

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

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 і паливно-мастильних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному авіаційному університеті Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор
Бойченко Сергій Валерійович,
декан Факультету екологічної безпеки, інженерії та технологій, науковий керівник Українського науково-дослідного та навчального центру хімотології та сертифікації ПММ і ТР Національного авіаційного університету

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор,
Гринишин Олег Богданович,
професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка»,
м. Львів

кандидат технічних наук, доцент
Шевченко Олена Борисівна,
доцент кафедри хімічної технології палива
Українського державного хіміко-технологічного університету,
м. Дніпро

Захист відбудеться «19» березня 2019 р. о годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.062.09 у Національному авіаційному університеті за адресою: проспект Космонавта Комарова, 1, корпус 12. ауд. 211, м. Київ, Україна, 03058.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного авіаційного університету за адресою: проспект Космонавта Комарова, 1, м. Київ, Україна, 03058 і на сайті: www.nau.edu.ua.

Автореферат розісланий 15 лютого 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.062.09,
к.т.н., доцент

Л. М. Черняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Видобування нафти обов'язково супроводжується наявністю пластової води, що утворює нафтові емульсії. Залежно від властивостей пласта, способу видобутку 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 в 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, – переважно 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 затратами 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 хімотології 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 удосконалення 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 досліджень – водні емульсії суміші східноукраїнських нафт, суміші західноукраїнських нафт, коханівської, бугріватівської, орховицької, гнідинцівської нафт і пасткових нафтопродуктів.

Методи дослідження. Основні експериментальні результати роботи одержано 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 визначали гравіметричним методом.

Наукова новизна одержаних 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. Встановлено 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 % проявляє 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. Рецептуру 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 за вмісту 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 підтверджена 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 розроблено й скомпоновано 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 України, 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** викладено обґрунтування актуальності дисертаційної роботи, положення, що винесено на захист: мету та завдання, об'єкт і предмет дослідження, висвітлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Наведено короткий опис джерельної бази дослідження, апробації роботи та публікації, а також дані щодо особистого внеску автора.

У **першому розділі** наведено огляд літератури, у якому описано причини утворення водонафтових емульсій, основні чинники впливу на руйнування нафтових емульсій, їх 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. Виконано критичний аналіз відомих деемульгаторів, серед яких виділено деемульгатори на основі блоккополімерів оксидів етилену та пропілену. Зазначено їх недостатню дію на важкі нафтові емульсії. На підставі виконаних у цьому розділі аналітичних досліджень обґрунтовано напрями подальших досліджень із метою виконання завдань дисертації для досягнення мети і розв'язання виявленої науково-прикладної проблеми.

У **другому розділі** наведено характеристику нафт, що були вибрані для досліджень, а саме – суміш нафт східноукраїнських родовищ (ССУН), суміш нафт західноукраїнських родовищ (СЗУН), орховицька нафта, суміш нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз», бугріватівська нафта, рожнятівська нафта та пасткові продукти, відібрані з резервуарів ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття». Ці нафти відрізнялись за своїми фізико-хімічними характеристиками, вміст води в нафтах був у межах 0,32–5,37 %, механічних домішок – 0,03–1,61 %. Для визначення фізико-хімічних показників нафт використовували стандартизовані науково обґрунтовані

методи досліджень. Фракційний склад нафт визначали методом імітованої дистиляції на газовому хроматографі HP 6890 за ASTM D 2887 Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. Визначення вмісту металів у нафтах виконували на атомно-абсорбційних спектрофотометрах ContrAA 700, AAS-1N та C-115. Описано методику визначення вмісту води в емульсіях, методику та лабораторну установку для визначення захисних протикорозійних властивостей деемульгаторів.

На ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва»» автором було синтезовано низку блоккополімерів на основі оксидів етилену та пропілену. Одержання активної частини деемульгатора на основі блоккополімерів оксидів етилену та пропілену проводиться постадійно (рис.1). 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 у блоккополімері 2:1.

