

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний авіаційний університет

*Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису*

**ГОЛИЧ ЮРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ**

УДК 665.662.4+665.614

**РОЗРОБЛЕННЯ РЕЦЕПТУРИ  
НОВИХ НЕІОНОГЕННИХ ДЕЕМУЛЬГАТОРІВ  
ДЛЯ ЗНЕВОДНЕННЯ СКЛАДНИХ НАФТОВИХ ЕМУЛЬСІЙ**

05.17.07 – Хімічна технологія палива  
та паливно-мастильних матеріалів

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і тестів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ Голич Ю.В.

Науковий керівник – доктор технічних наук, професор Бойченко С. В.

Ідентичність усіх примірників дисертації  
ЗАСВІДЧУЮ

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради (\_\_\_\_\_) Л. М. Черняк

Київ-2019

## АНОТАЦІЯ

**Голич Юрій Володимирович. Розроблення рецептури нових неіоногенних деемульгаторів для зневоднення складних нафтових емульсій** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.07 – Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. – Національний авіаційний університет, Київ, 2019.

Роботу присвячено вирішенню проблеми зневоднення важких нафтових емульсій. У **першому розділі** розглянуто причини їх утворення, види, а також типи стабілізаторів емульсій, описано механізм старіння нафтових емульсій. Проаналізовано сучасні методи руйнування нафтових емульсій, серед яких застосування деемульгаторів є найбільш ефективним та доступним. Проведено критичний аналіз відомих деемульгаторів, серед яких виділено деемульгатори на основі блоккополімерів оксидів етилену та пропілену. Зазначено їх недостатню дію на важкі нафтові емульсії. Тому постає актуальним питання вибору нового деемульгатора, що буде ефективно руйнувати складні нафтові емульсії за найбільш оптимальних умов проведення процесу знесолення та зневоднення з мінімальними витратами на процес та впливом на навколишнє середовище.

У **другому розділі** наведено характеристику нафт, що були вибрані для досліджень, а саме – суміш нафт східноукраїнських родовищ (СНСР), суміш нафт західноукраїнських родовищ (СЗУР), орховицька нафта, суміш нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз», бугріватівська нафта, рожнятівська нафта, нафта Орховицького родовища та пасткові продукти, відібрані з резервуарів ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття». Ці нафти відрізняються за своїми фізико-хімічними характеристиками, різним ступенем обводненості та різною стійкістю емульсій.

На ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» спільно з автором було синтезовано низку блоккополімерів на основі оксидів етилену та пропілену, що за теоретичними даними повинні виявляти високі деемульгуючі властивості в процесах зневоднення та знесолення нафти та нафтових емульсій. Блоккополімери були

поділені на три групи за молекулярною масою  $M = 3200$ ,  $M = 3500$  та  $M = 6000$ . Своєю чергою дані блоккополімери різняться між собою за співвідношенням оксietiленових груп до оксипропіленових у макромолекулах.

**У третьому розділі** вивчали розчини блоккополімерів у воді та сольвенті. Дослідження фізико-хімічних властивостей блокполімерів та їх розчинів показали, що в усіх випадках зі збільшенням співвідношення ОЕ/ОП і молекулярної маси густина, температура застигання та в'язкість зростають. Для подальших лабораторних і промислових досліджень вибрано сольвент як розчинник для блоккополімерів. Серед блоккополімерів відібрано вісім проб із дев'яти.

Вивчали вплив тривалості відстоювання емульсії та кількості витраченого деемульгатора на ефективність зневоднення емульсії. Як емульсію використали емульсію гнідицівської нафти з вмістом води 6,8 %. Кількість введеного деемульгатора становила 10, 50, 70 та 100 г/т. Визначено, що найбільша деемульгуюча здатність проявляється після трьох годин відстоювання емульсії, а збільшення витрати блоккополімерів до 100 г/т збільшує ступінь зневоднення до 97–98 % для блоккополімерів з  $M = 3200$  та  $M = 3500$ . На цьому етапі відібрано чотири проби із восьми.

На наступному етапі проводили дослідження деемульгаторів на штучних нафтових емульсіях, приготовлених з використанням східноукраїнської, орховицької, коханівської нафти та водного розчину NaCl, що відрізнялись кількісним вмістом та способом приготування. За однакової температури (70 °C) емульсії, що містили коханівську нафту руйнували важче. Це можна пояснити наявністю високосмолистих речовин і збільшенням вмісту природних емульгаторів. Збільшення температури зневоднення з 50 до 80 °C підвищило ступінь зневоднення з 10–18 % до 85–99,9 %. Для подальших досліджень вибрано деемульгатор з молекулярною масою 3500 та співвідношенням ОЕ/ОП – 85/15. На даний деемульгатор розроблено технічні умови як на продукт із промисловою назвою «Деемульгатор ДМ-3».

**Четвертий розділ** присвячено вивченню зневоднення нафти за допомогою нового деемульгатора ДМ-3. Перед проведенням дослідження визначали фізико-хімічні властивості нафти, вміст у них смол, асфальтенів, а також залежність в'язкості

нафт від температури. Встановлено, що найбільшу кількість смол і асфальтенів містить нафта Орховицького родовища, її додавали до основних нафт для створення більш стійкої емульсії. Найменшу кількість смол та асфальтенів містили нафта Рожнятівського родовища та пастковий продукт. Із згаданих вище нафт готували емульсії. У процесі дослідження встановлювали залежність ступеня зневоднення емульсій від їх характеристики: в'язкості, вмісту смол та асфальтенів, а також вмісту металів.

Аналізуючи одержані результати, встановлено, що найбільший ступінь зневоднення виявили СЗУР та нафта Рожнятівського родовища – 99,56 та 97,76 % відповідно. Незважаючи на те, що вміст заліза в нафті Рожнятівського родовища був більший за СНСР, а вміст інших металів (кальцію, магнію, натрію) перевищував у 5–7 разів, ступінь зневоднення СНСР та суміші нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз» становив лише 8,9 та 12,6 % відповідно. Зруйнувати емульсію пасткового продукту не вдалося.

Метою наступних досліджень було визначення оптимальних параметрів процесу зневоднення штучно приготовлених емульсій із суміші нафт та пасткового нафтопродукту. У процесі виконання досліджень були використані нафта Рожнятівського родовища, суміш західноукраїнських нафт (СЗУН), пастковий продукт, відібраний з резервуарів ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття». Аналіз досліджень показав, що оптимальна кількість пасткового продукту в емульсії, за якої відбувається зневоднення, становить не більше 10 %.

Окрім пасткового нафтового продукту існують так звані амбарні нафти, що тривалий час зберігаються, утворюючи важкі емульсії, що важко зневоднюються. Для досліджень було використано амбарну нафту Охтирського НГДУ. Найбільшу деемульгуючу здатність при зневодненні цієї нафти показав деемульгатор ДМ-3 за температури емульсії 80 °С, витраті 5 мл на 100 мл емульсії.

Для покращення мийних властивостей до деемульгатора додавали поліетиленгліколь (ПЕГ) з молекулярною масою 400, або поліпропіленгліколь (ППГ), як розчинник використовували сольвент та ізопропіловий спирт. Це мало забезпечувати розчинність деемульгатора як у водному так і в нафтовому

середовищі, та покращувати його деемульгуючу здатність. Аналізуючи одержані результати, встановлено, що додавання ПЕГ збільшує деемульгуючу здатність деемульгатора на 14–16 % в умовах температур зневоднення 60–70 °С та на 3 % за температури 80 °С. Дещо менше впливає додавання ППГ, збільшуючи деемульгуючу здатність на 11–12 %, а за температури 80 °С зменшив її на 11,5 %.

Деемульгатори мають хороші мийні властивості, а також властивість змивати з внутрішніх стінок труб не тільки плівку нафти, але й захисну плівку адсорбованого на них інгібітора корозії. У зв'язку із цим актуальним є вплив деемульгаторів на корозію обладнання. Для дослідження зазначених технологічних проблем вивчався вплив досліджуваних деемульгаторів на корозію нафтопереробного обладнання. Встановлено, що досліджувані деемульгатори гальмують корозійні процеси та проявляють захисний ефект. ДМ-3 проявив найбільші захисні властивості на рівні 42,8 %.

**П'ятий розділ** присвячено вивченню ефективності деемульгатора ДМ-3 в промислових умовах, де порівнювали його дію з промисловими аналогами імпортного та вітчизняного виробництва. Наведено результати лабораторних досліджень у лабораторії ПАТ «Укртатнафта», ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття», промислові випробування на ПАТ «Укртатнафта», ТЗОВ «Кіровоградська нафтова компанія». Усі дослідження підтвержені відповідними актами. Лабораторні та промислові дослідження показали високу ефективність розробленого деемульгатора ДМ-3 порівнянно з відомим ПМ-1441, Диссольван 4411 та Demtrol. У розділі подано технологічну схему одержання деемульгатора ДМ-3.

**Ключові слова:** деемульгатори, нафта, емульсії, властивості, рецептури, технологія, зневоднення.

## SUMMARY

**Yurii V. Holych. Formulation of new nonionic demulsifiers for dehydration of complex crude oil emulsions.** – Manuscript.

Ph.D. Thesis in Engineering Sciences Majoring in 05.17.07 – Fuels and Lubricants Chemical Engineering. – National Aviation University, Kyiv, 2018.

The paper is dedicated to solving a problem of dehydration of heavy crude oil emulsions. **The first section** explores causes of their formation, their types, as well as types of emulsion stabilizers, describes a mechanism of aging of crude oil emulsions. Modern methods of breaking crude oil emulsions have been analyzed, among which application of demulsifiers renders the most efficient and affordable. A critical analysis of known demulsifiers has been performed, among which demulsifiers on the basis of block co-polymers of ethylene oxide and propylene oxide have been identified. Their inadequate effect on heavy crude oil emulsions has been noted. Therefore, it becomes important to select a new demulsifier, which will efficiently break complex crude oil emulsions under the most optimal desalting and dehydration process conditions with minimum investments into the process and minimum harm to the environment.

**The second section** provides characteristics of crude oils selected for the research, in particular – mixture of crude oils from East-Ukrainian oilfields, mixture of crude oils from West-Ukrainian oilfields, crude oil from Orkhovychy oilfield, mixture of crude oils produced by “Chernigivnaftogaz” Oil and Gas Production Company, crude oils from Bugruvativsk and Rozhniativ oilfields and slop oils taken from tanks of PJSC “Naftokhimik Prykarpattia”. These crude oils differ by their physical and chemical properties, have different levels of hydration and different stability of emulsions.

PJSC “Barva” Fine Organic Synthesis Plant” in collaboration with the author synthesized a number of block co-polymers on the basis of ethylene oxide and propylene oxide, which, based on theoretical data, must demonstrate strong demulsifying capabilities

in the processes of desalting and dehydration of crude oils and crude oil emulsions. Block co-polymers were divided into 3 groups by molecular weight  $M = 3200$ ,  $M = 3500$  and  $M = 6000$ . In their turn, these block co-polymers differ from each other by the ratio of oxyethylene groups to oxypropylene groups in macromolecules.

**The third section** studies aqueous and solvent solutions of block co-polymers. Research of physical and chemical properties of block co-polymers and their solutions showed that in all cases when the ethylene oxide / propylene oxide ratio and molecular weight increased, the density, pour point and viscosity also increased. For further laboratory and industrial research, solvent was selected as a block co-polymers dissolvent. As for block co-polymers, eight out of nine samples were selected.

Effect of emulsion settling duration and amount of added demulsifier on efficiency of emulsion dehydration has been explored. Emulsions of Hnidytsi crude oil with water content of 6,8 % were used as emulsion. Demulsifier was added in amounts of 10, 50, 70 and 100 g/ton. It was found out that the highest demulsifying capability revealed itself after three hours of emulsion settling, and if addition rate of block co-polymers was increased to 100 g/ton, the dehydration level increased to 97–98 % for block co-polymers of  $MW = 3200$  and  $MW = 3500$ . At this stage, 4 samples out of 8 were selected.

At the following stage, demulsifiers were tested on artificial crude oil emulsions prepared using crude oils from East-Ukrainian, Orkhovychy, Kokhanivka oilfields and aqueous solution of NaCl that differed in quantitative content and method of preparation. At the same temperature (70 °C), emulsions that contained crude oil from Kokhanivka oilfield were more difficult to break. This can be attributed to the presence of substances with high content of resins and increased content of natural emulsifiers. Raising dehydration temperature from 50 °C to 80 °C increased the dehydration level from 10–18 % to 85–99,9 %. Demulsifier with molecular weight of 3500 and ethylene oxide / propylene oxide ratio of 85/15 was selected for further research. Technical specification was developed for this demulsifier as a product with commercial name “DM-3 Demulsifier”.

**The forth section** is dedicated to exploring crude oil dehydration with the help of the new DM-3 demulsifier. Prior to the research, physical and chemical properties of crude oils, their resins and asphaltenes contents were determined, together with the crude oil viscosity

as function of temperature. It was found out that crude oil from Orkhovychy oilfield had the highest content of resins and asphaltenes, it was added to main crude oils to obtain a more stable emulsion. Crude oil from Rozhniativ oilfield and slop oil had the lowest content of resins and asphaltenes. The above-mentioned crude oils were used for preparation of emulsions. In the course of the research, it was determined how the level of emulsions dehydration depended on their properties: viscosity, resins content and asphaltenes content, as well as metals content.

On having analyzed the results obtained, it has been ascertained that the mixture of crude oils from West-Ukrainian oilfields and crude oil from Rozhniativ oilfield demonstrated the highest dehydration level – 99,56 and 97,76 % respectively. Despite the fact that iron content of crude oil from Rozhniativ oilfield was higher than that of the mixture of crude oils from East-Ukrainian oilfields, and content of other metals (calcium, magnesium, sodium) was 5–7 times higher, the dehydration level of the mixture of crude oils from East-Ukrainian oilfields and the mixture of crude oils produced by “Chernigivnaftogaz” Oil and Gas Production Company constituted only 8,9 and 12,6 % respectively. The attempt to break the slop oil emulsion failed.

The objective of the following research was to determine optimal process parameters of dehydration of artificial emulsions composed of a mixture of crude oils and slop oil. In the course of the research, crude oil from Rozhniativ oilfield, mixture of crude oils from West-Ukrainian oilfields and slop oils taken from tanks of PJSC “Naftokhimik Prykarpattia” were used. Analysis of the research results showed that an optimal content of slop oil in an emulsion, at which the dehydration process took place, did not exceed 10 %.

In addition to slop oil, so called “pit oils” exist that are stored for a long time forming heavy emulsions, which are difficult to dehydrate. Pit oil from Okhtyrka Oil and Gas Production Company was used for the research. DM-3 demulsifier demonstrated the best demulsifying capability in the process of dehydration of that oil at emulsion temperature of 80 °C, added at a rate of 5 ml per 100 ml of emulsion.

To improve detergent properties, polyethylene glycol (PEG) with molecular weight of 400, or polypropylene glycol (PPG), was added to the demulsifier, solvent and



isopropyl alcohol were used as dissolvent. The intent was to ensure that the demulsifier was soluble both in aqueous and oil environment and to improve its demulsifying capability. On having analyzed the results obtained, it has been ascertained that addition of PEG improved the demulsifying capability of the demulsifier by 14–16 % at dehydration temperatures of 60–70 °C and by 3 % at temperature of 80 °C. Addition of PPG rendered less effective improving the demulsifying capability by 11–12 %, and at temperature of 80 °C decreasing it by 11,5 %.

Demulsifiers have good detergent properties and are capable of not only washing off an oil film from internal walls of pipes, but also a protective film of corrosion inhibitor adsorbed on them. In this regard, effect of demulsifiers on corrosion of equipment is of importance. To investigate the above-mentioned processing issues, effect of demulsifiers under research on oil processing equipment corrosion was studied. It has been found that demulsifiers being tested inhibit corrosion processes and demonstrate protective effect. DM-3 has demonstrated the highest protective performance at 42,8 %.

**The fifth section** is dedicated to exploring the efficiency of DM-3 demulsifier in commercial environment, where its effect was compared to that of its commercial equivalents imported and produced locally. Lab test results obtained in the laboratories of PJSC “Ukrtatnafta” and PJSC “Naftokhimik Prykarpattia”, pilot test results obtained at PJSC “Ukrtatnafta” and LLC “Kirovograd Oil Company” have been presented. All the tests have been supported with appropriate certificates. Laboratory and industrial tests have proven high performance of devised DM-3 demulsifier in comparison with known PM-1441, Dissolvan 4411 and Demtrol. The section contains DM-3 demulsifier production process diagram.

**Key words:** demulsifiers, crude oil, emulsions, properties, recipes, technology, dehydration.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бабатунде О., Бойченко С., Топільницький П., Голич Ю., Романчук В. Умови підготовки нігерійських нафт для одержання з них високоякісних паливних фракцій / Systemy I Środki transportu samochodowego. Badania i technologia silników spalinowych. Monografia. Seria: Transport. – 2017. – Nr 9. – P. 15–23. *Особистий внесок автора полягає в узагальненні результатів дослідження.*

2. Вплив фізико-хімічних характеристик нафт на їх ступінь зневоднення / Юрій Голич, Бойченко Сергій, Петро Топільницький, Вікторія Романчук // Проблеми хіммотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: Монографія / за заг. ред. проф. С. В. Бойченка. – К.: Центр навчальної літератури, 2017. – Розд. II. – С. 136–141. *Особистий внесок автора полягає в узагальненні результатів експериментів.*

3. Топільницький П. І., Бойченко С. В., Лазорко О. І., Романчук В. В., Голич Ю. В. Дослідження фізико-хімічних властивостей неіоногенних деемульгаторів на основі оксидів етилену і пропілену / Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 6/6 (66), 2013. – С. 47–51. *Особистий внесок автора полягає в аналізі літератури, виконанні дослідів, узагальненні інформації.*

4. Бойченко С. В., Лазорко О. І., Голич Ю. В., Топільницький П. І., Романчук В. В. Деемульгуюча здатність блоккополімерів на основі оксидів етилену та пропілену Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 1/6 (67) 2014. – С. 27–32. *Особистий внесок автора полягає у виконанні дослідів, обробленні та узагальненні результатів.*

5. P. Topilnytskyu, V. Romanchuk, S. Boichenko, Y. Golych Physico-chemical properties and efficiency of demulsifiers based on block copolymers of ethylene and propylene oxides / Chemistry & Chemical technology. – 2014. – Vol. 8. – № 2. – P. 211–218. *Особистий внесок автора полягає у виконанні дослідів, обробленні та узагальненні результатів.*

6. Топільницький П. І., Романчук В. В., Бойченко С. В., Голыч Ю. В. Промышленные испытания неионогенного деэмульгатора после длительного

хранения / Химическая техника, ООО «Информ.-изд. центр «КХТ» Москва, 7/2014. – С. 18–20. *Особистий внесок автора полягає в обробленні та узагальненні одержаних результатів.*

7. Топільницький П. І., Голич Ю. В., Романчук В. В. Дослідження нейогенних деемульгаторів різної будови на штучних нафтових емульсіях / Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – № 787. – 2014. – С. 169–173. *Особистий внесок автора полягає в приготуванні нафтових емульсій, виконанні дослідів, обробленні та узагальненні результатів.*

8. Голич Ю. В., Бойченко С. В., Топільницький П. І., Романчук В. В. Залежність зневоднення нафт від фізико-хімічної характеристики / Нафтогазова галузь України. – Київ, – 2015. – № 1. – С. 25–30. *Особистий внесок автора полягає у виконанні досліджень, обробленні та узагальненні результатів.*

9. Топільницький П., Романчук В., Голич Ю. Зневоднення суміші нафт і пасткового продукту / Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – № 812 «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2015. – С. 152–157. *Особистий внесок автора полягає у моделюванні процесів зневоднення, узагальненні результатів експериментів.*

10. Топільницький П. І., Романчук В. В., Голич Ю. В. Лабораторні та промислові дослідження деемульгаторів різних виробників / Вісник Національного Університету «Львівська політехніка», серія «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2016. – № 84. – С. 85–92. *Особистий внесок автора полягає в обробленні результатів досліджень*

11. Тертишна О., Мартиненко В., Замікула К., Топільницький П., Голич Ю. Forming of Crude oil Mixtures with Increased Yield of Target Fractions / Chemistry & Chemical technology. – Vol. 11. – № 3. – 2017. – P. 383–387. *Особистий внесок автора полягає в обробленні та узагальненні результатів.*

12. Патент 105100 Україна МПК С10G33/04 Спосіб зневоднення та знесолення нафтових емульсій / С. В. Бойченко, П. І. Топільницький, В. В. Романчук, О. І. Лазорко, Ю. В. Голич. Заявник та патентовласник НАУ, № U 2015 06762; заявл.08.07.2015; опубл.10.03.2016, Бюл. № 5. *Участь автора полягає у розробленні формули винаходу та підготовці матеріалів.*

13. Голич Ю. В., Лазорко О. І., Топільницький П. І., Романчук В. В. Дослідження неіоногенних деемульгаторів на основі оксидів етилену та пропілену / VII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» Збірник тез доповідей. – Львів. – 2014. – С. 28. *Особистий внесок автора полягає у виконанні досліджень, узагальненні результатів експериментів*

14. Голич Ю. В., Лазорко О. І., Топільницький П. І., Романчук В. В. Вплив хімічного складу неіоногенних деемульгаторів на їх деемульгуючу здатність / VII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» Збірник статей. – Львів, – 2014. – С. 36–41. *Особистий внесок автора полягає у виконанні досліджень, узагальненні результатів експериментів*

15. Топільницький П. І., Романчук В. В., Голич Ю. В., Бойченко С. В. Визначення фізико-хімічних властивостей та ефективності деемульгаторів на основі оксидів етилену та пропілену / V Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хіммотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних та альтернативних паливно-мастильних матеріалів»: Монографія, Київ, 2014. – С. 178–180. *Особистий внесок автора полягає в узагальненні результатів експериментів.*

16. Лазорко О. І., Романчук В. В., Голич Ю. В. Використання нових реагентів для запобігання корозії на НПЗ України / IX Міжнародна науково-практична конференція «Нафта і газ України-2013» УНГА, Яремче. – 2013. – С. 96–97. *Особистий внесок автора полягає в аналізі, систематизації та узагальненні даних літератури.*

17. Топільницький П. І., Лазорко А. І., Бойченко С. В., Голыч Ю. В. Исследование неионогенных деэмульгаторов на основе оксидов этилена и пропилена / Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2014», г. Уфа. – С. 144–145. *Особистий внесок автора полягає у виконанні досліджень та узагальненні результатів експериментів.*

18. Топільницький П. І., Голич Ю. В., Романчук В. В., Ониськів І. М. Підтвердження хімічної будови деемульгаторів методом інфрачервоної спектроскопії / I Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми хімії

та технології органічних речовин». – Львів. – 2015. – С. 69. *Особистий внесок автора полягає у виконанні досліджень та узагальненні результатів експериментів.*

19. Топильницький П. И., Голыч Ю. В., Романчук В. В. Обезвоживание смеси нефтей и ловушечного продукта / Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2015». – Уфа. – С. 40–41. *Особистий внесок автора полягає у проведенні процесу зневоднення емульсії та узагальненні результатів експериментів.*

20. Топильницький П. И., Романчук В. В., Голыч Ю. В. Лабораторные и промышленные исследования деэмульгаторов разных производителей / Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2016», Уфа. – С. 117–118. *Особистий внесок автора полягає в аналізі та систематизації експериментальних даних промислових лабораторій, узагальненні результатів.*

21. Голич Ю., Топільницький П., Романчук В. Лабораторні та промислові дослідження деемульгаторів різних виробників / VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» Збірник тез доповідей. – Львів, 2016. – С. 20. *Особистий внесок автора полягає в аналізі та систематизації експериментальних даних промислових лабораторій, узагальненні результатів.*

22. Голич Ю., Топільницький П., Романчук В. Зневоднення пасткових продуктів та амбарних нафт / IX Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» Збірник тез доповідей. – Львів. 2018. – С. 430. *Особистий внесок автора полягає в аналізі та систематизації експериментальних даних промислових лабораторій, узагальненні результатів*

## ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
SUMMARY.....	6
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	10
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ НЕІОНОГЕННИХ ДЕЕМУЛЬГАТОРІВ РІЗНОЇ БУДОВИ НА ШТУЧНИХ НАФТОВИХ ЕМУЛЬСІЯХ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ) .....	22
1.1. Утворення нафтових емульсій, їх типи та стійкість.....	22
1.2. Стабілізатори нафтових емульсій.....	26
1.3. Методи руйнування нафтових емульсій.....	30
1.4. Вимоги до деемульгаторів, їх види та властивості.....	33
1.5. Корозійна активність деемульгаторів.....	39
1.6. Сучасні деемульгатори.....	40
1.7. Механізм старіння нафтових емульсій.....	43
1.8. Вплив хімічної природи частинок механічних домішок на процеси утворення стійких «пасткових» емульсій.....	47
1.9. Методи і засоби оброблення стійких «застарілих» нафтових емульсій, що містять підвищену кількість механічних домішок.....	49
Постановка цілей та завдань досліджень .....	54
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТ, ПРЕДМЕТ І МЕТОДИ ВИКОНАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	56
2.1. Характеристика нафт, обраних для створення емульсій .....	56
2.2. Методи виконання досліджень .....	58
2.3. Приготування та дослідження нафтових емульсій .....	60
2.4. Схема синтезу блоккополімерів на основі оксидів етилену та пропілену .....	60
2.5. Підтвердження хімічного складу одержаних блоккополімерів ...	63

	15
2.6. Приготування розчинів блоккополімерів .....	64
2.7. Визначення ефективності деемульгаторів на основі блоккополімерів оксидів алкіленів .....	65
2.8. Визначення корозійної активності деемульгатора .....	66
2.9. Характеристика відомих деемульгаторів, обраних для порівняння ефективності зневоднення .....	68
Висновки до розділу 2 .....	70
<b>РОЗДІЛ 3. ВИВЧЕННЯ ДЕЕМУЛЬГУЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ НОВИХ ДЕЕМУЛЬГАТОРІВ НА РІЗНИХ НАФТОВИХ ЕМУЛЬСІЯХ.....</b>	<b>71</b>
3.1. Визначення фізико-хімічних характеристик активних основ деемульгаторів і їх розчинів .....	71
3.2. Вплив факторів на деемульгуючу здатність блоккополімерів на основі оксидів етилену та пропілену .....	79
3.3. Дослідження деемульгаторів на штучних нафтових емульсіях...	89
Висновки до розділу 3 .....	94
<b>РОЗДІЛ 4. ЗНЕВОДНЕННЯ ВАЖКИХ НАФТОВИХ ЕМУЛЬСІЙ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ НОВОГО ДЕЕМУЛЬГАТОРА .....</b>	<b>95</b>
4.1. Зневоднення нафт з високим вмістом смолисто-асфальтенових речовин .....	96
4.2. Зневоднення суміші нафт і пасткового продукту .....	107
4.3. Зневоднення амбарної нафти деемульгатором ДМ-3 .....	113
4.4. Зневоднення емульсії деемульгатором ДМ-3 з додаванням поверхнево-активних речовин (ПАР) .....	114
4.5. Визначення захисних протикорозійних властивостей деемульгаторів.....	116
Висновки до розділу 4 .....	118
<b>РОЗДІЛ 5. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ, ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ Й ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ</b>	

	16
РАЦІОНАЛЬНОГО ВИКОРИСТАННЯ ДЕЕМУЛЬГАТОРА ДМ-3 .....	119
5.1. Порівняльні лабораторні дослідження деемульгатора ДМ-3.....	119
5.2. Порівняльні дослідження деемульгатора ДМ-3 із промисловими аналогами .....	122
5.3. Технологічна схема одержання деемульгаторів ДМ-3 і ДМ-3М .....	127
5.4. Практичні рекомендації раціонального використання деемульгатора ДМ-3 .....	128
Висновки до розділу 5 .....	131
ВИСНОВКИ .....	132
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	134
ДОДАТКИ .....	153



## ВСТУП

**Актуальність теми.** Видобування нафти обов'язково супроводжується наявністю пластової води, що утворює нафтові емульсії. Залежно від властивостей пласта, способу видобування нафти, тривалості експлуатації свердловини обводненість нафти може змінюватись від 1 до 90 %. Емульгована пластова вода та солі, що входять до її складу (хлориди Na, Mg, Ca, сульфати та бікарбонати) є небажаними компонентами під час перероблення нафти. Вода збільшує затрати під час перекачування нафти, а наявні солі призводять до утворення відкладень у теплообмінниках і трубах печей, погіршуючи теплообмін. Хлориди під час дистиляції нафти гідролізують із виділенням HCl, що призводить до корозії обладнання, зменшує міжремонтний пробіг, викликає аварії та тривалі простої установок.

Зневоднення нафти полягає у руйнуванні емульсії та видаленні з неї пластової води разом з основною масою солей та механічних домішок. Згідно із сучасними вимогами, у нафті, що надходить на первинну переробку, вміст солей не має перевищувати 3 мг/л, води – 0,2 % об.

Поверхнево-активні речовини (ПАР), що застосовують для руйнування емульсій, – здебільшого деемульгатори неіоногенного типу. Витрата цих деемульгаторів становить 5–15 г/т нафти й залежить від природи нафти, ступеня її підготовки на промислі та технологічного режиму знесолення.

Практичний досвід свідчить, що на вітчизняні нафтопереробні заводи (НПЗ) внаслідок залучення до перероблення застарілих, важких емульсій або пасткових нафт надходить значна кількість погано знесоленої, високоемульсійної нафти. Такі емульсії важко зруйнувати навіть за допомогою вже відомих деемульгаторів, що застосовуються на НПЗ.

Саме тому **актуальним науково-прикладним завданням** є обґрунтування вибору нового складу деемульгатора, що буде ефективно руйнувати складні нафтові емульсії. Сучасний деемульгатор повинен мати високі деемульгуючі властивості до руйнування різних типів емульсій, бути дешевим, не переходити у сольовий розчин, не містити сполук, розклад яких призводитиме до дезактивації каталізаторів, бути стабільним під час зберігання,

не токсичним, не викликати корозії труб і обладнання, а навпаки повинен мати задовільні захисні антикорозійні властивості. При цьому важливим є вибір найбільш оптимальних умов процесу знесолення та зневоднення з мінімальними витратами на процес і впливом на довкілля.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась згідно з планами наукових досліджень кафедри екології Навчально-наукового інституту екологічної безпеки та Українського науково-дослідного та навчального центру хіммотології і сертифікації паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин Національного авіаційного університету в межах науково-дослідних проектів №509-ДБ08 «Розробка наукових основ економії та раціонального використання традиційних моторних палив та перспективи розвитку альтернативних джерел енергії для транспортних засобів» (державний реєстраційний номер 0108U004068), № 78/10.02.03 «Обґрунтування перспективної технологічної схеми переробки іракських нафт» (державний реєстраційний номер 0113U006544) і № 56/10.02.03 «Визначення деемульгуючої здатності активних основ неіоногенних деемульгаторів на штучно створених нафтових емульсіях».

**Мета та завдання дослідження.** Метою роботи є вдосконалення процесу глибокого знесолення та зневоднення нафти, розроблення рецептури універсального деемульгатора для руйнування водонафтових емульсій з високою агрегативною та кінетичною стійкістю.

Для досягнення мети необхідно розв'язати такі основні **завдання**:

- узагальнити сучасні уявлення про механізм дії деемульгаторів;
- встановити найбільш перспективні структури та хімічну природу активної основи деемульгаторів;
- дослідити основні чинники впливу на руйнування нафтових емульсій;
- дослідити взаємозв'язок деемульгуючої активності синтезованих ПАР з їх складом і будовою та на підставі цих даних створити композицію для руйнування водонафтових емульсій на електрозневоднювальних установках НПЗ;
- визначити оптимальні умови зневоднення та знесолення складних нафтових емульсій з використанням розробленого деемульгатора;

- визначити антикорозійні властивості розробленого деемульгатора;
- розробити практичні рекомендації щодо раціонального використання розробленого деемульгатора.

**Об'єкт дослідження** – зневоднення та знесолення нафт неіоногенним деемульгатором на основі оксидів етилену та пропілену.

**Предмет дослідження** – водні емульсії суміші східноукраїнських нафт, суміші західноукраїнських нафт, коханівської, бугріватівської, орховицької, гнідинцівської нафт і пасткових нафтопродуктів.

**Методи дослідження.** Основні експериментальні результати роботи отримано за допомогою сучасних методів досліджень. В'язкість, густину, температуру застигання, фізико-хімічні властивості нафт визначали стандартними методами. Фракційний склад нафт визначали методом імітованої дистиляції. Дослідження хімічного складу речовин проводили методом ІЧ-спектроскопії. Визначення вмісту металів у нафтах виконували з використанням атомно-абсорбційних спектрофотометрів ContrAA 700, AAS-1N та C-115. Вміст хлористих солей у нафті до і після зневоднення визначали методом індикаторного титрування хлористих солей у водній витяжці розчином азотнокислої ртуті. Дослідження вмісту води в емульсіях визначали за методом Діна-Старка. Дослідження властивостей деемульгаторів виконували методом термохімічного відстоювання. Корозійну активність деемульгатора виконували гравіметричним методом.

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Встановлено, що в деемульгаторі на основі блоккополімерів оксиду етилену та оксиду пропілену співвідношення оксиду етилену до оксиду пропілену 2:1 у блоккополімері та співвідношення оксиду етилену та оксиду пропілену 85:15 в оксиетиленових блоках за загальної молекулярної маси блоккополімеру 3500 призводить до збільшення дифундування деемульгатора у нафтовому та водному середовищах до межі фаз, що підвищує його деемульгуючу здатність.

2. Узагальнено та розширено сучасні уявлення про механізм дії деемульгаторів. Установлено залежність кількості залишкової води після оброблення нафти розробленим деемульгатором від його хімічного складу,

питомої витрати, температури та типу емульсії. Доведено, що деемульгатор із вмістом оксиду пропілену в комбінованому блоккополімері близько 43 % виявляє найвищу ефективність для всіх типів нафт через збільшення гідрофобності гідрофільної частини деемульгатора.

3. Встановлено найбільш перспективну структуру та хімічну природу активної основи деемульгаторів. Доведено, що додавання як змочувача поліетиленгліколю з молекулярною масою 400 у кількості до 5 % у склад деемульгатора на основі оксидів етилену та пропілену збільшує зневоднення складних високообводнених нафтових емульсій.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено спосіб зневоднення та знесолення нафтових емульсій. Рецептuru запропонованого деемульгатора апробовано та випробувано в лабораторних і промислових умовах на ТзОВ «Кіровоградська нафтова компанія», ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття». Визначено оптимальні умови процесу знесолення та зневоднення суміші нафт українського видобутку з використанням розробленого деемульгатора. Встановлено, що при вмісті смол і асфальтенів у нафтових емульсіях понад 9 % ефективність їх зневоднення погіршується на 80–90 %. Доведено, що досліджувані деемульгатори гальмують корозійні процеси та виявляють захисний ефект у середовищі водного розчину солей та палива для повітряно-реактивних двигунів. Найбільші захисні властивості (на рівні 42,8 %) виявив деемульгатор ДМ-3. Надано рекомендації щодо витрати деемульгатора та температурного режиму зневоднення різних типів нафт. Практична цінність і новизна отриманих результатів підтверджені патентом України та актом упровадження.

**Особистий внесок здобувача.** Автором дисертаційної роботи самостійно виконано аналітичну та експериментальну частини роботи, лабораторні випробування синтезованих блоккополімерів, їх водних і сольвентних розчинів. У статтях, опублікованих у співавторстві, особистий внесок автора полягає в постановці завдань досліджень, виконанні експериментальної частини, обґрунтуванні досліджуваних умов і параметрів, а також аналізі отриманих даних. Основний зміст роботи, висновки та рекомендації розроблені й скомпоновані автором самостійно. Дослідження фізико-хімічних властивостей

розроблених деемульгаторів виконувались на кафедрі екології Національного авіаційного університету та в лабораторіях ПАТ «Укртатнафта». Формулювання мети й завдань досліджень, обговорення результатів на етапах виконання дисертаційної роботи виконувались спільно з науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення роботи доповідались на IX Міжнародній науково-практичній конференції «Нафта і газ України-2013» УНГА (Ів.-Франківська обл., с. Яремче, 2013 р.), VII, VIII та IX МНТК «Поступ у нафтопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2014 р., 2016 р., 2018 р.), V і VI МНТК «Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних та альтернативних паливно-мастильних матеріалів» (м. Київ, 2014 р., 2017 р.), XXII, XXIII, XXIV Міжнародних науково-практичних конференціях «Нафтогазопереробка» (м. Уфа, 2014 р., 2015 р., 2016 р.), XXVIII Міжнародній конференції «Sakon 17» (Жешувський технологічний університет, м. Жешув, Польща, 2017).

**Публікації.** Основні результати дисертаційних досліджень та зміст роботи викладено у 22 наукових працях: 2 розділи монографій (1 виданий за кордоном), 9 статей у наукових фахових виданнях, із них 4 у фахових виданнях, що входять до науково-метричних баз даних, 5 – у фахових наукових журналах з переліку МОН, 1 патент України та 10 матеріалів і тез доповідей наукових конференцій різного рівня.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5-ти розділів, висновків, списку використаних джерел (154 найменування) та 6-ти додатків. Містить 35 таблиць та 23 рисунки. Загальний обсяг дисертації – 171 сторінка, додатки викладені на 18 сторінках. Обсяг, що займають ілюстрації, таблиці, список використаних джерел і додатки становить 51 сторінку.

## РОЗДІЛ 1

### ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ НЕІОНОГЕННИХ ДЕЕМУЛЬГАТОРІВ РІЗНОЇ БУДОВИ НА ШТУЧНИХ НАФТОВИХ ЕМУЛЬСІЯХ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

В Україні щорічно видобувають близько 3 млн тонн нафти разом з газовим конденсатом, перероблення яких забезпечує близько 20 % потреб країни в нафтопродуктах. Для оптимального завантажування потужностей нафтопереробної промисловості нафтою в Україну щорічно потрібно імпортувати від 8 до 10 млн тонн нафти. Найбільшим постачальником сирової нафти була Російська Федерація, проте в перспективі очікується диверсифікація поставок нафтової сировини з Казахстану, Азербайджану, Білорусі, Румунії, Польщі, Литви та країн Близького Сходу. Через значну зміну в асортименті нафтової сировини, що перероблятиметься на НПЗ України, типи і властивості нафтових емульсій будуть також змінюватись. Тому, для якісної підготовки нафти перед подальшою її переробкою потрібні деемульгатори універсальної дії, котрі будуть відповідати сучасним вимогам та завданням щодо ефективної та глибокої підготовки нафти на установках знесолення та зневоднення.

#### **1.1. Утворення нафтових емульсій, їх типи та стійкість**

Пластова вода є супутньою нафті на всіх нафтових родовищах, хоча водонафтові емульсії, переважно, в пласті не трапляються. Однак, унаслідок інтенсивного перемішування води з нафтою під час турбулентного руху в трубопроводах, штуцерах, насосах, викидних лініях і нафтозбірних системах утворюються емульсії різної стійкості. Для їх руйнування інколи потрібно прикласти значних зусиль.

Наявність у воді хлоридів (як неорганічних, так і органічних), сполук сірки, кислот призводить до корозії обладнання. Особливу увагу слід звернути

на процес первинної переробки нафти, що є одним з найбільш металоємких на кожному НПЗ [1–3].

Вартість втрат від корозії саме в процесах переробки сягає 70 % всіх збитків від корозії в нафтовій промисловості. Це збитки внаслідок простоїв, витрат на ремонт і відновлення зруйнованого в результаті корозії обладнання, сюди також потрібно додати вартість нового обладнання, що встановлюється взамін зношеного, вартість ремонтних робіт, недовиробленої продукції у зв'язку із зупинками установок, втрат нафтопродуктів через нещільності в апаратурі, що негативно впливає на екологію та шкодить довкіллю [4], погіршення якості бензинів, дизельних і реактивних палив [5].

Тому, для забезпечення необхідної якості нафти для подальшого транспортування на переробку на промислах проводять її стабілізацію та зневоднення [6–10].

Емульсія – це гетерогенна система, яка складається з двох взаємонерозчинних чи малорозчинних рідин, одна з яких диспергована в іншій у вигляді дрібних крапель (глобул) діаметром, що перевищує 0,1 мкм [11,12].

Розрізняють такі типи нафтових емульсій: нафта у воді Н/В (гідрофільна, або емульсія прямого типу) і вода в нафті В/Н (гідрофобна, або емульсія оберненого типу). У першому випадку краплі нафти розподілені у водяному дисперсійному середовищі, в іншому – дисперсну фазу утворюють краплі води, а дисперсійним середовищем є нафта. Емульсії прямого типу (Н/В) стабілізуються білками, крахмалом, милами. Емульсії зворотнього типу (В/Н) стабілізуються асфальтенами, смолами, парафінами, порфіринами, нафтенами та іншими колоїдно-розчинними речовинами [13].

Існують також так звані нафтові «множинні» емульсії, коли в глобулах води містяться крапельки нафти, тобто дисперсна фаза сама є емульсією, що містить глобули іншої фази. Як показують дослідження, ці емульсії характеризуються підвищеним вмістом різних високодисперсних механічних домішок, комків асфальтенів та інших речовин, що ускладнює процес її руйнування [14–17]. Такі емульсії здатні накопичуватись на межі розділу фаз в

апаратах підготовки нафти і можуть стати причиною передчасної зупинки технологічного процесу. Множинні емульсії складають значну частину так званих пасткових водонафтових емульсій, що утворюються як у процесі підготовки нафти на промислах, так і при її підготовці та переробці на НПЗ. Емульсії, що утворюються під час видобування та знесолення нафти на НПЗ, здебільшого належать до концентрованих емульсій типу В/Н [14–16].

За величиною концентрації дисперсної фази всі емульсії поділяють на розбавлені, концентровані і висококонцентровані. До розбавлених емульсій відносять емульсії, які містять до 0,1 % дисперсної фази; за величиною частинок вони наближені до колоїдних розчинів з діаметром крапельок біля  $10^{-5}$  см. Розбавлені емульсії агрегативно стійкі без введення емульгатора, за своїми властивостями вони більше подібні на ліофобні золі.

До концентрованих емульсій належать високодисперсні системи з порівняно більшим вмістом дисперсної фази (до 74 % об.). Реальні емульсії є зазвичай полідисперсними, і це обмеження для них вважається умовним, оскільки розташування крапельок може відрізнитися від монодисперсних емульсій, наприклад між більшими краплями можуть поміщатися менші. Різні нафти володіють різною здатністю до утворення емульсії «вода-нафта» (емульсійність) і за цим показником, що визначається у відсотках, вони поділяються на три групи: високоемульсійна (80–100 %), проміжна (40 %) та низькоемульсійна (1,3–8,0 %).

Оцінка емульсійності нафт дозволяє підібрати оптимальний режим і схему процесу їх зневоднення та знесолення.

Чим більша в'язкість нафти, менша різниця густини та радіусів диспергованих глобул, тим менша швидкість осідання глобул, і тим сильнішою буде протидія емульсії розшаруванню.

Емульсії з діаметром глобул від 0,1 до 20 мкм вважаються дрібнодисперсними, 20–50 мкм – середньо- і більше 50 мкм – грубодисперсними.



Для емульсій дисперсність (роздробленість) є одною з основних характеристик, яка визначає їх властивості. Експериментально визначення дисперсності емульсій засновано на законі Стокса [18].

