demulgującego wybranej emulsji.

Badania szybkości wydzielania wody z ropy naftowej (emulsji z 5-procentową zawartością wody) przeprowadzono w temperaturze 20°C dla wszystkich środków w trzech stężeniach w stosunku stężeń krytycznych demulgatora: 40%, 100% i 200%.

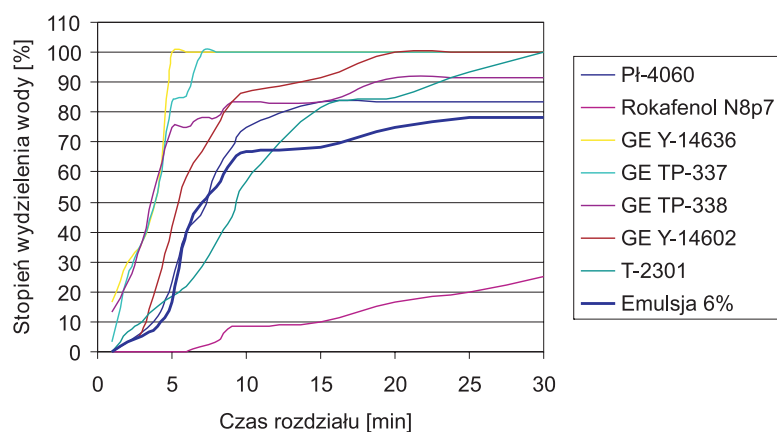
Tabela 2

Oznaczone krytyczne stężenie demulgatora

Demulgator	Stężenie [ppm]
GE Y-14636	43
GE TP-337	48
GE TP-338	52
GE Y-14602	53
T-2301	109
Pł-4060	48
Rokafenol N8p7	(50)*

* oznaczenie nieostre (niejednoznaczne)

Badania rozdziału faz woda – ropa naftowa prowadzono metodą klasyczną butelkową. Najlepsze wyniki z pośród przebadanych stężeń uzyskano przy dawce krytycznej dla GE Y14636, GE TP-337, GE TP-338, GE Y-14602, Pł-4060, natomiast przy dawce podwójnej (200%) dla T-2301 oraz Rokafenolu N8p7. Rezultaty te przedstawiono na rysunku 3.

**Rys. 3.** Porównanie skuteczności badanych demulgatorów

4. WNIOSKI

Otrzymane wyniki badań pozwalają wybrać grupę środków powierzchniowo czynnych charakteryzujących się szybkim wydzieleniem fazy wodnej w badanych warunkach, jak również pozwalają określić skuteczność dawki demulgatora.

Najszybciej i najskuteczniej wydzielana jest woda z demulgatora firmy GE Y-14636. Czas, jaki był potrzebny na wydzielenie całkowitej ilości wody zawartej w ropie naftowej,

wynosił około 5 minut. Pozostałe badane demulgatory znacznie wolniej wydzielaly wodę i całkowita ilość wydzielonej wody była obserwowana dopiero po około 20 minutach, a w przypadku Rokafenolu N8p7 nie udało się zaobserwować całkowitego wydzielenia wody i w tym układzie działał on emulgująco.

Można sądzić, że demulgatory, które szybko wydzieliły całą ilość wody, w warunkach dynamicznych (przepływu) będą ją wydzielały jeszcze szybciej.

LITERATURA

- [1] Ese M.E. *et. al.*: *Agein of interfacially Active Components and ist Effect on Emulsion Stability as Studied by Means of High Voltage Dielectric Spectroscop Measurements*. Coll. and Surf. A: Physykochem. Eng. Asp., 1997, 123–124, 225
- [2] Ese M.H. *et al.*: *Proporties 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] Kim Y.H., Wasan D.T., Breen P.J.: *A Study of Dynamic Interfacial Mechanism for Demulsification of W/O Emulsions*. Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 1995, 95, 235
- [5] *Zaawansowane metody chemii fizycznej*. Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego 2002. www.chemia.ul.edu.pl
- [6] Normy: ASTM D 96, PN-59/C-04087
- [7] Schramm L.I. *et. al.*: *Emulsions: Fundamentals and aplications in the Petroleum Industry*. Adv. Chem. Ser. ACS Washington DC, 1992, 231
- [8] Sjoblom J. *et. al.*: *Encyklopedic Handbook of Emulsion Technology*. New York City, 2001