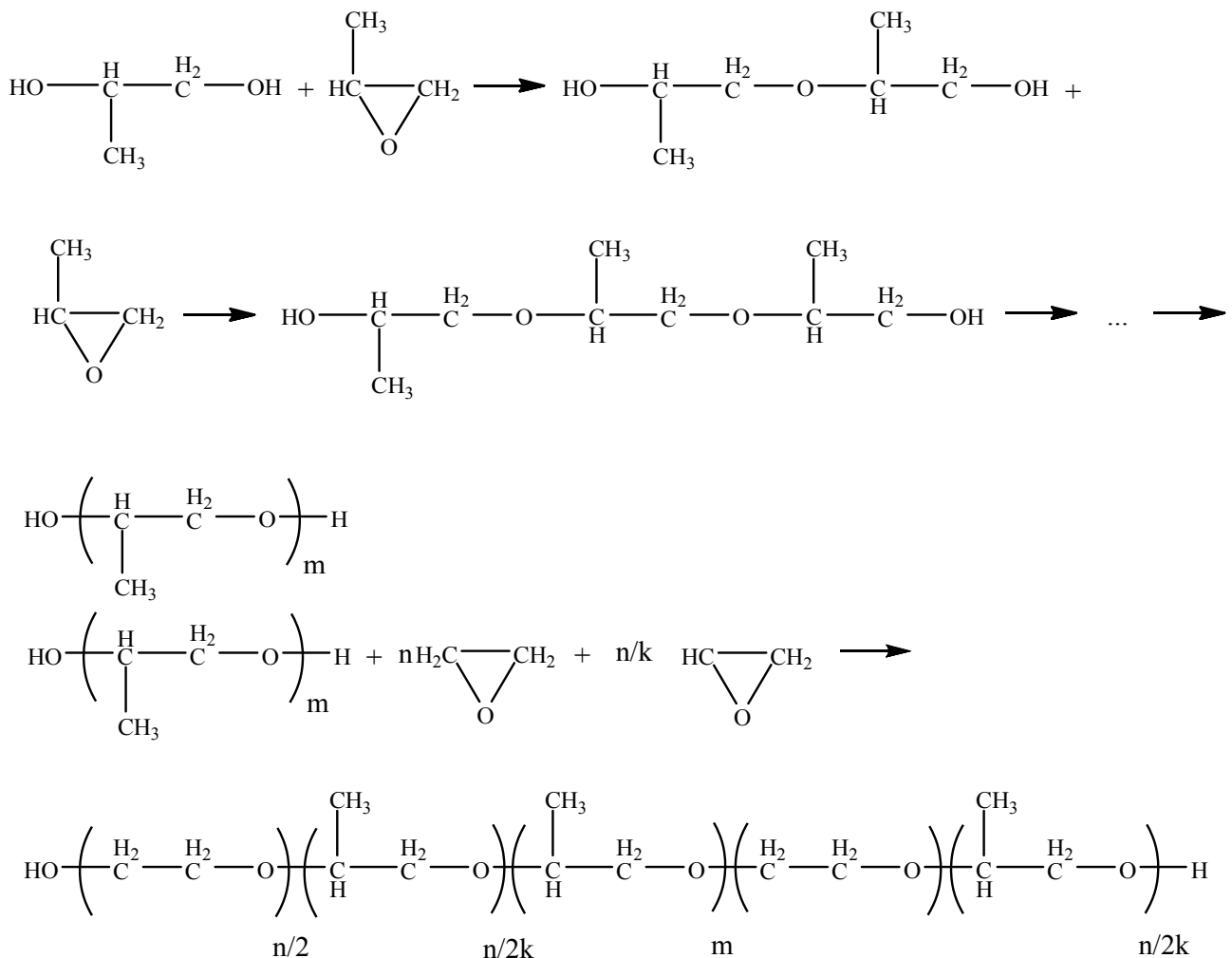


Рис. 1. Схема одержання активної частини деемульгатора на основі блоккополімерів оксидів етилену та пропілену

Підтвердження хімічного складу речовин проводили методом ІЧ-спектроскопії на спектроскопі Nicolet Magna 560. Характеристику одержаних проб блоккополімерів для досліджень наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості блоккополімерів
на основі оксидів етилену та пропілену

Номер проби	Молекулярна маса	Співвідношення в оксиетиленовому блоці		$T_{\text{заст}}, ^\circ\text{C}$	В'язкість за температури 50°C , сст	Густина за температури 50°C , $\text{кг}/\text{м}^3$
		ОЕ/ОП, %	ОЕ/ОП = k			
1	3200	85/15	5,6	7,5	175,0	1021
2	3200	90/10	9	16,0	182,0	1028
3	3200	95/5	19	24,5	193,2	1031
4	3500	75/25	3	10,1	182,0	1012
5	3500	85/15	5,6	17,8	191,0	1030
6	3500	95/5	19	28,1	215,0	1036
7	6000	75/25	3	16,1	220,0	1041
8	6000	85/15	5,6	24,7	245,0	1049
9	6000	95/5	19	38,2	291,0	1051

Готували розчини демульгаторів додаванням до 50 % блоккополімеру 10 % ізопропілового спирту (ІПС) та 40 % мас. дистильованої води або сольвенту. У результаті отримали 18 розчинів блоккополімерів, у яких визначали густина, в'язкість та температуру застигання.

Дослідження фізико-хімічних властивостей блоккополімерів і їх розчинів у воді та сольвенті, описані у **третьому розділі**, показали, що в усіх випадках зі збільшенням співвідношення ОЕ/ОП і молекулярної маси густина, температура застигання та в'язкість збільшуються. Окрім того, слід зауважити, що сольвентні розчини демульгаторів мають в'язкість меншу приблизно в 6–7 разів, аніж водні розчини. Це значно полегшить дозування демульгатора в технологічному процесі, тому для подальших лабораторних і промислових досліджень вибрано сольвент як розчинник для блоккополімерів. На цьому етапі за технологічною придатністю відібрано проби № 1–8.

Порівнювали ступінь зневоднення блоккополімерів з однаковою молекулярною масою, але різним співвідношенням ОЕ/ОП в оксиетиленовому блоці на штучно приготовлених емульсіях гнідинцівської нафти із вмістом води 6,8 %. Для подальших досліджень були вибрані проби блоккополімерів № 2,3,5,6,8.