Очевидно, якщо розміри крапель і різниця густини води і нафти незначна (важка нафта), а в'язкість нафти висока, то швидкість осідання крапель досить низька, і емульсія практично не руйнується протягом тривалого часу. І навпаки, при більших розмірах крапель, значній різниці густини і низькій в'язкості нафти руйнування емульсії проходить досить швидко. Однак найчастіше під час спостерігається (наприклад, при перемішуванні емульсії), що навіть зіштовхування глобул води не відбувається їх злиття та укрупнення. Така здатність нафтових емульсій протидіяти розшаруванню на фази називається кінетичною або седиментаційною стійкістю. Очевидно, агрегативна стійкість нафтових емульсій визначається тільки наявністю певного фактора на межі розділу дисперсної фази та дисперсійного середовища.

На сьогодні існують теорії, що пояснюють виникнення агрегативної стійкості всіх емульсійних систем. Умовно їх можна розділити на термодинамічні (енергетичні) і надмолекулярні (пов'язані з утворенням структурно-механічного бар'єра). Всі теорії єднає те, що агрегативна стійкість емульсії, утвореної з нерозчинних одна в одній речовин, пояснюється наявністю третього, стабілізуючого компонента.

Існує багато гіпотез механізму утворення емульсій [19]. Найбільш поширену теорію структурно-механічного бар'єра було розроблено П. А. Ребіндером та його школою [13] і розвинено іншими дослідниками [20–24]. Ними доведено, що основним стабілізаційним фактором, який визначає агрегативну стійкість більшості нафтових емульсій, є наявність структурно-механічного бар'єра на межі поділу фаз. Згідно із цією теорією, агрегативна стійкість емульсійних систем визначається високими пружно-в'язкими і пластичними властивостями наявних на поверхні глобул дисперсної фази адсорбційних шарів природних стабілізаторів. У нафтових емульсіях такі шари здатні утворювати високодисперсні частинки асфальтенів, смол, високоплавких

парафінів та механічні домішки, що модифіковані різними природними поверхнево-активними речовинами. Ця теорія цілком пояснює стійкість нафтових емульсій.

## 1.2. Стабілізатори нафтових емульсій

Утворення на глобулах води стабілізуючих адсорбційних шарів зі структурно-механічними властивостями перешкоджає їх коалесценції при зіштовхуванні. Склад і будова цих шарів доволі різноманітна і залежить від складу нафти і вмісту в ній диспергованих частин. Вагоме значення має також вміст у пластовій воді, що супроводжує нафту, розчинених і диспергованих речовин і кислотність води.

Для дослідження властивостей і складу природних емульгаторів були зроблені спроби безпосередньо виділити їх з нафтових емульсій і дослідити їх склад.

В. Г. Беньковський [25] уперше розробив оригінальну методіку виділення і дослідження складу емульгаторів з нафтових емульсій. При дослідженні складу емульгаторів з нафти Мангишлака виявилось, що вони складаються переважно з асфальтенів, смол, парафінів і мінеральних домішок. Іншими дослідженнями [26–31] встановлено, що в органічній частині емульгаторів містяться нафтові кислоти, смоли, асфальтени, парафін, церезин, порфірин, вуглисті частини, металічні та кремнійорганічні сполуки [32].

Автори [33–35] досліджували склад смол, одержаних з нафти, що показали найбільшу активність як природні стабілізатори емульсій. Було встановлено, що у склад природних стабілізаторів можуть входити:

– порівняно низькомолекулярні ПАВ, молекулярно розчинні в нафті та частково у водній фазі. Залежно від іонного складу пластових вод окремі полярні поверхнево-активні компоненти нафти, наприклад лужно-земельні солі

нафтових кислот, можуть стабілізувати емульсії прямого (Н/В) та зворотнього типів (В/Н) [36];

– колоїдно-дисперговані високомолекулярні компоненти нафти: асфальтени, смоли, метал-порфіринові комплекси тощо. Ці речовини зосереджені тільки в нафтовій фазі і, утворюючи на межі нафта – вода адсорбційні шари з високою структурною в'язкістю та міцністю на зсув, забезпечують високу агрегативну стійкість основного типу нафтових емульсій, тобто ліофобних емульсій типу «вода в нафті». Відомо багато робіт, що підтверджують важливу роль асфальтенів, смол, та порфіринів у процесах стабілізації емульсій даного типу [37, 38];

– речовини, що можуть знаходитись як у нафтовій, так і у водній фазі у вигляді тонкодиспергованих частинок різної природи: мікрокристали солей, парафінів, частинки глини, піску, сульфідів заліза та інших полівалентних металів, продукти корозії тощо.

В утворенні адсорбційних шарів беруть участь речовини з високою поверхневою активністю, такі як нафтенати і сполуки типу порфіринів. Порфірини та метал-порфіринові комплекси виявлені у багатьох нафтах. З поміж метал-порфіринових сполук у нафтах найбільш поширені сполуки нікелю і ванадію, трапляються також сполуки цинку, міді, кальцію, заліза, титана.

У нафтовій практиці про роль частинок глини, піску, продуктів корозії як стабілізаторів нафтових емульсій відомо давно, але як показали дослідження [14] у промисловій практиці ще не було випадків, щоб стабілізація нафтових емульсій типу Н/В або В/Н здійснювалась винятково тільки за рахунок твердих частинок.

Агрегативна стійкість нафтових емульсій характеризується наявністю навколо глобул води бар'єра у вигляді адсорбційних шарів, що володіють структурно-механічними властивостями.

Що менші частинки дисперсної фази, то більш розвинута поверхня розділу. Так, в 1 %-й високодисперсній нафтовій емульсії кількість глобул води

налічується триліонами, а загальна міжфазна поверхня – десятками квадратних метрів. На такій величезній міжфазній поверхні адсорбується значна кількість речовин, котрі здатні стабілізувати емульсію.

Стійкість водонафтових емульсій істотно залежить від наявності ПАР, що концентруються в міжфазному шарі емульсії. Ці речовини, що адсорбуються на межі розділу фаз, знижують міжфазний натяг, а отже, зменшують вільну енергію системи та підвищують її стійкість. Різниця в емульгуючих властивостях нафт залежить від кількісного та якісного стану основних стабілізуючих компонентів у міжфазному шарі: смол (С), асфальтенів (А) та парафінів (П). Знання групового складу міжфазного шару дає змогу визначити тип стабілізатора емульсії, природних нафтових емульгаторів, що утворюють міцну оболонку навколо частинок води, диспергованій у нафті. Залежно від співвідношення  $(C+A)/P$  стабілізатори нафтових емульсій можуть бути розділені на такі типи:

- асфальто-смолистий  $(C+A)/P \geq 1,0$ ;
- парафіновий  $(C+A)/P \leq 1,0$ ;
- змішаний  $((C+A)/P \approx 1,0 (0,8-1,2))$ .

На думку авторів [39], найбільш ефективним методом розділення емульсії парафінового типу є температура. Нагрівання сприяє розплавленню та розчиненню мікрокристалів парафінових вуглеводнів, що призводить до різкого зниження емульгуючих властивостей нафти.

Нафтові емульсії, у яких склад захисних оболонок представлений переважно смолисто-асфальтеновими компонентами, більш ефективно руйнуються деемульгаторами.

У випадку, коли вміст смолисто-асфальтенових та парафіністичних компонентів приблизно однаковий, найбільш ефективним є спільна дія температури та деемульгаторів. Це підтверджується дослідженнями, описаними в літературі [39]. Нафтові емульсії, захисні облонки яких представлені здебільшого асфальтеновим типом стабілізатора, достатньо ефективно і в широкому інтервалі температур (від 5 до 70 °С) руйнуються неіоногенним

деемульгатором типу дисольван. Для високопарафіністих нафт одним з основних стабілізаторів емульсії є мікрокристали високомолекулярних парафінів і церезинів з високою температурою плавлення, що адсорбуються на міжфазній поверхні [11]. Неорганічна частина емульгаторів складається з глини, піску та гірських порід, що містяться у високодисперсному стані в нафті або в пластовій воді. Неорганічна частина емульгаторів часто тісно з'єднана з органічною та важко від неї відділяється. Для руйнування таких емульсій необхідно збільшувати питому витрату того самого деемульгатора за температури деемульсації нижче 20 °С. Нагрівання сприяє розплавленню та розчиненню мікрокристалів парафінів, що призводить до різкого зниження емульгуючих властивостей нафт, для яких парафіни складають основу стабілізаційного шару. Аналогічно впливають на асфальто-смолисті частинки нафти ефективні розчинники – ароматичні вуглеводні (бензол, толуол тощо) [39]. Наявність механічних домішок в емульсії незалежно від вмісту природних емульгаторів того чи іншого типу (парафіновий, асфальтеновий) ускладнює дію деемульгатора (призводить до збільшення його витрати). Ці обставини викликають необхідність попередньо видаляти з нафти механічні домішки [40].

Відомо, що рН водного середовища також значно впливає на механічну міцність міжфазної плівки й стабілізатори емульсії. Як правило, найменша міцність спостерігається за нейтрального або слаболужного значення рН водного середовища, що дорівнює 7–8. У роботі [41] було встановлено, що для більшості нафт при збільшенні рН водної фази до 10 різко знижується міжфазний натяг системи та підвищується її схильність до утворення стійких емульсій прямого типу. Низьке значення рН водної фази емульсій деяких нафт пояснюється наявністю в них речовин, що володіють кислотними властивостями (карбонові і нафтеніві кислоти, феноли та ін.). Перехід цих речовин у водну фазу може призвести до того, що, не зважаючи на застосування високоефективних неіоногенних деемульгаторів, у нафті залишаться найбільш дрібні крапельки солоної пластової води. Крім того, має значення і співвідношення смол і асфальтенів у сольватному шарі: емульгуючі

властивості асфальтенів краще виявляються в кислому середовищі, а смол у лужному. Саме тому залежно від значення рН водної фази міцність сольватної оболонки, що містить смоли і асфальтени в різних співвідношеннях, різна.

У процесі довготривалого зберігання нафти після видобування може відбуватися процес так званого «старіння нафти». Старіння нафтових емульсій має велике практичне значення, оскільки свіжі емульсії руйнуються значно легше і швидше, ніж ті, що довго зберігаються. Для припинення процесу старіння необхідно якомога швидше змішувати свіжоотримані емульсії з деемульгатором, якщо неможливо попередити їх утворення. Деемульгатор з високою поверхневою активністю, адсорбуючись на поверхні глобул води, не тільки сприяє витісненню й руйнуванню утвореного гелеподібного шару, але й попереджує його подальше зміцнення. Тому процес старіння емульсії, що залишилась у нафті після її змішування з деемульгатором, повинен цілком припинитися.

### **1.3. Методи руйнування нафтових емульсій**

Руйнування нафтових емульсій лежить в основі обох процесів підготовки нафти до перероблення – її зневоднення і знесолення. Під час зневоднення руйнуванню піддається вихідна емульсійна нафта, під час знесолення – штучна емульсія, що утворена за перемішування нафти з промивною водою.

Механізм руйнування нафтових емульсій можна розділити на три елементарні стадії: зіштовхування глобул води; злиття їх у більш великі краплі; випадання крапель або виділення у вигляді суцільної фази. Щоб забезпечити максимальну можливість зіштовхування глобул води, збільшують швидкість їх руху в нафті різними методами: перемішуванням у змішувачах, мішалках, за допомогою підігрівання, ультразвуку, електричного поля, відцентрових сил та ін. Однак для злиття крапель води одного зіштовхування недостатньо, потрібно за допомогою деемульгаторів чи іншим чином ослабити структурно-механічну

міцність шару, що утворився навколо глобул води, та зробити його гідрофільним.

Згідно із законом Стокса, швидкість руху осадження частинок прямо пропорційна квадрату їх радіуса, різниці густини диспергованих частинок і середовища, пришвидшення сили тяжіння і обернено пропорційна в'язкості середовища, що оточує частинки.

При достатньо малому розмірі частинок (соті частки мікрона і менше) швидкість їх осадження настільки мала, що практично протягом тривалого часу не спостерігається помітного розшарування емульсії. Отже, пришвидшити осадження крапельок води можна за рахунок збільшення їх розміру та різниці густини води і нафти, а також зменшивши в'язкість нафти.

Різницю густин можна збільшити шляхом підвищення температури, оскільки коефіцієнт розширення води за температури приблизно до 100 °C менший коефіцієнта розширення нафти. На практиці за різних температур, що мають місце під час зневоднення та знесолення, можна збільшити різницю густини на 10–20 %. В'язкість нафти з підвищенням температури зменшується. Зменшення в'язкості з температурою для різних нафт різняться та залежить від їх складу.

Методи руйнування нафтових емульсій умовно можна поділити на традиційні та специфічні. До традиційних належать: відстоювання нафтової емульсії, її нагрівання, додавання в нафтову емульсію хімічних реагентів-деемульгаторів, застосування змінних електричних полів; промивання в шарі води (одно- і багатократне); внутрішньотрубне деемульгування – реагент-деемульгатор подають у нафтову емульсію у нафтопроводах [42, 43].

До специфічних відносяться: подавання води в потік обводненої нафти [44]; використання фільтрів, що сприяють коалесценції – штучно створюють гідрофільну поверхню, на якій відбувається злиття глобул води [45, 46].

У роботі [47] показано можливість підвищення ефективності термохімічного методу зневоднення модифікацією його сольовим розчином.

Відомий також спосіб руйнування нафтових емульсій поєднанням процесів коалесценції та постійних електричних полів [48].

Іншим методом є центрифугування, за якого основним фактором, що сприяє розшаруванню нафтових емульсій, є відцентрове поле. Його використовують під час руйнування емульсій важких нафт або під час регенерації нафтових шламів і відпрацьованих олив, коли необхідно відділити крім водної фази ще й тверді механічні домішки [49].

Застосовують також імпульсний вплив на емульсію – під дією ультразвукового або магнітного поля створюються періодичні стискуючі та розтягуючі зусилля в глобулах нафтової емульсії. Автори [50, 51] пропонують метод фізичної дії на емульсії, а саме оброблення емульсійної нафти ультразвуком. В основі дії ультразвуку в рідких середовищах лежить явище кавітації, що виникає в ультразвуковому полі. До переваг ультразвуку можна віднести таке: простота обладнання, мала енергопотреба, екологічна чистота та безпека застосованих ультразвукових полів. Руйнування штучних емульсій проводили за температури 50 °С із застосуванням деемульгаторів. Дослідження показали яскраво виражений позитивний результат.

Особливий інтерес викликає обробка емульсії магнітними полями [52]. У своїй роботі [53] автор припускає, що основний механізм руйнування водонафтових емульсій у магнітному полі – це його дія на бронюючі оболонки глобул нафти у воді, що полягає у розпушенні бронюючих оболонок на межі «нафта–вода», внаслідок переміщення в них сполук заліза в бік джерел магнітного поля. За іншою теорією, під час використання надсильних магнітних полів можна досягти розділення водонафтової емульсії виштовхуванням нафтової фази, як більш сильного діаманетика, порівнянно з водою, в напрямку ослаблення магнітного поля. Іншими словами, за допомогою магнітного поля можна пришвидшити гравітаційне розділення фаз [54].



У роботі [55] емульсію обробляють за температури 65–150 °С водним розчином, що містить хлоргідрат алюмінію і полімер діалдіметиламмонійхлорид з молекулярною масою 100 000.

Ще одним запропонованим способом деемульгації нафти є нагрівання й оброблення деемульгатором, що здійснюється створенням струменів нафти та струменів деемульгатора, розташованими навколо неї симетрично, з наступним злиттям цих струменів [56].

На практиці, для збільшення ефективності руйнування нафтових емульсій застосовують комбінування різних технологічних методів. Найчастіше поєднують відстоювання, нагрівання, застосування змінного електричного поля та подавання реагента-деемульгатора. Причому, оскільки застосування деемульгаторів вважається найефективнішим засобом впливу на адсорбційні шари нафтових емульсій, то його використання вважають необхідним у комбінації не тільки з вищезазваним, але і всіма іншими технологічними методами, що не набули широкого використання [57–59].

Як хімічні реагенти-деемульгатори у промисловості використовують водні або вуглеводневі речовини індивідуальних ПАР або їх сумішей, що становлять активну основу деемульгаторів. Необхідність використання деемульгаторів у вигляді розчинів зумовлена технологічними вимогами, оскільки в чистому виді ПАР мають, як правило, високу температуру застигання та в'язкість.

При використанні деемульгаторів механізм руйнування нафтових емульсій дещо ускладнюється, що зумовлює розбіжності в поглядах різних учених на його пояснення [60,61].

#### **1.4. Вимоги до деемульгаторів, їх види та властивості**

Сьогодні до деемульгаторів нафтових емульсій висувається низка вимог: деемульгатор повинен мати високу деемульгуючу здатність – адже залишковий вміст солей у нафтовій емульсії не повинен перевищувати 2–3 мг/л [62, 63];

забезпечувати швидке та ефективне руйнування водонафтової емульсії, знижуючи утворення проміжного водонафтового шару і, відповідно, забруднення дренажних вод нафтопродуктами; забезпечувати високу ефективність за низьких витрат; не сприяти корозії в трубопроводах та апаратах ЕЛЗУ [64, 65].

У товарному вигляді деемульгатор має бути однорідною рідиною, що не розшаровується під час зберігання протягом одного року і більше, готовим до застосування за повної відсутності зважених механічних включень. Температура застигання товарного деемульгатора повинна бути не вище мінус 10–25 °С для застосування у зимовий час. Крім того, деемульгатор має бути малотоксичним продуктом, не мати неприємного запаху, не погіршувати якість товарних продуктів нафтопереробки, не чинити шкідливу дію на довкілля.

ПАР, що використовують для створення деемульгуючих композицій, за здатністю дисоціювати у водних розчинах ділять на три основні групи: аніонактивні, катіонактивні та неіоногенні.

*Аніонактивні речовини* у водних розчинах дисоціюють на негативно заряджені іони, до складу яких входить вуглеводнева частина молекули, і на позитивно заряджені іони металу або водню. До аніонактивних речовин належать карбонові кислоти та їх солі, сульфоефіри (алкілсульфати), алкілсульфонати і алкіларилсульфонати.

*Катіонактивні речовини* у водних розчинах розпадаються на позитивно заряджений радикал і негативно заряджений іон кислоти. До них відносяться переважно азотисті основи – нечетвертинні або четвертинні. Катіонактивні речовини як деемульгатори застосовуються досить обмежено.

*Неіоногенні речовини* у водних розчинах на іони не розпадаються.

Компоненти, котрі входять у рецептуру сучасних деемульгаторів, можна поділити на такі групи за їх функціональним призначенням [66].

*Краплеутворювачі.* Основною функцією цих речовин є коалесценція водяних крапель і виділення вільної води. Переважаючим типом речовин у цій групі є алкілфенольні / формальдегідні смоли з незначною кількістю введених у

них груп оксиду етилену і / або оксиду пропілену. Даний клас реагентів також володіє високими знесолюючими властивостями (алканоламінконденсати, епоксильовані феноли/фенолформальдегідні смоли, епоксильовані смоли, солі сульфокислот).

*Деемульгатори.* Основною функцією цих речовин є флокуляція більшої кількості найдрібніших крапельок води, розміром менше мікрона, що дисперговані в сирій нафті. При додаванні цих речовин крапельки починають збиратися разом, при цьому не коалесцують, а утворюють так званий проміжковий шар між шаром диспергової нафти і вже осадженої води. Цей процес стає помітним при посиленні інтенсивності забарвлення нафтового шару порівнянно з досить блідим його забарвленням, яке спостерігається, коли в ньому була ще присутня диспергована вода. Основними представниками цього класу речовин є молекули поліпропіленгліколя з високою молекулярною масою, що мають гідрофільні групи, котрі сольватуються у водних крапельках і сприяють їх укрупненню (епоксильовані смоли, полігліколеві ефіри).

*Змочувачі.* Речовини цієї групи забезпечують змочуваність (гідрофілізацію) поверхні твердих механічних частинок, що адсорбовані на межі розділу нафта–вода (поверхні крапель води). До речовин цього типу належать епоксильовані феноли, формальдегідні смоли, оксиалкільовані феноли (здебільшого, епоксильований нонілфенол), солі сульфокислот.

*Гібриди.* Наведений вище поділ ПАР на групи за їх функціональним призначенням певною мірою умовний. Це означає, що компоненти, віднесені до однієї групи, можуть також добре функціонувати й в іншій групі, тобто забезпечувати для визначеного сорту сирої нафти багатоцільові функції. Молекули даних речовин (гібриди) поєднують у собі низку якостей, котрі притаманні молекулам краплеутворювачів і деемульгаторів. У деяких випадках гібриди виявляються більш ефективними ніж прості суміші краплеутворювачів і деемульгаторів.

У нафтовій промисловості на сьогодні майже в кожному ефективному деемульгаторі присутні неіоногенні ПАР. Тому, нижче наведені характеристики

неіоногенних деемульгаторів, що відрізняються гідрофобними основами макромолекул.

Найпершим неіоногенним деемульгатором був ОП-10 – оксиетильовані моно- і диалкілфеноли. Порівняно з аніоноактивним деемульгатором НЧК, що використовувався раніше майже на всіх НПЗ Радянського Союзу, ОП-10 був набагато ефективнішим: середні питомі витрати його становили 40–50 г/т нафти при електрознесенні [67]. У результаті було розроблено цілу низку неіоногенних деемульгаторів, синтезованих на основі алкілфенолів, що відрізнялись походженням сировини. Наприклад, деемульгатор ВНИИ НП-58 – на основі побічних продуктів під час виробництва присадки іонол; КАУФЭ14 – на основі фенолів, виділених з кам'яновугільної смоли; УФЭ – на основі висококиплячих вугільних фенолів тощо [13]. Однак, порівняно з іншими оксиетильованими продуктами, деемульгатори, отримані на основі алкілфенолів, були менш ефективними, але виявляли високу селективність при руйнуванні емульсій різних типів нафти.

Ефективнішими виявились деемульгатори, отримані оксиетильованням жирних кислот  $> C_{20}$ . Перший такий деемульгатор отримав назву ОЖК. Окрім нього, на основі жирних кислот оксиетильованням було отримано ще низку деемульгаторів (КС-59, ОМЖК, ЧНПЗ-59, ДСТОЭ), однак, за ефективністю та технологією отримання вони поступались деемульгатору ОЖК, питомі витрати якого становили на установках знесення 20–40 г/т, а на промислах при зневодненні 50–70 г/т [13].

У 60-ті роки ХХ ст. були синтезовані неіоногенні ПАР на основі складних етерів. Завдяки наявності в багатоатомних спиртах гідроксильних груп можна неповною їх етерифікацією органічними кислотами різної молекулярної маси досить широко змінювати довжину гідрофільного ланцюга. Приєднуючи до решти вільних гідроксильних груп різну кількість молекул оксиду етилену, можна змінювати довжину й гідрофільної частини синтезованого ПАР.

Неіоногенні ПАР на основі спиртів знайшли широке застосування в промисловості. У ВНІ НП для синтезу оксигетильованих спиртів було використано промислову сировину – фракція  $C_{15}$ – $C_{18}$  синтетичних жирних спиртів (гідроксильне число 225), що одержується прямим окисненням рідких парафінових вуглеводнів та складається на 87 % зі вторинних спиртів, а також спирти з 20 та більше вуглеводневими атомами. До спиртів приєднували різну кількість оксиду етилену. Оптимальний вміст оксиду етилену в синтезованих деемульгаторах становить 70–80 % [68].

Одним з найбільш ефективних неіоногенних деемульгаторів, що використовуються для руйнування нафтових емульсій на стадіях добування та переробки нафти, а також під час відділення води від окремих нафтопродуктів у процесі відновлення їх властивостей (регенерація відпрацьованих олив), нині є блоккополімери оксидів етилену та пропілену, а саме:

- пропілену або бутилену (гідрофобна частина молекули блоккополімеру);
- етилену (гідрофільна частина молекули блоккополімеру).

Висока деемульгуюча здатність речовин даного складу пов'язана саме з поєднанням у одній молекулі гідрофільних та гідрофобних груп, а також розміщенням гідрофобних груп на значній частині міжфазної поверхні.

На стадії синтезу даних блоккополімерів за допомогою технологічних факторів можна отримати три різні узагальнені типи, що своєю чергою будуть мати різні деемульгуючі властивості [11]:

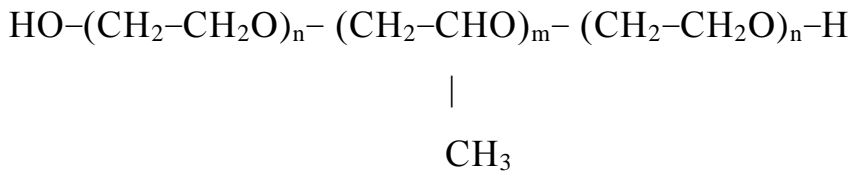
1. Блоккополімер, що складається з гідрофільного (А) та гідрофобного (В) блоків загального вигляду  $A-A-(A)_m-A-B-(B)_n-B-B$ , де  $m$  – кількість груп оксиду етилену;  $n$  – кількість груп оксиду пропілену.

2. Блоккополімер, що складається з трьох блоків – центрального гідрофобного та двох кінцевих – гідрофільних, загального вигляду  $B_n-A_m-B_n$ .

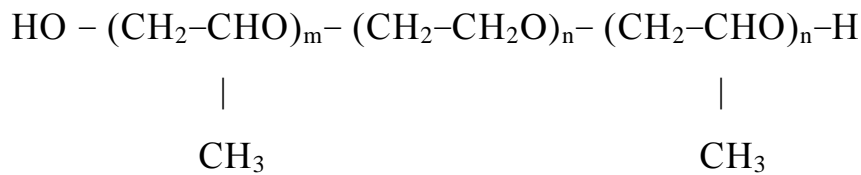
3. Блоккополімер, що складається також із трьох блоків, але в іншому порядку. Центральний гідрофільний та двох кінцевих – гідрофобних, загального вигляду  $A_m-B_n-A_m$ .

Згідно з поданою класифікацією, можна отримати два типи деемульгаторів на основі оксидів етилену та пропілену:

Тип 1 (ОП/ОЕ)



Тип 2 (ОЕ/ОП)



Блоккополімери типу 1 (ОП/ОЕ), що відповідають групі 2 за вище наведеною класифікацією, синтезують приєднанням до пропіленгліколю оксиду пропілену, після чого до отриманого поліоксипропіленгліколю приєднують оксид етилену. Блоккополімери типу 2 (ОЕ/ОП) відповідають групі 3 згідно з класифікацією. Їх одержують приєднанням до пропіленгліколю спочатку оксиду етилену, а потім оксиду пропілену.

На думку авторів [11, 35], зі збільшенням розгалуження макромолекули блоккополімеру збільшується площа, що займає молекула під час адсорбції на межі фаз, отже при цьому зменшується питома витрата деемульгатора. Збільшити розгалуження молекули сполуки типу «плуронік» можна або введенням у гідрофобний блок невеликої кількості гідрофільних агентів (оксидів етилену), або навпаки – в гідрофільний блок ввести гідрофобний агент – оксид пропілену. Додавання додаткової кількості оксиду етилену в поліпропілен-гліколевий блок, очевидно, збільшить гідрофільність деемульгатора, що може призвести до зниження його здатності дифундувати в середовищі нафти до межі фаз. Тому з метою збільшення розгалуження макромолекули автором [35] було вирішено вводити додаткову кількість оксиду пропілену в гідрофільний поліоксиетиленовий блок алкілюванням поліоксипропіленового блоку сумішшю оксидів етилену та пропілену, в якій

вміст оксиду пропілену становить 10 % (враховуючи молекулярні маси оксидів етилену та пропілену, мольне співвідношення оксидів етилену та пропілену відповідно 12:1).

До складу деемульгаторів окрім активної основи – ПАР, входять ще й розчинники. Розчинники впливають не тільки на технологічні характеристики деемульгаторів, а й на їх активність. Тому, під час розроблення активної частини деемульгатора необхідно врахувати її взаємодію з розчинником.

### **1.5. Корозійна активність деемульгаторів**

Деемульгатори мають бути інертними відносно металів. За своїми хімічними властивостями цілком відповідають цим вимогам неіоногенні ПАР, оскільки вони не вступають у реакції з солями та кислотами, що містяться в обводненій нафті. Але ПАР, що мають хороші мийні властивості, змивають зі стінок труб та обладнання нафтові смолисті плівки та оголюють поверхню металу, що кородує під дією пластової води. Корозійна агресивність нафти обумовлюється здебільшого пластовою водою з розчиненими в ній хлоридами, сірководнем, діоксидом вуглецю та киснем. Нафта, добре знесолена та зневоднена, практично не діє на метали.

Поверхнево-активні речовини завжди покращують вибірковість змочування поверхні тою рідиною, з якої відбувається адсорбція. Тому водорозчинні деемульгатори сприяють посиленню корозії. Це підтвердилось роботами з оцінювання корозійної дії емульсії В/Н з додаванням різних деемульгаторів в умовах підготовки нафти за температури 80 °С [68]. Найменш корозійно агресивна нафта з нафторозчинним діпроксаміном 157, а найбільш – з водорозчинним.

У зв'язку із цим особливу актуальність та практичну значущість набуває розробка композиційних нафтопромислових реагентів, оскільки жодна індивідуальна хімічна сполука не здатна забезпечити високу якість зневоднення нафти та захист поверхні металу трубопроводів від корозії [69].

## 1.6. Сучасні деемульгатори

Сучасні деемульгатори є композицією ПАР неіоногенного типу. Неіоногенні ПАР – це поверхнево-активні речовини, молекули яких у водних розчинах не здатні до дисоціації на іони. Вихідною сировиною для синтезу неіоногенних ПАР можуть слугувати органічні кислоти, спирти, феноли, меркаптани, аміни і амідні кислот. У водних розчинах неіоногенні речовини утворюють гідрати внаслідок утворення водневих зв'язків між водневими атомами молекул води й ефірними кисневмісними атомами поліетиленгліколевого ланцюга. Молекули цих сполук мають дифільну будову, поряд з гідрофобною частиною вони мають і гідрофільну. Неіоногенні ПАР отримують взаємодією етиленоксиду та спиртів, карбонових кислот, алкілфенолів та алкілнафтолів, амінів, амідів, імідазолів, сульфамідів, меркаптанів. Вихідною сировиною для синтезу неіоногенних ПАР можуть слугувати органічні кислоти, спирти, феноли, меркаптани, аміни та амідні кислот тощо [70].

Найвищу деемульгуючу активність серед неіоногенних ПАР мають деемульгатори – блоккополімери оксидів етилену та пропілену, отримані на основі пропілен-, етиленгліколів, етилендіаміну та моноетаноламіну. Висока ефективність сполук цього типу зумовлена використанням як гідрофобної частини ПАР поліпропіленгліколю, молекулярну масу якого можна змінювати в широких межах. Перевагою неіоногенних ПАР є можливість регулювання їх гідрофільності. Змінюючи відношення молекулярних мас поліоксипропіленгліколевих та поліоксиетиленгліколевих блоків у макромолекулах блоккополімерів, можна отримати широку гамму сполук з різними властивостями. При видовженні оксиетиленового ланцюга розчинність ПАР у воді збільшується. Гідрофобні властивості неіоногенної речовини можна збільшити, приєднавши до неї оксид пропілену [6, 71–77].

Під час розроблення ефективної композиції виходять із того, що для набування ПАР деемульгуючої активності необхідно, щоб вони мали високу поверхневу активність, а також змочувальну здатність відносно колоїдних



частинок асфальто-смолистих речовин та інших механічних домішок. Щодо розчинності деемульгатора у воді або нафті немає єдиної думки. Оскільки деемульгатор має розчинятись у воді, є думки, що високоефективний деемульгатор не повинен розчинятись ані в нафті, ані у воді – така властивість забезпечить максимальну концентрацію його на межі поділу фаз [14]. На практиці використовують як водо- так і нафторозчинні деемульгатори. Але останнім часом є тенденція переходу на використання нафторозчинних деемульгаторів. Їх основним недоліком є вибірковість дії на нафти і, як наслідок необхідність підбору для кожної конкретної нафти, також забезпечення ефективного змішування з нафтою внаслідок низької питомої витрати.

На сьогодні на світовому ринку застосовується широкий асортимент товарних деемульгаторів (приблизно 250–300) таких фірм: «Ай-Сі-Ай» (Велика Британія), «Nalco» (США), «Clariant» (Швейцарія), «Сека» (Франція), «Тохо Кемікал» (Японія), «Бейкер-Петролайт» (США), «Чемпіон» (США), SD Oil B.V. (Голандія), ПМ -1441, ПМ (Україна, ЗТОС «Барва») та ін. За результатами проведеного патентного пошуку тільки в Росії за останні 10 років виявлено понад 200 патентів, що стосуються зневоднення та знесолення нафтових емульсій з використанням деемульгаторів.

Найвищу деемульгуючу активність серед неіоногенних деемульгаторів ПАР мають деемульгатори – блоккополімери оксидів етилену та пропілену, отримані на основі пропілен-, етиленгліколів, етилендіаміну та моноетаноламіну. Висока ефективність сполук цього типу зумовлена використанням як гідрофобної частини ПАР поліпропіленгліколю, молекулярну масу якого можна змінювати в широких межах. Змінюючи відношення молекулярних мас поліоксипропіленгліколевих та поліоксиетиленгліколевих блоків у макромолекулах блоккополімерів, можна отримати широку гамму сполук з різними властивостями [75, 76].

Деемульгатор типу Проксанол – масляниста рідина, слаборозчинна у воді, гасі; добре розчинна в спирті, толуолі та інших органічних розчинниках.

Проксаноли – це продукти послідовного приєднання окиду пропілену, а потім окиду етилену до гідроксильних груп пропіленгліколю.

Деемульгатори типу Дипроксамін – продукт послідовного оксиетилювання, потім окиспропілювання етилендіаміну [72].

Деемульгатор типу Реапон (серій Реапон-ІК, Реапон) містить блоккополімери оксидів етилену та пропілену на основі етиленгліколю та пропіленгліколю [78]. Призначені для руйнування водонафтових емульсій під час транспортування, видобутку, підготовці як легких, так і важких високопарафіністих нафт, що містять сірку, з одночасним захистом нафтопромислового обладнання від електрохімічної і мікробіологічної корозії. Недоліком цього деемульгатора є низька деемульгуюча ефективність при руйнуванні високов'язких нафт вугленосного горизонту, а також нафт, що містять механічні домішки.

Деемульгатори фірми Nalco W60 (США) – це суміш неіоногенних ПАР у суміші органічних розчинників [79].

Деемульгатори типу Геркулес [80,81] – розчин суміші оксиалкільованих фенолформальдегідних смол та сополімерів оксиду етилену та оксиду пропілену в ароматичному розчиннику типу Нефрас.

Деемульгатори типу Диссольван, такі як Диссольван-4411, Диссольван-V4397, Диссольван V-4908, Диссольван V-5748, Диссольван V-4795 та інші, виробництва фірми Clariant, (Швейцарія), є сумішшю оксидів етилену та пропілену, розчинених у метанолі та ароматичних вуглеводнях. Вони широко застосовуються на нафтопереробних заводах Європи та пострадянського простору для зневоднення та знесолення емульсій сирих нафт [82].

Розроблено деемульгатор на ВАТ «Казаньоргсинтез», що містить у своєму складі неіоногенний деемульгатор типу блоккополімер оксидів етилену та пропілену на основі моноетиленгліколю із середньою молекулярною масою 4300 [83].

Для зневоднення емульсій застосовуються деемульгатори, що виготовлені на основі лапролів – торгова назва простого поліефіру, що

виготовляється на ВАТ «Нижнєкамськнафтохім». Лапрол 4202-2Б-30Щ – неіоногенна поверхнево-активна речовина, є сировиною для виготовлення деемульгаторів типу Лапрол [84].

Автором [85] запропоновано як деемульгатор використовувати натрієву, калієву або калієво-натрієву сіль карбоксиметилатів оксиетильованих ізононилфенолів з модифікуючими добавками (амідами кислот та полярними електролітами), з додаванням метанольно-альдегідної фракції та води.

Для зневоднення водонафтових емульсій, що характеризуються аномально високою емульсійністю (великим вмістом смол, асфальтенів, парафінів тощо), використовували оксиетильовану фенолформальдегідну смолу – активний компонент деемульгатора «Геркулес 1603», зі змочувачем–октагліцеридами алкілянтарних кислот, як розчинник використано ксилол та ізопропіловий спирт СВ-104п(60:40) [86–88].

Але деемульгатори, описані вище, здебільшого мають низку певних недоліків: вони недостатньо ефективні під час підготовки високов'язких стійких емульсій смолистих нафт, або для збільшення їх ефективності необхідно збільшувати витрату та піднімати температуру процесу, що збільшує економічні витрати та в результаті призводять до подорожчання кінцевого продукту.

### **1.7. Механізм старіння нафтових емульсій**

Під час розроблення та експлуатації будь-якого нафтового родовища компонентний склад і властивості продукції нафтових свердловин постійно змінюються. На деяких родовищах, що вступили в пізню стадію експлуатації, продукція високообводнених свердловин почала характеризуватися підвищеним вмістом механічних домішок. Форсування темпів відбирання рідин із пласту призводить до підвищеного виносу на поверхню разом з нафтою, газом і водою найдрібніших частинок породи (піску, глини, кальциту, гіпсу тощо) [89–91].

Помітна кількість механічних домішок може появитися в продукції нафтових свердловин при порушенні іонної рівноваги пластових вод, наприклад, у результаті сумісного видобутку, збору й підготовки продукції різних горизонтів. Підвищений вміст механічних домішок у нафті, що видобувається, ускладнює її підготовку, транспортування та переробку. Наявність механічних домішок в емульсійних нафтах збільшує їх стійкість, потребує застосування при деемульсації великих витрат реагентів-деемульгаторів, призводить до інтенсивного абразивного зношування насосного обладнання та трубопроводів, стимулює корозійні процеси, сприяє відкладенню коксу та солей на поверхнях теплообміну. Будучи центрами кристалізації парафіну, механічні домішки виділяються і осідають разом з ним на стінках трубопроводів і нафтопромислового обладнання, знижуючи тим самим їх пропускну здатність і продуктивність. Накопичуючись на межі розділення фаз в апаратах підготовки нафти, механічні домішки, асоційовані з асфальтосмолистими та парафіновими компонентами, утворюють стійкі проміжні шари, поява яких спричиняє порушення технологічного режиму деемульсації, погіршення якості товарної нафти та пластових вод, що дрениуються, знижує надійність роботи системи і засобів регулювання границі розділення фаз, тобто призводить до необхідності здійснювати скидання (підрізання) проміжних шарів з апаратів підготовки нафти. Останнє, своєю чергою, є основним джерелом формування пасткових (або коміркових) емульсій на установках підготовки нафти (УПН).

На деяких УПН повторно обробляють такі пасткові нафти (або безпосередньо «підрізки»), повертаючи їх у потік сирової нафти. Однак, змішуючись з промисловою емульсією, такі системи настільки швидко забруднюють їх механічними домішками, що деемульсація стає практично неможливою навіть при значному підвищенні температури і дозуванні реагенту-деемульгатора.

Деемульгатори для руйнування нафтових емульсій, що містять механічні домішки, окрім деемульгуючих властивостей, повинні адсорбуватись на

поверхні мінеральних частинок, змінюючи при цьому дифільну структуру поверхні останніх на монофільну (гідрофобну або гідрофільну. Авторами [92–93] розроблено різні методи оцінювання мийної дії ПАР та деемульгаторів, тобто їх здатності відмивати вуглеводні нафти з поверхні частинок механічних домішок (парафінів, смол та асфальтенів) [94].

Застосування такої технології може призвести до того, що всі товарні резервуари нафтопарків можуть бути заповнені некондиційною нафтою. Може різко погіршитися відстоювання в апаратах-водовідділювачах. Вміст солей після ступеня зневоднення значно збільшувався, а після ступеня знесолення зменшувався незначно. З відстійних апаратів може скидатися до 50 % нафти, забрудненої механічними домішками.

Ці проблеми за останні роки набувають дедалі більшої значущості через те, що з впровадженням методів збільшення нафтовіддачі пластів (закачування пари, гарячої води, внутрішньопластове вологе горіння тощо) з «реагуючих» свердловин одночасно зі збільшенням їх дебетів, як правило, спостерігається й підвищений винос твердих механічних домішок.

Явище стабілізації з допомогою твердих частинок емульсій, так званими «емульсіями Пікерінга», відоме давно. У нафтовій практиці на високу стабілізуючу роль частинок глини, піску, мікрокристалів солей, вуглистих частинок продуктів корозії металу тощо, вказувалось ще в роботах С. А. Вишетравського (1915). Пізніше роботами школи академіка П. А. Ребіндера (1935), зокрема роботами А. Б. Таубмана і А. Ф. Корецького (1958), було встановлено, що стійкість нафтових емульсій у присутності твердих стабілізаторів визначається не тільки кількісним вмістом, але й залежить від розмірів і природи (полярності) частинок цих стабілізаторів. Своєю чергою, полярність частинок може істотно змінюватися залежно від ступеня гідрофобізації (або гідрофілізації) їх поверхні молекулами асфальтосмолистих, парафінових та інших полярних компонентів нафти, а також молекулами ПАР – деемульгаторів, що використовуються у технологічних процесах підготовки нафти.

Одні й ті самі тверді частинки залежно від зміни співвідношення їх гідрофобних і гідрофільних ділянок можуть стабілізувати емульсії як прямого (М/В), так і зворотного (В/М) типу.

Однак на практиці тверді частинки механічних домішок, незалежно від їх природи і джерел потрапляння в продукцію нафтових свердловин, найчастіше утворюють суцільні гідрофобні агломерати з асфальтосмолистими і парафіновими компонентами нафти і розподіляються переважно в об'ємі нафтової фази. Частина цих компонентів під час передиспергування емульсійних систем безпосередньо входить до складу бронюючих захисних оболонок. У процесі зневоднення нафти частинки (агломерати) механічних домішок співосаджуються разом з великими краплями води на межі розділення фаз, утворюючи концентровані проміжні шари, що важко розшаровуються. Дослідження складу і властивостей цих шарів показали, що їх стійкість має інший механізм, ніж стійкість звичайних водонафтових емульсій. Такі емульсії, що становлять основу «пасткових» або «коміркових» нафт, роками можуть перебувати у нерозшарованому стані. Однак достатньо обробити такі емульсії в центрифугі, як з них досить легко виділиться основна кількість води. Водночас, якщо центрифугувати звичайну промислову емульсію, не оброблену реагентом-деемульгатором, то вільна вода не відділяється. Разом з безводною нафтою отримують щільний шар концентрованої агрегативно-стійкої емульсії (корку) типу В/М. Після відмивання такого емульсійного «корку» від міжкрапельної нафти, наприклад, петролейним етером отримують агрегативно-стійку висококонцентровану (з вмістом води 98–99 %) емульсійну нафту, але не вільну воду. Така висока міцність бронюючих оболонок на глобулах емульгованої води в нафті використовується в методиці препаративного виділення природних стабілізаторів водонафтових емульсій. Застосування ж методики для виділення стабілізаторів з пасткової нафти виявилось неможливим, оскільки в процесі концентрування і відмивання емульсії від міжкрапельної нафти відбувалося практично повне відділення води у вигляді вільної фази. Відмитий залишок, що виділився, був концентратом різних механічних домішок

і високоплавких парафінових і асфальтосмолистих компонентів нафти. Отже, можна припустити, що висока кінетична стійкість «пасткових» нафт пов'язана не стільки з міцнісними властивостями бронюючих оболонок окремих глобул (крапель) води в нафті, скільки визначається складом і властивостями плівкової нафти, що знаходиться між великими і дрібними краплями води.