Для вибору найбільш ефективних структур демульгаторів вивчали вплив тривалості відстоювання емульсії та кількості витраченого демульгатора на ефективність зневоднення емульсії. Для досліджень використали емульсії гнідицівської нафти із вмістом води 6,8 %. Кількість доданого демульгатора становила 10, 50, 70 та 100 г/т. Порівняння ступеня зневоднення блоккополімерів за різних витрат показано на рис. 2. На підставі виконаних досліджень встановлено оптимальний час для найбільш повного зневоднення емульсії.

За витрат до 50 г/т ступінь зневоднення практично в усіх речовинах був недостатнім. Під час порівняння демульгуючої здатності блоккополімерів за

витрати 70 г/т встановлено, що найменшу деемульгуючу здатність проявляє блоккополімер з $M = 6000$.

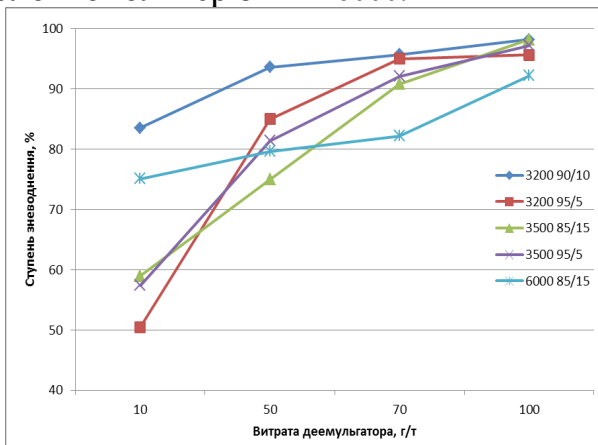


Рис. 2. Залежність ступеня зневоднення різних блоккополімерів за різних витрат

Блоккополімери з $M = 3200$ та $M = 3500$ показали ефективність на 90 %. Подальше збільшення витрати блоккополімерів до 100 г/т збільшує ступінь зневоднення 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.

На наступному етапі виконували дослідження деемульгаторів на створених модельних (штучних) нафтових емульсіях. Емульсія 1: східноукраїнська нафта (80 %) та водний розчин NaCl (20 %). Приготування проводили механічним перемішуванням протягом 30 хв, кількість води в емульсії після відстоювання 6 %. Емульсія 2: східноукраїнська нафта (70 %), орховицька нафта (10 %) та водний розчин NaCl (20 %) за температури 50 та 70 °С. Готували за допомогою міксера протягом 1 хв, кількість води в емульсії після відстоювання 9 %. 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 із деемульгаторами марок Диссольван 2830, 3359, 5023, 3431, 3144-2 (виробництва фірми Кларіант, Швейцарія) та ПМ марки А (українського виробництва). Результати досліджень наведено на рис. 3,4.

На рис. 3,4 показано, що найбільш ефективними є проби № 2, 3 і 5. Їх деемульгуюча здатність співрозмірна з закордонним Диссольваном 2830 на рівні 97–98 % за температури 70 °С. Деемульгуюча здатність деемульгаторів на емульсії 2, що є більш стійкою, визначена за температур 50, 60, 70 та 80 °С.

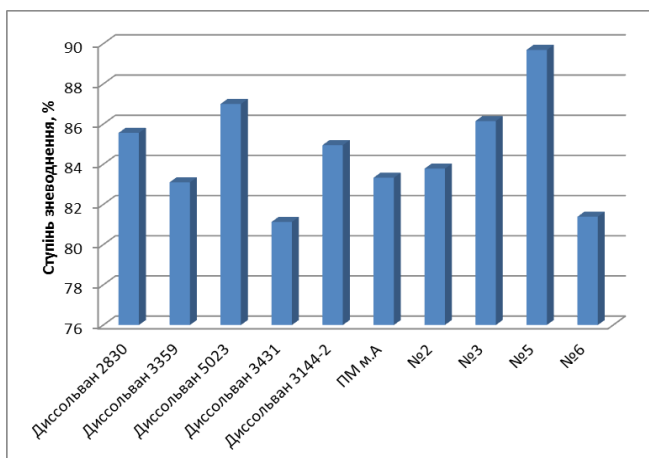


Рис. 3. Деемульгуюча здатність досліджуваних і відомих деемульгаторів на емульсії 1 за температури 50 °С

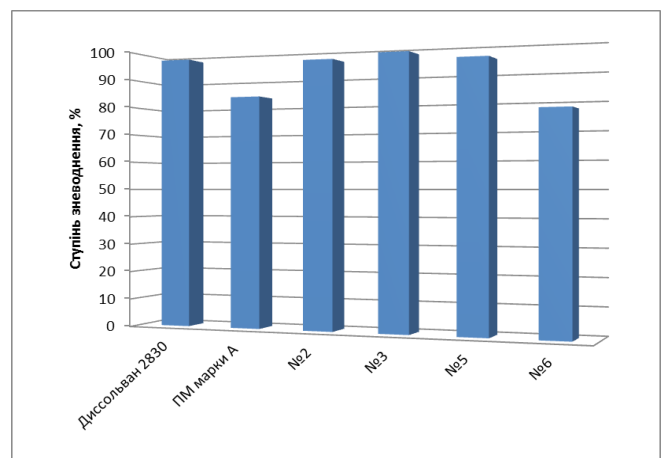


Рис. 4. Деемульгуюча здатність досліджуваних і відомих деемульгаторів на емульсії 1 за температури 70 °С

Витрата деемульгаторів становила 0,8 мл 5%-го розчину на 100 мл емульсії (400 г/т). Час відстоювання 2 год. Результати наведено на рис. 5.