### **1.8. Вплив хімічної природи частинок механічних домішок на процеси утворення стійких «пасткових» емульсій**

Механізм захисної дії твердих домішок полягає переважно в попередженні потоншення нафтового прошарку між краплями води. У зв'язку із цим гладкі округлі частинки піску (кварцу) є поганими структуроутворюючими компонентами нафти. Гідрофільна за своєю природою поверхня частинок у присутності реагенту-деемульгатора добре змочується водою, що сприяє достатньо успішному їх відмиванню і переведенню з нафтової фази у воду. Особливо інтенсивно цей процес відбувається для відносно великих частинок піску, розміри яких становлять десятки частки міліметра [14].

На відміну від кварцу (піску) глинисті частинки представлені дрібнішими пластинчастими (лускоподібними) кристалами різних мінералів, головні з яких каолінит, галуазит, монтморилоніт, гідрослюда та ін. У високомінералізованих пластових водах глинисті частинки схильні до швидкої коагуляції (агрегування) і гідрофобізації. У прісних водах і особливо за наявності лужних електролітів, що підвищують загальну гідрофільність глин, відбувається інтенсивне розбухання і пептизація глинистих частинок, аж до їх розпаду на первинні кристали колоїдних розмірів (0,001–0,1 мкм).

Незважаючи на те, що поверхня частинок кварцу, глини та інших складових, нафтові колектори мінералів (вапняки, доломіти тощо), здебільшого гідрофільна, характер гідрофобізації поверхні цих частинок полярними асфальтосмолистими та іншими компонентами нафти різний. Встановлено, що

товщина адсорбційного складу цих речовин на поверхні частинок доломіту й глини значно більша, ніж на кварці. У зв'язку з цим було припущено, що через наявність іонів лужноземельних металів на частинках доломіту, вапняку й глини разом з фізичною адсорбцією відбувається хемосорбція асфальтенів і смол з утворенням граничних шарів великої міцності.

Процес відмивання плівок нафти завтовшки в межах 50–80 мкм від різних твердих поверхонь (скло, кварц, вапняк, польовий шпат тощо) в лужній і твердій пластових водах був детально досліджений. У лужній воді на поверхні скла й мармуру навіть без додавання ПАР спостерігали потоншення плівок нафти та їх часткове змивання. На поверхні польового шпату відбувалося лише розірвання плівок і утворення великих крапель нафти (без їх відриву) навіть під час накладання відцентрового поля. Додавання 0,05 % ОП-10 різко пришвидшило процес відмивання плівкової нафти [14]. Особливо це чітко спостерігалось у лужному середовищі. Таким чином, результати цих досліджень показали, що процес відмивання і вилучення компонентів плівкової нафти з поверхні частинок може досить ефективно відбуватися тільки завдяки адсорбції більш поверхнево-активних речовин, ніж компоненти нафти ПАР. В одному випадку ними можуть бути високоактивні синтетичні ПАР, що мають хороші деемульгуючі, диспергуючі і змочуючі властивості. У дослідях з додаванням лугу ними можуть бути більш поверхнево-активні продукти омилення різних полярних компонентів нафти. Однак застосовувати луги з метою відмивання механічних домішок від нафти слід обережно, оскільки в лужному середовищі інтенсифікуються процеси пептизації глинистих частинок і, що найнеприємніше, через підвищений вміст у пластовій воді іонів полівалентних металів кальцію, магнію, алюмінію тощо може додатково утворюватися значна кількість колоїдної зависі гідроксидів цих металів, а це може призвести до збільшення загального вмісту механічних домішок у нафтовій фазі [14].

Важливим фактором, що визначає процес руйнування нафтових емульсій, які містять механічні домішки, є адсорбційне поглинання (зв'язування) молекул



деемульгатора на розвинутій поверхні частинок твердої фази. Це може відбуватися як на гідрофобних, так і на гідрофільних поверхнях частинок і не залежить від того, у якій із фаз у момент оброблення переважно знаходяться частинки. Цим можна пояснити одну з причин підвищення питомих витрат реагентів-деемульгаторів при обробці емульсійних нафт.

Окрім того, при підготовці та переробці нафт на НПЗ утворюється до 1 % пасткової нафти, що збирається на очисних спорудах у нафтопастках і містить значну кількість заемульгованої води (до 60–80 %) та до 10 % механічних домішок [89, 95].

### **1.9. Методи і засоби оброблення стійких «застарілих» нафтових емульсій, що містять підвищену кількість механічних домішок**

На цей час не існує ефективних способів очищення емульсійних нафт від твердих механічних домішок. При термохімічних методах зневоднення та знесолення нафт під дією реагенту-деемульгатора, підвищеної температури відбувається гравітаційне розділення емульсій на нафту і воду. При цьому механічні домішки, гідрофобізовані асфальтосмолистими та парафіновими компонентами (тому краще змочуються нафтовою фазою), залишаються в нафті або накопичуються на межі розділення зі сторони як нафтової, так і водяної фази, що призводить до утворення структурованих емульсійних систем, тобто появи в апаратах-водовідділювачах стійких «проміжних» шарів з підвищеною густиною і в'язкістю.

Усі відомі способи і методи запобігання утворення або ліквідації цих «проміжних» шарів можна умовно поділити на дві групи: превентивні і технологічні. До превентивних методів належать:

- обладнання нафтових свердловин забійними фільтрами, що запобігають (або знижують до мінімуму) винос частинок породи з пласту;

– роздільний видобуток, збір і підготовка продукції нафтових свердловин, пластові води яких при змішуванні (контакті з прісною водою) можуть утворювати нерозчинні осади;

– застосування при видобутку, зборі й підготовці нафти спеціально підібраних реагентів-деемульгаторів та інгібіторів корозії, що зменшують корозійне руйнування трубопроводів і нафтопромислового обладнання;

– запобігання закачуванню відпрацьованих бурових розчинів, розчинів, що застосовуються для заглушування свердловин, а також аварійно розлитої нафти в нафтозбірні колектори (для чого необхідно повсюдно використовувати на промислах їх окремий збір і утилізацію) [14].

До технологічних методів, більшість з яких знаходиться на стадії дослідно-промислових випробувань, належать методи, що ґрунтуються на використанні підвищеної температури і витраті деемульгатора, використанні промивної прісної води, органічних розчинників або активних хімічних агентів (кислот), лугів тощо. Значну частину робіт присвячено використанню для цієї мети явища «перетворення фаз».

Усі методи підготовки стійких «застарілих» емульсій ґрунтуються на підвищенні температури їх оброблення. Що вища температура деемульсації, то інтенсивніше і за менших витрат деемульгатора відбувається процес підготовки нафти. Водночас підтримання високої температури деемульсації нафти на промислах – найдорожчий технологічний процес, що вимагає застосування надійного обладнання та постійного спостереження. Необхідно зауважити, що до 50 % капітальних витрат та експлуатаційних витрат на підготовку нафти пов'язані з необхідністю її нагрівання, тому розроблення методів і засобів інтенсифікації процесів руйнування нафтових емульсій, зокрема «застарілих», за нижчих температур, нині досить актуальна. Відомим методом впливу на міцні захисні оболонки «застарілих» нафтових емульсій є збільшення кількості реагенту-деемульгатора, який вводиться в систему [96, 97], часу та інтенсивності впливу реагенту на нафтову емульсію, оброблення емульсії у сильних електричних полях змінного або постійного струму тощо [98, 99].

Під час розгляду методів інтенсифікації технології руйнування нафтових емульсій реагентами-деемульгаторами висунута ідея про створення дефекту в структурі захисної оболонки у присутності реагенту-деемульгатора, що повинно сприяти пришвидшенню виходу молекул деемульгатора на поверхню розділення фаз емульсії, створювати необхідні умови для подальшого її розшарування [100]. Створення таких дефектів можна досягти механічним і фізичним методами. Механічний спосіб впливу на захисні шари – це створення дефектів подрібненням (оновлення поверхні) крапель дисперсної фази (наприклад, на насосах або при турбулентному режимі руху емульсій у трубопроводах). Однак цей метод має певні важко регульовані граничні умови, порушення яких призводить до негативних наслідків – передиспергування системи та погіршення якості підготовки нафти.

Фізичний спосіб – це усунення одного з компонентів захисного шару, наприклад, мікрокристалів парафіну, розплавленням під час нагрівання, а також процеси масообміну при розгазуванні емульсійної системи. При цьому передбачається, що під час розгазування молекули газу, що є в краплинах дисперсної фази, дифундуючи в нафтове середовище, порушують структуру захисних оболонок, тобто створюють у ній послаблені місця, дефекти. Доказом цього можуть бути експериментальні дослідження про «життя» краплин нафти на межі з водою [100]. В одному випадку брали розгазовану «застарілу» нафту, а в іншому ту саму нафту, тільки з додаванням 5 % н-пентану. В обох випадках міжфазний натяг системи додаванням відповідної кількості реагенту-деемульгатора підтримували постійним 0,018 Н/м. У результаті експериментів з'ясувалось, що час «життя» краплі нафти, що містить н-пентан, у 25 разів менший, ніж час «життя» краплі «застарілої» нафти.

На практиці був розроблений і з успіхом апробований спосіб підготовки нафти з рециркуляцією частини нестабільного бензину. Автором [101] було досліджено можливість досягнення отриманих технологічних показників процесу зневоднення та знесолення високов'язкої ярегської нафти під час

розбавлення її малов'язким продуктом з тої самої нафти – керосино-газойлевою фракцією.

Для глибокого зневоднення та знесолення на ЕЛЗУ нафт, що характеризуються високою агрегативною та кінетичною стійкістю водних емульсій, запропоновано системний підхід, що передбачає декілька ступенів промивання нафти водою, а також застосування деемульгаторів на основі оксиетильованих фенолформальдегідних смол [102]. Під час виконання даного дослідження синтезованих зразків ПАР було встановлено залежність ефективності деемульгатора від хімічної будови ПАР, які входять в його склад, а також степені оксиетильовання фенолформальдегідної смоли з різним ступенем конденсації.

Аналіз літератури [103–106] показав, що фенолформальдегідні смоли часто використовують як гідрофобну складову різних ПАР, структура яких безпосередньо впливає на ефективність реагентів. Алкілформальдегідні смоли є продуктами реакції конденсації алкілфенолів (ізоалкілфенолів) з формальдегідом.

Окрім того, відомі методи руйнування «пасткових» емульсій за допомогою центрифуг або фільтрації через діатомітові землі [107].

Однак на практиці ці енергоємні методи не застосовують, а важко руйнівні звичайним термохімічним методом «пасткові» емульсії або спалюють, або підкачують невеликими порціями у вихідну сировину або товарну нафту, чим різко погіршують її якість.

Ідеї запобігання накопичення «проміжних» шарів стійкої емульсії в апаратах підготовки нафти при періодичній подачі на межу розділення фаз концентрованого розчину деемульгатора в прісній воді або спеціально підібраної композиції кислот і ароматичного розчинника також поки що практичного застосування не набули.

Окрім того, з відомих методів досить ефективного впливу на «пасткові» емульсії можна виокремити такі. Наприклад, для оброблення стійкої «пасткової» емульсії, що містить до 3 % мас. колоїдного золю сульфідів заліза,

японська фірма «Тохо Кемікл Індустрі» рекомендувала використовувати оливоорозчинний деемульгатор (типу R-11) з витратою 1–3 кг/т. Переважно витрата такого ефективного реагенту-деемульгатора на установках підготовки нафти не перевищує 50–80 г/т. Температуру деемульгації пропонують підтримувати біля 60 °С, час відстоювання не менше 1–2 год. При цьому встановлено, що на ефективність процесу відділення води й очищення нафти від механічних домішок істотно впливає перемішування деемульгатора з емульсією, що обробляють [14].

Таке стрімке (у 20–60 разів з 50–80 г/т до 1–3 кг/т) збільшення витрати деемульгатора пояснюється не тільки адсорбційним «зв'язуванням» значної кількості деемульгатора на розвинутій поверхні колоїдних частинок сульфиду заліза, але й тією обставиною, що при підвищених концентраціях неіоногенних ПАР у системі створюються сприятливі умови для здійснення процесу перетворення фаз, у результаті чого інверсією змочування поверхні частинок FeS можливий їх перехід з нафтової фази у воду.

Подібного ефекту можна досягти, якщо стійку «пасткову» емульсію змішати з 4–5 % нестабільного бензину і за температури 50–60 °С обробити (співвідношення об'ємів 1:1) гарячою водою, що містить підвищену кількість реагенту-деемульгатора [108]. При цьому перед відстоюванням також необхідне інтенсивне перемішування системи.

Для зарубіжної практики [14] також типовою є комбінована схема підготовки стійких нафтових емульсій обробленням їх спеціальним реагентом-деемульгатором з подальшим нагріванням, відстоюванням і поверненням некондиційної нафти на повторне оброблення і т.д. «Проміжні» шари, що важко розшаровуються і накопичилися у відстійних апаратах, скидаються в окремі ємкості-накопичувачі, де їх концентрують періодичним відкачуванням нафти та води. «Пасткова» емульсія, що не розшарувалася і накопичилася, з густиною 1000–1050 кг/м<sup>3</sup> і вмістом від 3 до 5 % механічних домішок, обробляється на центрифугах, спалюється у спеціальних печах або надходить на обертові фільтри системи Олівер з фільтруючим середовищем з діатоміту.

Вміст механічних домішок в осадах, що знімаються з фільтра, становить у середньому 20–30 %, тобто приблизно такий самий, як і в осадах, що отримують на центрифугах. Однак на відміну від останніх під час оброблення «пасткових» емульсій методом фільтрації додатково виникають проблеми регенерації та утилізації оброблених фільтруючих матеріалів.

### **Постановка цілей та завдань досліджень**

Нафтові емульсії характеризуються різною стійкістю залежно від фізико-хімічних властивостей самої нафти та процесу і місця її видобутку.

Якість підготовки нафтової сировини до перероблення значною мірою буде залежати від ефективності застосовуваного деемульгатора.

На даний час до остаточного вмісту хлоридів не більше 3 мг/л знесолюється тільки 52,5 % усієї нафти, що надходить на НПЗ, біля 35 % – до 3–5 мг/л, решта частина нафти – до 5–15 мг/л [91].

Основні причини недостатньо глибокого очищення нафти від шкідливих домішків, високих витрат на здійснення процесу, а також шкідливої дії на довкілля полягає у відсутності ефективних технологій:

- глибокого зневоднення та знесолення нафт з аномально високою кінетичною або агрегативною стійкістю водних емульсій;
- економічного та екологічного застосування прісної промивної води для глибокого знесолення нафти, що забезпечує зменшення об'ємів стоків;
- видалення хлорорганіки з нафти;
- підготовки до перероблення пасткових нафт із високим вмістом механічних домішок.

Важливою причиною недостатньої ефективності ЕЛЗУ є застосування на деяких установках застарілих водорозчинних деемульгаторів для руйнування водонафтових емульсій.

**Метою** роботи є удосконалення процесу глибокого знесолення та зневоднення нафти, розроблення універсального деемульгатора для руйнування водонафтових емульсій з високою агрегативною та кінетичною стійкістю.

Для досягнення мети необхідно: узагальнити сучасні уявлення про механізм дії деемульгаторів, встановити найбільш перспективні структури та хімічну природу активної основи деемульгаторів; виходячи з аналізу науково-технічної та патентної літератури, дослідити основні чинники впливу на руйнування нафтових емульсій, дослідити взаємозв'язок деемульгуючої активності синтезованих ПАР з їх складом та будовою та на основі цих даних створити композицію для руйнування водонафтових емульсій на електрозневоднюючих установках нафтопереробних заводів, визначити оптимальні умови зневоднення та знесолення нафтових емульсій з використанням отриманого деемульгатора; визначити його антикорозійні властивості.

## Розділ 2

### ОБ'ЄКТ, ПРЕДМЕТ І МЕТОДИ ВИКОНАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для досягнення мети, визначеної у дисертації, було вирішено низку завдань, а для забезпечення раціональної методичної роботи сформульовані об'єкт і предмет досліджень та обґрунтовано методи дослідження. Об'єкт дослідження – зневоднення та знесолення нафт неіоногенним деемульгатором на основі оксидів етилену та пропілену. Предмет досліджень – водні емульсії суміші східноукраїнських нафт, суміші західноукраїнських нафт, коханівської, бугріватівської, орховицької, гнідинцівської нафт і пасткових нафтопродуктів.

#### 2.1. Характеристика нафт, обраних для створення емульсій

Для дослідження були обрані вітчизняні нафти, що видобуваються в різних нафтогазоносних районах України – західному, східному та південному. Суміш цих нафт переважно переробляється на потужностях ПАТ «Укртатнафта».

Для створення нафтових емульсій та визначення деемульгуючої здатності деемульгаторів були обрані суміші західноукраїнських нафт (СЗУН), східноукраїнських нафт (ССУН), суміш нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз», гнідинцівська нафта, рожнятівська нафта, нафта Орховицького родовища та пасткові продукти, відібрані з резервуарів ПАТ «Укртатнафта» та ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття». Ці нафти відрізняються за своїми фізико-хімічними характеристиками, різним ступенем обводненості та різною стійкістю емульсій.

Суміш західноукраїнських нафт – це суміш нафт із Надвірнянського, Долинського та Бориславського НГДУ.

Суміш східноукраїнських нафт – це суміш нафт із Прилукського, Охтирського та Полтавського НГДУ.

Характеристику нафт наведено в табл. 2.1.



Таблиця 2.1

**Фізико-хімічні властивості нафт, використаних для приготування емульсій**

Нафта	Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Масова частка сірки, %	Масова частка води, %	Масова частка механічних домішок, %	Температура застигання, °С	В'язкість умовна за 50 °С	Фракційний склад, %		
							п.к., °С	до 200 °С википає	до 350 °С википає
СЗУН	848,1	0,54	0,11	0,008	+9,0	1,28	50	27	56
ССУН	869,1	0,78	0,08	0,047	< мінус 30	1,51	76	25	55,5
Нафта Рожнятівського родовища	838,0	0,32	0,8	0,030	< мінус 22	1,23	69	35,0	66,5
Нафта Орховицького родовища	973,8	5,37	3,5	0,120	+3	4,60	162	3	18
Суміш нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз»	827,0	0,43	0,1	0,050	мінус 1	1,53	37	23,5	52,1
Нафта Бугріватівського родовища	935	1,62	18	0,16	+5	2,95	92	20	46
Пастковий продукт з НГДУ «Прилукинафтогаз»	926	—	13,2	1,61	+7	—	—	—	—
Пастковий продукт з ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття»	887,4	0,42	6,1	0,500	мінус 5	0,95	83	23,5	63,5

## 2.2. Методи виконання досліджень

Під час досліджень використовували стандартизовані та нестандартизовані науково обгрунтовані методи визначення фізико-хімічних властивостей досліджуваних речовин [109].

*Фракційний склад* нафти визначали методом імітованої дистиляції на газовому хроматографі HP 6890 по ASTM D 2887 [110]. На ректифікаційному стенді (міні-АВТ) проводили розгін нафти і нафтопродуктів – фізична дистиляція за п.5.1 методики ПІ 26.008: 2008 [111]. Проводиться послідовно на ректифікаційній лабораторній колонці на 50 теоретичних тарілках завдовжки 1250 мм атмосферний і низько-вакуумний розгін при 700–900 Па (0,007–0,009 кгс / м<sup>2</sup>) і далі на ректифікаційній колонці завдовжки 740 мм на 6,5 теоретичних тарілках при повному зрошенні здійснюється глибоко вакуумна дистиляція за 20–70 Па (0,0002–0,0007 кгс / м<sup>2</sup>). Вирізаються фракції з заданими межами википання для визначення в них фізико-хімічних показників якості. Максимальна температура розгону зазвичай становить до 505±10 °С.

*В'язкість* нафт досліджували згідно з ДСТУ ГОСТ 33-2003 [112] за допомогою віскозиметрів та досліджували її зміну за різних температур (20, 30, 40, 50, 60 та 70 °С).

*Вміст у нафтах асфальтенів, смол, карбенів та карбоїдів* визначали за ГОСТ 11858-66 [113].

*Вміст сірки* в нафтах досліджували за ASTM D 4294-10 [114].

*Вміст хлористих солей* визначали за ГОСТ 21534-76 [115] на титраторі Titration Excellence T70. Дослідження виконували методом індикаторного титрування хлористих солей у водній витяжці розчином азотнокислої ртуті.

Вміст хлористих солей (мг/л) у нафті визначали за формулою:

$$X_i = \frac{(V_1 - V_k) \cdot T \cdot 1000}{V_H}, \quad (2.1)$$

де  $V_1$  – об'єм розчину азотнокислої ртуті, витрачений на титрування водної витяжки хлористих солей,  $\text{см}^3$ ;  $V_k$  – об'єм розчину азотнокислої ртуті, витрачений на титрування розчину в контрольній пробі,  $\text{см}^3$ ;  $V_n$  – об'єм нафти, яку взяли на аналіз,  $\text{см}^3$ ;  $T$  – титр розчину азотнокислої ртуті, мг хлористого натрію на  $1 \text{ см}^3$  розчину; 1000 – коефіцієнт для перерахунку вмісту хлористих солей на  $1 \text{ см}^3$  нафти.

*Кислотне число* нафт визначали за ГОСТ 11362 [116] на титраторі Titration Excellence T70.

*Вміст механічних домішок* досліджували за ГОСТ 6370-83 [117].

*Вміст парафінів* у нафті визначали за ГОСТ 11851-85 [118].

*Кінематичну в'язкість* визначали за методикою згідно з EN ISO 3104: 1996 [119].

*В'язкість умовну* визначали за ГОСТ 6258-85 [120].

*Температуру застигання* нафт і розчинів блоккополімерів досліджували за ГОСТ 20287-91 [121].

*Густина* нафт і розчинів блоккополімерів визначали аерометричним методом за ГОСТ 3900-85 [122].

*Визначення вмісту металів* у нафтах проводили за методикою Центру фізико-хімічних досліджень ПАТ «Укртатнафта», виробнича інструкція 26.012:2010 «Метод визначення вмісту металів у нафті та нафтопродуктів атомно-абсорбційним методом» [123] (аналог ASTM D 4628, 5863, 5184 тощо) на атомно-абсорбційних спектрофотометрах ContrAA 700, AAS-1N та C-115. Суть методу полягає в мінералізації наважки нафтопродукту під час нагрівання з концентрованою сірчаною кислотою, з наступним спалюванням одержаного мінералізату в муфельній печі за температури  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , розчиненні одержаної золи в суміші концентрованих нітрогенної та соляної кислот, в об'ємному співвідношенні 1:3 («царській горілці»), розчиненні залишку, одержаного після випаровування кислоти, в бідистильованій воді та вимірюванні інтенсивності випромінювання резонансних ліній металів, що збуджуються в спектрі газо-

повітряного (ацетилен- повітряного та ацетилен-закис нітрогенного) полум'я при введенні в нього аналізованих розчинів, що містять ці елементи.

### **2.3. Приготування та дослідження нафтових емульсій**

Із вибраних нафт готували емульсії перемішуванням води та нафти [11]. Як дисперсну фазу використовували 20 %-й розчин NaOH у дистильованій воді.

Диспергування розчину солі у нафті проводили в гомогенізаторі MPV-303 при частоті обертання 8000 об/хв. Емульсію витримували 16–18 год для забезпечення формування захисних шарів на краплинах емульгованої води і лише після цього використовували для подальшого дослідження.

Існує багато методів визначення вмісту дисперсної фази в емульсіях [124,125]. Однак найпростішим і достатньо точним є метод Діна-Старка [126]. Його суть полягає в одночасній відгонці з наважки нафти води разом з розчинником. Як розчинник використовували прямогонний бензин згідно з ТУ 38. 401-67-108-92 [127].

Вміст води в нафті розраховували за формулою:

$$W = \frac{V\rho_d}{C} \cdot 100 \quad (2.2)$$

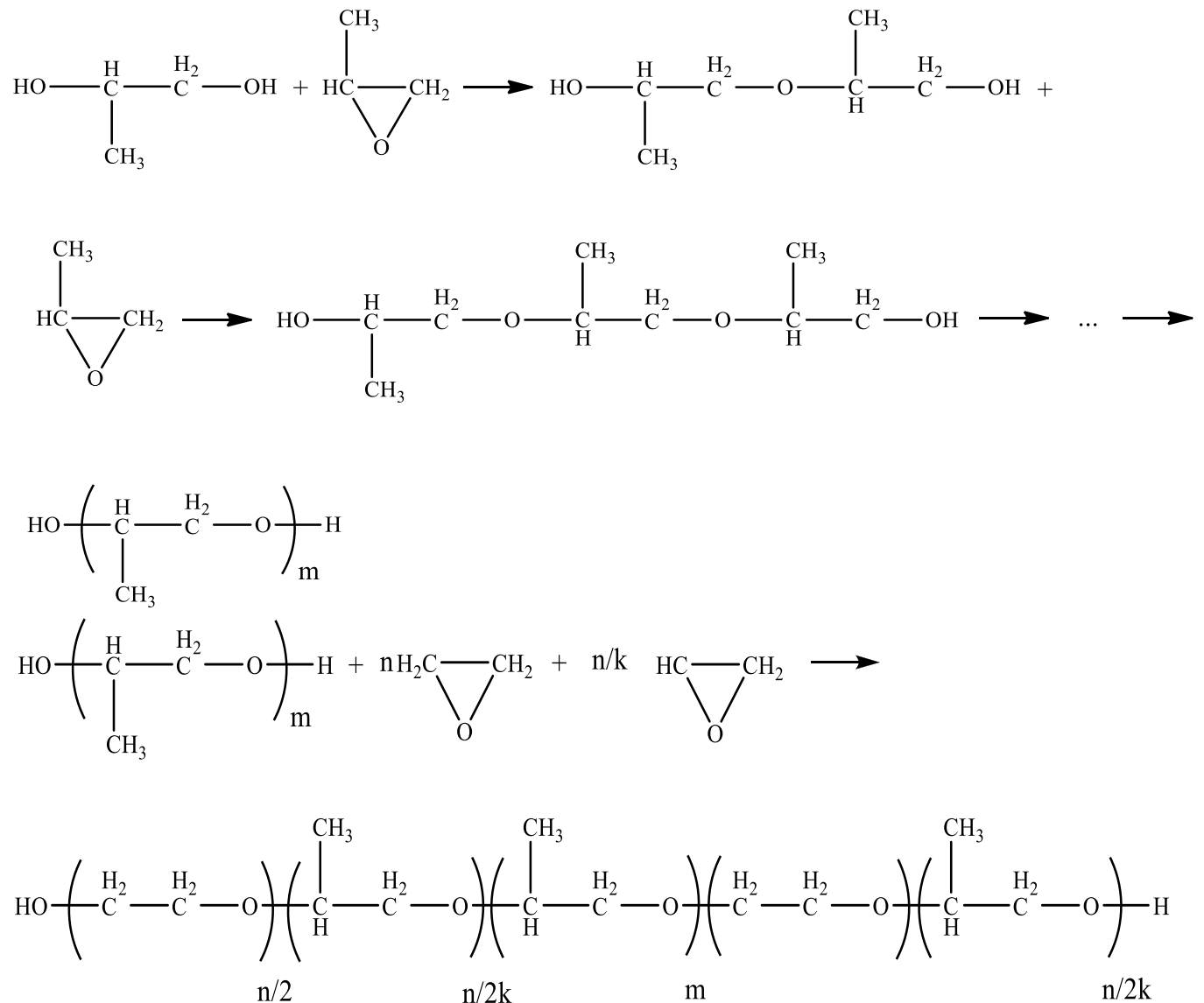
де  $W$  – вміст води, % мас.;  $\rho_d$  – густина дисперсної фази, г/мл;  $V$  – об'єм води у вловлювачі, мл;  $C$  – наважка нафти, взята для визначення, г.

### **2.4. Схема синтезу блоккополімерів на основі оксидів етилену та пропілену**

На ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» сумісно з автором було синтезовано ряд блоккополімерів на основі оксидів етилену та пропілену,

що згідно з теоретичними даними повинні виявляти високі деемульгуючі властивості в процесах зневоднення та знесолення нафти та нафтових емульсій.

Одержання активної частини деемульгатора на основі блоккополімерів оксидів етилену та пропілену проводиться поетапно. Перша стадія полягає у взаємодії оксиду пропілену з поліетиленгліколем з утворенням поліпропіленгліколю (гідрофобна частина молекули). Друга стадія хімічного синтезу молекули блоккополімеру оксидів етилену та пропілену полягає у взаємодії отриманого на попередньому етапі поліпропіленгліколю з оксидом етилену та оксидом пропілену та одержанні блоккополімерів різної молекулярної маси та загальному співвідношенні ОЕ/ОП в блоккополімері 2:1.



З метою збільшення розгалуження макромолекули автором [35] було вирішено вводити додаткову кількість оксиду пропілену в гідрофільний поліоксиетиленовий блок алкілюванням поліоксипропіленового блоку сумішшю оксидів етилену та пропілену. У результаті проведення даних хімічних реакцій отримуємо молекулу блоккополімеру, середня частина якої наділена гідрофобними властивостями, а бокові частини молекули – гідрофільними. Окрім того, дана молекула в оксиетиленовому блоці містить радикал R, що вказує на присутність водню Н або оксиду пропілену. Присутність оксиду пропілену в оксиетиленовому блоці збільшує розгалуження молекули сполуки, збільшуючи його гідрофільність [35], при цьому сприяє зменшенню витрати деемульгатора в процесі зневоднення нафтових емульсій. Співвідношення оксиду етилену до оксиду пропілену в оксиетиленовому блоці для різних сполук, одержаних у результаті синтезу, було різне. Але загальне співвідношення ОЕ/ОП у молекулі, виходячи з молекулярних мас, було однакове та становило 1:1. Характеристику одержаних проб блоккополімерів для досліджень наведені в табл. 2.2 та 2.3.

Таблиця 2.2

**Вихідні дані для досліджень фізико-хімічних властивостей блоккополімерів на основі оксидів етилену та пропілену**

Номер проби	Молекулярна маса	Співвідношення ОЕ/ОП в оксиетиленовому блоці, %
1	3200	85/15
2	3200	90/10
3	3200	95/5
4	3500	75/25
5	3500	85/15
6	3500	95/5
7	6000	75/25
8	6000	85/15
9	6000	95/5

Таблиця 2.3

**Фізико-хімічні властивості чистих основ блоккополімерів**

Номер проби	Молекулярна маса	Співвідношення в оксиетиле-новому блоці ОЕ/ОП, %	$T_{заст}, ^\circ\text{C}$	В'язкість за $50\ ^\circ\text{C}$ , сст	Густина за $50\ ^\circ\text{C}$ , кг/м <sup>3</sup>
1	3200	85/15	7,5	175,0	1021
2	3200	90/10	16,0	182,0	1028
3	3200	95/5	24,5	193,2	1031
4	3500	75/25	10,1	182,0	1012
5	3500	85/15	17,8	191,0	1030
6	3500	95/5	28,1	215,0	1036
7	6000	75/25	16,1	220,0	1041
8	6000	85/15	24,7	245,0	1049
9	6000	95/5	38,2	291,0	1051

**2.5. Підтвердження хімічного складу одержаних блоккополімерів**

Визначення хімічного складу речовин виконували методом ІЧ-спектроскопії на спектроскопі Nicolet Magna 560, що дозволяє вимірювати адсорбцію інфрачервоного випромінювання [128–130]. Наповнювачем був КВг. До нього додавалася проба інгібітора, суміш гомогенізувалася та потім за допомогою пресу формувалися так звані «таблетки», що поміщали в ІЧ-спектроскоп, на якому виконувались заміри. Детектор – МСТ/В. Запис ІЧ-спектрів є залежність поглинання або пропускання ( $y\%$ ) від частоти (в  $\text{cm}^{-1}$ ) або довжини хвилі ( $y\ \mu\text{m}$ ).

Аналізу підлягали всі досліджувані речовини в чистому вигляді без розчинника (дод. 1). Під час вивчення спектрів поглинання в ІЧ-області залежно від властивостей і структури досліджуваної сполуки отримали низку смуг поглинання, максимуми яких характеризуються певною частотою  $\nu$  (див-1) або довжиною хвилі  $\lambda$  (мк). Для їх розшифрування користувалися табличними даними характеристичних смуг поглинання [131].

Аналіз ІЧ-спектрів деемульгаторів показав, що їх хімічний склад є ідентичним незалежно від молекулярної маси та співвідношення ОП/ОЕ

у молекулі. Так, найвищі смуги поглинання знаходились в області 2 900–3 020  $\text{cm}^{-1}$ , що свідчить про присутність алканів, а саме метильної групи  $\text{CH}_3\text{-C}$ , метиленової групи  $\text{CH}_2\text{-}$ , етильної групи та С. Їх наявність підтверджується середніми піками в області 1250–1450  $\text{cm}^{-1}$ . Середні піки в області 1200–1250  $\text{cm}^{-1}$  свідчать про наявність зв'язків С–ОН в молекулах, а низький пік в області 3500  $\text{cm}^{-1}$  підтверджує цю наявність. Група середніх піків в області поглинання 1050–1160  $\text{cm}^{-1}$  очевидно підтверджує присутність груп  $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ , етильних груп та ОН-групи. Ряд нижчих піків в області 700–850  $\text{cm}^{-1}$  також підтверджує наявність етильних та метиленових груп.

При порівнянні одержаних ІЧ-спектрів деемульгаторів з різною молекулярною масою та співвідношенням ОП/ОЕ в молекулі виявлено, що області найвищих, середніх та малих піків в усіх сполуках збігаються, але є розбіжності у їх висоті. Так, серед деемульгаторів з молекулярною масою 3200 піки в області поглинання 2090–3200  $\text{cm}^{-1}$ , 1350  $\text{cm}^{-1}$  (присутність металних груп) та піки в області 1200–1300  $\text{cm}^{-1}$  (наявність зв'язків С–ОН) були вищими у сполуки зі співвідношенням ОП/ОЕ – 85/15 порівняно з іншими.

Для речовин з молекулярною масою 3500 зі співвідношенням 75/25 кількість піків (3–4) в області 2900–3000 є більшою порівняно з деемульгатором де ОП/ОЕ – 85/15 (2–3) та де ОП/ОЕ 95/5 (1–2). Але висота всіх піків знижується в ряду співвідношення ОП/ОЕ 95/5, 85/15, 75/25.

У деемульгаторах з молекулярною масою 6000 більша інтенсивність та висота піків 2900–3000, 1000–1100, 1350–1500, що підтверджують наявність алканових груп та груп ОН-, спостерігається у сполуки з ОП/ОЕ 75/25. Аналіз одержаних результатів за ІЧ спектральними дослідженнями показує високу чистоту використовуваних продуктів і підтверджує їх хімічний склад.

## 2.6. Приготування розчинів блоккополімерів

Водний розчин готували додаванням 50 % блоккополімеру, 10 % ізопропілового спирту (ІПС) та 40 % мас. дистильованої води.



Розчин із сольвентом готували аналогічно, але замість води додавали 40 % сольвенту.

У результаті отримали 18 розчинів блоккополімерів, у яких визначали густину, в'язкість та температуру застигання.

Для кожної проби блоккополімеру та його розчину проводилось не менше трьох паралельних визначень в'язкості та густини, за істинне значення обирали середнє арифметичне. У випадках розходжень отриманих результатів понад 5 % паралельні дослідження повторювались.

## **2.7. Визначення ефективності деемульгаторів на основі блоккополімерів оксидів алкіленів**

Зразок емульсії об'ємом 200 мл завантажують в екстрактор, обладнаний водяною сорочкою. У екстракторі за допомогою термостата підтримують задане значення температури. Екстрактори обладнані механічними мішалками, частоту обертання яких можна регулювати зміною напруги, що подається на електродвигун, за допомогою лабораторних трансформаторів (ЛАТРів).

Проби емульсії витримують при заданій температурі протягом 15 хв. Потім мікропіпеткою подають задану кількість деемульгатора, що застосовується у вигляді 10 %-го водного розчину. Зразки емульсії після додавання деемульгатора перемішують мішалками протягом 5 хв.

Усі досліди виконувались за підвищених температур, залежно від умов досліду. Після перемішування емульсію залишають відстоюватися заданого періоду часу. Кількість деемульгатора, що додавали в емульсію – залежно від поставлених умов. Воду, що виділилась під час відстоювання емульсії, відділяли та заміряли об'єм. Для перевірки балансу по воді визначали залишковий вміст води в емульсії. Для кожної проби блоккополімеру та його розчину проводилось не менше трьох паралельних визначень, за істинне значення брали середнє арифметичне. У випадках розходжень отриманих результатів понад 5 % паралельні дослідження повторювались.

## 2.8. Визначення корозійної активності деемульгатора

Корозійну активність деемульгатора визначали гравіметричним методом згідно з ГОСТ 9.506-87 [132]. На рис. 2.1 показано установку, розроблену автором [133], у якій проводили визначення антикорозійної здатності деемульгаторів гравіметричним методом. Визначення проводили на металевих пластинках зі сталі Ст20, температуру процесу регулювали та підтримували в заданих межах нагрівальним елементом магнітної мішалки та контактним термометром. Інтенсивність перемішування регулювали зміною швидкості обертання магнітної мішалки. Як агресивне середовище використовують емульсію водної та вуглеводневої фаз. Як водну фазу – розчин солей, що містить, (г/л) : NaCl – 163,00; MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 17,00; Ca(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O – 0,14; CaCl<sub>2</sub> – 34,00. Як вуглеводневу фазу використовують реактивне паливо у співвідношенні до водної фази 9:1, витримують пластинку, виготовлену зі сталі Ст20, в агресивному середовищі 3 год за температури 60±2 °С. Витрата деемульгаторів для дослідження його антикорозійної дії становила 100 г/т.

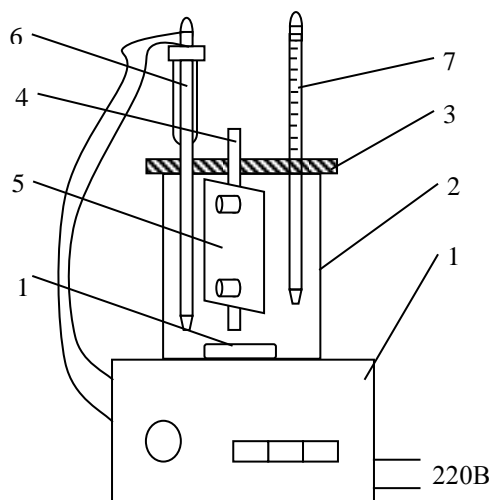


Рис. 2.1. Установка з дослідження антикорозійної здатності гравіметричним методом:

1 – мішалка магнітна; 2 – хімічна склянка; 3 – кришка тефлонова; 4 – скляний стержень; 5 – металеві пластинки; 6 – контактний термометр, 7 – термометр

Швидкість корозії  $V$  (г/(м<sup>2</sup>·год)) – відношення втрати маси пластинки внаслідок корозії до площі поверхні пластинки за певний проміжок часу:

$$V = \frac{\Delta m}{S\tau}, \quad (2.3),$$

де  $\Delta m$  – зменшення маси металічної пластинки внаслідок проходження корозії, г;  $\tau$  – час проходження досліду, год;  $S$  – площа поверхні досліджуваної пластинки [м<sup>2</sup>].

Кількісна оцінка дії деемульгатора (при певній концентрації) на швидкість корозійного процесу характеризується коефіцієнтом інгібування  $\gamma$  або захисною дією  $Z$ .

Коефіцієнтом інгібування  $\gamma$  називається відношення швидкості корозії металу в середовищі, що не містить деемульгатора, до швидкості корозії того самого металу після введення в це середовище деемульгатора.

$$\gamma = \frac{V_0}{V} . \quad (2.4)$$

Захисна дія  $Z$  – це виражене у відсотках відношення різниці швидкостей корозії металу в середовищі без деемульгатора і з ним до швидкості корозії металу в агресивному середовищі без додавання деемульгатора:

$$Z = \frac{V_0 - V}{V_0} \cdot 100, \quad (2.5)$$

де  $V_0$  – швидкості корозії металу в агресивному середовищі;  $V$  – швидкості корозії металу після введення деемульгатора. Швидкість корозії вираховували за формулою (2.3):

$$V_r = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau} \quad (\text{г/м}^2 \cdot \text{год}^1), \quad (2.6)$$

тут  $m_1$  – маса зразка до випробування, г;  $m_2$  – маса зразка після випробування, г;  $S$  – площа поверхні зразка, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – тривалість випробування, год.

Ступінь захисту розраховували за формулою (2.4):

$$Z = \frac{V_{k0} - V_{k1}}{V_{k0}} \cdot 100, \quad [\%] \quad (2.7)$$

де  $V_{k0}$  – швидкість корозії в середовищі без деемульгатора;  $V_{k1}$  – швидкість корозії в середовищі з деемульгатором.

## 2.9. Характеристика відомих деемульгаторів, обраних для порівняння ефективності зневоднення

Для порівняння ефективності деемульгаторів були взяті відомі деемульгатори, а саме ПМ-1441 марки Б, а також імпорتنі деемульгатори типу Диссольван, Demtrol 4225.

Деемульгатор ПМ-1441 марки Б виробляється на ПАТ «ЗТОС «Барва», що являє собою блоккополімер оксидів етилену та пропілену, призначений для використання на нафтовидобувних та нафтопереробних підприємствах України в процесах знесолення та зневоднення нафти.

Деемульгатор «Диссольван» виробництва фірми Clariant (Швейцарія), що також є сумішшю оксидів етилену та пропілену, застосовується на нафтовидобувних підприємствах України в процесах знесолення та зневоднення нафти.

Деемульгатор Demtrol 4225 виробництва компанії Dow Chemical Company (Голландія), що є сумішшю неіоногенних катіоноактивних ПАВ у розчинниках, уперше випробовувався в Україні.

Характеристику деемульгаторів наведено в табл. 2.4, 2.5.

Таблиця 2.4

### Фізико-хімічні властивості деемульгаторів

Найменування показника/деемульгатора	ПМ-1441 м.Б	ПМ м.А	Demtrol 4225
Активна речовина	Блоккополімери оксидів етилену та пропілену		Неіоногенні катіоноактивні ПАВ
Вміст активної речовини, %	42	50	50
Зовнішній вигляд	Прозора або мутна рідина від безколірного до блідо-жовтого кольору		
Кінематична в'язкість за 20 °С, мПа с	10	62	76
Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	956	944	935

Таблиця 2.5

**Фізико-хімічні властивості деемульгаторів**

Найменування деемульгатора	Зовнішній вигляд	Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Кінематична в'язкість за 20 °С, мПа с
Диссольван 3359	Коричнева рідина	890	123
Диссольван 5023	Рідина від жовтого до коричневого	920	41
Диссольван 3431	Жовтувата рідина	920	30
Диссольван 3144-2	Жовтувата рідина	900	42
Диссольван 4411	Прозора або мутна рідина від безколірного до блідо-жовтого кольору	944	62

Для покращення мийних властивостей до деемульгатора додавали поліетиленгліколь (ПЕГ) з молекулярною масою 400, або поліпропіленгліколь з молекулярною масою 2200 (ППГ). Їх характеристику наведено в табл. 2.6, 2.7.

Таблиця 2.6

**Фізико-хімічна характеристика поліетиленгліколю**

Найменування показника	ПЕГ 200
Зовнішній вигляд за температури 20 °С	Рідина
Забарвленість 25 % водного розчину за платино-кобальтовою шкалою, 1 мг Pt/1000 см, не більше	25
Гідроксильне число, мг гідрату оксиду калію (KOH) на 1 г продукту, в межах	–
Температура кристалізації, °С, у межах	–
Водневий показник (рН) 5%-ого водного розчину, в межах	4,5–7,5
Масова частка золи в формі сульфатів, %, не більше	0,5
Масова частка заліза, %, не більше	0,001
Масова частка води, %, не більше	0,5
Кінематична в'язкість за температури 20 °С	62–82

Таблиця 2.7

**Фізико-хімічна характеристика поліпропіленгліколю**

Найменування показника	ППГ-2200
Зовнішній вигляд	В'язка прозора рідина
Густина за температури 20 °С,	1,0
Кінематична в'язкість за температури 40 °С (сСТ)	190
Кінематична в'язкість за температури 20 °С (ССТ)	380
Температура застигання, °С	Мінус 35
Молекулярна маса	2000
Густина за температури 40 °С	0,998
Вміст золи, %	0,08
Температура спалаху, °С	220

**Висновки до розділу 2**

Виходячи із завдань, поставлених у даній дисертаційній роботі, в розділі 2 проаналізовано об'єкти досліджень та наведено методики дослідження їх деемульгуючих властивостей.