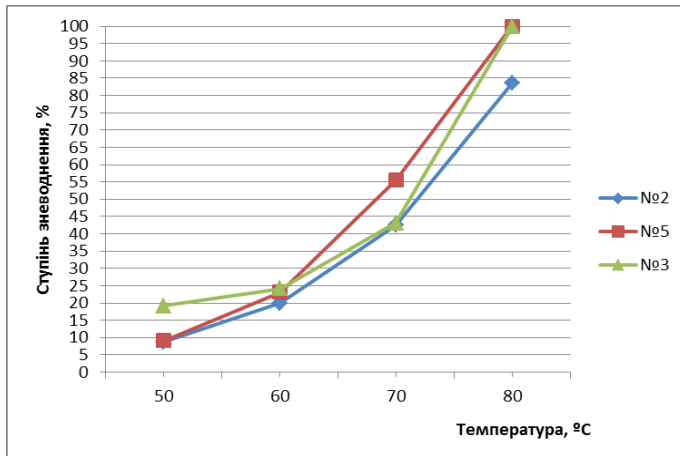


Рис. 5. Деемульгуюча здатність досліджуваних деемульгаторів на емульсії 2 за різних температур

Це можна пояснити наявністю високосмолистих речовин і збільшенням вмісту природних емульгаторів через високосірчисту, високосмолисту орховицьку нафту, що додавали до емульсії, що призвело до значного збільшення стійкості емульсії. Руйнування емульсії 2 необхідно проводити за вищої температури. Підвищення температури зневоднення з 50 до 80 °C збільшує ступінь зневоднення з 10–18 % до 85–99 %. При цьому проби №3 та №5 виявили приблизно однакову деемульгуючу здатність. Для подальших досліджень вибрано деемульгатор з молекулярною масою 3500 та співвідношенням ОЕ/ОП – 85/15, що і був використаний для подальших досліджень як реагент із промисловою назвою «Деемульгатор ДМ-3», що є сумішшю активної основи – блоккополімеру оксидів етилену і пропілену зі співвідношенням ОЕ/ОП 85/15, та загальному співвідношенні ОЕ/ОП у макромолекулі 2:1, та розчинників – сольвенту нафтового та ізопропілового спирту.

Четвертий розділ присвячено вивченню зневоднення нафт за допомогою нового деемульгатора ДМ-3.

Оскільки в'язкість емульсій – один з важливих чинників зневоднення, визначали в'язкості нафт за різних температур. Встановлено, що в СЗУН, що мала найбільшу в'язкість за 20 °C (51,43 сСт), за температури 70 °C в'язкість зменшилася до 1,02 сСт (на 98 %), а в'язкість пасткового продукту зменшилася до 2,6 сСт (на 79 %). Приблизно аналогічні зміни за в'язкістю виявлені у нафти Рожнятівського родовища та НГДУ «Чернігівнафтогаз» (рис. 6).

Особливістю є те, що зі зростанням температури від 20 до 50 °C зменшення в'язкості відбувалося стрімко в усіх зразках нафт (особливо для СЗУН), а вище 50 °C – сповільнювалося. Це можна пояснити наявністю в нафтах парафінів, що плавилися до температури 50 °C.

Для дослідження впливу смол і асфальтенів на зневоднення нафт визначали їх вміст у відповідних нафтах. Найбільшу кількість смол і асфальтенів містить нафта Орховицького родовища. Цю нафту додавали до основних нафт для

Порівнюючи деемульгуючу здатність досліджуваних речовин у разі зневоднення емульсій 1 та 2, що відрізняються складом і способом приготування, необхідно зазначити, що за однакової температури (70 °C) емульсія 2 руйнується важче. Так, з діаграми на рис. 4 видно, що проби деемульгаторів № 2, 3, 5 виявляють ступінь зневоднення за температури 70 °C більше як на 90 %, а при застосуванні емульсії 2 навіть за більшої витрати – лише 43–56 %.

створення більш стійкої емульсії. Найменшу кількість смол і асфальтенів містили нафта Рожнятівського родовища та пастковий продукт.

Оскільки в літературі немає даних про вплив кількості металів на процес зневоднення нафт, було проаналізовано вміст металів, кількість яких у нафтах була найбільшою (табл. 2).