В'язкість, густина, температуру застигання, фізико-хімічні властивості нафт визначали стандартними методами. Фракційний склад нафт досліджували методом ІТК по ASTM D 2887 на газовому хроматографі HP 6890. Дослідження хімічного складу речовин проводили методом ІЧ-спектроскопії. Визначення вмісту металів у нафтах визначали на атомно-абсорбційних спектрофотометрах ContrAA 700, AAS-1N та C-115. Вміст хлористих солей у нафті до і після зневоднення визначали методом індикаторного титрування хлористих солей у водній витяжці розчином азотнокислої ртуті. Вміст води в емульсіях визначали за методом Діна-Старка. Дослідження властивостей деемульгаторів проводили термохімічним відстоюванням. Корозійну активність деемульгатора визначали гравіметричним методом.

## Розділ 3

### ВИВЧЕННЯ ДЕЕМУЛЬГУЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ НОВИХ ДЕЕМУЛЬГАТОРІВ НА РІЗНИХ НАФТОВИХ ЕМУЛЬСІЯХ

Деемульгатор, що адсорбується на міжфазній поверхні крапель води, сприяє диспергуванню, пептизації або колоїдному розчиненню механічно міцного желеподібного шару. Витіснивши з поверхневого шару краплі природні емульгуючі речовини, деемульгатор утворює гідрофільний адсорбційний шар, який не має структурно-механічної міцності [11]. Краплі, що були витіснені під час зіткнення, зливаються в більш крупні. Деемульгуюча здатність деемульгаторів залежить від відносного вмісту гідрофільної та гідрофобної частин молекули, а саме від відношення ОЕ/ОП у молекулі.

Окрім того, вважається, що деемульгуюча здатність деемульгатора частково залежить від розчинника. Розведені розчини легше дозувати та подавати насосами, а також розріджувачем можна понизити температуру застигання самого деемульгатора. При цьому, якщо розріджувач вибрано неправильно, ефективність деемульгатора може зменшитись. Автором досліджено вплив розчинника на деемульгуючу здатність, а також визначено фізико-хімічні властивості активних основ деемульгаторів, їх розчинів у воді та сольвенті, для визначення їх технологічної придатності в промислових умовах, а також вивчення деемульгуючої здатності неіоногенних блоккополімерів, отриманих з оксидів етилену та пропілену.

#### **3.1. Визначення фізико-хімічних характеристик активних основ деемульгаторів і їх розчинів**

Для досліджень були взяті синтезовані блоккополімери на основі оксидів етилену та пропілену, що надалі можуть використовуватись у нафтовидобувній та нафтопереробній промисловості в процесах знесолення та зневоднення нафти.

Блоккополімери поділені на три групи за ММ (М = 3200, М = 3500 та М = 6000). Своєю чергою дані блоккополімери різняться між собою за співвідношенням оксиетиленових груп до оксипропіленових у макромолекулах, їх характеристику наведено в розд. 2, табл. 2.2, 2.3.

Результати експериментів подано в табл. 3.1 та на рис. 3.1.

Таблиця 3.1

**Фізико-хімічні властивості чистих основ блоккополімерів**

Номер проби	Молекулярна маса	Співвідношення ОЕ/ОП, %	$T_{\text{заст.}}, ^\circ\text{C}$	В'язкість за 50 °С, $\times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	Густина за 50 °С, $\text{кг}/\text{м}^3$
1	3200	85/15	7,5	175,0	1021
2	3200	90/10	16,0	182,0	1028
3	3200	95/5	24,5	193,2	1031
4	3500	75/25	10,1	182,0	1012
5	3500	85/15	17,8	191,0	1030
6	3500	95/5	28,1	215,0	1036
7	6000	75/25	16,1	220,0	1041
8	6000	85/15	24,7	245,0	1049
9	6000	95/5	38,2	291,0	1051

Залежність температури застигання від вмісту оксиду етилену в молекулі блоккополімеру поадно на рис. 3.1 та в табл. 3.1. Проаналізувавши рисунок і таблицю, можна зробити висновок, що зі збільшенням вмісту оксиду етилену в пробі температура застигання зростає. Так, у пробах з однаковою молекулярною масою спостерігається зростання температури застигання при збільшенні кількості оксиду етилену в молекулі. При збільшенні ОЕ в молекулі на 5 % температура застигання підвищується на 8–10 °С. Також у разі збільшення молекулярної маси блоккополімеру температура застигання зростає від 2,6 до 10 °С при збереженні співвідношення ОЕ/ОП.

В'язкість блоккополімерів визначали за температури 50 °С. Залежність в'язкості від кількості оксиетиленових груп у молекулі показано на рис. 3.2.



В'язкість блоккополімерів також прямо пропорційно залежала від молекулярної маси проби. У зразках № 1–3 спостерігалось зростання в'язкості на 7–11 сст при збільшенні вмісту ОЕ в молекулі з  $M = 3200$  на 5 %. У пробах з більшою молекулярною масою ( $M = 3500$ ) крива в'язкості була більш крутішою, а значення в'язкості змінювалось динамічніше (на  $7\text{--}22 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ) при збільшенні вмісту ОЕ від 75 до 95 % у молекулі. Найбільша в'язкість спостерігалась у пробах з  $M = 6000$  ( $220\text{--}291 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ) і мала найбільшу різницю в пробах з вмістом ОЕ 75 та 95 % ( $71 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ).

Визначення залежності густини блоккополімерів від кількості ОЕ в молекулі подано на рис. 3.3. Густина для блоккополімерів з  $M = 3200$  становить  $1021\text{--}1031 \text{ кг}/\text{м}^3$ , і також залежить від вмісту оксиетиленових груп у молекулі: зростає при їх збільшенні. Порівнянно з блоккополімерами з  $M = 3200$ , у блоккополімерів з  $M = 3500$  густина є більшою. Із графіка рис. 3.3 видно, що при  $M = 6000$  густина блоккополімеру найвища. Із збільшенням вмісту оксиетиленових груп від 75–85 % густина швидко зростає.

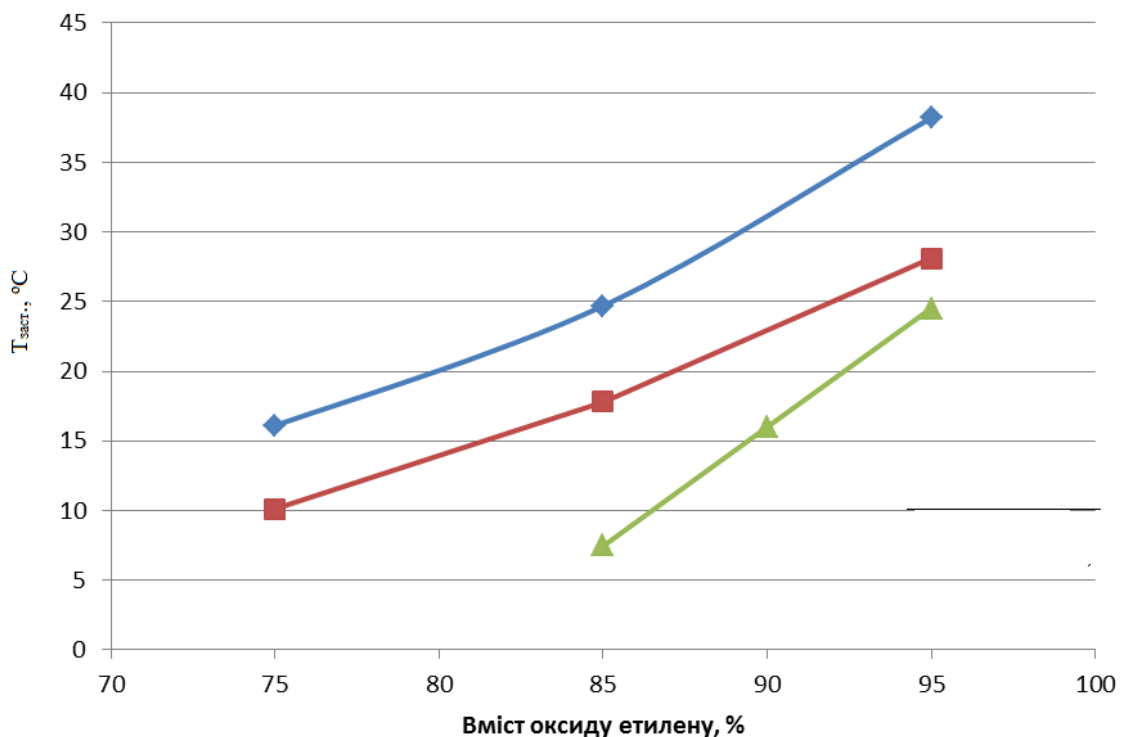


Рис. 3.1. Залежність  $T_{\text{заст.}}$  блоккополімеру від вмісту етилену (ОЕ, %) з  $M = 6000$ ,  $M = 3500$ ,  $M = 3200$ : ◆  $M = 6000$ , ■  $M = 3500$ , ▲  $M = 3200$ .

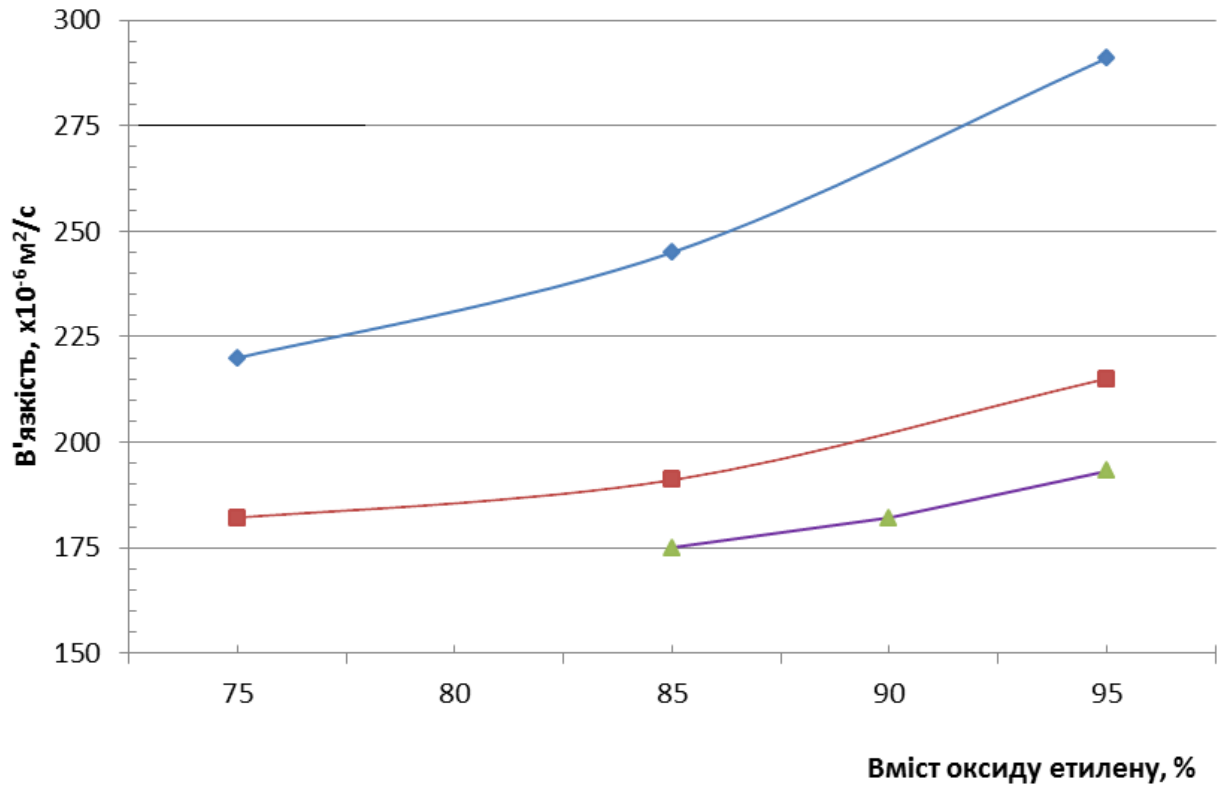


Рис. 3.2. Залежність в'язкості блоккополімеру від вмісту оксиду етилену (ОЕ, %) з  $M = 6000$ ,  $M = 3500$ ,  $M = 3200$ : ◆  $M = 6000$ , ■  $M = 3500$ , ▲  $M = 3200$ .

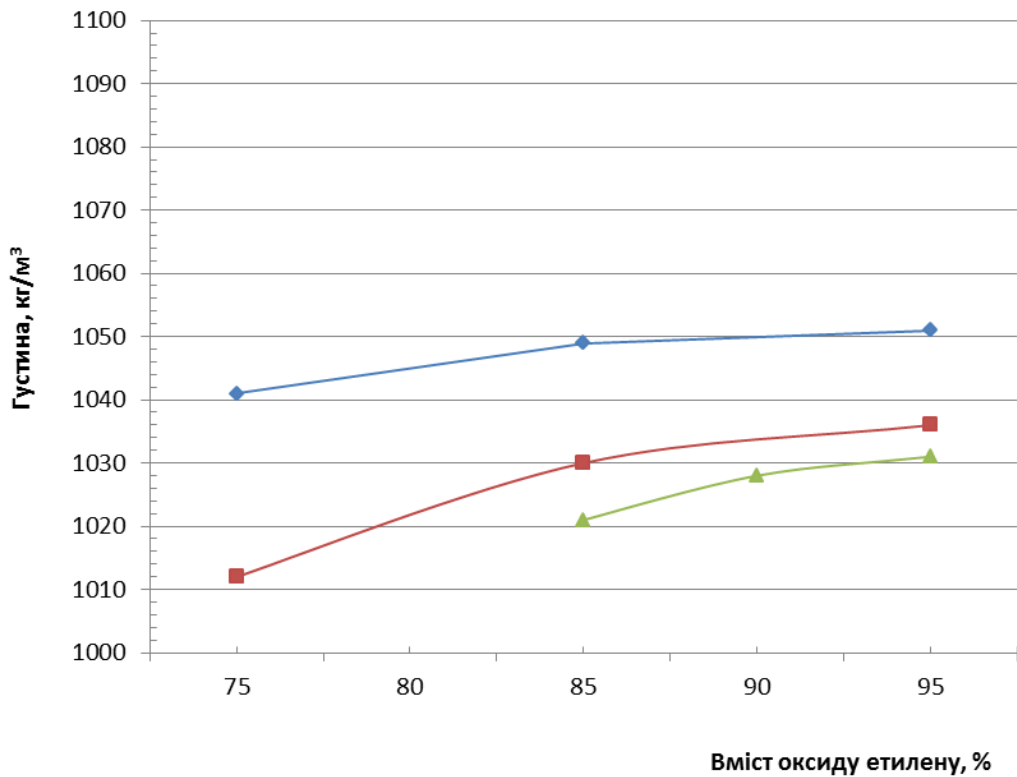


Рис. 3.3. Залежність густини блоккополімеру від вмісту оксиду етилену (ОЕ, %) з  $M = 6000$ ,  $M = 3500$ ,  $M = 3200$ : ◆  $M = 6000$ , ■  $M = 3500$ , ▲  $M = 3200$ .

Готували розчини блоккополімерів у воді та сольвенті у співвідношенні: 50 % блоккополімеру, 40 % води або сольвенту, 10 % ізопропілового спирту (ІПС), методику приготування наведено в п. 2.6.3. У результаті отримали 18 розчинів блоккополімерів, у яких визначали густину, в'язкість та температуру застигання.

Для попередньо приготовлених розчинів блоккополімерів із двома розчинниками визначали густину, в'язкість та поведінку розчинів за низької температури. Для кожної проби розчину блоккополімеру проводилось не менше трьох паралельних визначень, за істинне значення брали середнє арифметичне. У випадках розходжень отриманих результатів понад 5 % паралельні дослідження повторювались. Результати експериментів наведені в табл. 3.2–3.4, за даними таблиць побудовані графіки, подані на рис. 3.4–3.7.

Таблиця 3.2

**Результати досліджень водних розчинів блоккополімерів  
(50 % блоккополімеру, 40 % води, 10% ІПС)**

Номер проби	Молекулярна маса	Співвідношення ОЕ/ОП в оксиетиле-новому блоці, %	Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	В'язкість за 20 °С, ×10 <sup>-6</sup> м <sup>2</sup> /с	Застигання за мінус 10 °С
1	3200	85/15	989,0	71,2	Не застигає
2	3200	90/10	992,5	73,9	Не застигає
3	3200	95/5	994,0	78,2	Не застигає
4	3500	75/25	990,0	74,7	Не застигає
5	3500	85/15	993,5	80,2	Не застигає
6	3500	95/5	996,5	91,3	Не застигає
7	6000	75/25	999,0	102,6	Не застигає
8	6000	85/15	1003,0	120,8	Не застигає
9	6000	95/5	1004,0	135,7	Застигає

Таблиця 3.3

**Результати досліджень розчинів блоккополімерів у сольвенті  
(50 % блоккополімеру, 40 % сольвенту, 10 % ПС)**

Номер проби	Молекулярна маса	Співвідношення ОЕ/ОП в оксиетиле-новому блоці, %	Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	В'язкість за 20 °С, ×10 <sup>-6</sup> м <sup>2</sup> /с	Застигання за мінус 10 °С
1	3200	85/15	933,0	11,9	Не застигає
2	3200	90/10	936,5	12,6	Не застигає
3	3200	95/5	938,0	13,9	Не застигає
4	3500	75/25	934,0	13,5	Не застигає
5	3500	85/15	937,5	14,3	Не застигає
6	3500	95/5	940,5	15,2	Не застигає
7	6000	75/25	943,0	16,1	Не застигає
8	6000	85/15	947,0	17,9	Не застигає
9	6000	95/5	948,0	19,3	Застигає

Порівнянно з чистою речовиною густина та в'язкість водних розчинів блоккополімерів значно зменшились. У блоккополімерах з  $M = 6000$  зростання в'язкості та густини (табл. 3.2, 3.3, рис. 3.4–3.5) зі збільшенням ОЕ груп від 75 % до 95 % у молекулі проходить більш різко порівнянно з блоккополімерами з  $M = 3200$ .

У сольвентних розчинах блоккополімерів (табл. 3.3, рис. 3.6, 3.7) відбувається також зростання в'язкості та густини при збільшенні ОЕ груп у молекулі. При  $M = 3200$  в'язкість є найменшою, у випадку  $M = 3500$  та  $M = 6000$  в'язкість та густина різко зростають при вмісті ОЕ груп у молекулі блоккополімеру до 95 %.

Щодо температури застигання, то слід зазначити, що розчини блоккополімеру з  $M = 6000$  при вмісті оксиду етилену в молекулі 95 % при розчиненні даного полімеру, як у воді, так і сольвенті застигають за температури мінус 10 °С. Решта речовин показали хороші низькотемпературні властивості, тобто не застигали за мінус 10 °С.

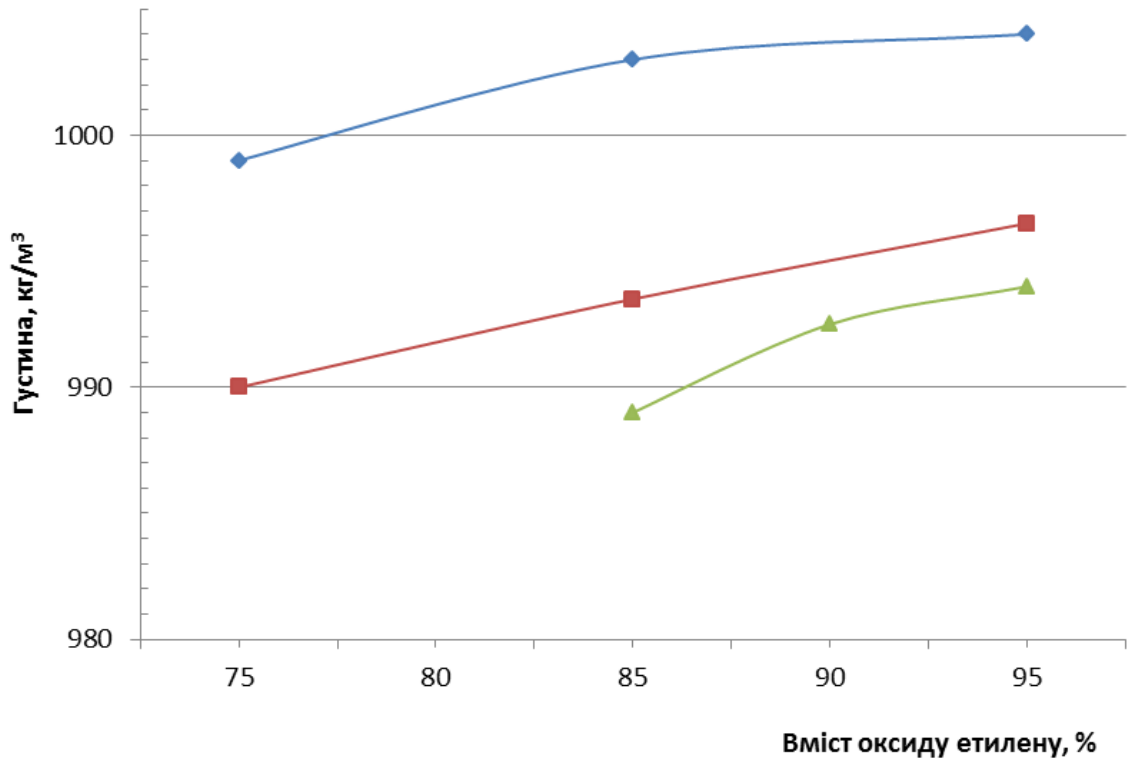


Рис. 3.4. Залежність густини водного розчину від вмісту оксиду етилену (ОЕ, %) у блоккополімері з  $M = 6000$ ,  $M = 3500$ ,  $M = 3200$ :  $\blacklozenge$   $M = 6000$ ,  $\blacksquare$   $M = 3500$ ,  $\blacktriangle$   $M = 3200$ .

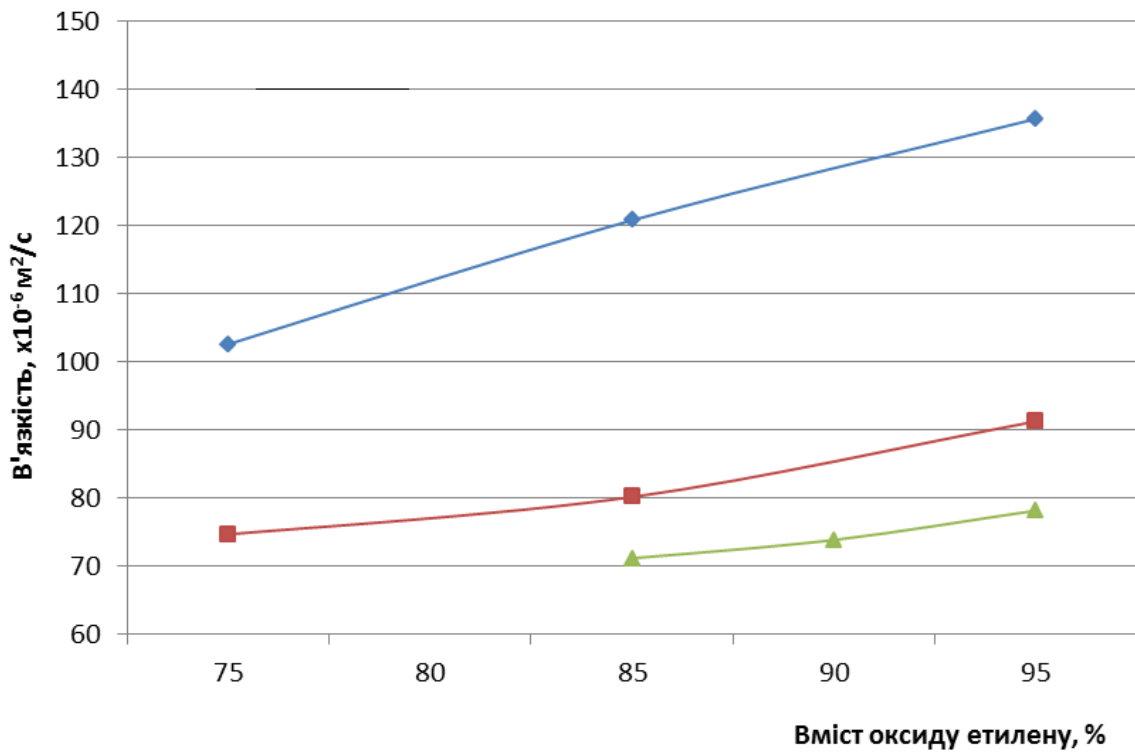


Рис. 3.5. Залежність в'язкості водного розчину від вмісту оксиду етилену (ОЕ, %) у блоккополімері з  $M = 6000$ ,  $M = 3500$ ,  $M = 3200$ :  $\blacklozenge$   $M = 6000$ ,  $\blacksquare$   $M = 3500$ ,  $\blacktriangle$   $M = 3200$ .

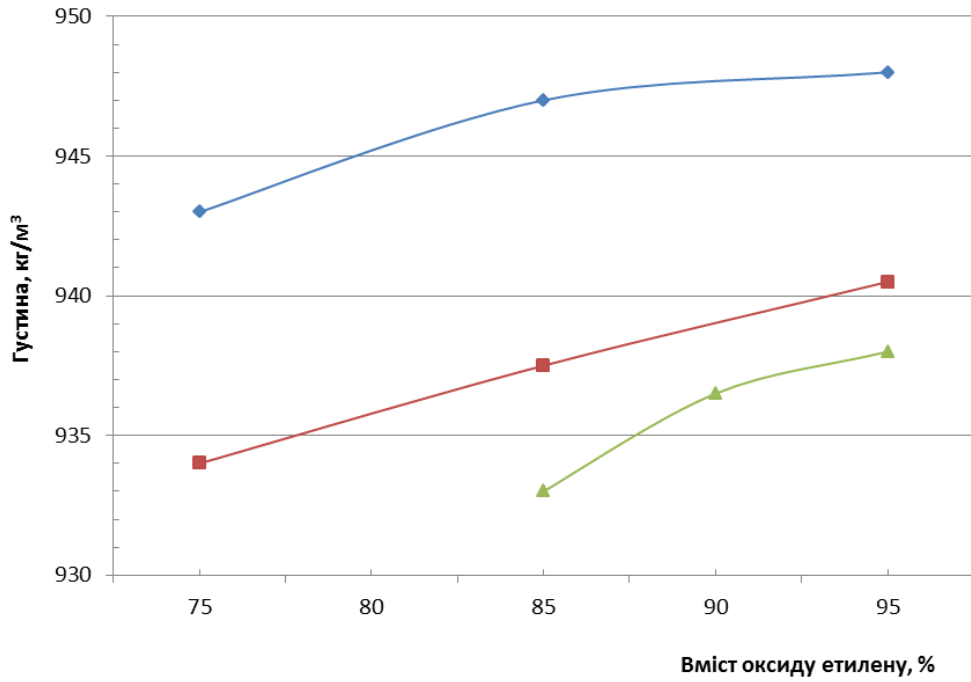


Рис. 3.6. Залежність густини сольвентного розчину від вмісту оксиду етилену (ОЕ, %) у блоккополімері з  $M = 6000$ ,  $M = 3500$ ,  $M = 3200$ :  $\blacklozenge$   $M = 6000$ ,  $\blacksquare$   $M = 3500$ ,  $\blacktriangle$   $M = 3200$ .

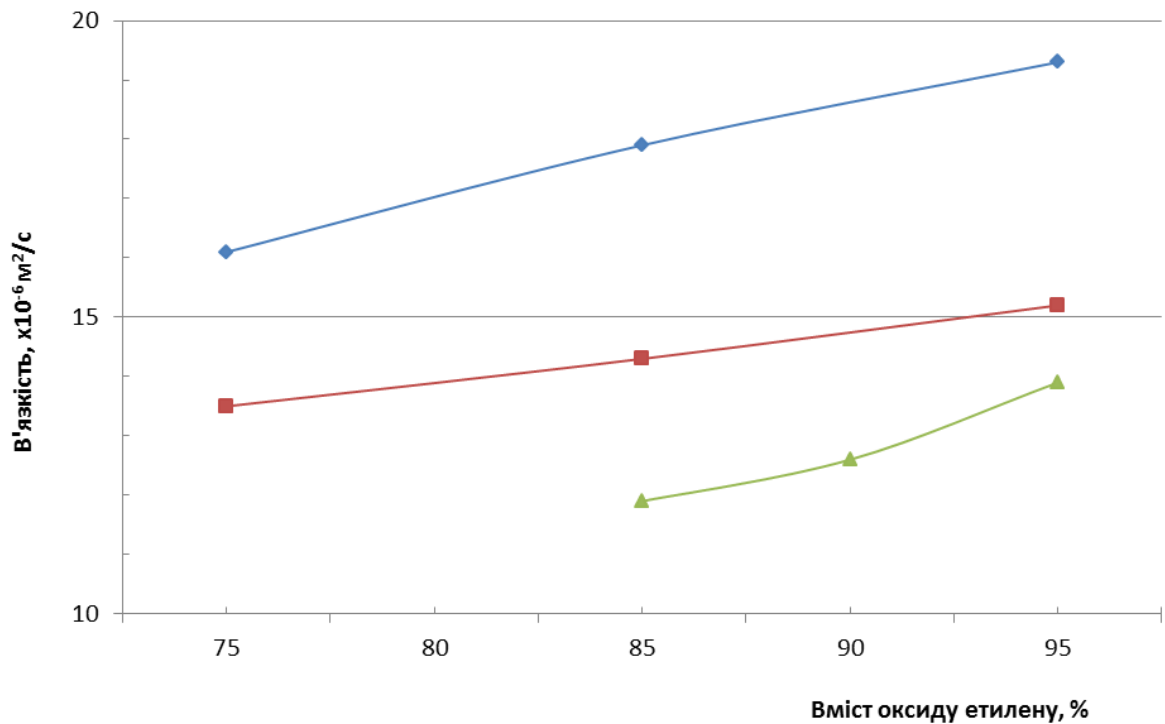


Рис. 3.7. Залежність в'язкості сольвентного розчину від вмісту оксиду етилену (ОЕ, %) у блоккополімері з  $M = 6000$ ,  $M = 3500$ ,  $M = 3200$ :  $\blacklozenge$   $M = 6000$ ,  $\blacksquare$   $M = 3500$ ,  $\blacktriangle$   $M = 3200$ .

Дослідження фізико-хімічних властивостей блоккополімерів і їх водних та сольвентних розчинів показали, що в усіх випадках зі збільшенням співвідношення ОЕ/ОП і молекулярної маси густина, температура застигання та в'язкість зростають. Окрім того, слід зауважити, що сольвентні розчини деемульгаторів мають в'язкість меншу приблизно в 6–7 разів, ніж водні розчини. Це значно полегшить дозування деемульгатора в технологічному процесі, тому для подальших лабораторних та промислових досліджень вибрано сольвент як розчинник для блоккополімерів.

Для подальших досліджень, а саме визначення деемульгуючих властивостей, відібрано проби №№ 1–8. Проба № 9 технологічно не придатна, оскільки розчин даного деемульгатора з молекулярною масою  $M = 6000$  та вмістом оксиду етилену 95 % при розчиненні і у воді і у сольвенті застигає до мінус 10 °С, що унеможлиблює його подачу на установку в зимовий період.

### **3.2. Вплив факторів на деемульгуючу здатність блоккополімерів на основі оксидів етилену та пропілену**

Тривалість відстоювання емульсії та кількість витраченого деемульгатора – одні з факторів, що можуть впливати на ефективність зневоднення емульсії.

Нафтову емульсію, приготовлену за п. 2.3, нагрівали до температури 60 °С, додавали деемульгатор, перемішували механічним способом протягом 30 с та залишали відстоюватися протягом 1, 2 та 3 год. Воду, що виділилась при відстоюванні емульсії, відділяли та заміряли об'єм. Для перевірки балансу води визначали залишковий вміст води в емульсії. Кількість деемульгатора, що додавали в емульсію, – 10, 50, 70 та 100 г/т. Для кожної проби блоккополімеру та його розчину проводилось не менше трьох паралельних визначень, за істинне значення обирали середнє арифметичне. У випадках розходжень отриманих результатів понад 5 % паралельні дослідження повторювались.

Усі одержані дані було зведені до табл. 3.4–3.5 і наведені на графіках 3.8–3.15.

Таблиця 3.4

**Деемульгуюча здатність блоккополімерів**

№ з/п	Витрата деемульгатора, г/т	Ступінь зневоднення, %, при відстоюванні протягом		
		60 хв	120 хв	180 хв
Проба 1. М = 3200, ОЕ/ОП = 85/15				
1	10	24,1	39,3	48,5
2	50	68,1	80,1	83,2
3	70	69,6	83,3	87,1
4	100	76,2	84,7	91,2
Проба 2. М=3200, ОЕ/ОП = 90/10				
1	10	71,4	80,1	83,5
2	50	76,1	83,1	93,6
3	70	81,1	89,9	95,7
4	100	85,3	91,6	98,2
Проба 3. М=3200, ОЕ/ОП = 95/5				
1	10	31,0	39,1	50,5
2	50	62,6	82,0	85,0
3	70	68,1	90,2	95,0
4	100	73,0	92,0	95,6
Проба 4. М=3500, ОЕ/ОП = 75/25				
1	10	39,9	54,0	61,2
2	50	64,1	67,0	68,5
3	70	72,2	75,7	77,1
4	100	78,6	80,8	82,3
Проба 5. М=3500, ОЕ/ОП = 85/15				
1	10	46,6	59,0	59,0
2	50	61,7	64,7	75,0
3	70	83,2	89,7	90,8
4	100	97,6	98,2	98,2
Проба 6. М=3500, ОЕ/ОП = 95/5				
1	10	17,9	43,4	57,4
2	50	79,2	80,7	81,4
3	70	86,5	90,8	92,1
4	100	91,5	92,9	95,1
Проба 7. М=6000, ОЕ/ОП = 75/25				
1	10	24,4	32,2	42,8
2	50	31,2	47,6	63,1
3	70	35,5	57,8	67,9
4	100	68,0	80,0	85,9
Проба 8. М=6000, ОЕ/ОП = 85/15				
1	10	23,5	57,9	75,1
2	50	53,5	67,8	79,6
3	70	70,5	77,0	82,2
4	100	80,5	88,0	92,2



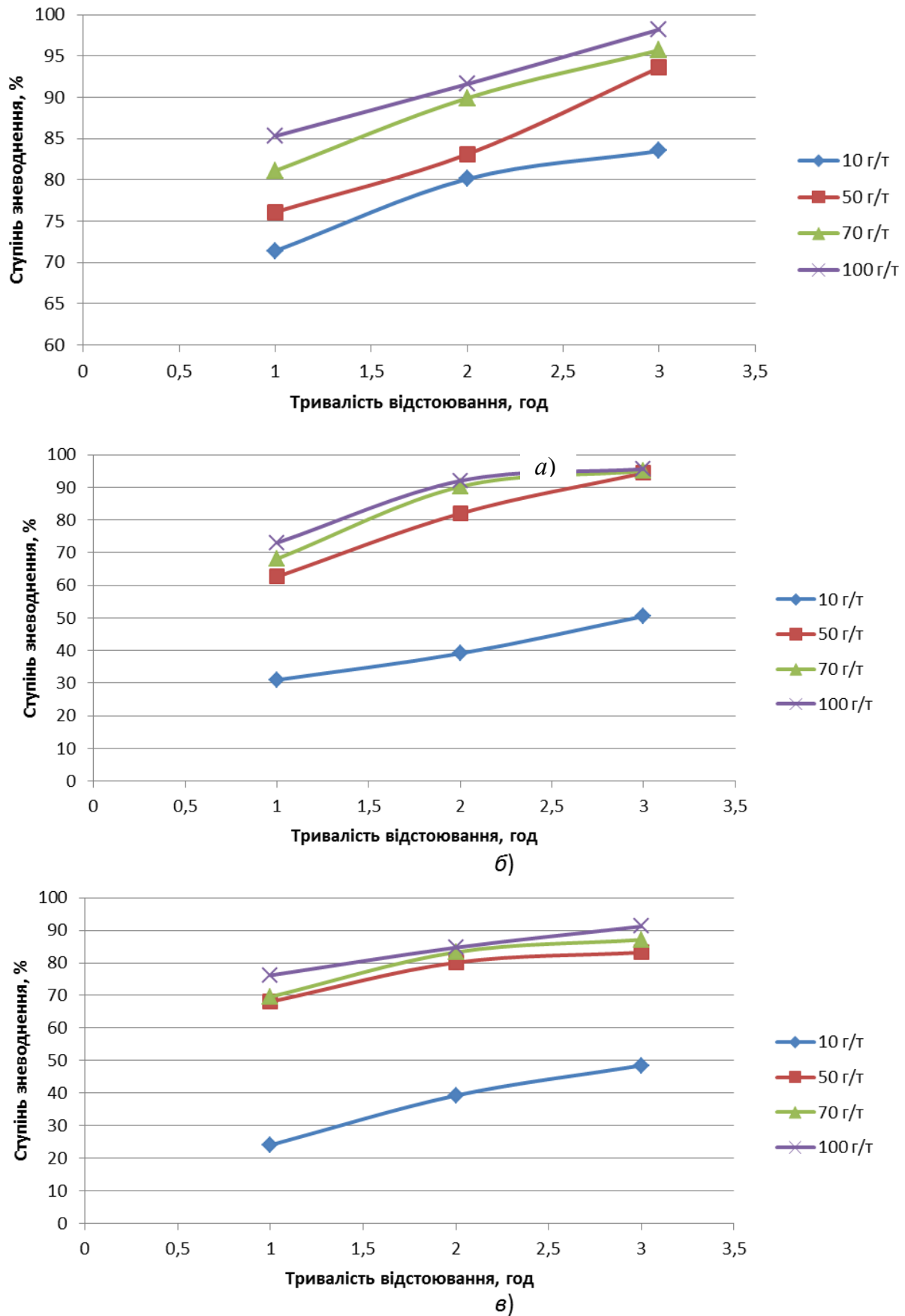


Рис. 3.9. Залежність ступеня зневоднення емульсій від тривалості відстоювання, витрат деемульгатора з  $M = 3200$  за різних співвідношень ОЕ/ОП: а) 85/15; б) 90/10; в) 95/5

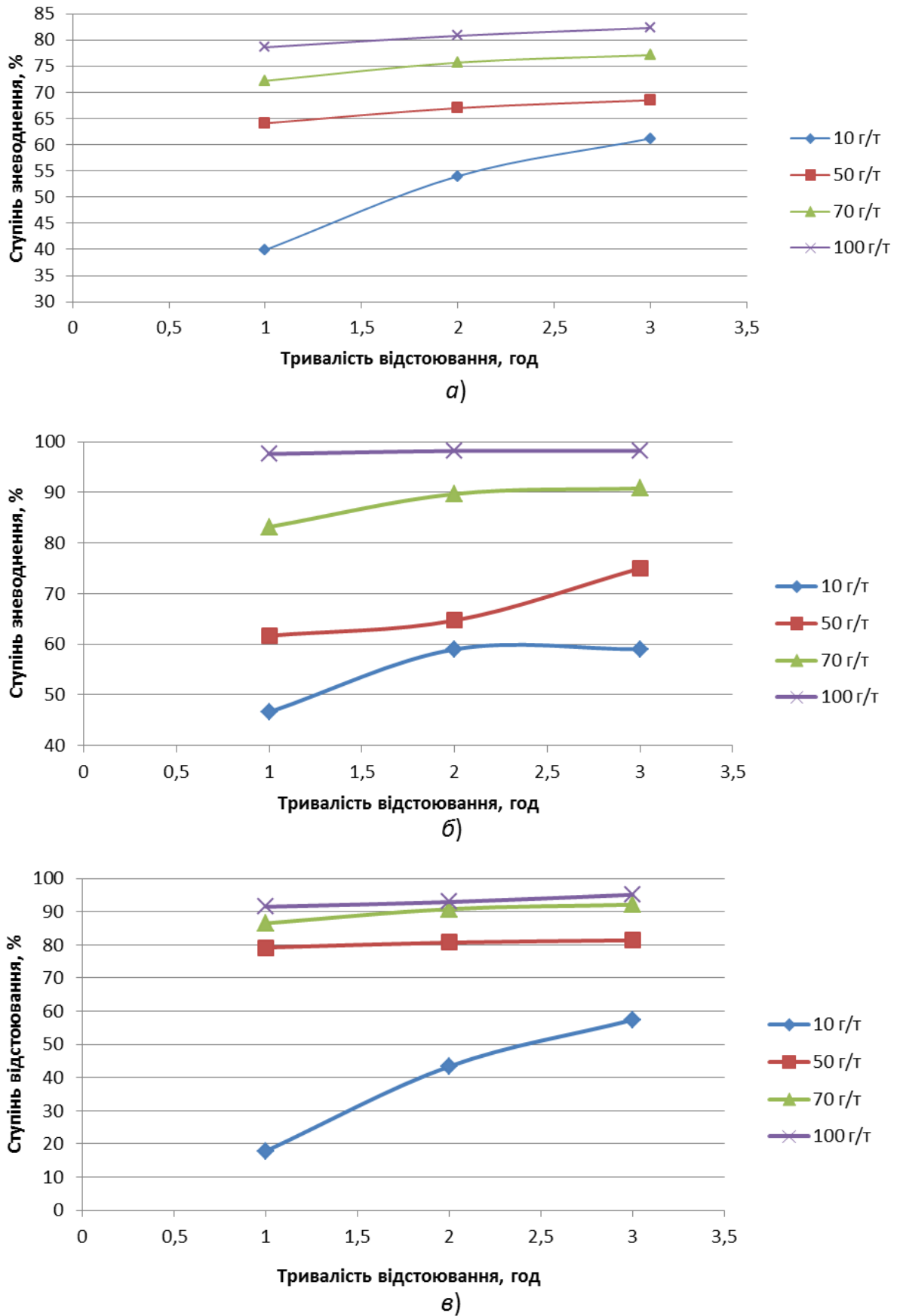


Рис. 3.10. Залежність ступеня зневоднення емульсій від тривалості відстоювання, витрат деемульгатора з  $M = 3500$  за різних співвідношень ОЕ/ОП: а) 75/25, б) 85/15, в) 95/5

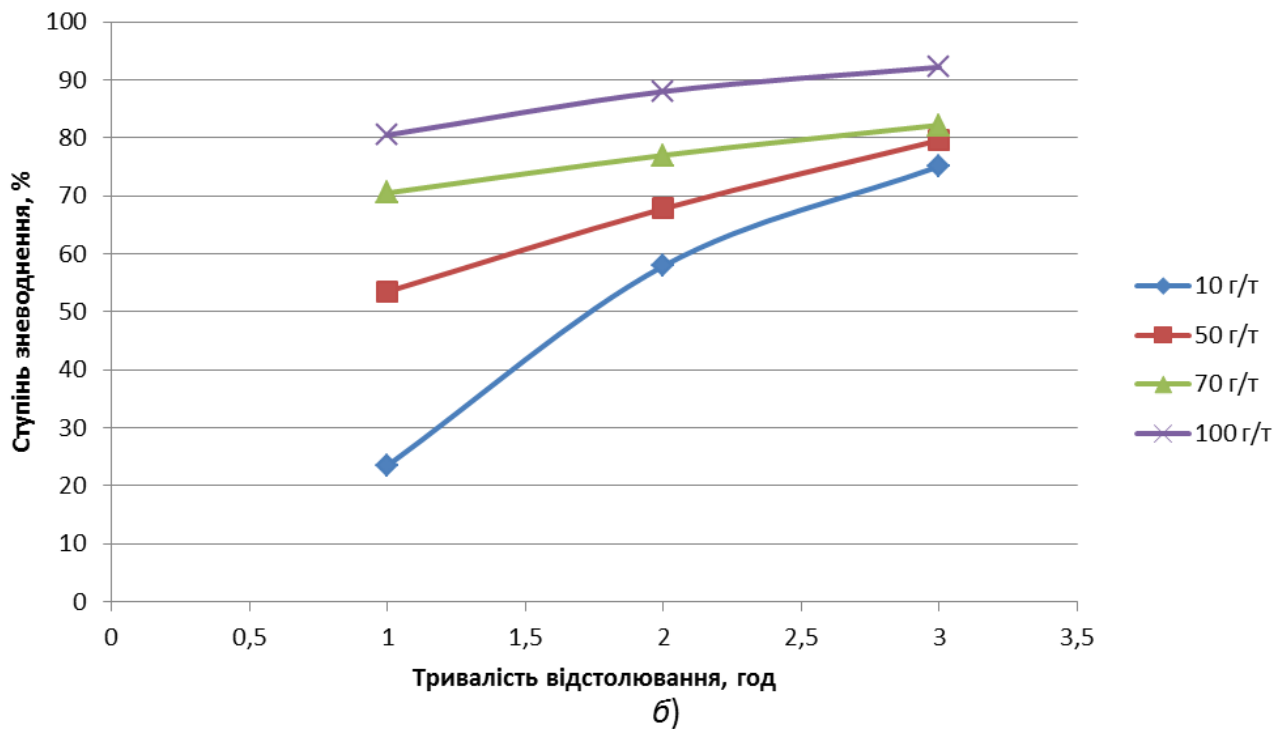
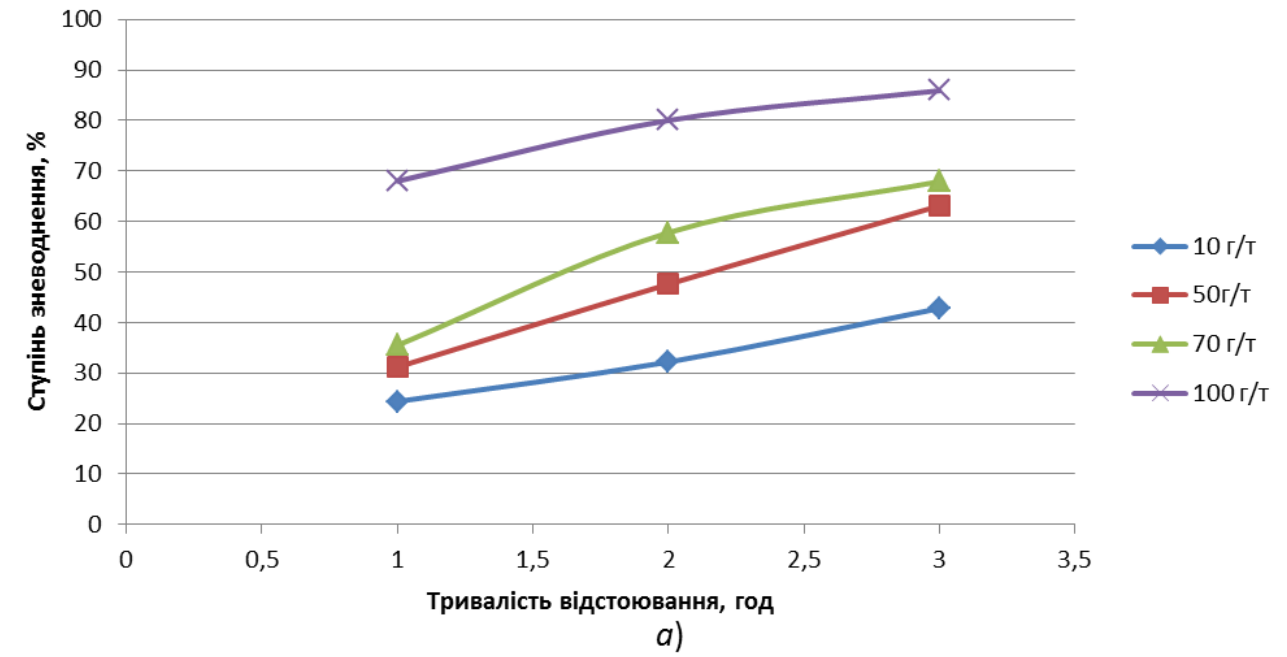


Рис. 3.11. Залежність ступеня зневоднення емульсій від тривалості відстоювання, витрат деемульгатора з  $M = 6000$  за різних співвідношень ОЕ/ОП

а) 75/25; б) 85/15

На основі проведених досліджень визначено, що найбільша деемульгуюча здатність виявляється при трьох годинах відстоювання емульсії. На підставі цього порівнювали ступінь зневоднення блоккополімерів з  $M = 3200$  за різних співвідношень ОЕ/ОП, різних витрати, при часі відстоювання 3 год. Результати наведено на рис. 3.12.

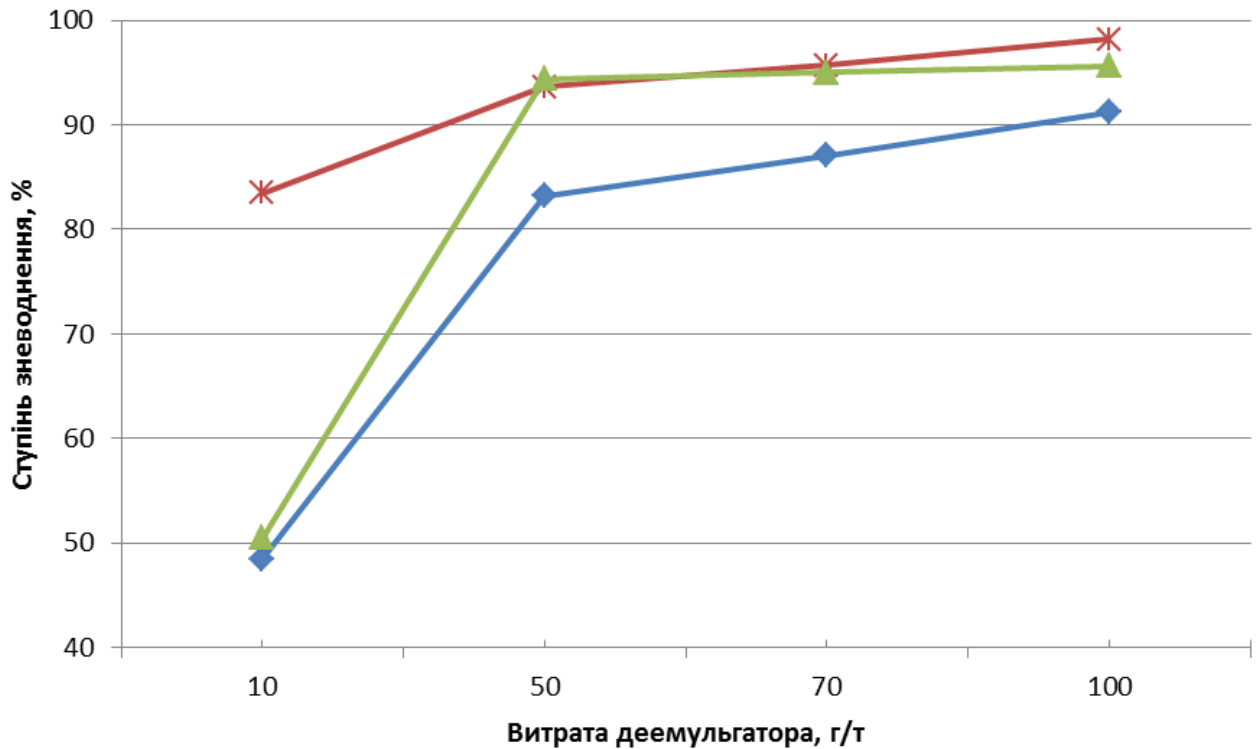


Рис. 3.12. Залежність ступеня зневоднення емульсії гнідинцівської нафти від тривалості відстоювання, витрат деемульгатора з  $M = 3200$  за різних співвідношень ОЕ/ОП при часі відстоювання 3 год.: —◆— 85/15, —\*— 90/10, —▲— 95/5.

Як видно з рис. 3.12, найбільшу деемульгуючу здатність мають блоккополімери з молекулярною масою 3200 за співвідношення ОЕ/ОП 90/10 та 95/5. Також порівнювали ступінь зневоднення блоккополімерів з  $M = 3500$  при різних співвідношеннях ОЕ/ОП, різних витратах при часі відстоювання 3 год. Результати наведено на рис 3.13.

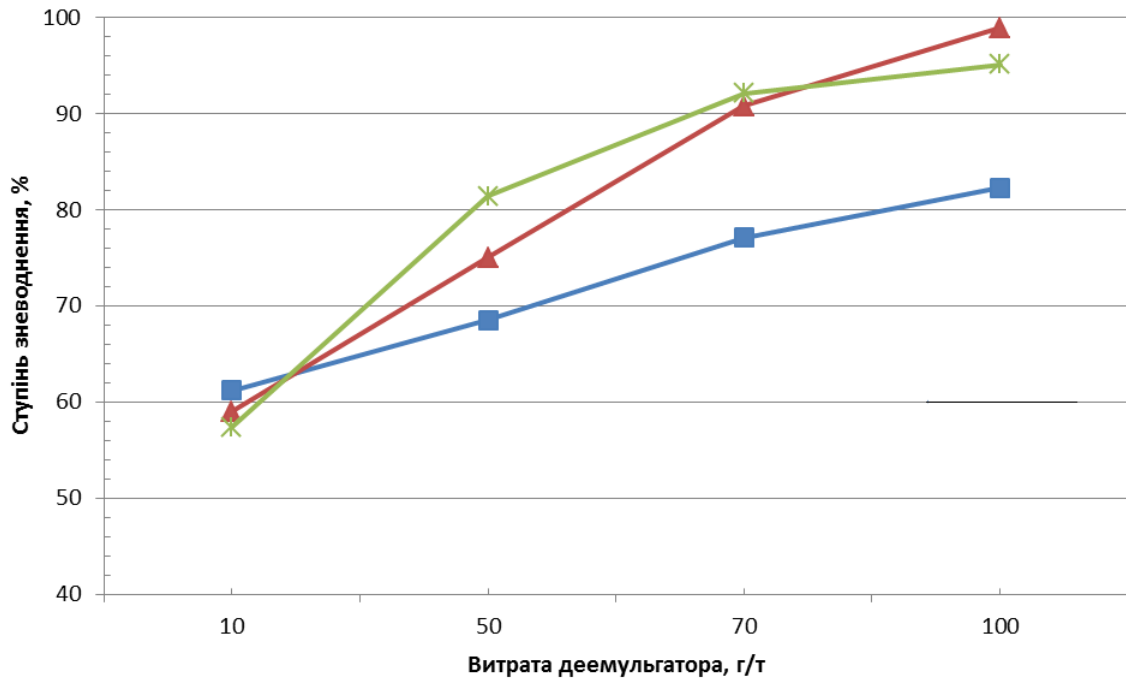


Рис. 3.13. Залежність ступеня зневоднення емульсій гнідинцівської нафти від тривалості відстоювання, витрат деемульгатора з  $M = 3500$  за різних співвідношень ОЕ/ОП при часі відстоювання 3 год: ■ 75/25, ▲ 85/15, ✱ 95/5

Як видно з рис. 3.13, найбільшу деемульгуючу здатність мають блоккополімери з  $M = 3500$  за співвідношення ОЕ/ОП 85/15.

На основі виконаних досліджень порівнювали ступінь зневоднення блоккополімерів з  $M = 6000$  за різних співвідношень ОЕ/ОП, різних витрат при часі відстоювання 3 год. Результати наведено на рис. 3.14.

Як видно з рис. 3.14, більшу деемульгуючу здатність має блоккополімер з молекулярною масою 6000 за співвідношення ОЕ/ОП 85/15.

Аналізуючи рис. 3.9–3.14, були відібрані блоккополімери з найбільшою деемульгуючою здатністю. У табл. 3.4 та на рис. 3.15 наведені порівняльні дані деемульгуючої здатності блоккополімерів з різною молекулярною масою та при різній витраті та часі відстоювання емульсії 3 год.

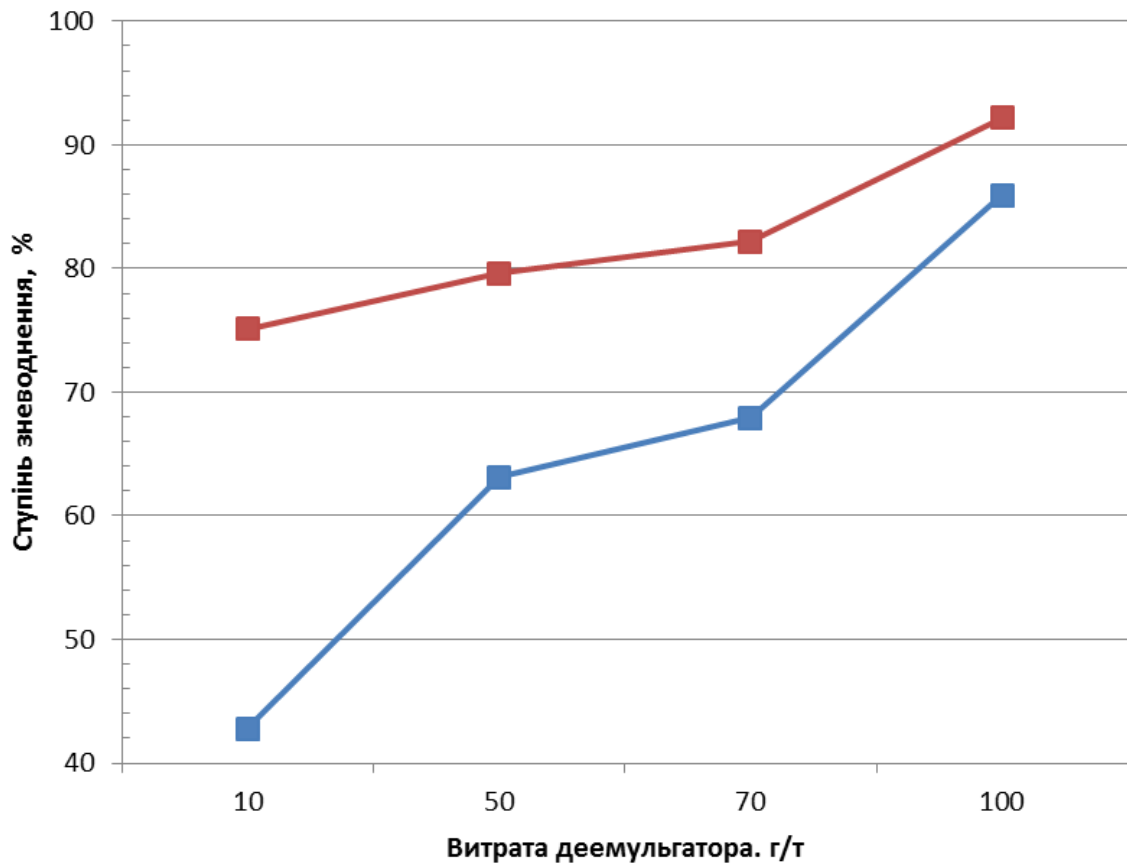


Рис. 3.14 Залежність ступеня зневоднення емульсій гнідинцівської нафти від тривалості відстоювання, витрат деемульгатора з  $M = 6000$  за різних співвідношень ОЕ/ОП при часі відстоювання 3 год: —■— 75/25, —■— 85/15

Таблиця 3.5

**Ступінь зневоднення блоккополімерів при часі відстоювання емульсії 3 год**

Номер проби	Молекулярна маса	ОЕ/ОП	Витрата деемульгатора, г/т	Ступінь зневоднення, %
2	3200	90/10	10	83,5
			50	93,6
			70	95,7
			100	98,2
3	3200	95/5	10	50,5
			50	94,4
			70	95,0
			100	95,6
5	3500	85/15	10	59,0
			50	75,0
			70	90,8
			100	98,2
6	3500	95/5	10	57,4
			50	81,4
			70	92,1
			100	97,2
8	6000	85/15	10	75,1
			50	79,6
			70	82,2
			100	92,2

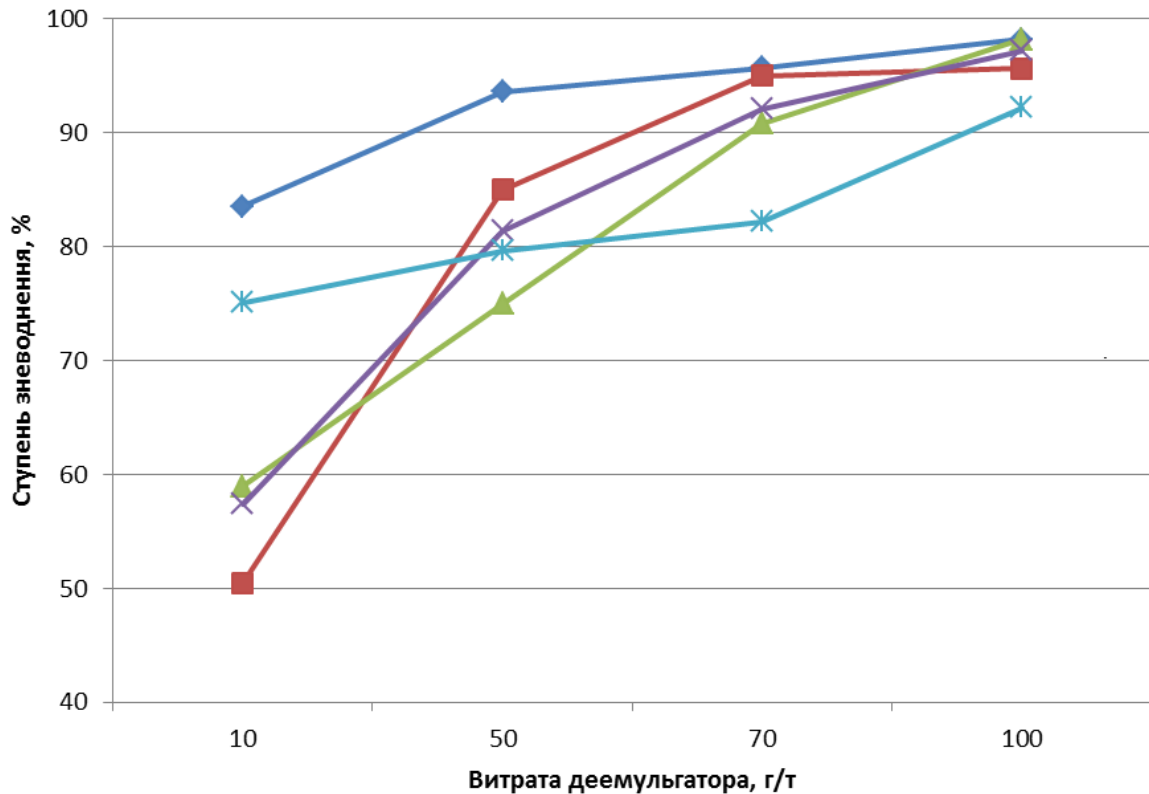


Рис. 3.15. Залежність ступеня зневоднення різних блоккополімерів за різних витрат: ◆ 3200 90/10, ■ 3200 95/5, ▲ 3500 85/15, × 3500 95/5, ✱ 6000 85/15

Найбільшу деемульгуючу властивість виявили блоккополімери з молекулярною масою 3200 та 3500.

Збільшення вмісту ОП до 15 % у макромолекулі позитивно впливало на деемульгуючу здатність блоккополімерів. Найвищу ефективність кожен блоккополімер виявив при співвідношенні ОЕ/ОП – 90/10 та 85/15.

При витратах 10 – 50 г/т ступінь зневоднення практично в усіх речовинах був недостатнім, що з погляду технологічного процесу є неефективним. Під час порівняння деемульгуючої здатності блоккополімерів за витрати 70 г/т встановлено, що найменшу деемульгуючу здатність виявляє блоккополімер з  $M = 6000$ . Усі решта блоккополімерів з  $M = 3200$  та  $M = 3500$  показали ефективність на рівні 90 %. Подальше збільшення витрати блоккополімерів до 100 г/т збільшує ступінь зневоднення блоккополімерів ще на 5 % і сягає значення 97–98 % для блоккополімерів з  $M = 3200$  та  $M = 3500$ .



Для подальших досліджень деемульгуючої здатності блоккополімерів у різних технологічних середовищах вибрані проби № 2,3,5,6.

### 3.3. Дослідження деемульгаторів на штучних нафтових емульсіях

Для досліджень було взято блоккополімери з різною молекулярною масою та співвідношенням ОЕ/ОП. На основі проведених досліджень дев'яти проб блоккополімерів було обрано чотири проби, що виявили найвищу ефективність. Характеристику цих блоккополімерів наведено в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

#### Характеристика досліджуваних деемульгаторів

Номер проби	Молекулярна маса	Співвідношення ОЕ/ОП в оксиетиленовому блоці, %
2	3200	90/10
3	3200	95/5
5	3500	85/15
6	3500	95/5

Емульсії готували зі східноукраїнської нафти, а також змішуванням східноукраїнської та орховицької нафти, до яких додавали 20 % водного розчину NaCl концентрацією 20 %. Характеристику нафти наведено в табл. 3.7.

Таблиця 3.7

**Характеристика нафт, використаних для приготування емульсії**

Нафта	Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Масова частка сірки, %	Масова частка води, %	Температура застигання, °С	В'язкість умовна за 50 °С	Фракційний склад, °С					
						п.к. °С	10, %	20, %	30, %	40, %	59, %
Східно-українська	869,1	1,05	0,2	<-30	1,51	76	135	177	231	280	360
Орховицька	973,8	5,37	3,5	-5	4,6	162	278	360	430	500	-

Емульсія 1: східноукраїнська нафта (80 %) та водний розчин NaCl (20 %), приготування проводили за допомогою механічного перемішування протягом 30 хв, кількість води в емульсії після відстоювання 6 %.

Емульсія 2: східноукраїнська нафта (70 %), орховицька нафта (10 %) та водний розчин NaCl (20 %). Приготування проводили перемішуванням за допомогою міксера протягом 1 хв, кількість води в емульсії після відстоювання 9 %. Відстоювання обох емульсій проводили протягом 1 доби, відстояну воду зливали, а емульсію використовували для досліджень.

Зневоднення проводили згідно з п.2.4 розділу 2.

Досліди проводились за температури 50, 60, 70, 80 °С. Для кожної проби блоккополімеру та його розчину проводилось не менше трьох паралельних визначень, за істинне значення брали середнє арифметичне. У випадках розходжень отриманих результатів понад 5 % паралельні дослідження повторювались.

Перед проведенням дослідів деемульгуючої здатності блоккополімерів було визначено оптимальний час відстоювання емульсії. Встановлено, що 3 год – це оптимальний час, протягом якого відстоюється найбільша кількість води, подальше збільшення часу відстоювання не надає суттєвих результатів.

Перша серія дослідів була спрямована на виявлення деемульгуючої здатності досліджуваних деемульгаторів в емульсії 1, приготованій за допомогою механічного перемішування, за температури 50 °С. Витрата деемульгаторів – 0,3 мл 5 %-го розчину на 100 мл емульсії, що становило

приблизно 150 г/т. Час відстоювання 3 год. Порівнювали їх ефективність з деемульгаторами Диссольван 2830, 3359, 5023, 3431, 3144-2 (Кларіант, Швейцарія) та ПМ марки А (Україна). Результати досліджень подано на діаграмі рис. 3.16.

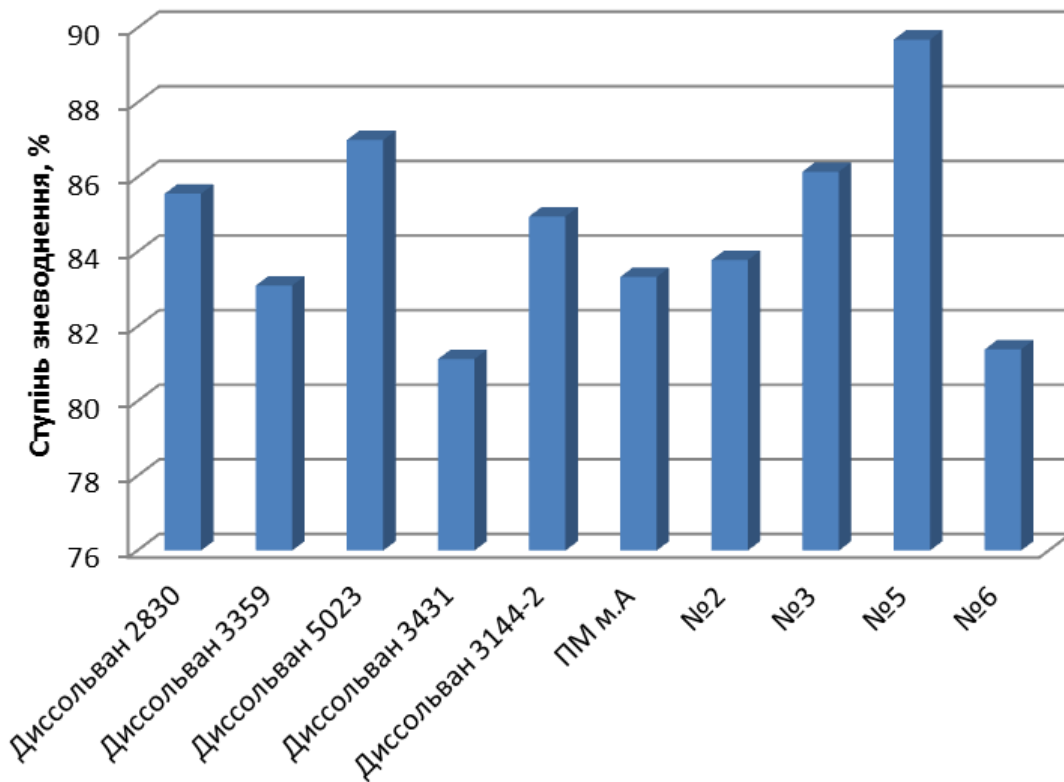


Рис. 3.16. Деемульгуюча здатність досліджуваних та відомих деемульгаторів на емульсії 1 за температури 50 °С

Проаналізувавши діаграму, можна встановити, що більшість досліджуваних деемульгаторів виявили високу деемульгуючу здатність на рівні вже відомих – імпорتنих та вітчизняних. Серед них деемульгатор № 5 з молекулярною масою 3500 та співвідношенням ОЕ/ОП 85/15 проявив ефективність на рівні 90 %, що перевищила деемульгуючу здатність уже відомих деемульгаторів. Ефективність проб деемульгаторів № 2,3,6 були адекватні імпортним, у проби № 3 дещо менша деемульгуюча здатність.

На наступному етапі досліджень дані речовини випробовували на емульсії 1, але для встановлення деемульгуючої здатності за інших умов

температура досліду була збільшена до 70 °С, витрата залишилась 150 г/т. Час відстоювання 3 год. Результати представлено на рис. 3.17.

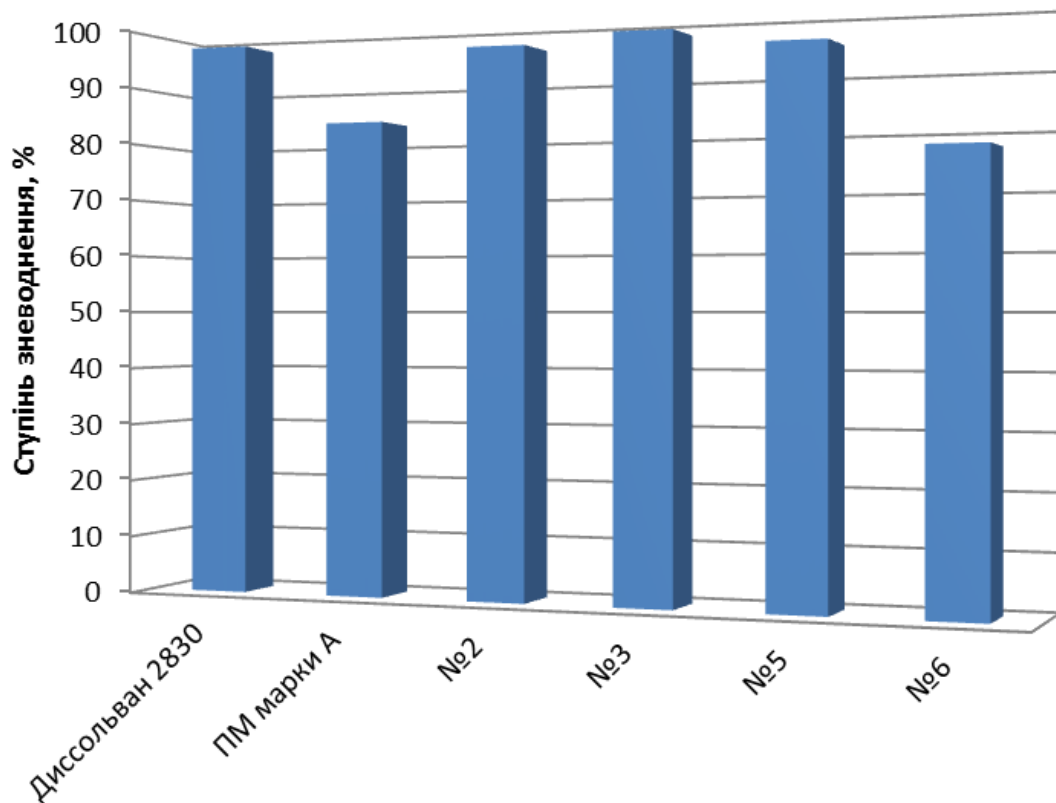


Рис. 3.17 Деемульгуюча здатність досліджуваних та відомих деемульгаторів на емульсії 1 за температури 70 °С.

З рис. 3.16–3.17 найбільш ефективними є проби № 2, 3 і 5. Їх деемульгуюча здатність співрозмірна з імпортомним Диссольваном 2830 на рівні 97–98 %. З досліджених деемульгаторів вибирали найефективніші (проби № 2, 3, 5) та встановлювали їх деемульгуючу здатність з використанням емульсії 2 за температур 50, 60, 70 та 80 °С. Витрата деемульгаторів становила 0,8 мл 5%-ного розчину на 100 мл емульсії (400 г/т). Час відстоювання 2 год. Результати представлені на графіку рисунка 3.18.

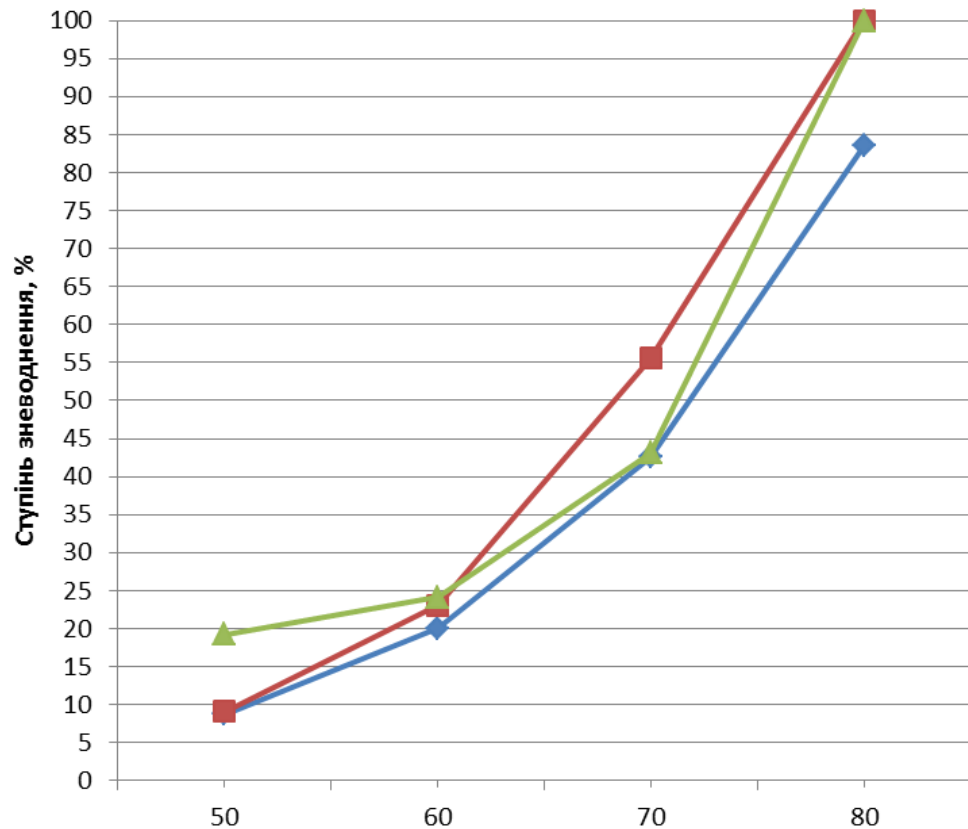


Рис. 3.18. Деемульгуюча здатність досліджуваних деемульгаторів на емульсії

2 за різних температур: —◆— № 2, —■— № 5, —▲— № 3.

Порівнюючи деемульгуючу здатність досліджуваних речовин при зневодненні емульсій 1 та 2, які відрізняються складом та способом приготування, необхідно відмітити, що за однакової температури (70 °C) емульсія 2 руйнується важче. Так, з діаграми на рис. 3.17, видно, що проби деемульгаторів № 2, 3, 5 проявляють ступінь зневоднення при 70 °C більше як на 90 %, а при застосуванні емульсії 2 (рис. 3.18) навіть при більшій витраті – лише 43–56 %. Це можна пояснити наявністю високосмолистих речовин та збільшенням вмісту природніх емульгаторів через високосірчисту, високосмолисту коханівську нафту, що призвело до значного збільшення стійкості емульсії. Руйнування емульсії 2 необхідно проводити при більшій температурі (рис.3.18). Збільшення температури зневоднення з 50 °C до 80 °C збільшує ступінь зневоднення з 10–18 % до 85–99,9 %. При цьому проби №3 та №5 виявили приблизно однакову деемульгуючу здатність.

### Висновки до розділу 3

Речовини з однаковою молекулярною масою, але з різним співвідношенням компонентів в молекулі, проявляють дещо різну деемульгуючу здатність. Очевидно, більший вміст оксиду етилену сприяє збільшенню ефективності деемульгаторів. Найефективнішим був деемульгатор з молекулярною масою 3500 та співвідношенням ОЕ/ОП – 85/15. Наявність більшої кількості оксиетиленових груп (що є гідрофільними) в кінцевих оксиетиленових блоках дозволяє суттєво підвищити гідрофільність деемульгатора, не впливаючи суттєво на його гідрофобні властивості, що дозволяє деемульгувати суміші нафт та збільшити ступінь вилучення води та солей з нафтових емульсій. Доцільно вказаний блоккополімер попередньо розчинити у суміші сольвенту та ізопропілового спирту у співвідношенні, об. %: вказаний блоккополімер 48–52, ізопропіловий спирт 9–11, сольвент 38–42. Це забезпечує розчинність деемульгатора як в водному так і в нафтовому середовищі, що покращує його деемульгуючу здатність. На цей реагент було одержано патент на корисну модель (додаток 2), розроблено технічні умови (додаток 3) як на продукт з промисловою назвою «Деемульгатор ДМ-3». Важкі емульсії, утворені високосмолистими, високосірчистими нафтами, необхідно руйнувати за вищих температур, що сприяє збільшенню різниці густин води та нафти, зменшенню в'язкості нафти та зменшенню міцності захисних шарів глобул води. Зі збільшенням температури підвищується розчинність емульгаторів в нафті та відбувається розплавлення кристалів парафіну та церезину, що є природніми емульгаторами. Крім того, зі збільшенням температури підсилюється дія деемульгаторів.

Збільшення витрати деемульгаторів сприяє збільшенню кількості відстояної води.

Результати роботи, описані в розділі 3, опубліковані в статтях у фахових і наукометричних виданнях [136–138] та доповідались на міжнародних конференціях [139–143].

## Розділ 4

### **ЗНЕВОДНЕННЯ ВАЖКИХ НАФТОВИХ ЕМУЛЬСІЙ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ НОВОГО ДЕЕМУЛЬГАТОРА**

Стійкість нафтових емульсій залежить від концентрації емульгаторів-стабілізаторів емульсії в нафті та їх складу. Було припущено, що для більшості нафт основними природними стабілізаторами водонафтових емульсій можуть бути смоли та асфальтени [39]. Асфальтени, що містяться у нафтах різних родовищ, мають близьку хімічну природу та однакову дисперсність у розчинниках за одного і того самого співвідношення ароматичних та парафінових вуглеводнів.

У зв'язку із цим підбирають відповідні умови зневоднення та знесолення нафти: температуру її оброблення, кількість і якість деемульгатора та місце його введення в потік нафти, продуктивність та конструкцію апаратів, тиск та напругу між електродами. Як зазначалось у попередньому розділі, найефективнішим був деемульгатор з молекулярною масою 3500 та співвідношенням ОЕ/ОП в оксиетиленованому блоці – 85/15, при загальному співвідношенні ОЕ/ОП у молекулі становить 1:1, що й був використаний для подальших досліджень як реагент із промисловою назвою «Деемульгатор ДМ-3». Вказаний блоккополімер попередньо необхідно розчинити у суміші сольвенту та ізопропілового спирту у співвідношенні, об. %: вказаний блоккополімер 48–52, ізопропіловий спирт 9–11, сольвент 38–42. Його характеристику згідно з ТУ У 20.4-22340203-040:2016 (дод. 3) наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

**Фізико-хімічна характеристика товарної форми деемульгатора ДМ-3**

Найменування показника	Значення	Метод випробувань
Зовнішній вигляд за температури (20±5) °С	Прозора або мутнувата рідина від безбарвного до слабо-жовтого забарвлення	Згідно з технічними умовами
Густина за температури 20 °С, кг/м <sup>3</sup> , у межах	930–945	Згідно з ГОСТ 3900 або ISO 3675, або ASTM D 941, або ASTM D 1298 арбітр. ГОСТ 3900
Кінематична в'язкість за температури 20 °С, мм <sup>2</sup> /с, у межах	14–16	Згідно з ДСТУ ГОСТ 33 або ASTM D 445 арбітр. ДСТУ ГОСТ 33
Масова частка активної речовини, %, у межах	48–52	Згідно з ГОСТ 21119.1 та 5.4 цих технічних умов
Температура застигання, °С, не вище	Мінус 20	Згідно з ГОСТ 20287 або ASTM D 97 арбітр. ГОСТ 20287

**4.1. Зневоднення нафт із високим вмістом смолисто-асфальтенових речовин**

Об'єктами досліджень були взяті як нафти окремих родовищ України, так і суміші нафт: суміш західноукраїнських нафт (СЗУН), суміш східноукраїнських нафт (ССУН), нафта Орховицького родовища, нафта Рожнятівського родовища, суміш нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз», пастковий продукт.

Характеристику нафт наведено в розділі 2, табл. 2.1.

У результаті виконаних досліджень встановлено, що СЗУН є найбільш легкою з усіх досліджених нафт (п.к. – 50 °С) із малим вмістом води (0,11 %) та механічних домішок (усього 0,008 %). У ССУН достатньо мало води (0,08 %) та механічних домішок (0,047 %). Фракційний склад як у ССУН, так і в СЗУН є



приблизно однаковим (до 200 °С відганяється 25 та 27 % відповідно), суміші нафт є малосірчистими. Температури застигання цих сумішей дуже різняться (+9 °С у СЗУН та мінус 30 °С у ССУН). Це зумовлено наявністю парафінових вуглеводнів у ССУН, що мають високу температуру застигання.

У нафті Рожнятівського родовища вміст води – 0,80 % мас. і механічних домішок – 0,03 % мас. У пастковому продукті ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» вміст води – 6,1 % мас. і механічних домішок – 0,50 % мас. Аналізовані продукти – малосірчисті: масова частка сірки у нафті Рожнятівського родовища – 0,32 % мас., у нафті з пастки – 0,42 % мас.

Найбільш важкою є нафта Орховицького родовища (початок кипіння – 162 °С) із високим вмістом сірки – 5,37 % і води – 3,5 %. Цю нафту використовували під час приготування нафтових емульсій для збільшення їх стійкості.

Вимірювали в'язкості нафт за різних температур. Встановлено, що в СЗУН, що мала найбільшу в'язкість за 20 °С ( $51,43 \times 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с), за температури 70 °С в'язкість зменшилася до  $1,02 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с (у 50 разів), а в'язкість пасткового продукту зменшилася до  $2,6 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с (у сім разів). Приблизно аналогічні зміни в'язкості виявлені у нафті Рожнятівського родовища та НГДУ «Чернігівнафтогаз». В'язкість цих нафт змінилась у 2,3 та 5,7 разів відповідно (табл. 4.2 та рис. 4.1).

Таблиця 4.2

#### Залежність в'язкості нафти від температури

Нафта	В'язкість за температури, $\times 10^{-6}$ м <sup>2</sup> /с					
	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С	70 °С
СЗУН	51,43	36,10	21,20	4,69	2,80	1,02
ССУН	17,34	13,21	10,12	6,87	5,51	4,22
Нафта Рожнятівського родовища	5,91	5,32	4,60	3,95	3,32	2,60
Суміш нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз»	25,06	18,41	12,02	6,26	5,34	4,38
Пастковий продукт	18,00	10,25	7,46	5,04	3,69	2,46

Особливістю є те, що зі зростанням температури від 20 до 50 °С зменшення в'язкості проходило по-різному в усіх зразках нафт. Для СЗУН зміна в'язкості за температури від 20 до 50 °С проходила доволі стрімко, а за температури від 50 до 70 °С в'язкість змінювалась повільніше. Це можна пояснити наявністю в нафті парафінів, що плавилися до температури 50 °С.