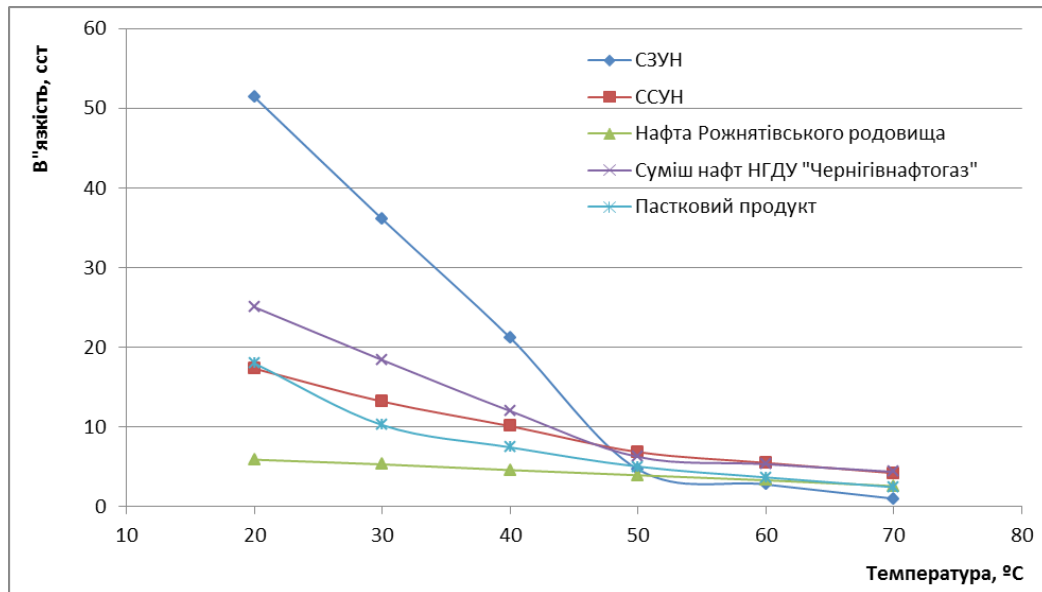


Рис. 6. Залежність в'язкості нафт від температури

Таблиця 2

Вміст металів у складі нафт, 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
Усього	80,84	48,49	312,72	1091,44

У СЗУН виявлено достатньо велику кількість заліза (13,13 мкг/г) та натрію (49,13 мкг/г). А ССУН 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), 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. Елементний склад нафти з пастки такий самий, як і у нафти рожнятів, однак 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 та в домішках свідчить про можливість корозії обладнання пастковим продуктом.

Із згаданих вище нафт готували емульсії за допомогою перемішування кожної (69 %) з нафтою Орховицького родовища (14 %) та 20-відсотковим розчином NaCl (17 %) протягом 30 с, при цьому вода з емульсії не відділялася. Зневоднення нафт виконували із застосуванням деемульгатора ДМ-3 за різної його витрати та температури процесу. Під час дослідження встановлювали залежність ступеня зневоднення нафт від їх характеристики: в'язкості, вмісту смол та асфальтенів, а також вмісту металів. Одержані результати наведено в табл. 3 та представлено на рис. 7–9.

Таблиця 3

Порівняльна характеристика зневоднення нафт за температури 60 °С

та витрати деемульгатора 0,3 мл (150 г/т)

Найменування нафти	В'язкість за температури 60° С, сст	Вміст смол, %	Вміст асфальтенів, %	Загальний вміст 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 одержані результати, встановили, що найбільший ступінь зневоднення проявили СЗУН та нафта Рожнятівського родовища – 99,56 і 97,76 % відповідно. В'язкість цих нафт становила 2,80 та 3,32 сст відповідно та була вдвічі меншою порівняно з ССУН та сумішшю нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз» (5,51 і 5,34 сст відповідно). Вміст смол і асфальтенів у цих нафтах дещо перевищував (приблизно на 3,8–7 %) їх кількість порівняно з СЗУН та нафтою Рожнятівського родовища. 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, у ССУН та в суміші нафт НГДУ «Чернігівнафтогаз» ступінь зневоднення становив лише 8,9 та 12,6 % відповідно.

Метою наступних досліджень було визначення оптимальних параметрів процесу зневоднення штучно приготовлених емульсій зі суміші нафт і пасткового нафтопродукту. Як показують дослідження, пасткові водонафтові емульсії дуже стійкі й істотно відрізняються від звичайних водонафтових емульсій, хоча також в них присутні 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 доквілля. Завдяки виконаним дослідженням із витратою деемульгатора від 100 до 400 г/т та за температур від 50 до 80 °С зруйнувати емульсію пасткового продукту не вдалося.

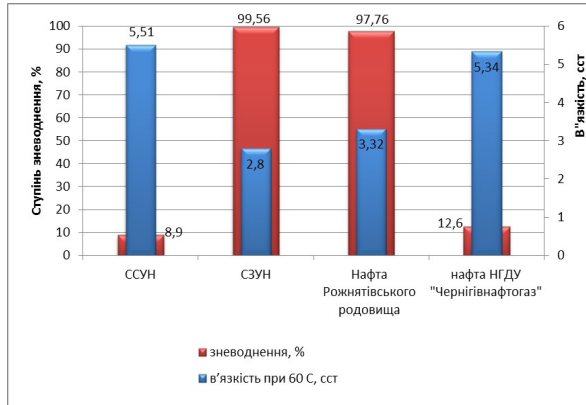


Рис. 7. Залежність ступеня зневоднення нафти від її в'язкості за температури 60 °С і витраті деемульгатора 150 г/т емульсії