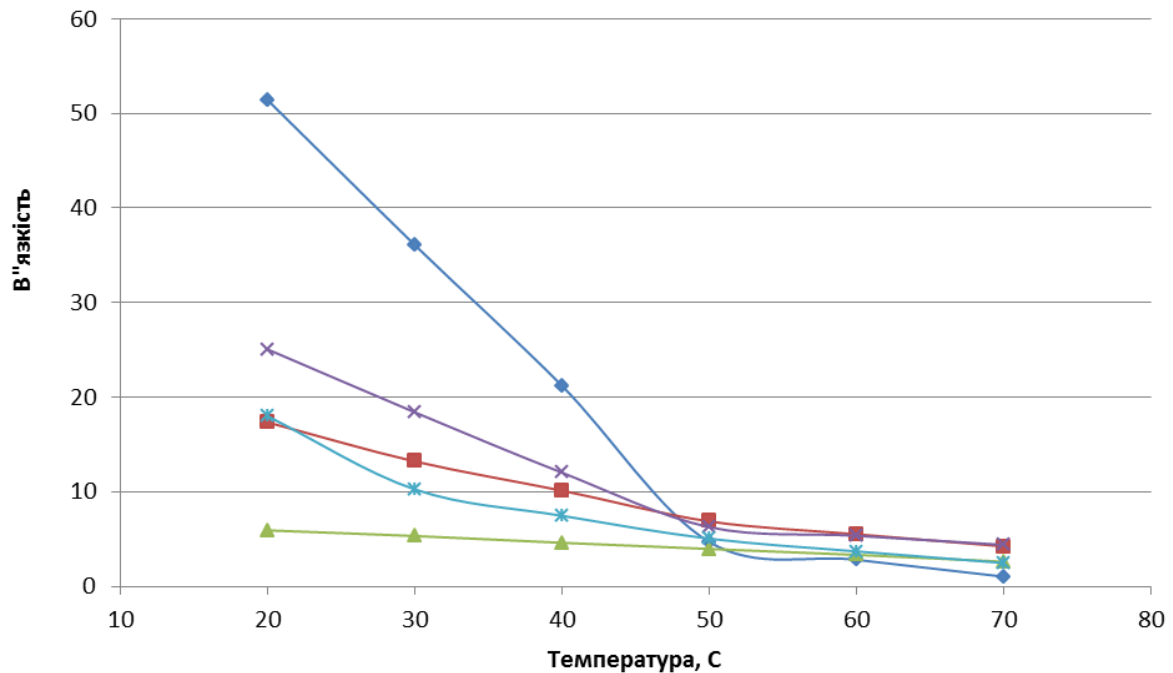


Рис. 4.1. Залежність в'язкості нафт від температури:

—◆— СЗУН, —■— ССУН, —▲— Нафта Рожнятівського родовища, —×— Суміш нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз», —\*— Пастковий продукт.

Крива зміни в'язкості суміші нафт із НГДУ «Чернігівнафтогаз» від 20 до 50 °С була не така крута як у СЗУН, але більш різкіша, ніж в інших нафтах, після 50 °С крива стала більш пологою. Криві зміни в'язкості пасткового продукту та ССУН були приблизно ідентичними і не характеризувались значним перепадом зміни в'язкості при зміні температури. А в нафті Рожнятівського родовища в'язкість змінювалась поступово, не виявляючи значних перепадів.

Визначення смол та асфальтенів проводили за методикою, описаною в ГОСТ 11858 [113]. Для визначення брали ті самі нафти, що були в

попередньому досліді, та нафту Орховицького родовища. Вміст у нафтах асфальтенів, смол, карбенів та карбоїдів наведено в табл. 4.3.

Таблиця 4.3

### Вміст смол та асфальтенів у нафтах

Нафта	Вміст у нафті, %			
	асфальтенів	смол	сумарно смол і асфальтенів	карбенів та карбоїдів
СЗУН	4,53	4,02	8,55	0,02
ССУН	5,13	7,22	12,35	0,03
Нафта Рожнятівського родовища	0,81	4,47	5,28	0,02
Суміш нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз»	4,57	6,62	11,19	0,05
Нафта Орховицького родовища	19,80	18,40	38,20	–
Пастковий продукт	1,95	4,56	6,51	0,06

Проаналізувавши табл. 4.3, встановлено, що найбільшу кількість смол і асфальтенів містить нафта Орховицького родовища (38,2 % сумарно). Ця нафта виявляється надзвичайно важкою, її густина становить 973,8 кг/м<sup>3</sup> (розділ 2). Цю нафту додавали до основних нафт для створення більш стійкої емульсії. Меншу кількість смол та асфальтенів містять нафта з НГДУ «Чернігівнафтогаз» та ССУН – 11,19 та 12,35 % відповідно. Найменшу кількість смол та асфальтенів містили нафта Рожнятівського родовища та пастковий продукт – 4,47 та 4,56 % відповідно.

Визначення вмісту металів у нафтах проводили за методикою, описаною в п.2.2 розділу 2. Вміст металів, кількість яких у нафтах була найбільшою, подано в табл. 4.4.

У суміші нафт західноукраїнського регіону виявлено доволі велику кількість заліза (13,13 мкг/г) та натрію (49,13 мкг/г). Суміш нафт східноукраїнських відрізняється великим вмістом кальцію (15,75 мкг/г), магнію (20,26 мкг/г) та натрію (21,95 мкг/г). У нафті Рожнятівського родовища

виявлено залізо (24,6 мкг/г) та нікель (7,15 мкг/г). У нафті багато лужних (натрію – 177,1 мкг/г, калію – 3,96 мкг/г) і лужноземельних металів (кальцію – 75,36 мкг/г, магнію – 20,26 мкг/г), алюмінію – 4,29 мкг/г. У ній виявлено й інші метали, наявність яких не характерна для західноукраїнських нафт.

Таблиця 4.4

#### Вміст металів у нафтах, (мкг/г)

Метал	СЗУН	ССУН	Нафта Рожнятівського родовища	Пастковий продукт
Fe	13,13	4,75	24,60	743,60
Ni	7,04	0,2	7,15	2,83
Ca	7,27	15,75	75,36	145,00
Mg	2,17	4,71	20,26	59,90
Na	49,13	21,95	177,1	14,50
K	0,97	1,13	3,96	27,10
Al	1,13	–	4,29	98,51

Вміст металів у нафті з пастки такий самий, як і у нафті Рожнятівського родовища, але вміст нікелю в ній становив 2,83 мкг/г, натрію (14,5 мкг/г), але калію (27,1 мкг/г), магнію (59,9 мкг/г), кальцію (145,0 мкг/г) було більше. Багато заліза (743,6 мкг/г) та алюмінію (98,51 мкг/г). Високий вміст кальцію, магнію, алюмінію характерний для донних відкладень і нафтопродуктів, що в значних кількостях містять воду. Підвищений вміст механічних домішок, вміст заліза та інших металів у нафті з пастки і в домішках свідчить про можливість корозії обладнання пастковим продуктом.

Із згаданих вище нафт готували емульсії за допомогою перемішування міксером кожної (69 %) з нафтою Орховицького родовища (14 %) та 20 % розчином NaCl (17 %) протягом 30 с, при цьому вода з емульсії після відстоювання не відділялася. Зневоднення нафт проводили із застосуванням деемульгатора за різної його витрати та температури процесу. Як деемульгатор використовували деемульгатор ДМ-3, що є блоккополімером зі **співвідно-**

шенням ОЕ/ОП в оксietiленовому блоці 85/15 як такий, що показав найкращі результати зі зневоднення нафти.

Зневоднення емульсій виконували згідно з п. 2.4 розділу 2, температура процесу 50, 60 та 70 °С. Результати дослідження процесу зневоднення нафт та сумішей за різних температур та витрат деемульгатора наведені в табл. 4.5–4.8.

Проаналізувавши таблицю, зазначимо, що за температури 50 °С та витрати 100 г/т деемульгатора зневоднення емульсії нафти ССУН не відбувається. При цьому збільшення витрати до 250 та навіть до 400 г/т не надає результатів щодо зневоднення. Очевидно, що підвищена температура процесу зневоднення є необхідним фактором ефективного процесу. Підняття температури до 60 °С не суттєво додало результативності навіть при збільшеній витраті 150 та 200 г/т – 8,9 % та 14,6 % відповідно.

Таблиця 4.5

**Зневоднення емульсії ССУН за різних температур  
та за різних витрати деемульгатора**

Кількість деемульгатора		Температура, °С	Ступінь зневоднення, %
г/т	мл 5%-го розчину деемульгатора/100 мл емульсії		
100	0,2	50 °С	0,00
250	0,5	50 °С	0,00
400	0,8	50 °С	9,09
100	0,2	60 °С	1,00
150	0,3	60 °С	8,90
200	0,4	60 °С	14,60
400	0,8	60 °С	25,10
150	0,3	70 °С	16,42
200	0,4	70 °С	31,10
400	0,8	70 °С	55,55
150	0,3	80 °С	52,30
200	0,4	80 °С	76,14
400	0,8	80 °С	99,97

Тільки за витрати 400 г/т ступінь зневоднення зріс до 25 %. Збільшення температури ще на 10 °С (до 70 °С) покращило результати зневоднення. Так, ступінь зневоднення збільшився майже вдвічі за таких самих витрат. Найкращі

результати щодо зневоднення були отримані за температури 80 °С. Так, за витрати 150 г/т ступінь зневоднення становив 52,3 % (проти 16,42 % за 70 °С), за витрати 200 г/т ступінь зневоднення зріс до 76,14 % (проти 31,10 % за 70 °С), за витрати 400 г/т ступінь зневоднення становив уже 99,97 % (проти 55,55 % за 50 °С).

Таблиця 4.6

**Зневоднення емульсії суміші нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз»  
за різних температур і за різних витрат деемульгатора**

Кількість деемульгатора		Температура, °С	Ступінь зневоднення, %
г/т	мл 5%-го розчину деемульгатора/100 мл емульсії		
100	0,2	50 °С	0
250	0,5	50 °С	0
400	0,8	50 °С	0
100	0,2	60 °С	2,60
150	0,3	60 °С	12,60
200	0,4	60 °С	68,38
400	0,8	60 °С	95,70
50	0,1	70 °С	13,50
100	0,2	70 °С	34,60
150	0,3	70 °С	95,70

При зневодненні нафти з НГДУ «Чернігівнафтогаз» відбувалось те саме, що й під час зневоднення ССУН. При витратах 100, 250 та 400 г/т за 50 °С зневоднення не проходило. Але збільшення температури до 60 °С дало можливість зневоднити нафту на 95,7 % за витрати 400 г/т. Слід зауважити, що підвищення температури до 70 °С забезпечило такий самий ступінь зневоднення як за 60 °С, але за значно менших витрат – 150 г/т, що очевидно буде економічно вигідніше в технологічному процесі. Крім того, зневоднення нафти НГДУ «Чернігівнафтогаз» за витрат 50 та 100 г/т не ефективно навіть за підвищеної температури.

Таблиця 4.7

**Зневоднення емульсії СЗУН за різних температур  
і за різних витрат деемульгатора**

Кількість деемульгатора		Температура, °С	Ступінь зневоднення, %
г/т	мл 5%-го розчину деемульгатора/100 мл емульсії		
100	0,2	50 °С	65,42
150	0,3	50 °С	85,71
200	0,4	50 °С	98,86
100	0,2	60 °С	99,12
150	0,3	60 °С	99,56
200	0,4	60 °С	99,90
50	0,1	70 °С	98,61
100	0,2	70 °С	99,40
150	0,3	70 °С	99,45

Зневоднення СЗУН відбувалось значно краще, вже за температури 50 °С та витрати деемульгатора 100 г/т зневоднення пройшло на 65,4 % і вже за витрати 200 г/т зневоднення сягало 98,86 %. Підвищення температури до 60 °С дало змогу підвищити зневоднення майже до 100 % за витрати 200 г/т. Але з метою економії деемульгатора в даному випадку буде достатньо витрати 150 г/т, оскільки така витрата забезпечує зневоднення на 99,56 %, що є достатнім і відповідає вимогам щодо якості нафти, що надходить на первинне перероблення.

Зневоднення Рожнятівської нафти за малих витрат деемульгатора 25 та 50 г/т і 50 °С відбувалось важко, але збільшивши витрату деемульгатора до 150 г/т, вдалось зневоднити дану емульсію на 95,6 %. Підвищення температури збільшило ефективність зневоднення до 99,76 %. Подальше збільшення температури до 70 °С теж ефективно для зневоднення навіть за малої витрати деемульгатора в 50 г/т.

Таблиця 4.8

**Зневоднення емульсії нафти Рожнятівського родовища за різних температур і за різних витрат деемульгатора**

Кількість деемульгатора		Температура, °С	Зневоднення, %
г/т	мл 5%-го розчину деемульгатора/100 мл		
25	0,05	50 °С	0
50	0,1	50 °С	14,1
100	0,2	50 °С	68,2
150	0,3	50 °С	95,6
25	0,05	60 °С	39,9
50	0,1	60 °С	97,76
100	0,2	60 °С	99,76
150	0,3	60 °С	99,92
25	0,05	70 °С	84,37
50	0,1	70 °С	99,52

У процесі дослідження встановлювали залежність ступеня зневоднення нафт від їх характеристики: в'язкості, вмісту смол та асфальтенів, а також вмісту металів. Отримані результати подано в табл. 4.9 та на рис. 4.2–4.4.

Таблиця 4.9

**Порівняльна характеристика зневоднення нафт за температури 60 °С і витрати деемульгатора 0,3 мл (150 г/т)**

Нафта	В'язкість за 60° С, $\times 10^{-6}$ м <sup>2</sup> /с	Смоли, %	Асфальтени, %	Разом смол і асфальтенів, %	Ступінь зневоднення, %
ССУН	5,51	7,22	5,13	12,35	8,9
СЗУН	2,8	4,02	4,53	8,55	99,56
Нафта Рожнятівського родовища	3,32	4,47	0,81	5,28	97,76
Суміш нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз»	5,34	6,62	4,57	11,19	12,6

Проаналізувавши дані цих таблиць, можна стверджувати, що для ефективного руйнування емульсій необхідне підвищення температури та витрати деемульгатора. Так, за температури 50 °С та витрати деемульгатора від



100 до 400 г/т процес руйнування емульсій проходить слабо (окрім суміші західно-українських нафт).

Проте з підвищенням температури до 60 °С процес відбувається інтенсивніше і нафти зневоднюються на 95–99 %. Подальше підвищення температури до 70 °С не призвело до суттєвого збільшення зневоднення нафт, тому для порівняння результатів вибрано температуру 60 °С та витрату деемульгатора 150 г/т.

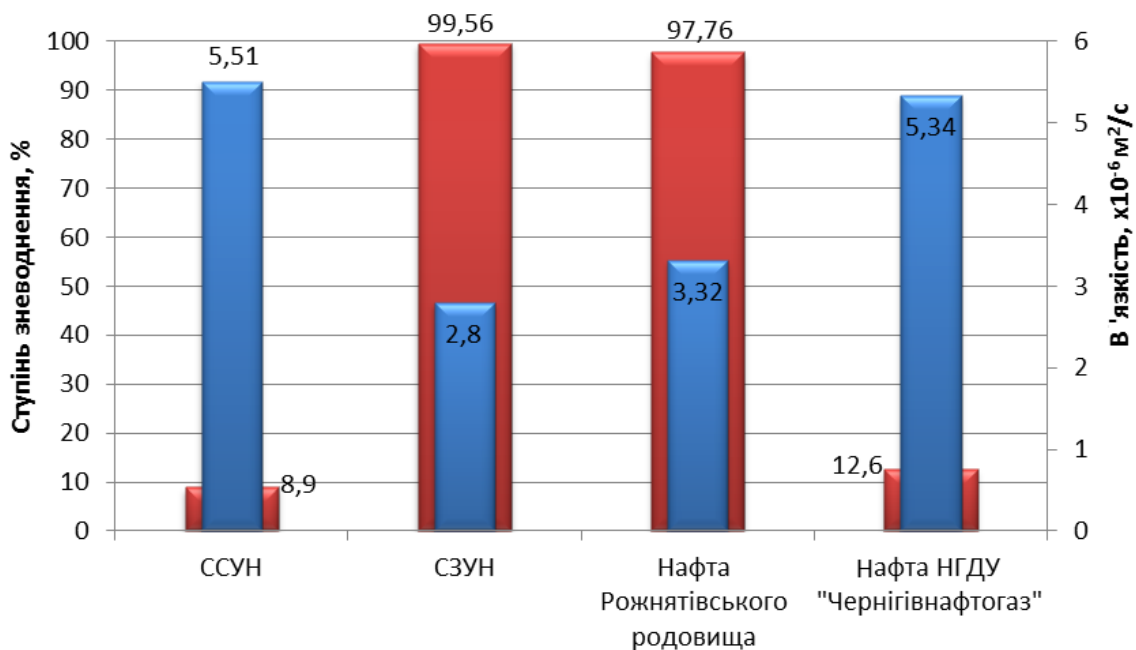


Рис. 4.2. Залежність ступеня зневоднення нафти від її в'язкості за температури 60 °С і витрати деемульгатора 150 г/т емульсії:

■ зневоднення, %; ■ в'язкість за 60 С, сст

Проаналізувавши графік, зауважимо, що найкраще піддавались зневодненню нафта Рожнятівського родовища та СЗУН – 97,76 та 99,56 % відповідно. За температури зневоднення 60 °С ці нафти мали в'язкість найменшу з усіх досліджуваних нафт – 3,32 і  $2,8 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  відповідно й були вдвічі меншими порівняно з ССУН та сумішшю нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз» ( $5,51$  та  $5,34 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  відповідно).

Суміш нафт східноукраїнських родовищ та з НГДУ «Чернігівнафтогаз» зневоднювалась погано – ступінь зневоднення становив 8,9 та 12,6 %

відповідно. Залежність ступеня зневоднення нафти від вмісту смол та асфальтенів показано на рис.4.3. «Чернігівнафтогаз»

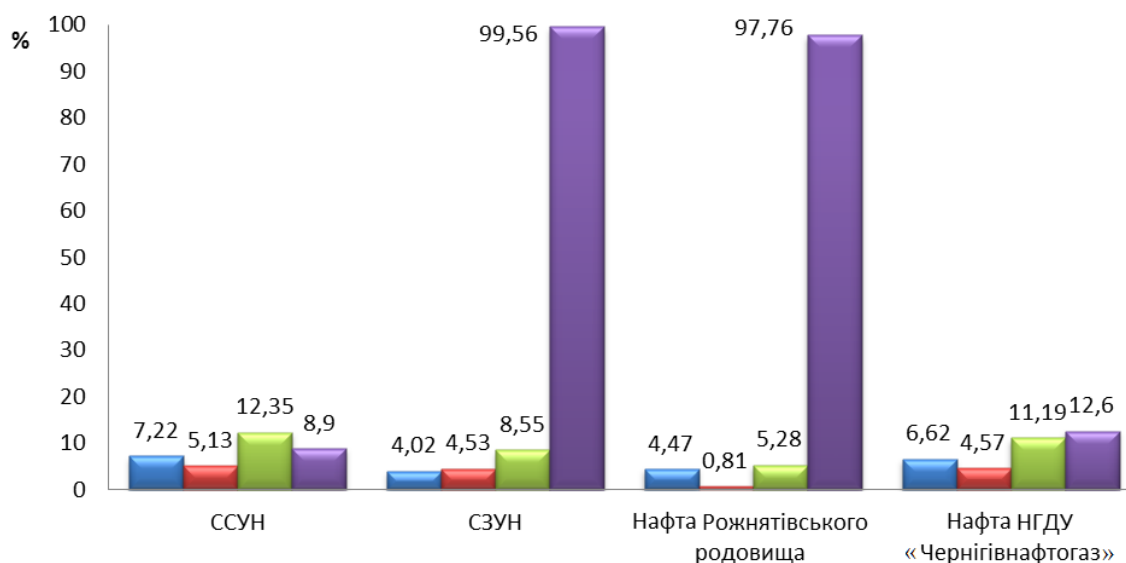


Рис. 4.3. Залежність ступеня зневоднення нафти від вмісту смол і асфальтенів:

■ смоли, % ■ асфальтени, % ■ разом смол і асфальтенів, % ■ зневоднення, %

Залежність ступеня зневоднення нафти від вмісту металів подано на рис. 4.4.

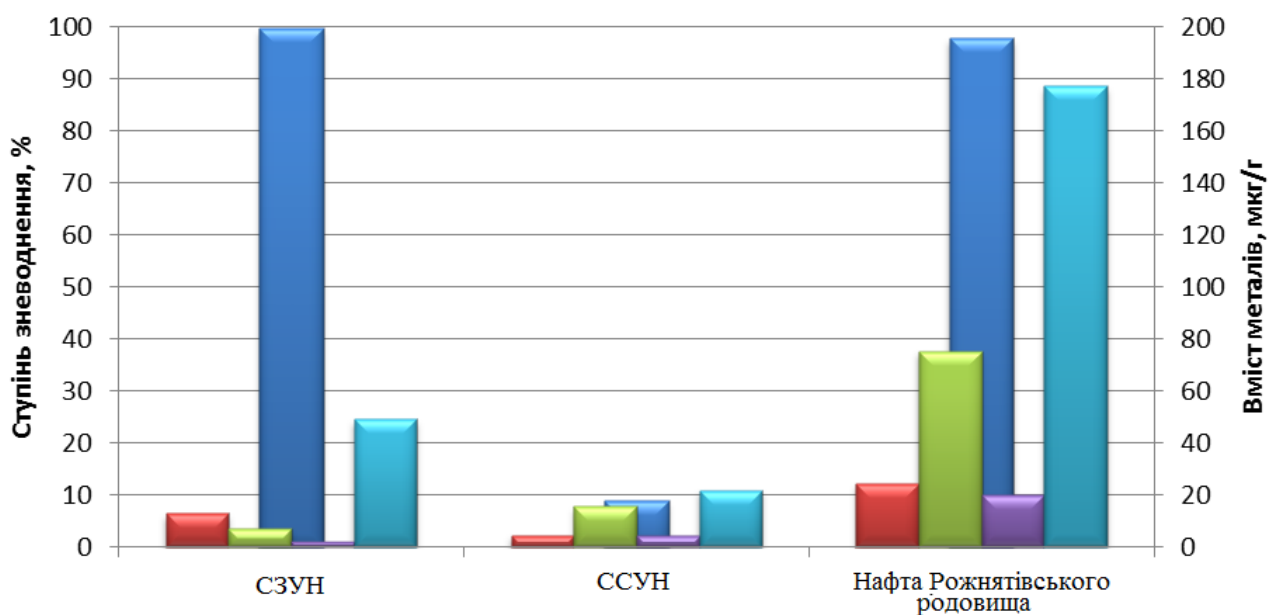


Рис. 4.4. Залежність ступеня зневоднення нафти від вмісту металів:

■ ступінь зневоднення, % ■ Fe ■ Ca ■ Mg ■ Na

З рис.4.3 видно, що в найбільш зневоднених нафтах (Рожнятівського родовища та СЗУН) сумарний вміст смол і асфальтенів був менший, ніж у нафтах, що зневоднювались гірше (ССУН та НГДУ «Чернігівнафтогаз»). Вміст смол і асфальтенів у ССУН та нафті НГДУ «Чернігівнафтогаз» значно перевищував (приблизно на 3,8–7 %) їх кількість порівняно з СЗУН та нафтою Рожнятівського родовища. Ці нафти зневоднилися лише на 8,9 % (ССУН) та 12,6 % (НГДУ «Чернігівнафтогаз»).

Проаналізувавши графік на рис.4.4, слід зауважити, що прямої залежності між вмістом металів і ступенем зневоднення нафти немає. Навіть незважаючи на те, що вміст заліза в нафті Рожнятівського родовища був більший за ССУН, а вміст інших металів (кальцію, магнію, натрію) перевищував у 5–7 разів, нафта Рожнятівського родовища зневоднювалась краще, а у ССУН та в суміші нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз» ступінь зневоднення становив лише 8,9 та 12,6 % відповідно.

#### **4.2. Зневоднення суміші нафт і пасткового продукту**

Одними з основних джерел втрат нафти та нафтопродуктів у процесі перероблення на НПЗ є сировинні резервуари під час періодичного дренажу з них відстояної води й механічних домішок, аварійні розливи та протікання на технологічних лініях, а також дренажна вода з установок підготовки нафти (ЕЛЗУ) і залуговування світлих нафтопродуктів. Потрапляючи в промислову каналізацію, ці продукти змішуються з водою, збагачуються механічними домішками і, неодноразово перекачуючись насосами, утворюють надзвичайно стійкі водонафтові емульсії – так звані пасткові нафти.

Під час підготовки до перероблення нафт на НПЗ утворюються до ~ 1 % пасткових водонафтових емульсій, що збираються на очисних спорудах у нафтопастках і містять значну кількість (до 60–80 %) заемульгованої води і до 10 % механічних домішок. Високий вміст механічних домішок у пасткових водонафтових емульсіях викликаний потраплянням у систему заводської

каналізації механічних домішок з нафти, зі свіжої та оборотної води, з території підприємства і технологічних установок, унаслідок корозії обладнання, пилу (з повітря), що потрапила в оборотну воду на градирнях тощо.

Як показують дослідження, пасткові водонафтові емульсії дуже стійкі й істотно відрізняються від звичайних водонафтових емульсій, хоча в них присутні і глобули води відносно великого розміру.

Від того, наскільки повно й оперативно утворені пасткові водонафтові емульсії будуть залучатися в переробку залежить і рівень втрат, і ступінь забруднення навколишнього середовища.

Підготовка та переробка стійких пасткових водонафтових емульсій викликає великі труднощі і здійснюється на кожному заводі по-різному, з урахуванням наявних умов і можливостей.

Залучення пасткового продукту до зневоднення разом із сировою нафтою є актуальною проблемою на сьогодні. Її вирішення знизить загальні втрати заводів, підвищить їх екологічну безпеку.

Метою досліджень було визначення оптимальних параметрів процесу зневоднення штучно приготовлених емульсій із суміші нафт та пасткового нафтопродукту, а також встановлення максимально можливої кількості пасткового продукту в емульсії, яка надходить на зневоднення. Під час досліджень були використані нафта Рожнятівського родовища, суміш західноукраїнських нафт (СЗУН), пастковий продукт, відібраний з резервуарів ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття». Як деемульгатор використано ДМ-3.

У нафті Рожнятівського родовища вміст води становить 0,8 % мас. і механічних домішок – 0,03 % мас. У суміші нафт західно-українських родовищ вміст води становить 0,11 % мас., механічних домішок – 0,008 % мас. У пастковому продукті вміст води – 6,1 % мас. і механічних домішок – 0,5 % мас. Аналізовані нафти – малосірчисті: масова частка сірки у нафті Рожнятівського родовища – 0,32 % мас., СЗУН – 0,54 % мас., у нафті з пастки – 0,42 % мас.

Для визначення в'язкості та густини емульсій до вихідних нафт додавали пастковий продукт у кількості 5, 10, 20 та 50 %. Одержано декілька зразків емульсій I – суміш нафти Рожнятівського родовища (в'язкість  $5,90 \cdot 10^6$  м<sup>2</sup>/с) та пасткового продукту (в'язкість  $11,84 \cdot 10^6$  м<sup>2</sup>/с), а також декілька зразків емульсій II – суміш нафт західно-українських родовищ (в'язкість  $51,43 \cdot 10^6$  м<sup>2</sup>/с). Результати досліджень наведено в табл. 4.10 і графіках 4.5 і 4.6.

Таблиця 4.10

### Характеристика сумішей нафт із пастковим продуктом

Емульсії	Вміст пасткового продукту, % об.	В'язкість за 20 °С, $10^6$ м <sup>2</sup> /с	Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Вміст води, мл
I	0	5,90	833,90	0,8
	5	6,94	842,85	1,1
	10	7,04	843,85	1,35
	20	7,24	844,85	1,90
	50	8,25	854,80	3,82
II	0	51,43	846,80	0,11
	5	22,03	852,80	0,35
	10	19,01	854,80	0,72
	20	16,70	858,80	1,35
	50	16,40	862,74	3,15
	100	11,84	893,60	6,10

Проаналізувавши дані табл. 4.10, видно, що в'язкість емульсії I з підвищенням вмісту пасткового продукту зростає від  $5,90 \cdot 10^6$  м<sup>2</sup>/с з нульовим вмістом пасткового продукту до  $8,25 \cdot 10^6$  м<sup>2</sup>/с із вмістом пасткового продукту – 50 %, оскільки в'язкість пасткового продукту є більшою від в'язкості нафти. В емульсії II, що містить суміш нафт західноукраїнських родовищ з підвищенням вмісту пасткового продукту, в'язкість зменшується від  $51,43 \cdot 10^6$  м<sup>2</sup>/с з нульовим вмістом пасткового продукту до  $16,40 \cdot 10^6$  м<sup>2</sup>/с із вмістом пасткового продукту 50 %, оскільки в'язкість пасткового продукту становить  $11,84 \cdot 10^6$  м<sup>2</sup>/с і є меншою від в'язкості самої нафти.

Густина у випадку емульсії I збільшується з підвищенням вмісту пасткового продукту від 833,9 до 854,8 кг/м<sup>3</sup>, в емульсії II – від 846,8 до 893,6 кг/м<sup>3</sup>. Вміст води в обох емульсіях зі збільшенням вмісту пасткового продукту (із вмістом води 6,10 мл) підвищується від 0,8 до 3,82 мл для емульсії I та від 0,11 до 3,15 мл – для емульсії II.

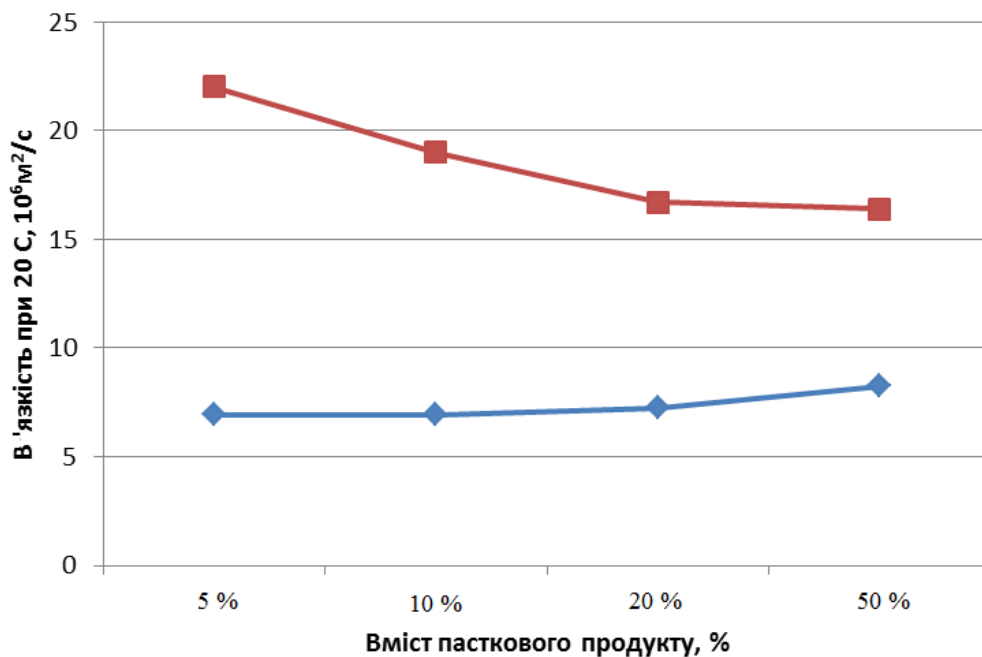


Рис. 4.5. Залежність в'язкості емульсій I і II за температури 20 °C від вмісту в них пасткового продукту: —◆— Суміш I —■— Суміш II

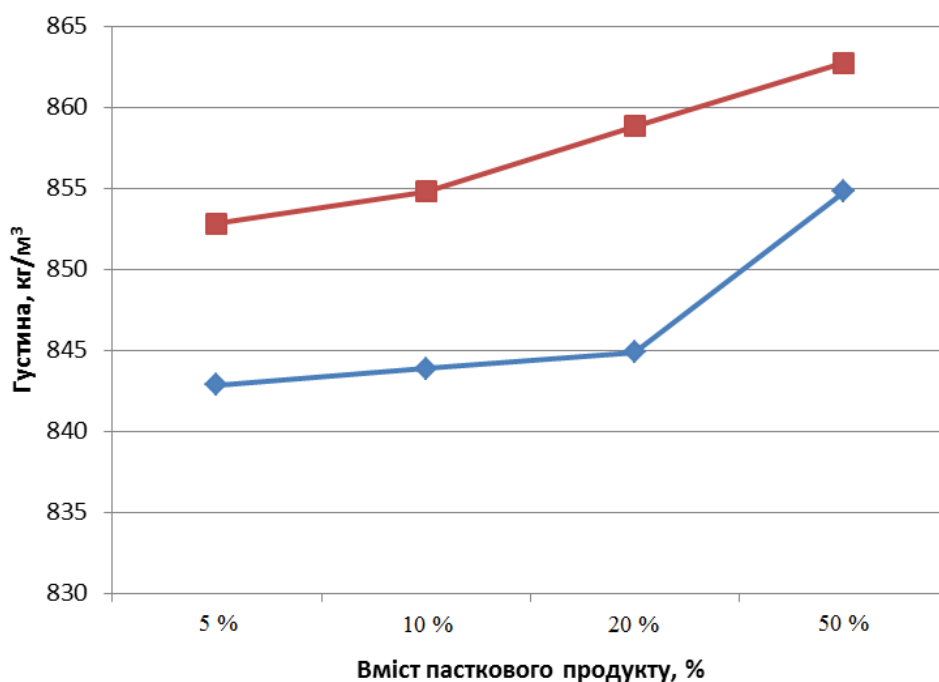


Рис. 4.6. Залежність густини емульсій I і II за температури 20 °C від вмісту в них пасткового продукту: —◆— Суміш I —■— Суміш II

Наочний вигляд зміни в'язкості залежно від вмісту пасткового продукту (див. рис. 4.5) свідчить про стрімке зниження в'язкості емульсії II та незначне підвищення в'язкості емульсії I. Підвищення густини емульсії I та II показано на рис. 4.6.

Зневоднення емульсій проводили згідно з розділу 2, п.2.6.4.

Кожну з емульсій зневоднювали за температур 50, 60 та 70 °С, як деемульгатор використано ПМ марки А в кількості 50, 100, 150 та 200 г/т. Дослідження показали, що емульсії, у яких вміст пасткового продукту становив 20, 30, 40 та 50 % за жодних умов не зневоднювались. Збільшення тривалості відстоювання до 2 та 3 год. також не дало позитивного результату.

В емульсіях I та II, які містили 10 % пасткового продукту, за температури 70 °С спостерігалось відділення води вже за 1 год досліджень, тому подальші дослідження проводились із використанням саме цих емульсій. Їх піддавали зневодненню за температури 70 і 80 °С із застосуванням деемульгаторів ПМ марок А та Б, а також деемульгатора ДМ-3 в кількості 50, 100, 150 та 200 г/т. Час відстоювання – 2 год.

У табл. 4.11 наведено залежність зневоднення емульсій I та II від марки деемульгатора, його витрати, температури при вмісті пасткового продукту в емульсії 10 %.

Аналіз даних досліджень показав, що за температури 70 °С та витрати деемульгаторів 50 г/т відділення води не відбувалось ні в одній з емульсій. При збільшенні витрати деемульгаторів ПМ марок А та Б до 100 г/т емульсія I не зневоднювалась. Вода відділилась в емульсії II в кількості 10 % при застосуванні деемульгатора ПМ марки А, 5 % при застосуванні деемульгатора ПМ марки Б та 50 % – при застосуванні деемульгатора ДМ-3. Слід зазначити, що деемульгатор ДМ-3 сприяв відстоюванню води в емульсії I, що мала більшу густину та в'язкість порівняно з емульсією II. Це можна пояснити наявністю води в кількості 0,8 % у рожнятівській нафті і, як наслідок, більшою стійкістю утвореної емульсії. Збільшення витрати деемульгаторів ПМ марок А та Б до 150 г/т не дало результату щодо зневоднення емульсії I. А в емульсії II

збільшення витрати деемульгаторів до 150 г/т сприяло збільшенню відділення води до 20 % при застосуванні ПМ марки А, до 10 % при застосуванні ПМ марки Б та до 65 % – ДМ-3.

Таблиця 4.11

**Залежність ступеня зневоднення емульсій I та II від марки деемульгатора, витрати, температури при вмісті пасткового продукту 10 %**

Деемульгатор	Температура, °С	Витрата деемульгатора, г/т	Ступінь зневоднення, %	
			Емульсія I	Емульсія II
ПМ м.А	70	50	0	0
ПМ м.Б	70	50	0	0
ДМ-3	70	50	0	0
ПМ м.А	70	100	0	10,0
ПМ м.Б	70	100	0	5,0
ДМ-3	70	100	20,0	50,0
ПМ м.А	70	150	0	20,0
ПМ м.Б	70	150	0	10,0
ДМ-3	70	150	50,0	65,0
ПМ м.А	70	200	20,0	50,0
ПМ м.Б	70	200	15,0	28,0
ДМ-3	70	200	65,0	92,0
ПМ м.А	80	200	45,0	90,0
ПМ м.Б	80	200	37,0	65,0
ДМ-3	80	200	100,0	100,0

Тільки при збільшенні витрати деемульгаторів ПМ марок А та Б до 200 г/т вдалось відділити воду в емульсії I у невеликій кількості: 10 та 5 % відповідно. В емульсії II процес відділення води проходив інтенсивніше: відстоялось 50, 28 та 92 % води відповідно із застосуванням деемульгаторів ПМ марок А та Б та ДМ-3 в кількості 200 г/т.

Найкращі результати були досягнуті при витраті деемульгатора ДМ-3 в кількості 200 г/т та підвищенні температури до 80 °С. Вода відділилась на 100 % при використанні деемульгатора ДМ-3.

Проаналізувавши результати дослідження впливу кількості пасткового продукту в емульсії, а також типу деемульгатора та температури на ступінь зневоднення, можна зробити висновок, що максимальна кількість



пасткового продукту в емульсії, за якої проходить зневоднення, становить не більше 10 %. При вмісті пасткового продукту понад 10 % у суміші з рожнятівською нафтою або із сумішшю західноукраїнських нафт відділення води не відбувається ні за жодних умов.

Додавання деемульгатора ПМ марок А та Б до емульсій із вмістом 10 % пасткового продукту теж не дало суттєвого результату: при витраті даних деемульгаторів в кількості від 50 до 200 г/т за температури 70 °С максимальний ступінь зневоднення, який вдалось досягти, становив 28 %. Підвищення температури до 80 °С сприяло підвищенню ступеня зневоднення при застосуванні даних деемульгаторів. Додавання деемульгатора ДМ-3 в кількості 100–150 г/т за температури 70 °С сприяло відділенню води в емульсії II, але лише до 65 % за температури 80 °С за одну годину із застосуванням деемульгатора ДМ-3 вдалось досягнути ступеня зневоднення 100 % .

#### **4.3. Зневоднення амбарної нафти деемульгатором ДМ-3**

Для досліджень було використано амбарну нафту Охтирського НГДУ (вміст механічних домішок 0,73 %, вміст води 13,2 %). Кількість емульсії, що завантажували в екстрактор – 100 мл, час відстоювання – 3 год. Кількість деемульгатора ДМ-3, який додавали до емульсії, змінювали від 1 до 10 мл на 100 мл емульсії. До однієї з проб амбарної нафти додавали дизельне паливо в кількості 10 мл. Температура досліджень становила 50, 60, 70 та 80 °С.

Найбільшу деемульгуючу здатність при зневодненні амбарної нафти виявив деемульгатор ДМ-3 за температури емульсії 80 °С, витраті 5 мл на 100 мл емульсії. Додавання дизельного палива до пасткового продукту не дало очікуваного збільшення ступеня зневоднення деемульгатора.

Результати зведено до табл. 4.12.

Таблиця 4.12

**Ступінь зневоднення амбарної нафти деемульгатором ДМ-3**

Кількість деемульгатора		Температура, °С	Ступінь зневоднення, %
мл	г/т		
1	500	50	–
2	1000	50	–
1	500	60	–
2	1000	60	–
2	1000	60	–
3	1500	60	–
4	2000	60	53,6
5	2500	60	72,0
2	1000	70	55,9
3	1500	70	88,7
4	2000	70	96,2
5	2500	80	97,9
5	2500	80	98,2*

**Примітка\*** до амбарної нафти було додано 10 мл дизельного палива.

#### **4.4. Зневоднення емульсії деемульгатором ДМ-3 з додаванням поверхнево-активних речовин**

Деемульгатори для руйнування нафтових емульсій, що містять механічні домішки, повинні мати низку специфічних властивостей, найбільш важливою з яких є здатність адсорбуватись на поверхні мінеральних частинок, змінюючи при цьому дифільну структуру поверхні останніх на монофільну (гідрофобну або гідрофільну). У цьому випадку будуть порушуватися контакти частинок з водною або вуглеводневою фазами емульсії, а частинки, поверхня яких стала монофільною, будуть переходити з межі поділу фаз в об'єм водного або вуглеводневого середовища, сприяючи руйнуванню захисних шарів на поверхні крапель емульгованої води в нафті [94]. Але це можливо лише в тому випадку, коли деемульгатор здатний відмивати адсорбційну плівку з поверхні дисперсних частинок. Щоб покращити мийні властивості, до деемульгатора додавали поліетиленгліколь (ПЕГ) з молекулярною масою 400, або поліпропіленгліколь із молекулярною масою 2200 (ППГ), як розчинник

використовували сольвент та ізопропіловий спирт. Це забезпечує розчинність деемульгатора як у водному, так і в нафтовому середовищі, що покращує його деемульгуючу здатність.

Компоненти було взято в таких кількостях: блоккополімер 48–52 %, ПЕГ 400 (або ППГ 2200) 4,8–5,2 %, ізопропіловий спирт 9–11 %, сольвент 33–37 %. Використання деемульгатора з новим компонентом змінює здатність сполук адсорбуватись на межі поділу «нафта–вода», при цьому вони по-різному діють на граничну плівку. Наявність більшої кількості поліетиленгліколевих груп (які є гідрофільними) в деемульгаторі дозволяє суттєво підвищити його гідрофільність, не впливаючи на гідрофобні властивості, що дає змогу деемульгувати суміші нафт та збільшити ступінь вилучення води та солей з нафтових емульсій.

Дослідження деемульгуючої здатності нової композиції проводили на емульсіях Бугріватівської нафти з вмістом води 18 %, механічних домішок 0,16 %. Емульсії об'ємом 200 мл завантажували в екстрактор, обладнаний термостатованою водяною сорочкою і механічною мішалкою. Витримували за температури 70 і 80 °С протягом 15 хв, додавали задану кількість деемульгатора – 1,0 мл (що в перерахунку на емульсію становить 500 г/т), перемішували мішалкою 2 хв і залишали відстоюватися 240 хв. Воду, що виділилась при відстоюванні емульсії, відділяли та заміряли об'єм, а також визначали залишковий вміст води в нафті. Результати наведено в табл. 4.13.

Проаналізувавши одержані результати, можна зазначити, що додавання ПЕГ збільшує деемульгуючу здатність деемульгатора на 7–13 % в умовах температур зневоднення 60–70 °С та на 2,7 % за температури 80 °С. Дещо менше впливає додавання ППГ до деемульгатора, збільшуючи його деемульгуючу властивість за температури 60–70 °С на 6,9–9,4 %, а за температури 80 °С зменшив її на 5,5 %.

Таблиця 4.13

**Зневоднення емульсії деемульгатором ДМ-3 з додаванням ПАР**

Деемульгатор	Температура, °С	Ступінь зневоднення, %
ДМ-3	60	53,2
ДМ-3+ПЕГ 400		62,9
ДМ-3+ППГ 2200		60,1
ДМ-3	70	78,4
ДМ-3+ПЕГ 400		91,0
ДМ-3+ППГ 2200		87,8
ДМ-3	80	90,9
ДМ-3+ПЕГ 400		93,6
ДМ-3+ППГ 2200		85,4

**4.5. Визначення захисних антикорозійних властивостей деемульгаторів**

Деемульгатори, володіючи хорошими мийними властивостями, змивають із внутрішніх стінок труб не тільки плівку нафти, але й захисну плівку адсорбованого на них інгібітора корозії. [134]. Своєю чергою, деякі інгібітори корозії є емульгаторами і додавання їх у систему внутрішньотрубної деемульсації погіршує процес відділення води від нафти [135]. У зв'язку із цим актуальною є проблема впливу деемульгаторів на корозію нафтопереробного обладнання.

Для дослідження зазначених технологічних проблем вивчався вплив досліджуваних деемульгаторів на корозію нафтопереробного обладнання. Для цього були взяті декілька деемульгаторів з різним співвідношенням ОЕ/ОП в оксиетиленовому блоці. Вплив деемульгаторів на корозію обладнання вивчали в розділі 2, п. 2.6.5.