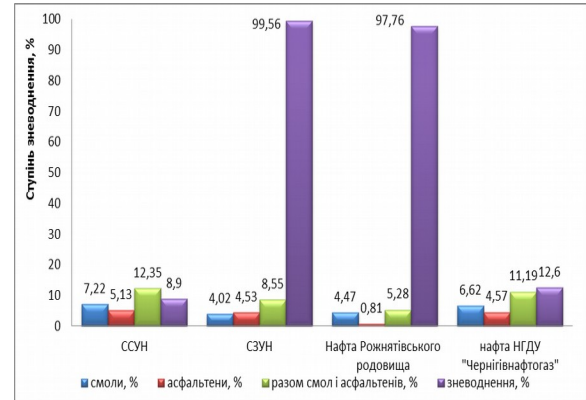


Рис. 8. Залежність ступеня зневоднення нафт від вмісту смол і асфальтенів

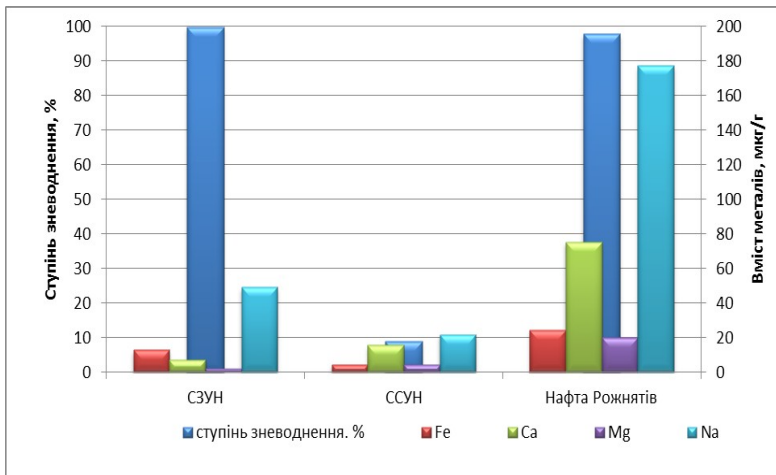


Рис. 9. Залежність ступеня зневоднення нафт від вмісту металів

Для створення важких емульсій були використані нафта Рожнятівського родовища, СЗУН, пастковий продукт, відібраний з резервуарів ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття». До вихідних нафт додавали пастковий продукт у кількості 5, 10, 20 та 50 %. Одержано декілька зразків емульсій I – суміш нафти Рожнятівського родовища (в'язкість $5,90 \cdot 10^6$ м²/с) та пасткового продукту (в'язкість $11,84 \cdot 10^6$ м²/с), а також декілька зразків емульсій II – суміш нафт західноукраїнських родовищ та пасткового продукту. Визначали густину та в'язкість одержаних емульсій. 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 %, ні за жодних умов не зневоднювались. Збільшення тривалості відстоювання до 2 та 3 год також не дало позитивного результату.

В емульсіях I та II, що містили 10 % пасткового продукту, за температури 70 °С спостерігалось відділення води вже за 1 год досліджень, тому подальші дослідження виконувались 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 у кількості 50, 100, 150 та 200 г/т. Час відстоювання – 1 год. У табл. 4 наведено залежність зневоднення емульсій І та ІІ від марки деемульгатора, його витрати, температури за вмісту пасткового продукту в емульсії 10 %.

Таблиця 4

Залежність ступеня зневоднення емульсій І та ІІ від марки деемульгатора, витрати, температури при вмісті пасткового продукту 10 %

Найменування Деемульгатора	Температура, °С	Витрата деемульгатора, г/т	Ступінь зневоднення, %	
			Емульсія І	Емульсія ІІ
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	10,0	50,0
ПМ м.Б	70	200	5,0	28,0
ДМ-3	70	200	95,0	92,0
ПМ м.А	80	200	25,0	90,0
ПМ м.Б	80	200	15,0	65,0
ДМ-3	80	200	100,0	100,0

Аналіз даних досліджень показав, що за температури 70 °С та витраті деемульгаторів 50 г/т відділення води не відбувалось ні в жодній з емульсій. При збільшенні витрати деемульгаторів ПМ марок А та Б до 100 г/т емульсія І не зневоднювалась. Вода відділилась в емульсії ІІ в кількості 10 % при застосуванні деемульгатора ПМ марки А, 5 % при застосуванні деемульгатора ПМ марки Б і 50 % – при застосуванні деемульгатора ДМ-3. Необхідно зазначити, що деемульгатор ДМ-3 сприяв відстоюванню води в емульсії І, що мала більшу густину та в'язкість порівняно з емульсією ІІ. Це можна пояснити наявністю води в кількості 0,8 % у самій 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 І. А в емульсії ІІ 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. Тільки при збільшенні витрати деемульгаторів ПМ марок А та Б до 200 г/т вдалось відділити воду в емульсії і у невеликій кількості: 10 та 5 % відповідно. В емульсії ІІ процес відділення води відбувався інтенсивніше: відстоялось 50, 28 і 92 % води відповідно із застосуванням деемульгаторів ПМ марок А та Б та ДМ-3 у кількості 200 г/т. Найкращі результати були досягнуті за витрати деемульгатора

ДМ-3 в кількості 200 г/т та підвищення температури до 80 °С. Вода відділилась на 100 %.

Проаналізувавши результати дослідження впливу кількості пасткового продукту в емульсії, а також типу деемульгатора та температури на ступінь зневоднення, можна дійти висновку, що оптимальна кількість пасткового продукту в емульсії, за якої відбувається зневоднення, становить не більше 10 %. Підвищення температури до 80 °С сприяло підвищенню ступеня зневоднення під час застосування даних деемульгаторів.