Результати наведено в табл. 4.14.

Таблиця 4.14

**Результати визначення захисних антикорозійних властивостей  
деемультаторів**

Деемульгатор	Співвідношення ОЕ/ОП в оксидетиленовому блоці	Швидкість корозії, г/м <sup>2</sup> год	Захисний ефект, %
Без деемульгатора	-	5,09	–
ПМ марка А	90/30	3,12	38,7
Проба №2	90/10	3,50	31,2
Проба №3	95/5	3,78	25,7
Проба №5 (ДМ-3)	85/15	2,91	42,8
Проба №6	95/5	4,25	16,5

Як видно з таблиці, в середовищі без деемульгатора швидкість корозії становить 5,09 г/м<sup>2</sup> год. При додаванні деемульгатора ПА марки А швидкість корозії стає меншою, що свідчить про гальмування корозійних процесів даним деемульгатором, і навіть появу антикорозійного захисту на рівні 38,7 %. При дослідженні інших деемульгаторів теж спостерігалось гальмування корозійних процесів та поява захисного ефекту. Так, проби №2, 3 та 6 захищали поверхню на 31,2, 25,7 та 16,5 % відповідно. Проба № 5 (ДМ-3) виявила найбільші захисні властивості на рівні 42,8 %.

## Висновки до розділу 4

На ступінь зневоднення вплинули обидва фактори (в'язкість та вміст смолисто-асфальтенових речовин), що насамперед пов'язані між собою. Асфальтено-смолисті речовини збільшували в'язкість нафти та сприяли стійкості емульсій, утворюючи структуровані шари, що забезпечують високу стабілізацію емульсій.

Прямої залежності зневоднення нафт від вмісту в них металів, що мали би виступати як стабілізатори емульсій, не встановлено. Очевидно, емульгуюча здатність нафт визначається не тільки кількісним вмістом і складом природних стабілізаторів нафти, але залежить від того, у якому стані знаходяться вони в нафті.

Отже, було доведено, що для більшості досліджуваних нафт основними природними стабілізаторами водонафтових емульсій є смоли, асфальтени та парафіни.

Для цілковитого зневоднення суміші нафт і пасткового продукту необхідно використовувати деемульгатор ДМ-3, що показав кращі результати порівняно з ПМ марок А та Б. Найкращі результати дослідження впливу факторів на процес зневоднення суміші нафт і пасткового продукту були одержані за витрати деемульгатора 200 г/т і більше; тривалості відстоювання близько 2,0 год; температури – 70–80 °С; кількості пасткового продукту в емульсії – не більше 10 %.

Розроблений деемульгатор ДМ-3 окрім високих деемульгуючих властивостей має ще й захисні антикорозійні властивості.

Результати роботи, описані в розділі 4, опубліковані в статтях у фахових і наукометричних виданнях [144–147] та доповідались на міжнародних конференціях [148].

## Розділ 5

### **ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ, ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ Й ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ РАЦІОНАЛЬНОГО ВИКОРИСТАННЯ ДЕЕМУЛЬГАТОРА ДМ-3**

На НПЗ України, зважаючи на певну кількість різноманітних ПАР, що випускаються вітчизняними, а особливо закордонними хімічними підприємствами, пропонується достатньо широкий асортимент деемульгаторів, що використовуються в процесах знесолення та зневоднення нафти. Відомі закордонні фірми пропонують різні деемульгатори під певними торговими марками – для кожного типу нафти підбирається найефективніший деемульгатор. Проте часто НПЗ переробляють різні типи нафти або їх суміші, що позначається на якості знесолення нафти. Можливі також випадки, коли ефективні в лабораторних умовах деемульгатори виявляються неефективними в промислових. Тому, для встановлення ефективності деемульгатора потрібно виконувати його випробування в промислових умовах порівнянно з іншими.

#### **5.1. Порівняльні лабораторні дослідження деемульгатора ДМ-3**

Задля досягнення мети дисертації в лабораторних умовах було досліджено деемульгуючу ефективність нового деемульгатора ДМ-3 на основі блоккополімерів оксидів етилену та пропілену, де порівнювали ефект дії з ефективністю відомих промислових деемульгаторів подібного складу, а також з деемульгаторами імпортного виробництва. Для порівняння ефективності деемульгатора ДМ-3 були обрані відомі деемульгатори, а саме ПМ-1441 марки Б, склад якого подібний до ДМ-3, а також імпортні деемульгатори Диссольван 4411 компанії Кларіант (Швейцарія), Demtrol 4225 компанії DOW (Голландія).

Характеристику деемульгаторів наведено в розділі 2, табл. 2.2.

Зневоднення емульсій виконували згідно з п. 2.4. розділу 2. Для зневоднення було приготовлено емульсію, що складалась із 14 % нафти Орховицького родовища, 69 % суміші західно-української нафти, 17 % розчину NaCl концентрацією 20 %. Вміст води у вихідній емульсії становив 18 %.

Досліди виконувались за температури 50 та 60 °С. Кількість доданого деемульгатора – 150 г/т. Час відстоювання емульсії дорівнював 3 год. Результати досліджень наведено в табл. 5.1.

*Таблиця 5.1*

### **Порівняння зневоднювальних властивостей деемульгаторів**

Найменування деемульгатора	Температура, °С	Ступінь зневоднення, %
ПМ-1441 м.Б	50	82,3
ДМ-3	50	83,1
Диссольван 4411	50	82,5
Demtrol 4225	50	45,2
ПМ-1441 м.Б	60	89,7
ДМ-3	60	90,2
Диссольван 4411	60	88,4
Demtrol 4225	60	56,8

Дослідженнями доведено, що зневоднення емульсії з застосуванням деемульгатора ДМ-3 за температури 50 °С відбулось на 83,1 %. Це було дещо вищим за результати відомого деемульгатора ПМ-1441 марки Б, ефективність якого становила 82,3 %, та Диссольвана 4411, ефективність якого – 82,5 %. Зневоднення деемульгатором Demtrol 4225 пройшло на 45 %, що є майже вдвічі меншим за інші деемульгатори.

Під час виконання досліджень температуру збільшували до 60 °С. Це дозволило зменшити в'язкість нафти, пришвидшити процес осадження крапель води, збільшити різницю в густинах води та нафти, послабити бронюючі оболонки розчиненням окремих компонентів, що входять в їх склад, послабити молекулярні зв'язки між ними та знизити міцність оболонок у результаті їх розтягу під час розширення крапель води. Крім того, покращуються умови для взаємного зіштовхування та коалесценції крапель у зв'язку з появою теплових



потоків [8]. У результаті цього підвищується ефективність дії деемульгаторів внаслідок збільшення рухливості їх молекул, розчинення та десорбції компонентів, що входять до складу бронюючих оболонок.

За температури 60 °С зневоднення відбулось ефективніше, оскільки деемульгатор ДМ-3 показав дещо кращу ефективність на рівні 90 %, ніж промислові аналоги. Деемульгатори ПМ 1441 та Диссольтван 4411 були ефективнішими на рівні 89,7 та 88,4 % відповідно. Деемульгатор Demtrol мав ефективність на рівні 56,8 %. Таким чином, для порівняння ефективності деемульгаторів у промислових умовах можна використати деемульгатор ПМ-1441 марки Б, ефективність якого за результатами лабораторних досліджень незначно нижча ніж ДМ-3.

Дослідження ефективності деемульгатора виконувалось із застосуванням суміші західноукраїнських нафт та нафти Рожнятівського родовища. Ці нафти були взяті безпосередньо з нафтопромислу і попередньої підготовки до перероблення не проходили. Витрата деемульгатора становила 50 г/т нафти, температура процесу – 60 °С. Результати досліджень наведені в табл. 5.2.

*Таблиця 5.2*

**Ступінь зневоднення та знесолення нафтових емульсій  
із застосуванням деемульгатора ДМ-3**

Водна емульсія з нафти	Вміст води в нафті, % об.	Вміст солей у нафті, мг/л	Ступінь зневоднення, %	Ступінь знесолення, %
Суміш західноукраїнських нафт	16,63	387,4	99,56	95,69
Нафта Рожнятівського родовища	15,32	286,3	97,76	93,28

Із результатів, зазначених у табл. 5.2, видно, що під час використання деемульгатора ДМ-3 ступінь зневоднення суміші західноукраїнських нафт становив 99,56 %, ступінь знесолення – 95,69 %. Під час підготовки нафти Рожнятівського родовища ступінь зневоднення дорівнював 97,76 %, а ступінь знесолення – 93,28 %. Одержані результати випробувань, що виявили високу

ефективність деемульгатора ДМ-3, засвідчені в Акті лабораторних випробувань у науково-дослідній лабораторії ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» (дод. 4), де також зазначено, що після проведення досліджень впливу деемульгатора на вторинні процеси перероблення нафти його можна рекомендувати для проведення дослідно-промислових випробувань на діючих нафтопереробних підприємствах України.

## **5.2. Порівняльні дослідження деемульгатора ДМ-3 з промисловими аналогами**

Наступний етап згідно з поставленими в роботі завданнями передбачав промисловий пробіг на електрознесолювальній установці (ЕЛЗУ) ГК-3/1 ПАТ «Укртатнафта» з метою порівняння деемульгуючої ефективності промислового деемульгатора ПМ-1441 марки Б, як такого, що має подібний склад та властивості нового деемульгатора ДМ-3, та деемульгатора Demtrol 4225 компанії DOW (Голландія) в аналогічних умовах ведення технологічного процесу та перероблення приблизно однакової за якістю нафтової сировини.

Дані лабораторного контролю подані в період за січень-жовтень 2015 р., при цьому деемульгатор Demtrol 4225 подавали в серпні місяці, решта часу використовувався ПМ 1441. У період січня, серпня і вересня на завод постачалась суміш українських нафт, а в період лютий-липень і жовтень – до суміші українських нафт додавали нафту CPC Blanc (Казахстан). Характеристику нафт наведено в табл. 5.3.

*Таблиця 5.3*

### **Характеристика сировини**

Найменування показника	Суміш українських нафт	Нафта CPC Blanc
Вміст сірки, %	0,6–0,7	0,6–0,7
Вміст меркаптанів, %	0,0011–0,0027	0,05–0,06
Вихід фр. до 180 °С, %	25–27	37–38
Вихід фр. до 360 °С	58–60	72–75

Для приготування робочого розчину та забезпечення стабільної роботи дозувального насоса з врахуванням рекомендацій Dow Chemical деемульгатор Demtrol змішували з прямогонною бензиною фракцією 105–180 °С у співвідношенні 30:70. Кількість кожного з деемульгаторів давали з розрахунку 12 г/т. Для контролювання процесу знесолення та зневоднення виконувався лабораторний контроль якості сирі та знесоленої нафти за такими показниками:

- концентрація хлористих солей і масової частки води на вході та виході з ЕЛЗУ;
- рН, вміст  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  у технологічному конденсаті рефлюксних ємностей Е-1, Е-2 блока АТ-1 установки ГК-3/1 №1;
- рН, вміст нафтопродуктів і хлор-йонів у стоках ЕЛЗУ-АТ-1 на виході з установки. Дані лабораторного контролю наведено в табл. 5.4–5.6.

Таблиця 5.4

**Дані лабораторного контролю якості сирі та знесоленої нафти  
установки ЕЛЗУ-АТ-1 за 2015 р.**

Місяць	Сира нафта		Нафта знесолена на виході з установки	
	хлориди, мг/л	$\text{H}_2\text{O}$ , % об	хлориди, мг/л	$\text{H}_2\text{O}$ , % об
Використання деемульгатора ПМ-1441				
Січень	15,51	0,5	2,16	0,08
Лютий	16,96	0,72	2,57	0,10
Березень	14,18	0,25	2,74	0,10
Квітень	26,91	0,15	4,84	0,16
Травень	22,10	0,16	3,01	0,11
Червень	13,83	0,27	2,22	0,12
Липень	17,07	0,29	2,11	0,11
Вересень	10,43	0,38	2,58	0,11
Жовтень	7,21	0,21	1,14	0,11
Середнє значення за дев'ять місяців	16,02	0,33	2,77	0,11
Середнє значення за січень і вересень	12,97	0,44	1,65	0,09
Використання деемульгатора Demtrol				
Серпень	14,27	0,49	1,80	0,15

Порівнюючи властивості та ефективність деемульгаторів ПМ-1441 марки Б у період із січня по вересень і деемульгатора Demtrol у серпні, коли як сировина подавалась тільки суміш українських нафт, можна констатували, що показники їх ефективності були схожі: за кількістю залишкових хлоридів у знесоленій нафті дія Demtrol була менш ефективною, а також програвала за кількістю відстояної води. Під час використання ПМ-1441 знесолення відбувалось на 87,3 %, зневоднення – на 79,5 %. Під час використання деемульгатора Demtrol знесолення відбувалось на 87,3 %, зневоднення на 69,4 %.

Таблиця 5.5

**Дані лабораторного контролю якості технологічного конденсату за 2015 р.**

Місяць	Е-1				Е-2				
	pH	Fe <sup>+2</sup> мг/л	Cl <sup>-</sup> мг/л	H <sub>2</sub> S мг/л	pH	Fe <sup>+2</sup> мг/л	Cl <sup>-</sup> мг/л	H <sub>2</sub> S мг/л	NH <sub>3</sub> мг/л
<b>Використання деемульгатора ПМ-1441</b>									
Січень	5,59	3,27	2,40	19,85	4,933	4,04	12,27	22,9	38,05
Лютий	5,17	5,47	7,93	15,15	4,10	7,59	80,52	19,55	21,98
Березень	5,06	6,80	5,67	24,42	3,43	9,14	140,14	23,95	21,14
Квітень	4,67	7,11	15,17	20,19	2,39	13,63	532,96	20,62	25,65
Травень	5,62	2,23	3,88	21,83	5,10	4,28	117,65	23,28	18,89
Червень	5,60	2,59	11,52	18,00	4,29	5,34	99,08	20,50	12,31
Липень	4,59	7,74	4,45	14,13	2,59	10,69	244,59	16,30	16,57
Вересень	5,27	2,40	1,42	13,05	5,41	2,13	9,48	74,73	69,14
Жовтень	4,34	8,82	1,05	10,27	2,79	8,12	202,32	63,91	69,34
Середнє значення за дев'ять місяців	5,10	5,16	5,9	17,4	3,89	7,22	159,89	31,75	32,56
Середнє значення за січень і вересень	5,43	2,83	1,91	16,45	5,17	3,08	10,87	48,82	53,59
<b>Використання деемульгатора Demtrol</b>									
Серпень	5,09	4,42	1,82	7,80	5,06	3,02	11,04	22,40	25,84

За кількістю хлоридів та іонів заліза в технологічному конденсаті в ємностях Е-1 та Е-2 також оцінювали ефективність деемульгаторів. Кількість хлоридів була на задовільному рівні – 1,82–11,04 мг/л під час використання Demtrol та 1,91–10,87 мг/л та ПМ-1441, що свідчить про співрозмірну ефективність цих деемульгаторів. Кількість іонів заліза була вищою під час використання Demtrol, що є свідченням про проходження корозії і відповідно незадовільне знесолення нафти даним деемульгатором.

Таблиця 5.6

### Дані лабораторного контролю якості стоків ЕЛЗУ-АТ-1

Місяць	Стоки ЕЛЗУ на виході з установки		
	рН	Н/п мг/л	СГ мг/л
Використання деемульгатора ПМ-1441			
Січень	7,58	126,09	376,32
Лютий	7,59	238,39	401,22
Березень	7,41	91,34	425,89
Квітень	7,18	224,36	452,09
Травень	7,32	52,02	399,87
Червень	7,74	16,21	341,88
Липень	7,38	172,60	290,04
Вересень	7,51	25,94	294,16
Жовтень	7,45	277,36	242,49
Середнє значення за дев'ять місяців	7,46	136,03	358,22
Середнє значення за січень і вересень	7,54	76,02	335,24
Використання деемульгатора Demtrol			
Серпень	7,51	38,89	365,49

Технологічні стоки ЕЛЗУ направляються на очисні споруди та повинні містити якнайменше шкідливих речовин, які можуть отруювати довкілля. У технологічних стоках даної установки містились нафтопродукти в кількості 76,02 мг/л під час використання ПМ-1441 та 38,89 мг/л при використанні Demtrol. Вміст хлоридів у кількості 335,24 мг/л під час використання ПМ-1441

та 365,5 мг/л та Demtrol, що були вилучені з нафти, свідчить про задовільну дію обох деемульгаторів.

З метою дослідження експлуатаційних властивостей деемульгатора на ТзОВ «Кіровоградська нафтова компанія» в період з 01.09.2016 р. по 30.09.2016 р. для зневоднення нафтових емульсій використовувався деемульгатор ДМ-3, фізико-хімічні показники якого відповідали вимогам ТУ У 20.4-22340203-040:2016 Деемульгатор ДМ-3. Дослідну партію було синтезовано на ПАТ «ЗТОС «Барва» згідно з актом (дод. 5).

За період роботи установки зневоднення з використанням деемульгатора ДМ-3 не було порушень технологічного режиму. Вміст води у вихідній нафті становив 0,5%, вміст солей 46 мг/л. Вміст води у зневодненій нафті – 0,2 %, вміст солей 4 мг/л. Витрата деемульгатора знаходилась у межах 15 г/т. Результати досліджень наведено в табл. 5.7.

Таблиця 5.7

#### Результати промислових випробувань деемульгатора ДМ-3

Дата	Витрата деемульгатора, г/т	Вміст води у зневодненій нафті, мл	Вміст солей у знесоленій нафті, мг/л
02.09	14	0,23	4,6
05.09	15	0,18	4,1
08.09	18	0,14	3,2
11.09	13	0,24	4,4
14.09	14	0,19	4,2
17.09	15	0,17	4,1
20.09	17	0,15	3,6
23.09	14	0,21	4,5
26.09	15	0,18	3,9
30.09	15	0,17	3,8
Середні значення	15	0,19	4,0

Упровадження деемульгатора ДМ-3 дозволило ефективно зневоднити та знесолити нафтову емульсію. Деемульгатор не впливав на експлуатаційні властивості нафтопродуктів, був екологічно безпечним. Ці результати

підтвержені актом промислових випробувань за підписом головного технолога ТЗОВ «Кіровоградська нафтова компанія» (дод. б).

### 5.3. Технологічна схема одержання деемульгаторів ДМ-3 і ДМ-3М

Орієнтовну потреба деемульгаторів у рік на українських НПЗ вираховували, виходячи з видобування та перероблення нафти на цих НПЗ.

За даними 2016 р. видобуток нафти та газового конденсату становив близько 4 млн т/рік, переробка – 4,4 млн т/р. При витраті деемульгатора в кількості 30 г/т на нафтовидобувних підприємствах, та 15 г/т на нафтопереробних підприємствах, його річні потреби – 186 т/рік. Тому вважаємо, що об'єм реакторів для виготовлення товарної форми деемульгатора достатньо встановити 4 м<sup>3</sup> під час роботи установки в 47 змін за рік.

Схему установки приготування товарних форм деемульгаторів зображено на рис. 5.1.

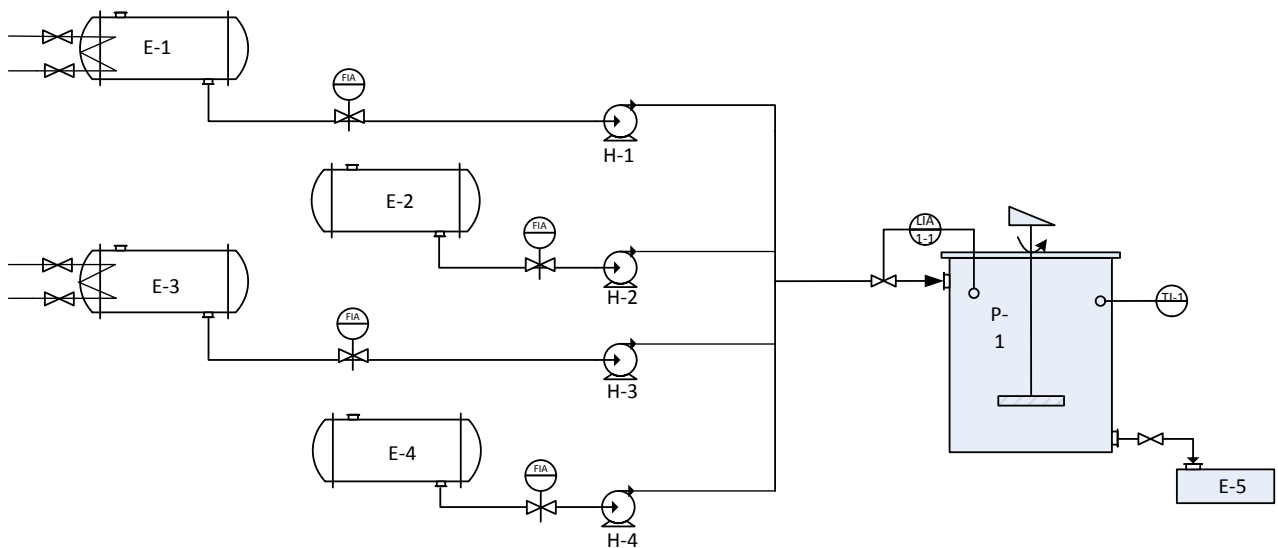


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема приготування товарної форми деемульгаторів ДМ-3 та ДМ-3М

Ємності Е-1–Е-4 призначені для зберігання вихідної сировини: Е-1 – активна речовина – блоккополімерів оксидів етилену та оксидів пропілену,

Є-2 – сольвент нафтовий, Є-3 – поліетиленгліколь, Є-4 – ізопропіловий спирт. Об'єм ємностей по 2 м<sup>3</sup>. Ємності Є-1 та Є-3 обладнані електричними тенами для підігрівання сировини та зменшення її в'язкості. Приготування продукту здійснюють у реакторі Р-1. Об'єм реактора 4 м<sup>3</sup>. Рівень у реакторі Р-1 за верхньою та нижньою межею вимірюється рівнеміром із сигналізуючим пристроєм, поз. ЛІА 1-1. Витрата реагентів встановлюється на основі технологічних норм. У реакторі компоненти перемішують протягом 20–30 хв за температури 30–40 °С. Температура в реакторі вимірюється за допомогою термомпари, позиції ТІ-1. Після перевірки якості продукту деемульгатор фасують у бочки (ємність Є-5).

#### *Одержання деемульгатора ДМ-3*

З ємності Є-1 активна речовина – оксид етилену та оксид пропілену, сольвент нафтовий з Є-2, ізопропіловий спирт із Є-4 закачують у реактор Р-1, перемішують протягом 30 хв, відбирають пробу та аналізують на відповідність показникам технічних умов.

#### *Одержання деемульгатора ДМ-3М*

Активна речовина – оксид етилену та оксид пропілену з ємності Є-1, сольвент нафтовий з Є-2, поліетиленгліколь із Є-3 та ізопропіловий спирт з Є-4 закачують у реактор Р-1, перемішують протягом 30 хв, відбирають пробу на аналіз на відповідність ТУ.

### **5.4. Практичні рекомендації раціонального використання деемульгатора ДМ-3**

Ефективність роботи зневоднювальної та знесолювальної установок визначається трьома факторами: ефективністю деемульгатора, технологічним режимом та схемою установки.

Необхідна питома витрата деемульгатора залежить від властивостей нафти та утвореної з водою емульсії, а також від технологічного процесу, тобто від температури процесу, кількості промивної води і ступеня її перемішування з



нафтою (типу перемішувального пристрою), типу деемульгатора та місця його введення в нафту.

Деемульгатор ДМ-3 можна додавати в нафту у вигляді сольвентних розчинів або в концентрованому вигляді. Рекомендована концентрація введення деемульгатора залежить від пристрою введення, типу природних стабілізаторів нафтової емульсії та природи деемульгатора. Чим нижча концентрація деемульгатора в розчині, тим легше його диспергувати в об'ємі емульсії, однак поверхнева активність деемульгатора зі зниженням концентрації зменшується, тому необхідно обирати оптимальне значення концентрації розчину деемульгатора для кожного випадку застосування. За практичними даними деемульгатори додають у вигляді 1–5 % розчинів, оптимальна концентрація – 1–2 %.

Існує граничне значення витрати деемульгатора, яка припадає на одиницю міжфазної поверхні, за якої емульсія руйнується, а нижче цього значення розділення емульсії не відбувається. Для кожної нафти та деемульгатора існує певна критична величина витрати деемульгатора, нижче якої емульсія не руйнується.

Як видно з результатів проведених дослідно-промислових випробувань, питомі витрати деемульгатора в промислових умовах нижчі, ніж у лабораторних. Очевидно, це можна пояснити тим, що в лабораторних умовах досліджувались нафтові емульсії більшої дисперсності, ніж ті, що утворюються на промислах. У лабораторних умовах вміст води штучно був збільшений.

Розроблену товарну форму деемульгатора ДМ-3 було випробувано в лабораторних умовах на ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття». У результаті при використанні деемульгатора ДМ-3 ступінь зневоднення суміші західноукраїнських нафт становив 99,56 %, ступінь знесолення – 95,69 %. Під час підготовки нафти Рожнятівського родовища ступінь зневоднення був 97,76 %, ступінь знесолення – 93,28 %.

З метою дослідження експлуатаційних властивостей деемульгатора ДМ-3 були проведені промислові випробування в ТзОВ «Кіровоградська нафтова

компанія». За період роботи установки зневоднення з використанням деемульгатора ДМ-3 не було порушень технологічного режиму. Вміст води у вихідній нафті становив 0,5 %, вміст солей – 46 мг/л. Вміст води у зневодненій нафті дорівнював 0,2 %, вміст солей – 4 мг/л. Витрата деемульгатора знаходилась у межах 15 г/т.

Для практичного використання розробленого деемульгатора рекомендовані умови, наведені в табл. 5.8.

Таблиця 5.8

**Рекомендації щодо практичного використання деемульгатора ДМ-3**

Нафта	Витрата деемульгатора, г/т	Температура, °С
СЗУН	10–50	60–70
ССУН	20–60	60–70
Суміш нафти та пасткового продукту (не більше 10 % у суміші)	50–150	70–80
Амбарна нафта	500–1000	80–90

У разі зміни складу сировини та суміші нафт витрата деемульгатора та температурний режим зневоднення будуть змінюватись.

## Висновки до розділу 5

Лабораторні дослідження показали високу ефективність розробленого деемульгатора ДМ-3 порівнянно з відомими ПМ-1441 та Диссольван 4411. Деемульгатор Demtrol у лабораторних умовах показав нижчу ефективність.

Промислові порівняльні випробування деемульгатора Demtrol та ПМ-1441 показали нижчу зневоднювальну та знесолювальну ефективність першого, при цьому значно вища вартість Demtrol робить його неконкурентноспроможними.

Позитивні результати роботи в промислових умовах деемульгатора ПМ-1441 дають підстави для проведення промислових випробувань розробленого деемульгатора ДМ-3, який має аналогічний механізм дії та подібний склад.

Результати роботи, описані в розділі 5, опубліковані в статтях у фахових та наукометричних виданнях [149] та доповідались на міжнародних конференціях [150–154].

Дослідну партію було синтезовано на ПАТ «ЗТОС «Барва» згідно з актом, наведеним у дод. 3.

Акти лабораторних випробувань деемульгатора ДМ-3 в науково-дослідній лабораторії ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» наведені в дод. 4.

Промислові випробування в ТзОВ «Кіровоградська нафтова компанія» підтверджені відповідним актом за підписом головного технолога, наведеним у дод. 5.

## ВИСНОВКИ

Одержані в дисертаційній роботі наукові та експериментальні результати дозволили вирішити актуальне науково-прикладне завдання, що характеризується науковою новизною, практичним значенням і пов'язане із розвитком наукових основ хімічної технології, хімотології, розробленням способу деемульгування складних обводнених нафтових емульсій новою рецептурою деемульгатора на основі оксидів етилену, пропілену та поліетиленгліколю.

1. Узагальнено сучасні уявлення про механізм дії деемульгаторів. Доведено, що деемульгуючу здатність неіоногенних ПАР можна регулювати, змінюючи кількість молекул оксиду етилену та оксиду пропілену в молекулі блоккополімеру, тим самим покращувати його гідрофобні або гідрофільні властивості.

2. Досліджено взаємозв'язок деемульгуючої активності синтезованих ПАР з їх складом і будовою, встановлено найбільш перспективні структури та хімічну природу активної основи деемульгаторів. Показано, що збільшення гідрофобності гідрофільного блоку через оптимізацію кількості оксипропіленових груп в оксиетиленовому блоці в кількості 15:85 за загальної молекулярної маси блоккополімеру 3200–3500 сприяє підвищенню зневоднювальної дії деемульгатора. Доведено, що новостворені деемульгатори порівняно з закордонними Диссольван 2830 і 4411 виявляють високі деемульгуючі властивості на рівні 98 % в однакових умовах досліду.

Доведено, що додавання поліетиленгліколю як змочувача до розробленого деемульгатора ДМ-3 збільшує його деемульгуючу здатність на 14–16 %.

3. Визначено оптимальні умови зневоднення важких нафтових емульсій з використанням розробленого деемульгатора. Встановлено, що нафти з меншою в'язкістю (2,8–3,32 сСт) та меншим вмістом смол та асфальтенів (5,28–8,55 %) зневоднюються на 97–99 % за температури 60 °С та витрати деемульгатора ДМ-3 150 г/т, проте залежності ступеня зневоднення нафт від кількості в них металів знайти не вдалось. При вмісті в нафті смол та

асфальтенів понад 11 % необхідно збільшити витрату деемульгатора вдвічі та підвищити температуру зневоднення на 10–15 °С.

4. Досліджено деемульгуючу здатність деемульгаторів на штучно приготовлених емульсіях з використанням важкої орховицької нафти. Встановлено, що для її руйнування необхідно збільшити температуру зневоднення до 80 °С.

5. Досліджено, що зруйнувати емульсію пасткового продукту неможливо в усіх умовах дослідів. У разі додавання пасткового продукту до нафти в кількості до 10 %, підвищення температури зневоднення до 80 °С та збільшення витрати деемульгатора ДМ-3 до 200 г/т ступінь зневоднення сягає 100 %.

6. Доведено, що деемульгатор ДМ-3 проявляє захисні антикорозійні властивості на 42,8 % в агресивному вуглеводневому середовищі.

7. Розроблено рецептуру, технічні умови на деемульгатор ДМ-3, технологічну схему виробництва та практичні рекомендації щодо раціонального використання розробленого деемульгатора. Виготовлено товарну форму та дослідну партію деемульгатора, виконано промислові випробування та впровадження на ТзОВ «Кіровоградська нафтова компанія» та ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття».

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Топільницький П. І. Технологія первинної переробки нафти і газу / П. І. Топільницький, О. Б. Гринишин, О. Я. Мачинський. – Львів, 2014. – 467 с.
2. Corrosion in refineries / J.D. Hartson, F. Ropital//European Federation of Corrosion Publications Number 42.Woodhead publishing Limited. Cambridge England, 2007. – P. 110.
3. Борин П. А. Разработка технологии глубокого обессоливания и химико-технологической защиты от коррозии: автореферат на соиск. уч. степ. канд. тех. наук по спец. 05.17.07, 05.17.03/ Борин Петр Александрович.–М.–2007.–22 с.
4. Абросимов А. А. Экология переработки углеводородных систем: учебник/ под ред. д-ра хим. наук, проф. М. Ю. Доломатова, д-ра техн.наук проф. Э. Г. Теляшева.– М. : Химия, 2002.– 608 с.
5. Кулик Н. С. Авиационная химмотология: топлива для авиационных двигателей. Теоретические и инженерные основы применения: учебник / Н. С. Кулик, А. Ф. Аксенов, Л. С. Яновский, С. В. Бойченко [и др.] .– К.: НАУ, 2015. – 560 с.
6. Topilnytsky P. Corrosion Protection of Oil Production and Refinery Equipment // Chemistry and chemical technology. – Vol. 1. – 2007. – № 1. – P. 45–54.
7. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа: учеб.пособие / С. А. Ахметов, М. Х. Ишмияров, А. П. Веревкин [и др.]; под ред. А. Ахметова.– М. : Химия, 2005.–736 с.
8. Тронов В. П. Промысловая подготовка нефти за рубежом / В. П. Тронов М.: Недра, 1983. – 224 с.
9. Дьячук А.И. Развитие систем сбора нефти и газа на промыслах / А. И. Дьячук // Нефтяное хозяйство. – 1990. – №9. – С. 62–64.

10. Вольцов А.А. Новые технологии подготовки нефти / А. А. Вольцов, В. А. Крюков, А. А. Вольцов // Материалы IV междунар. конф. «Химия нефти и газа». – Том 1. – Томск: «СТТ». – 2000. – С. 535–538.
11. Левченко Д. Н. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях / Д. Н. Левченко, Н. В. Бергштейн, Н. М. Николаева – М.: Химия, 1985. – 221 с.
12. Логинов В. И. Обезвоживание и обессоливание нефтей / В. И. Логинов // М. : Химия, 1979 г. – 216 с.
13. Ребиндер П. Л. Поверхностные явления в дисперсных системах / П. Л. Ребиндер // Коллоидная химия: Избранные труды. – М. : Наука, 1978. – 368 с.
14. Позднышев Г. Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий / Г. Н. Позднышев. – М.: Недра, 1982. – 224 с.
15. Пелевин Л. А. О классификации и оценке эффективности методов подготовки нефти/ Л.А. Пелевин, Г.Н. Позднышев, Р.И. Мансуров // Нефтяное хозяйство. 1975. – №3. – с.40.
16. Петров А. А. Химическое деэмульгирование как основной процесс промысловой подготовки нефти / А. А. Петров, Ю. С. Смирнов // Нефтепромысловое дело.1977. – №1 – с.29-31.
17. Сергиенко Н.Д. Исследование, разработка и внедрение процесса подготовки к переработке стойких высокообводненных водонефтяных эмульсий с повышенным содержанием механических примесей: автореф.дис. на соиск.науч.степ. канд. хим. наук: 05.17.07 Химия и технология топлив и специальных продуктов / Сергиенко, Николай Дмитриевич. – Москва. – 2005. – 154 с.]
18. Фигуровский Н.А. Седиментометрический анализ / Н.А. Фигуровский. – М. : Изд.АН СССР, – 1948.
19. Клейтон В. Эмульсии, их теории и технические применения / В. Клейтон. – М: Гостоптехиздат, 1950. – 679 с.

20. Корецкий А. Ф. О типе и устойчивости эмульсий, образованными твердыми эмульгаторами / А. Ф. Корецкий, Ю. М. Самойлов, Г. М. Глаголева // Известия Сибирского отд. АН СССР. Сер.хим.наук, Т.3.–1976.–№7. – С.153–155.
21. Махонин Г. М. Поверхностно-активные компоненты стабилизаторов нефтяных эмульсий/ Г. М. Махонин, А. А. Петров, С. Н. Борисов // Химия и технология топлив и масел. –1979. – №12.– С. 38–41.
22. Махонин Г. М. Влияние компонентов нефти на эффективность деэмульгаторов / Г. М. Махонин, А.А. Петров, С.И. Борисов // Химическая технология топлив и масел. – 1982. – №8. – С. 24–26.
23. Мамлеев Р. А. Исследование условий формирования стойких эмульсий с повышенным содержанием механических примесей / Р. А. Мамлеев, М. З. Мавлютова, Н. М. Комарова // Нефтепромышленное дело. – №1. – 1982. – С. 27–29.
24. Зонтаг Х. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Х. Зонтаг., К. Штрэнге. – Л.: Химия, 1973.– 149 с.
25. Беньковский В. Г. Оценка эффективности различных методов обезвоживания и обессоливания / В. Г. Беньковский //Химия и технология топлив и масел. 1964. – № 2. – С. 27–29.
26. Петров А. А. Коллоидные стабилизаторы нефтяных эмульсий/ А. А. Петров, Г. Н. Позднышев // Тр.Гипрвостокнефти. – М.: Недра, 1971. – Вып.ХІІІ. – С. 3–8.
27. Позднышев Г. Н. Качественная оценка основного типа стабилизатора нефтяных эмульсий / Г. Н. Позднышев, Р. И. Мансуров, К. Г. Новиков [и др.] // Тр.ВНИИСПТнефти. – Уфа:1973.– Вып.ХІ. – С. 235.
28. Орлов Л. Н. Выделение из нефти коллоидно-диспергированных веществ эмульгаторов центрифугированием / Л. Н. Орлов, Д. Н. Левченко // Химия и технология топлив и масел. –1971. – № 4. – С. 53–56.
29. Позднышев Г.Н. Устройство для выделения природных стабилизаторов из нефти / Г. Н. Позднышев, Р. И. Мансуров, Р. Р. Ахсанов // нефтяное хозяйство. – 1976. – №4. – С. 53–56.



30. Байваровская Ю. В. Влияние механических примесей на процесс подготовки нефти. – Нефтепромысловое дело. – 1983. – №7. – С. 18–19.
31. Тронов В. П. Исследование прочности адсорбционных пленок на границе раздела нефть-вода / В. П. Тронов // Труды ТатНИПИНефть. – Бугульма. – 1977. – Вып. 35 – С. 259.
32. Афанасьев Е.С. Факторы стабилизации водонефтяных эмульсий / Е. С. Афанасьев, С. Г. Горлов, Ю. П. Ясьян // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – №3. – С.57–60.
33. Афанасьев Е.С. Смолы в процессах формирования водонефтяных эмульсий / Е. С. Афанасьев, Б. И. Римаренко, Ю. П. Ясьян, С. Г. Горлов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – №10. – С. 39–41.
34. Афанасьев Е. С. Факторы стабилизации и эффективность разрушения водонефтяных эмульсий: автореф. дис.канд.тех.наук: спец. 05.17.07 / Е. С. Афанасьев; ФГБОУ ВПО «Кубанский Государственный технологический университет». – Краснодар, 2013.–. 20 с.
35. Максимик В. Я. Вдосконалення процесу зневоднення та знесолення нафтових емульсій неіоногенним деемульгатором.: автореф. дис. канд. техн. наук: спец. 05.17.07 / В. Я. Максимик. – Нац.ун-тет «Львівська політехніка». – Львів, 2002. – 20 с.
36. Моисейков С. Ф. Влияние органических соединений пластовых вод на устойчивость водонефтяных эмульсий / С. Ф. Моисейков и др. // Тр. УкрگیпроНИИнефти. – 1976. – Вып.19 – с. 54.
37. Баранов В. Я. Природные эмульгаторы нефтяных эмульсий / В. Я. Баранов // Нефть и газ. – 1968. – №5. – С. 50.
38. Петров А. А. Структура асфальтено-смолистых веществ нефти и их эмульгирующие свойства / А. А. Петров, Г.Н. Позднышев, С.И. Борисов // Тр.Гипровостокнефти. М.: Недра, 1971. – Вып. XIII. – С.12.
39. Небогина Н.А. Особенности формирования и осадкообразования водонефтяных эмульсий/ Н.А. Небогина, И.В. Прозорва, Н.В. Юдина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008.– №1. – С. 21–23.

40. Позднышев Г.Н.. Структура асфальто-смолистых веществ нефти и их эмульгирующие свойства / Г. Н. Позднышев, А. А. Петров, С. Н. Борисов // Тр. Гипровостокнефт. – Вып. XXIII. – М., «Недра», 1971. – С. 13–18.
41. Straggner J. E. Effect of pH Interfacial Films and Stability of Grande Oil-Water Emulsions// J. of Petr. Techn. – 1968 – March. – P. 303–312.
42. Капустин В. М. Химия и технология переработки нефти / В. М. Капустин, М. Г. Рудин. – М. : Химия, 2013. – 496 с.
43. Глаголева О.Ф., Капустин В.М. Технология переработки нефти / О. Ф. Глаголева, В. М. Капустин. – Ч. I. Первичная переработка нефти. – М. : Химия, КолосС, 2005. – 400 с.
44. Ситенков В. Т. Эффективность применения многофазной технологии при сборе, подготовке и транспорте нефти / В. Т. Ситенков // Нефтегазовые технологии. – 2000. – №6. – С. 5–9.
45. Пат. 5156767 США, МКИ В01D 017/05; С01G 033/04; С01G 033/06. Emulsion breaking using alkylphenol-polyethylene oxide-acrylate polymer coated coalescer material / Conoco Inc. (Ponca City, OK). -№ 842732; Заявл. 26.02.91; Опубл. 20.02.92.
46. Хеннеси П. М. Применение коалесценции для разрушения эмульсий / П. М. Хеннеси // Нефтегазовые технологии. –1996. – № 4. – С. 48–51.
47. Заббаров Р. Р. Новые методы разрушения высокоустойчивых водоуглеродных эмульсий: автореф. на соиск. науч. ст. канд. техн. наук по спец.02.00.13- Нефтехимия / Заббаров Руслан Раисович.– Казань, 2009.– 22 с.
48. Гаева Л. І., Гордійчук М.В., Климишин Я.Д. Вивчення впливу електричного поля на гравітаційну сегрегацію нафти і води в пористому середовищі / Л. І. Гаева, М. В. Гордійчук, Я. Д. Климишин // Державний міжвідомчий науково-технічний збірник «Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ». – Івано-Франківськ, – 1997– Том 5. №38. – С. 167–172.

49. [2078740 RU, МПК: C02F11/14. Способ переработки нефтяных шламов / В. А. Зоркин, Н. Н. Бушуева, Н. А. Побединский. Заявл. 04.07.96. – Оpubл. 10.11.97. – 6 с.

50. Афанасьев Е. С. Влияние ультразвукового воздействия на процесс разрушения водонефтяных эмульсий / Е.С. Афанасьев. Б.И. Римаренко, Ю.П. Ясьян, С.Г. Горлов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – №9. – С. 39–41.

51. Афанасьев Е. С. Факторы стабилизации и эффективности разрушения водонефтяных эмульсий: автореферат на соиск. науч. ст. канд. техн. наук по спец. 05.17.07 / Афанасьев Евгений Сергеевич. – Краснодар, 2013. – 22 с.

52. Магадова Л.А. Исследование углеводородных гелей на основе железных солей органических ортофосфорных эфиров, применяемых в технологии направленной кислотной обработки карбонатного пласта / Л. А. Магадова, М. А. Силин, В. Р. Магадов, Д. Н. Малкин [ и др.] // Территория Нефтегаз. –2011. –№6. – С. 34–37.

53. Вольцов А. А. Интенсификация процесса раслоения водоонефтяных эмульсий путем их магнитно-вибрационной обработки: автореф.дис. на соиск.науч.степ. канд. хим. наук: 05.02.13 Машины, агрегаты и процессы (Нефтегазовая отрасль)/ Вольцов Андрей Александрович. –Уфа. –2005. –22 с.

54. Гимазова Г. К. Изучение влияния магнитного поля на процесс обезвоживания нефтяных эмульсий/ Г. К. Гимазова, А. К. Вахитова, А. М. Ермеев, А. А. Елпидинский // Вестник Казанского технологического университета. –2015. –Т8. – №8. – С. 107–109.

55. Пат.5607574 США, МНИ. С10G33/00/ Способ разрушения обратимых эмульсий в системах для обессоливания сырой нефти: Method of breaking reverse emulsion in a crude oil desalting system. Hart Paul R . Betz Bearbon inc.– №437338; Заявл.9.05.95; опубл. 4.03.97.; НКИ 208/188.

56. А.с.1616903 СССР Способ деэмульгации нефти., МНИ С10 С33/06/ Ю. Я. Галицкий, Ю. А. Спиридонов, В. А. Галицкая; Казан.филиал

Московского энергетического института–№4462344/31-04. Заявл.15.07.98; опубл. 30.12.90., бюл.; 48.

57. Пат. 2095119 RU, МПК В01D17/06. Способ обезвоживания нефти; Заявл. 04.07.96; Опубл. 10.11.97. – 5 с.

58. Пат. 2160762 RU, МПК С10G33/04. Способ обезвоживания и обессоливания нефти; ООО «БИГ-96». Заявл. 10.08.00; опубл. 20.12.00. – 4 с.

59. Пат. 5868939 США, МКИ В01D 035/06. Method and apparatus for breaking emulsions of immiscible liquids by magnetostatic coalescence / EXPORTech Company, Inc. (New Kensington, PA) – № 468038; Заявл. 06.06.95; опубл. 09.02.99.

60. Тронов В. П. Разрушение воднонефтяных эмульсий под воздействием ПАВ / В. П. Тронов // Нефтяное хозяйство. – 1982. – №12. – С. 24–25.

61. Орехов А. И. Об эффективности использования новых деэмульгаторов в процессах подготовки сернистых и высокосернистых нефтей НПЗ / А. И. Орехов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. – №10. – С. 18–21.

62. Хуторянский Ф. М. Комплексная программа подготовки нефти и химикотехнологической защиты от коррозии конденсационно-холодильного оборудования установок первичной переработки нефти/ Ф.М. Хуторянский, Л. Н. Орлов, Г. Д. Залищевский [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2002. – №3. – С. 17–22.

63. Геркулес 1603. Новый нефтерастворимый деэмульгатор отечественного производства/ Ф. М. Хуторянский, И. И. Потапочкина, Т. А. Антоненко, Д. Н. Сулягин // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2003. – №3. – С. 11–14.

64. Нуруллина И. И. Об эффективности применения деэмульгатора ДН-2000 в процессе подготовки сернистых и высокосернистых нефтей на НПЗ / И. И. Нуруллина, Д. Х. Сафин, Р. Р. Шарифуллин // Нефтепереработка и нефтехимия. – №10. –2005. – С.12–16.

65. Плохова С. Е. О сопоставимости поверхностных свойств деэмульгаторов и их деэмульгирующей активности / С. Е. Плохова, Э. Д. Саттарова, А. А. Елпидинский // Вестник Казанского технол.ун-та. – 2014. – Т.17. –№3. – С. 274–276.

66. Хуторянский Ф. М. Подготовка к переработке стойких высокообводненных ловушечных эмульсий НПЗ / Ф. М. Хуторянский – Спб. : ХИМИЗДАТ, 2006. – 152 с.

67. Левченко Д. Н. Анализ работы установок по обессоливанию нефтей на восточных НПЗ, перспективы интенсификации процессов, производство и применение новых деэмульгаторов / Д. Н. Левченко // Сборник трудов «Пути интенсификации основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности в связи с перспективами ее развития». – М.: – 1964. – С. 18–31.

68. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения / Д. Н. Левченко, Н. В. Бергштейн, А. Д. Худякова, Н. М. Николаева.–М. : Химия,–1967.–200 с.

69. Семихина Л. П. Явление синергизма в смесях поверхностно-активных веществ / Л. П. Семехина, Е. Н. Москвина, И. В. Кольчевская // Вестник Тюменского государственного университета.–2012.–№5.– С.85–91.

70. Саттарова Э. Д., Фазулзянов Р. Р., Елпидинский А. А., Гручухина А. А. Подбор герметов-деэмульгаторов для глубокого обессоливания нефти / Э. Д. Саттарова, Р. Р. Фазулзянов, А. А. Елпидинский, А.А. Гручухина // Вестник Казанского технологического университета.– Казань: [Казанский нац. исследовательский технологический университет](http://www.kazanuniv.ru).–№10.–2011.–С.165–168.URL

<https://elibrary.ru/item.asp?id=16497427>

71. Хуторянский Ф. М. Определение гидрофильно-липофильного баланса поверхностно-активных веществ – блоксополимеров окисей пропилена и этилена – методом обращенной хроматографии / Ф. М. Хуторянский // Химическая технология топлив и масел. – 1981. – №1. – С. 37–38.

72. Хуторянский Ф. М. Зависимость эффективности деэмульгаторов типа дипроксамин от числа ГЛБ / Ф. М. Хуторянский // Химическая технология топлив и масел. – 1981. – №6. – С. 50–51.

73. Хуторянский Ф. М. Исследование гидрофильно-липофильного баланса ПАВ-деэмульгаторов типа Оксафор / Ф. М. Хуторянский, Е. Н. Макальская, Л. Н. Захаров // Сб.науч.трудов ВНИИ НП. – 1982. – Вып. 41. – С.73–77.

74. Лазорко О. І., Бойченко С. В., Топільницький П. І., Голич Ю. В. [и др.] Дослідження фізико-хімічних властивостей неіоногенних деемульгаторів на основі етилену та пропілену / О. І. Лазорко, С. В. Бойченко, П. І. Топільницький, Ю. В. Голич, В. В. Романчук // Східно-європейський журнал новітніх технологій. – 2013. – № 6/6. – С. 47–51.

75. Бойченко С.В., Лазорко О.І., Голич Ю.В., Топільницький П.І. [и др.] Деемульгуюча здатність блок-кополімерів на основі оксидів етилену та пропілену / С. В. Бойченко, О. І. Лазорко, Ю. В. Голич, П. І. Топільницький, [и др.] // Східно-європейський журнал новітніх (інноваційних) технологій. – 2014. – № 1/6. – С. 27–32.

76. Petro Topilnytsky, Viktoria Romanchuk, Sergiy Boichenko, Yuri Golych. Physico-Chemical Properties and Efficiency of Demulsifiers based on Block Copolymers of Ethylene and Propylene Oxides // Chemistry and chemical technology. – Vol. 8. – 2014. – № 2. – P. 211–218.

77. Топільницький П. І. Максимик В. Я. Лабораторні та промислові дослідження вітчизняного деемульгатора ПМ / П. І. Топільницький, В. Я. Максимик // Нафтова і газова промисловість. – 1998. – №3. – С. 47–49.

78. Технологии переработки высокоустойчивых водоуглеводородных эмульсий: монографія / И. Ш. Хуснутдинов, Р. Р. Заббаров, А. Г. Ханова. [и др.]. – М-во образ. и науки России, Казан.нац.исслед.технол.ун-т, Инс-т орг. и физ.химии им. А. Е. Арбузова. – Казань: КНИТУ, 2012. –180 с.

79. Лорен Аппа, Дана Франк, Расти Хаггард, Скот Редепеннинг Nalco champion / Аппа Лорен, Франк Дана, Хаггард Расти, Редепеннинг Скот //

Журнал КОМПАНИЯ ГРУППЫ ECOLAB. – Вып. 1. – 2014. [Электронный ресурс] Режим доступа: версия. [http://magazine.nalcochampion.com/wp-content/uploads/2014/10/Nalco\\_ChampionRussianIssueOne.pdf](http://magazine.nalcochampion.com/wp-content/uploads/2014/10/Nalco_ChampionRussianIssueOne.pdf).

80. Деэмульгаторы для обессоливания нефтей. Спрос. Предложение. Новый деэмульгатор отечественного производства – Геркулес 1017/ Ф. М. Хуторянский, Л. Н. Захаров, Л. Н. Орлов [и др.] // Мир нефтеродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2000. – №4. – С. 15–16.

81. Костенко А. В. Опыт применения в ООО «КИНЕФ» пакета реагентов «ГЕРКУЛЕС» для подготовки нефти и химико-технологической защиты от коррозии конденсационно-холодильного оборудования ЭЛОУ-АТ (АВТ) / А. В. Костенко [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия, 2004.–№6.– С.36–39.

82. Первый украинский маркет химического сырья [ Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://anh-a.all.biz/deemulgatory-gg1083408>.

83. Патент РФ № 2259386, МПК 7, C10G33/04 Состав для обезвоживания, обессоливания, и улучшения реологических свойств нефти / И. И. Дияров , Р. Ф. Хамидуллин, В. А. Габов [и др.]. – Заяв. 2003120814/04, 07.07.2003, опубл 27.08.2005, Бюл.№3, 27.08.2005.

84. Способ получения деэмульгатора для обезвоживания и обессоливания водонефтяных эмульсий. Патент № 2135527 РФ, № заяв. 98104415/04; заявл. 06.03.1998; опубл. 27.08.1999, URL: Режим доступа: <http://ru-patent.info/21/35-39/2135527.htm>.

85. Ясаков Е. А. Исследование свойств известного (РС-Н) и разработанного деэмульгаторов для обезвоживания и обессоливания водонефтяных эмульсий / Е.А. Ясаков // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2010. №2. С.. URL: Режим доступа: [http://ogbus.ru/authors/Yasakov/Yasakov\\_1.pdf](http://ogbus.ru/authors/Yasakov/Yasakov_1.pdf)

86. Доссо Уэй, Ф. М. Хуторянский, Соруш Ахмади, С. С. Анджаев, Е. В. Ергина Эффективный композиционный деэмульгатор для разрушения водонефтяных эмульсий с аномально высоким содержанием мехпримесей / Уэй

Доссо, Ф. М. Хуторянский, Соруш Ахмади [и др.] Нефтепереработка и нефтехимия // №9. – 2015. – С.3–7.

87. Малзрыкова Е. В. Разработка и внедрение высокоэффективного деэмульгатора на основе оксиэтилированных алкилфенолформальдегидных смол: автореф. дис.на соиск. науч. степ. канд. хим. наук: 05.17.07/02.13.00 / Малзрыкова Екатерина Владимировна.– Москва, 2013. – 22 с.

88. Хуторянский Ф. М. Разработка и внедрение высокоэффективных технологий подготовки нефти на электрообессоливающих установках НПЗ: автореф. дис. на соиск. науч. степ. д-ра техн. наук по спец. 05.17.07, 05.17.03 / Ф. М. Хуторянский // М. : ВНИИ НП, 2008.–40 с.

89. Хуторянский Ф. М. О причинах высокой устойчивости ловушечных водонефтяных эмульсий НПЗ / Ф. М. Хуторянский, Ю. П. Малышков, Н. А. Воронина [и др.] // Сб.науч.трудов ООО «Киннеф» и ООО «Инженер-Сервис ВНИИ НП».– 2004.– С.161–169.

90. Хуторянский Ф.М. Подбор эффективных деэмульгаторов для обезвоживания ловушечных водонефтяных фракций / Ф. М. Хуторянский, Ю. П. Малышков, Д. Н. Левченко, В. Н. Бровка // Сб. науч. трудов ВНИИ НП.– М. : ЦНИИТЭнефтехим.– 1987. – Вып.53.– С.15–23.

91. Хуторянский Ф. М. Разработка и внедрение эффективных технологий подготовки нефти к переработке на электрообессоливающих установках (ЭЛОУ). Химико-технологическая защита от коррозии конденсационно-холодильного оборудования АТ (АВТ) НПЗ / Ф. М. Хуторянский // Избранные труды: 1977 – 2011 гг. – Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2013. – 672 с.

92. Патент 2139518 Россия Способ определения относительной моющей способности поверхностно-активных веществ G01N13/00 / Р. Ф. Хамидуллин, Н. С. Гараева, И. Н. Дияров, Н. А. Семенова. – № 98107300/28, Заяв. 17.04.1998 опубл: 10.10.1999.



93. Фассахов Р. Х., Дияров И. Н., Хамидуллин Р. Ф. – Нефтяное хозяйство / Р. Х. Фассахов, И. Н. Дияров, Р. Ф. Хамидуллин. – 1996. – №12. – С. 64–67.
94. Смачивающее и моющее действие ПАВ в процессе разрушения водонефтяных эмульсий / Р. М. Фатхутдинова, Р. Ф. Хамидуллин, И. К. Киямов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – №4. – 2013. – С. 23–29.
95. Хуторянский Ф.М. Подготовка к переработке стойких высокообводненных ловушечных эмульсий НПЗ / Ф. М. Хуторянский. – Спб. : ХИМИЗДАТ, 2006. – 152 с.
96. Нетіпа В. І. Руйнування стійкої нафтової емульсії Охтирської групи родовищ із підвищеним вмістом механічних домішок маслорозчинним деемульгатором / В. І. Нетіпа, Б. Л. Литвин // Нафтова і газова промисловість. – №4.– 2008. – С.44–45.
97. Нетіпа В. І. Підготовка нафтових емульсій із підвищеним вмістом механічних домішок та стабілізаторів / В. І. Нетіпа, Б. Л. Литвин // Нафтогазова галузь України, №4.– 2015.– С. 39–42.
98. Каспарьянц К. С. Промысловая подготовка нефти и газа / К. С. Каспарьянц // М. : Недра, 1973. – 134 с.
99. Валяев Б. Г. Обезвоживание нефти в промысловых условиях без нагревания эмульсии / Б. Г. Валяев, В. В. Трофимов // Тр.Гипросток нефти.– Вып.ХІІІ, 1971.– С. 67–77.
100. Смирнов Ю. С. Технология обработки эмульсий реагентами и пути ее интенсификации / Ю. С. Смирнов, А. А. Петров, А. Г. Соколов // Тр.Гипростокнефти. – Вып.ХХVІ, Куйбышев. – 1975. – С. 84–88.
101. Хуторянский Ф.М. Разработка технологий глубокого обезвоживания и обессоливания на ЭЛОУ нефтей, образующих водные эмульсии с аномально высокой устойчивостью / Ф. М. Хуторянский // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – №8. – С. 29–32.

102. Хуторянский Ф. М. Разработка эффективной композиции ПАВ для разрушения водонефтяных эмульсий, характеризующихся аномально высокой устойчивостью / Ф. М. Хуторянский // Мир нефтепродуктов. – №1. – 2012. – С. 18–22.

103. Елпидинский А. А. Многофункциональные реагенты для нефтепромыслов на основе алкилфенолформальдегидных смол: автореферат на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. 02.00.13 Нефтехимия / А.А. Елпидинский – Казань, 2007.

104. Патент 2184129 РФ. Состав для разрушения стойких водонефтяных эмульсий и защиты нефтепромыслового оборудования от АСПО/Н.А. Лебедев и др.; заявитель и патентообладатель ОАО «НИИнефтепромхим» №2001104122/04; заявл.15.02.2001; опубл.27.06.2002.

105. Патент 2043389 РФ. Способ получения деэмульгатора для разрушения водонефтяной эмульсии / Н. А. Лебедев и др. Заявитель и патентообладатель ОАО «НИИнефтепромхим» №5067683/04; заявл.09.09.1992; опубл.10.09.1995.

106. Климова Л.З. Получение, исследование свойств и применение новых деэмульгаторов водонефтяных эмульсий: автореферат на соиск. науч. степ. канд. техн. наук, 02.00.13 Нефтехимия / Л. З. Климова – М., 2002. – 21 с.

107. Перевалов В. Г. Очистка сточных вод нефтепромыслов / В. Г. Перевалов, В. А. Алексеева // – М.: Недра.– 1969. – 224 с.

108. Зарипов А. Г. Способ интенсификации процесса разрушения водонефтяных эмульсий / А. Г. Зарипов // Нефтепромысловое дело. – 1978. – №10. – С.22–23.

109. Баннов П. Г. Основы анализа и стандартные методы контроля качества нефтепродуктов / Баннов П.Г.– М. : ЦНИИТЭнефтехим, 2005.– 792 с.

110. ASTM D 2887 Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography.

111. ПІ 26.008: 2008 «Метод визначення потенційного змісту базових масел у нафті і масляних фракціях.

112. Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости ГОСТ 33-2000. Действующий от 01.01.2002., М.: Издательство стандартов (2001г.)Стандартинформ (2005 г.)-19 с.

113. ASTM D6560 Стандартный метод определения содержания асфальтенов (нерастворимых в гептане примесей) в сырой нефти и нефтепродуктах..

114. ASTM D 4294-10 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Стандартний метод визначення вмісту сірки в нафті і нафтопродуктах методом енергодисперсної рентгенофлуоресцентної спектроскопії)

115. Нефть. Методы определения содержания хлористых солей: ГОСТ 21534-76. Действующий от 01.01.1977., М.: Издательство стандартов.- 2018. - 10 с.

116. Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования : ГОСТ 11362-96- ИСО 6619-88. Действующий от 12 .01.1996.-12с.

117. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей - ГОСТ 6370-83 – Действующий от 1.01.1984. М.: Стандартинформ., 2007.-6 с.

118. Нефть. Определение парафинов : ГОСТ 11851-85. Действующий от 1.01.1986.,М.: Стандартинформ.- 2018.- 12 с.

119. Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity : ISO 3104:1994 , EN ISO 3104:1996 введен 10.1994.-13 с.

120. Нефтепродукты. Метод определения условной вязкости: ГОСТ 6258-85. Действующий от 23.05.1986. М.: Издательство стандартов. - 2006.- 8с.

121. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. ГОСТ 20287-91. - Действующи от 13.05.1991.М.: Издательство стандартов, 2016.- 9с.

122. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности: ГОСТ 3900-85: 2006 – ГОСТ 3900-47: 2006. – действующий от 1987.01.01. – М.: Изд-во стандартов, 2006. – 36 с.

123. Виробнича інструкція 26.012:2010 «Метод визначення вмісту металів у нафті та нафтопродуктів атомно-абсорбційним методом» (аналог ASTM D 4628). - Центр фізико-хімічних досліджень ПАТ “Укртатнафта”.- 2010.-23с.

124. Козин В. Г. Методика расчета остаточного содержания воды и глубины обезвоживания нефтяной эмульсии при оценке эффективности деэмульгаторов в лабораторных условиях / В. Г. Козин // Межвузовский сборник «Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов». – Казань, 1997. – С. 78–80.

125. Кашаев Р.С. Способ определения методом импульсного ЯМР содержания воды в водонефтяных и водобитумных эмульсиях / Р.С.Кошаев // Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». – М.; 2001. – С. 321.

126. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Б. М. Рыбак. – М. : ГОС ОПТЕХИЗДАТ, 1962. – 887 с.

127. Розчинник нафтовий С2-80/120 . Технічні умови 22340203.001-97.- Львівський регіональний центр стандартизації. Метрології та стандартизації. Чинні від 21.06.2007.-11с.

128. Большаков Г. Ф. Инфракрасные спектры насыщенных углеводородов. – Ч. I – Алканы / Г. Ф. Большаков. – Новосибирск: Наука, 1986. – 177 с.

129. Большаков Г. Ф. Инфракрасные спектры насыщенных углеводородов. –Ч. II – Циклалканы / Г. Ф. Большаков. – Новосибирск: Наука, 1986. –249 с.

130. Миронов В. А. Спектроскопия в органической химии: сборник задач; учеб. пособ. для вузов / В. А. Миронов, С. А. Янковский – М. : Химия, 1985.–232 с.

131. Пентин, Вилков Физические методы исследования в химии.– М. : Мир, 2003.–683 с.
132. Ингибиторы коррозии металлов в водо-нефтяных средах. Методы определения защитной способности: ГОСТ 9.506-87.–М. : Изд-во стандартов, 1988. – 16 с.
133. Романчук В. В. Антикорозійний захист нафтозаводського обладнання нітроген- та оксигенвмісними інгібіторами: автореф. дис. канд.техн.наук: спец. 05.17.07 / В. В. Романчук; Нац.ун-ет «Львівська політехніка». – Львів, 2013. – 20 с.
134. Чиждова М. А. Экологическое сопровождение ингибиторной защиты / М. А. Чиждова // Вестник Казанского государственного технического университета.–2012.–№10.– С. 271–272.
135. Фархутдинова А.Р. Изучение влияния ингибиторов коррозии на эффективность реагентов-деэмульгаторов / А. Р. Фархутдинова, Н. И. Мукалдисов, А. А. Елпидинский, А. А. Гречухина // Вестник Казанского государственного технического университета. – 2012. – №18. – С. 85–87.
136. Топільницький П. І., Бойченко С. В., Лазорко О. І., Романчук В. В., Ю. В. Голич Дослідження фізико-хімічних властивостей неіоногенних деэмульгаторів на основі оксидів етилену і пропілену / П. І. Топільницький, С. В. Бойченко, О. І. Лазорко [і ін.] // Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 6/6 (66), 2013.–С.47–51.
137. Бойченко С. В., Лазорко О. І., Голич Ю. В., Топільницький П.І., Романчук В.В. Деэмульгуюча здатність блокполімерів на основі оксидів етилену та пропілену / С. В. Бойченко, О. І. Лазорко, Ю. В. Голич [и др.] // Восточно-Европейский журнал передовых технологий 1/6 (67) 2014.–С.27–32.
138. Топільницький П. І. Дослідження неіоногенних деэмульгаторів різної будови на штучних нафтових емульсіях / І. П. Топільницький, Ю. В. Голич, В. В. Романчук // Вісник Національного Університету “Львівська політехніка”. – №787. – 2014.– С. 169–173.

139. Голич Ю. В., Лазорко О. І., Топільницький П. І., Романчук В. В. Дослідження неіоногенних деемульгаторів на основі оксидів етилену та пропілену / Ю. В. Голич, О. І. Лазорко, П. І. Топільницький, Романчук В. В. // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»; зб. тез доповідей. – Львів. – 2014. – С. 28.

140. Голич Ю. В., Лазорко О. І., Топільницький П. І., Романчук В. В. Вплив хімічного складу неіоногенних деемульгаторів на їх деемульгуючу здатність / Ю. В. Голич, О. І. Лазорко, П. І. Топільницький, В. В. Романчук // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» зб. статей. – Львів. – 2014. – С.36–41.

141. Топільницький П. І., Романчук В. В., Голич Ю. В., Бойченко С. В. Визначення фізико-хімічних властивостей та ефективності деемульгаторів на основі оксидів етилену та пропілену / П. І. Топільницький, В. В. Романчук, Ю. В. Голич, С. В. Бойченко // V Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хіммотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних та альтернативних паливно-мастильних матеріалів», Монографія, Київ, 2014.– С. 178–180.

142. Топільницький П. І., Лазорко А. І., Бойченко С. В., Голыч Ю. В. Исследование неионогенных деэмульгаторов на основе оксидов этилена и пропилена / П. И. Топильницкий, А. И. Лазорко, С. В. Бойченко, Ю. В. Голыч // Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазо-переработка–2014», Уфа.– С. 144–145.

143. Топільницький П. І., Голич Ю. В., Романчук В. В., Ониськів І. М. Підтвердження хімічної будови деемульгаторів методом інфрачервоної спектроскопії / П. І. Топільницький, Ю. В. Голич, В. В. Романчук, І. М. Ониськів // I Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин». –Львів. – 2015. – С.15.

144. Топільницький П. І., Романчук В. В., Бойченко С. В., Голыч Ю. В. Промышленные испытания неионогенного деэмульгатора после длительного хранения / П. И. Топильницкий, В. В. Романчук, С. В. Бойченко, Ю. В. Голыч //

Химическая техника, ООО «Информ.- изд. центр «КХТ» Москва, 7/2014.  
– С. 18–20.

145. Голич Ю. В., Бойченко С. В., Топільницький П. І., Романчук В. В. Залежність зневоднення нафт від фізико-хімічної характеристики / Ю. В. Голич, С. В. Бойченко, П. І. Топільницький, В. В. Романчук // Нафтогазова галузь України.–Київ, – 2015.– №1.– С.25-30.

146. Topilnytskyu P., Romanchuk V., Boichenko S., Golych Y. Physico-chemical properties and efficiency of demulsifiers based on block copolymers of ethylene and propylene oxides / P. Topilnytskyu, V. Romanchuk, S. Boichenko, Y. Golych // CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. – 2014. – Vol. 8, No. 2. – P.211–218.

147. Тертишна О., Мартиненко В., Замікула К., Топільницький П. Forming of Crude oil Mixtures with Increased Yield of Target Fractions / О.Тертишна, В. Мартиненко, К. Замікула, П. Топільницький // CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. –Vol. 11, No. 3.–2017. –P.383-387.

148. Топильницький П. И., Обезвоживание смеси нефтей и ловушечного продукта / П. И. Топильницький, Ю. В. Голыч, В. В. Романчук // Материали міжнародної науково-практичної конференції «Нефтегазо-переработка-2015».– Уфа.– С.40–41.

149. Топільницький П. І. Лабораторні та промислові дослідження деемульгаторів різних виробників / П. І. Топільницький, В. В. Романчук, Ю. В. Голич // Вісник Національного Університету «Львівська політехніка», серія «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2016. – № 84.–С.85–92 .

150. Бабатунде О. О., Бойченко С., Топільницький П., Голич Ю.В., Романчук В. В. Умови підготовки нігерійських нафт для одержання з них високоякісних паливних фракцій / О. О. Бабатунде, С. В. Бойченко, П. І. Топільницький [та ін.] // Systemy i Środki transportu samochodowego. Badania i technologia silników spalinowych. Monografia. Seria: Transport.– 2017. nr 9. –P.15–23.

151. Лазорко О.І. Використання нових реагентів для запобігання корозії на НПЗ України / Лазорко О. І., Романчук В. В., Голич Ю. В // ІХ Міжнародна науково-практична конференція «Нафта і газ України-2013» УНГА. Яремче. 2013. – С. 96–97.

152. Топильницький П. І., Романчук В. В., Голыч Ю. В. Лабораторные и промышленные исследования деэмульгаторов разных производителей / П. І. Топильницький, В. В. Романчук, Ю. В. Голыч // Материали міжнародної науково-практичної конференції «Нефтегазо-переработка–2016», Уфа. – С. 117–118.

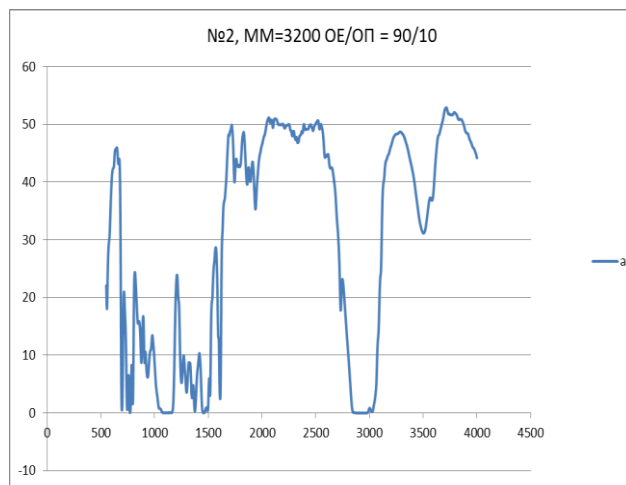
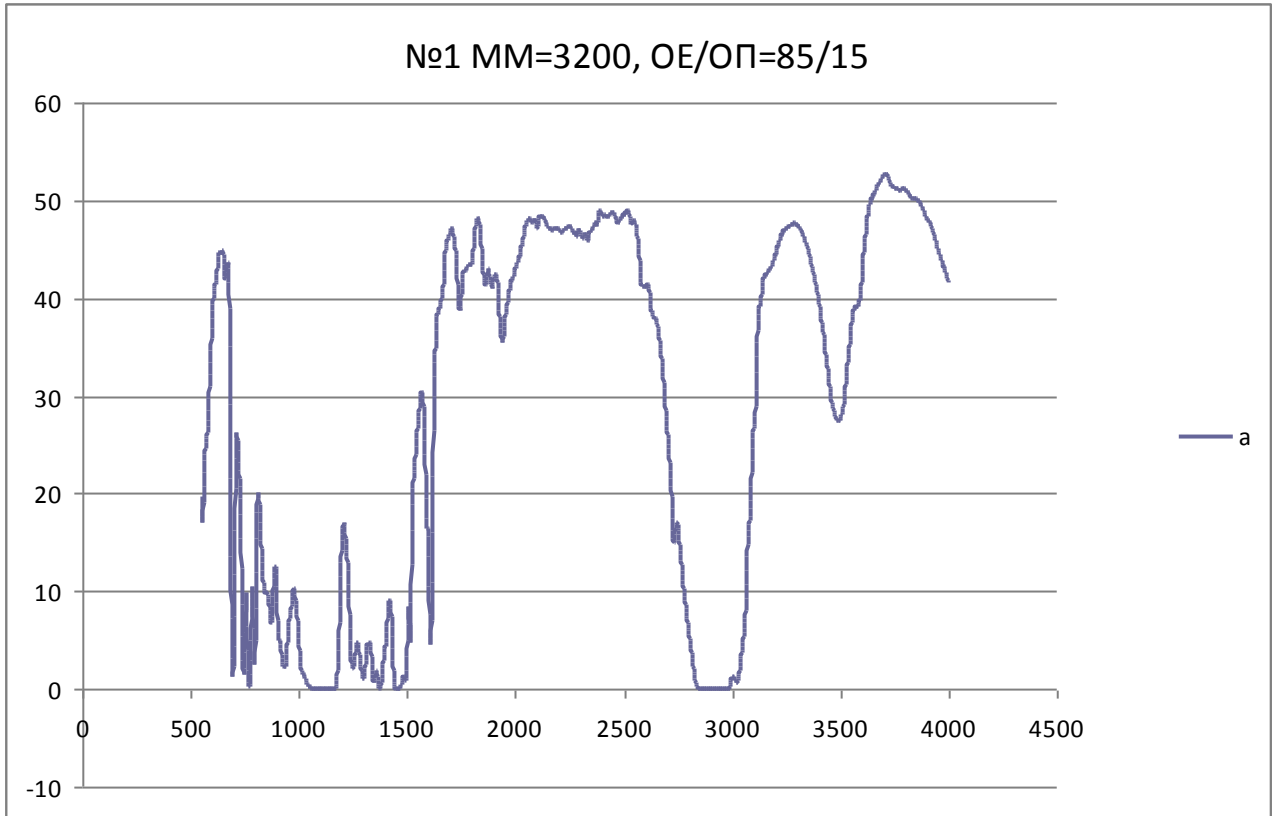
153. Голич Ю., Топільницький П., Романчук В. Лабораторні та промислові дослідження деемульгаторів різних виробників / Ю. Голич, П. Топільницький, В. Романчук // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» зб. тез доповідей. – Львів. – С. 20.

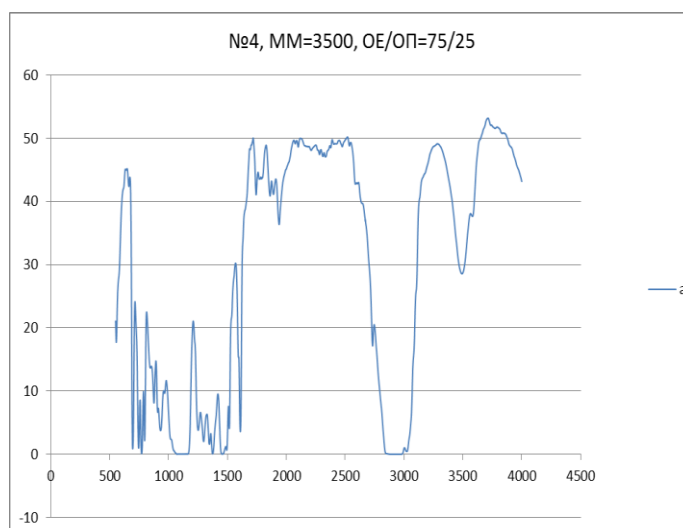
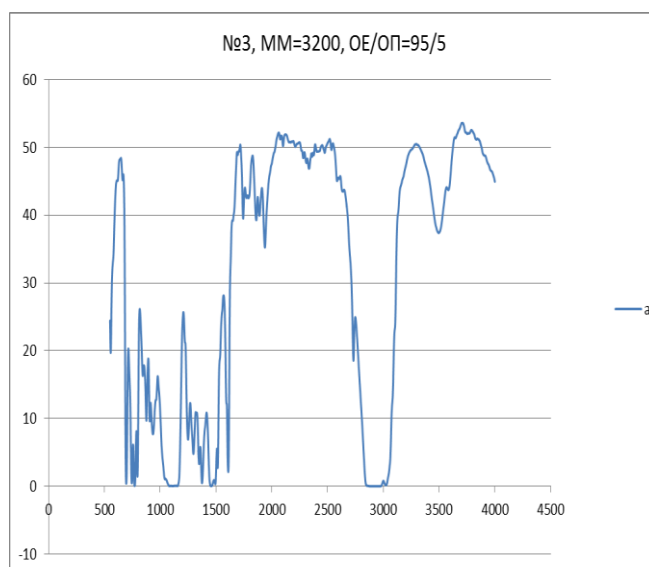
154. Патент 105100 Україна МПК С10G33/04 Спосіб зневоднення та знесолення нафтових емульсій / С. Бойченко, П. І. Топільницький, В. В. Романчук, О. І. Лазорко, Ю. В. Голич. Заявник та патентовласник НАУ, № 2015 06762; заявл.08.07.2015; опубл.10.03.2016, Бюл.№5. – 4 с.

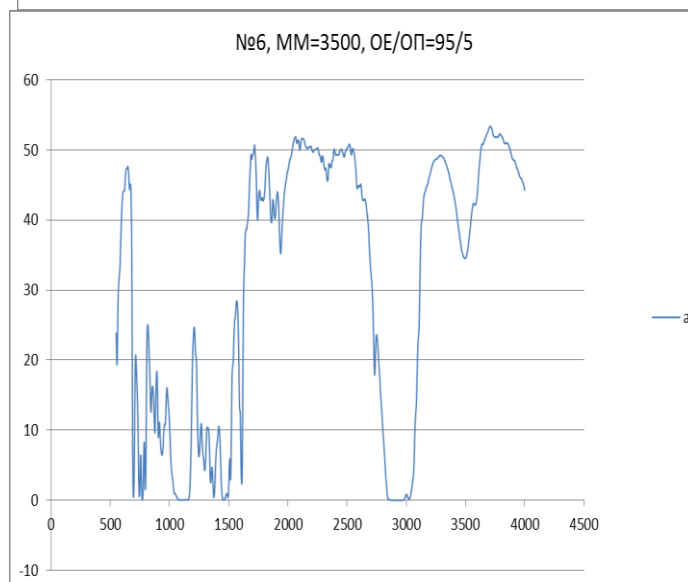
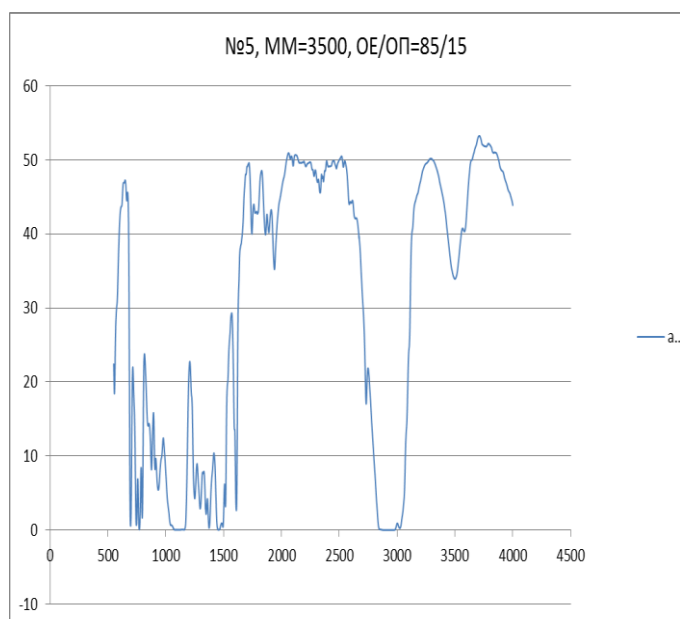


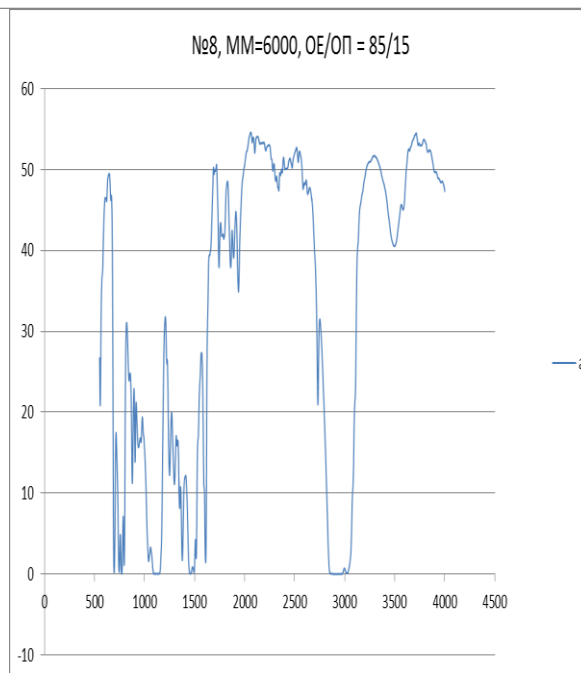
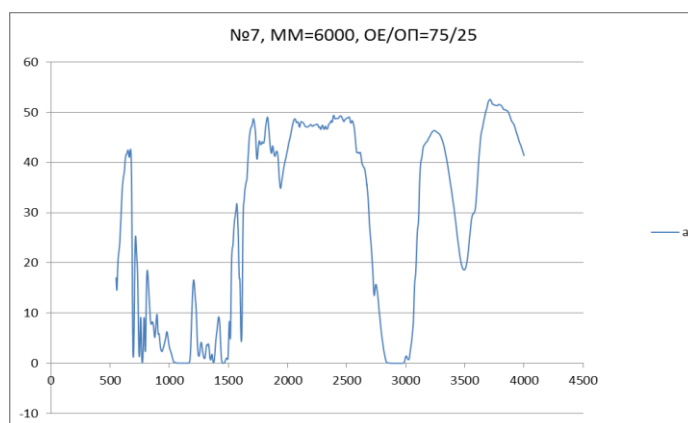
## **ДОДАТКИ**

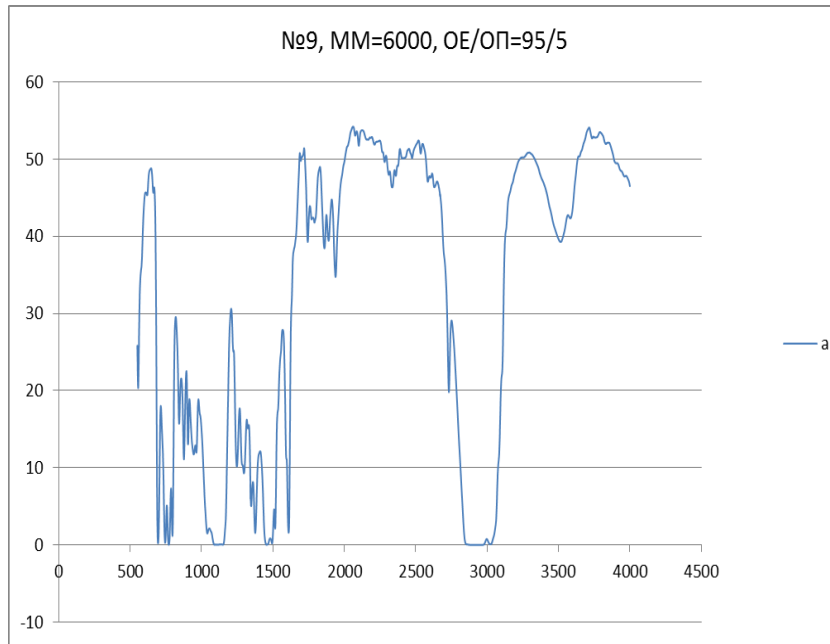
**Додаток 1**  
**Визначення хімічного складу речовин методом ІЧ-спектроскопії**











**Додаток 2**  
**Патент на корисну модель**





**Додаток 3**  
**Технічні умови на «Деемульгатор ДМ-3»**

ДКПН 20.41.20-50.00

УКНД 71.080.99

**ПОГОДЖЕНО**

ПАТ "Укргазнафта"  
Лист № 85-13/346  
від 07.10.2016

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

**ДЕЕМУЛЬГАТОР ДМ-3**  
Технічні умови  
ТУ У 20.4-22340203-040:2016

Укладено вперше  
Дата надання чинності 2016-\_\_\_\_  
На дослідну партію в обсязі 5 тонн

**ПОГОДЖЕНО**


Генеральний директор  
ЗАТ "ЗТОС "Барва"  
Лист № 24-06/132  
від 09.06.2016

**РОЗРОБЛЕНО**

Керівник роботи за угодою № 114  
між ТОВ "Підприємство "ДІБІЛ" і  
ПУ "Львівська політехніка"  
Старший науковий  
співробітник ПД-12

**ПОГОДЖЕНО**

ПАТ "Нафтохімік Прикарпаття"  
Лист № 15-13/182  
від 16.06.2016

 В.В. Романчук  
06.06.2016

**Додок 4**  
**Акт лабораторних випробувань в науково-дослідній лабораторії**  
**ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття»**

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Головний інженер  
ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття»  
Дутчак В.М.



**АКТ**

**лабораторних випробувань деемульгатора ДМ-3  
ВЛ ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття»**

Аспірантом Національного авіаційного університету Голичем Ю.В. було передано проби деемульгатора ДМ-3 на ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття». Як активна основа деемульгатора ДМ-3 використано блоккополімер на основі оксидів етилену та пропілену, синтезований на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» згідно ТУ У 20.4-22340203-040:2016. Рецептúra даного деемульгатора розроблено аспірантом НАУ Голичем Ю.В. та отримано патент на корисну модель № 105100 (зарєєстрований 08.07.2015 р., опублікований 10.03.2016 р., бюлетень № 5).

Дослідження ефективності деемульгатора проводились відповідно до ТУ У 20.4-22340203-040:2016 з застосуванням різних типів нафти.

Витрата деемульгатора становила 50 г/т нафти.

Результати досліджень наведені в таблиці 1.

Таблиця 1  
 Ступінь зневоднення та знесолення нафтових емульсій з застосуванням  
 деемульгатора ДМ-3

Водна емульсія з нафти	Вміст води в емульсії, % об.	Вміст солей в емульсії, мг/л	Ступінь зневоднення, %	Ступінь знесолення, %
Суміш західноукраїнських нафт	16,63	387,4	99,56	95,69
Нафта Рожнятівського родовища	15,32	286,3	97,76	93,28

Вважаємо, що одержані результати випробувань показали високу ефективність деемульгатора ДМ-3. Після проведення досліджень впливу деемульгатора на вторинні процеси переробки нафти його можна рекомендувати для проведення дослідно-промислових випробувань на діючих нафтопереробних підприємствах України.

Начальник ВЛ ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» Катрич Е.Д.

**Додаток 5**  
**Акт виробництва дослідно-промислової партії деемульгатора ДМ-3 на**  
**ПАТ «ЗТОС «Барва»**

«ЗАТВЕРДЖУЮ»



## АКТ

виробництва дослідно-промислової партії  
деемульгатора ДМ-3

В цеху № 10 ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» на замовлення ТзОВ «Підприємство Деол» проведено виготовлення дослідно-промислової партії деемульгатора ДМ-3 згідно ТУ У 20.4-22340203-040:2016 в кількості 400 кг.

Активною основою деемульгатора є блоккополімер на основі оксидів етилену та пропілену, синтезований на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» згідно ТУ У 20.4-22340203-040:2016. Рецепттура даного деемульгатора розроблено аспірантом НАУ Голичем Ю.В. та отримано патент на корисну модель № 105100 (зарєстрований 08.07.2015 р., опублікований 10.03.2016 р., бюлетень № 5). Назва корисної моделі: «Спосіб зневоднення та знесолення нафтових емульсій», що включає термохімічне відстоювання з додаванням деемульгатора ДМ-3. Для виготовлення деемульгатора використовується блоккополімер оксидів етилену та пропілену, як розчинник використано ізопропіловий спирт та вода.



Вироблена дослідно-промислова партія демульгатора ДМ-3 в кількості 400 кг передана для зневоднення нафтових емульсій на нафтопереробних підприємствах України.

ПАТ «ЗТОС «Барва»:

/ Головний інженер



Межброцький В.П.

**Додаток 6**  
**Акт промислових випробувань на**  
**ТзОВ «Кіровоградська нафтова компанія»**