Для покращення мийних властивостей до деемульгатора додавали поліетиленгліколь (ПЕГ) з молекулярною масою 400, або поліпропіленгліколь (ППГ). Як розчинник використовували сольвент та ізопропіловий спирт. Це забезпечує розчинність деемульгатора як у водному, так і в нафтовому середовищах, а також покращує його деемульгуючу здатність.

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

Дослідження деемульгуючої здатності нової композиції проводили на емульсіях Бугріватівської нафти з додаванням деемульгатора – 0,1 мл (що в перерахунку на емульсію становить 1000 г/т), перемішували 2 хв та залишали відстоюватися 240 хв. Воду, що виділилась під час відстоювання емульсії, відділяли та вимірювали об'єм, а також визначали залишковий вміст води в нафті. Результати наведено в табл. 5.

Таблиця 5

Зневоднення емульсії деемульгатором ДМ-3 з додаванням ПАР

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

Проаналізувавши отримані результати, зазначимо, 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 до деемульгатора, збільшуючи його деемульгуючу властивість на 11–12 %, а за температури 80 °С зменшуючи її на 11,5 %.

Деемульгатори, маючи хороші мийні властивості, змивають із внутрішніх стінок труб не тільки плівку нафти, але й захисну плівку адсорбованого на них інгібітора корозії. У зв'язку із цим, актуальним є сумісність реагентів-деемульгаторів з інгібітором корозії.

Для дослідження зазначених технологічних проблем вивчався вплив досліджуваних деемульгаторів на корозію нафтопереробного обладнання.

Вплив деемульгаторів на корозію обладнання вивчали гравіметричним методом. Для проведення дослідження було взято пластинку, виготовлену зі сталі Ст20, яку витримували в агресивному водно-вуглеводневому середовищі 3 год за температури 60±2 °С. Витрата деемульгаторів становила 100 г/т. Результати наведено в табл. 6.

Таблиця 6

Результати визначення антикорозійних властивостей деемульгаторів

Найменування деемульгатора	Співвідношення ОЕ/ОП в оксиетиленовому блоці	Швидкість корозії, г/м ² 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 табл. 6, в середовищі без деемульгатора швидкість корозії становить 5,09 г/м² год. При додаванні деемульгатора ПМ марки А швидкість корозії стає меншою, що свідчить про гальмування корозійних процесів даним деемульгатором, і навіть появу антикорозійного захисту на рівні 38,7 %. Проба №5 (ДМ-3) виявила найбільші захисні властивості на рівні 42,8 %.

П'ятий розділ присвячено вивченню ефективності деемульгатора марки ДМ-3 у промислових умовах, де порівнювали його дію з промисловими аналогами зарубіжного та вітчизняного виробництва.

У табл. 7 наведено результати лабораторних досліджень у лабораторії ПАТ «Укртатнафта». Для зневоднення було приготовано емульсію, що складалась з 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 введеного деемульгатора – 150 г/т. Час відстоювання емульсії становив 3 год. Дослідження показали, що зневоднення емульсії з застосуванням деемульгатора ДМ-3 за температури 50 °С здійснилось на 83,1 %.

Таблиця 7

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

Дослідження ефективності деемульгатора виконувались на ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» 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. 8.

Таблиця 8

Ступінь зневоднення та знесолення нафтових емульсій з застосуванням деемульгатора ДМ-3 на ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття»

Водна емульсія з нафти	Вміст води у 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

Виконувались промислові випробування на ПАТ «Укртатнафта», ТзОВ «Кіровоградська нафтова компанія». Усі дослідження підтвержені відповідними актами. Лабораторні та промислові дослідження засвідчили високу ефективність розробленого деемульгатора ДМ-3 порівняно з відомими ПМ-1441, Диссольван 4411 та Demtrol. Розроблено технологічну схему одержання товарної форми деемульгаторів ДМ-3 та ДМ-3М, зображену на рис. 10.

Ємності Є-1–Є-4 призначені для зберігання вихідної сировини: Є-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 м³. Ємності Є-1 та Є-3 обладнані електричними тенами для підігрівання сировини та зменшення її в'язкості. Приготування продукту здійснюють в реакторі Р-1. Об'єм реакторів 4 м³. Рівень у реакторі Р-1 за верхньою та нижньою межею вимірюється рівнеміром із сигналізуючим пристроєм, поз. ЛІА 1-1.

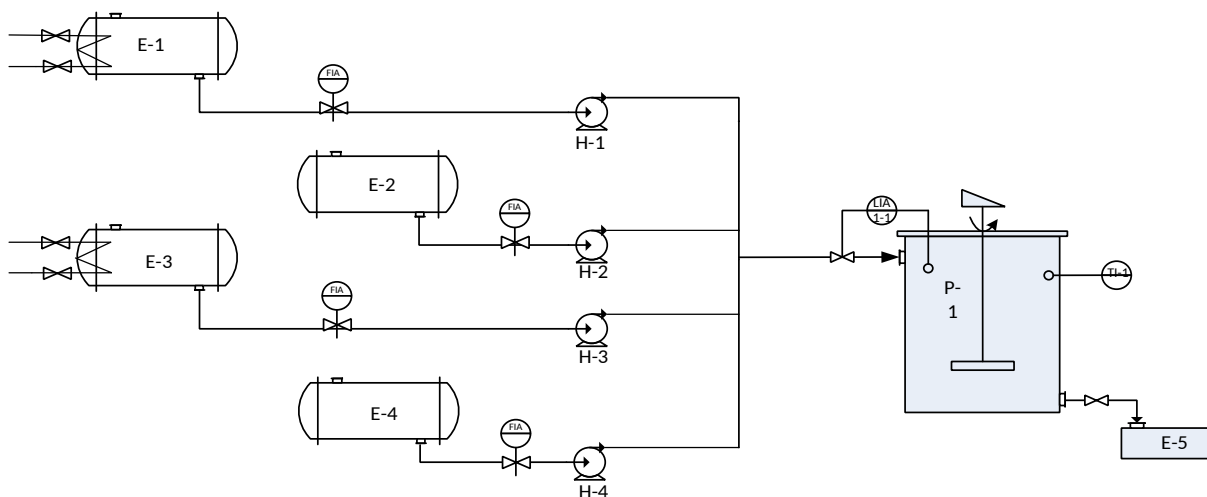


Рис. 10. Принципова технологічна схема приготування товарної форми деемульгаторів ДМ-3 та ДМ-3М

Витрата реагентів встановлюється на підставі технологічних норм. У реакторі компоненти перемішують протягом 20–30 хв за температури 30–40 °С. Температура в реакторі вимірюється за допомогою термомпери, позиції ТІ-1. Після перевірки якості продукту деемульгатор фасують у бочки (емність Є-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 Дисольван 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 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. – Р. 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 хімотології. 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. Тertiшна 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,

№ У 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. Топільницький П. І., 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. Топільницький П. І., Романчук В. В., Голыч Ю. В. Лабораторные и промышленные исследования деэмульгаторов разных производителей Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазо-

переработка-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*

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 за спеціальністю 05.17.07 – Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. – Національний авіаційний університет, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню проблеми зневоднення складних нафтових емульсій. Визначено основні характеристики нафт, що підлягають зневодненню, та розчинів блоккополімерів, що застосовувались як деемульгатори. Вивчали вплив тривалості відстоювання емульсії та кількості витраченого деемульгатора на ефективність зневоднення емульсії. Виконували дослідження деемульгаторів на штучних нафтових емульсіях, приготовлених з використанням суміші східноукраїнської, орховицької, коханівської нафт та водного розчину NaCl, що відрізнялись кількісним вмістом і способом приготування. Для подальших досліджень вибрано деемульгатор з молекулярною масою 3500 та співвідношенням оксид етилену/оксид пропілену – 85/15. На даний деемульгатор розроблено технічні умови як на продукт із промисловою назвою «Деемульгатор ДМ-3». Визначали оптимальні параметри процесу зневоднення штучно приготовлених емульсій з суміші нафт і пасткового нафтопродукту. Аналіз досліджень показав, що оптимальна кількість пасткового продукту в емульсії, за якої відбувається процес зневоднення, становить не більше 10 %.

Для покращення мийних властивостей до деемульгатора додавали поліетиленгліколь (ПЕГ) з молекулярною масою 400. 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. У роботі наведено рецептуру та технологічну схему одержання деемульгатора ДМ-3.

Встановлено, що досліджувані деемульгатори гальмують корозійні процеси та виявляють захисний ефект. ДМ-3 проявив найбільші захисні властивості на рівні 42,8 %. Вивчали ефективність деемульгатора ДМ-3 у промислових умовах.

Лабораторні та промислові дослідження довели високу ефективність розробленого деемульгатора ДМ-3 порівняно з відомими ПМ-1441, Диссольван 4411 та Demtrol.

Ключові слова: Деемульгатори, нафта, емульсії, властивості, рецептури, технологія, зневоднення.

ABSTRACT

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, 2019.

The paper is dedicated to solving a problem of dehydration of complex crude oil emulsions.

There have been determined main characteristics of crude oils subject to dehydration and solutions of block co-polymers used as demulsifiers.

Effect of emulsion settling duration and amount of added demulsifier on efficiency of emulsion dehydration has been explored.

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. Demulsifier with molecular weight of 3500 and ethylene oxide / propylene oxide ratio of 85/15 has been selected for further research. Technical specification has been developed for this demulsifier as a product with commercial name «DM-3 Demulsifier».

There have been determined optimal process parameters of dehydration of artificial emulsions composed of a mixture of crude oils and slop oil. Analysis of the research results showed that an optimal content of slop oil in an emulsion, at which the dehydration process takes place, does not exceed 10 %.

To improve detergent properties, polyethylene glycol (PEG) with molecular weight of 400 was added to the demulsifier. It has been found that addition of PEG improves demulsifying capability of the demulsifier by 14–16 % under dehydration temperatures of 60–70 °C and by 3 % under temperature of 80 °C.

The paper presents DM-3 demulsifier formulation and production process diagram.

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 %. Efficiency of DM-3 demulsifier was studied in commercial application.

Laboratory and industrial tests have proven high performance of devised DM-3 demulsifier in comparison with known PM-1441, Dissolvan 4411 and Demtrol.

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