

Г.М.Мадыбекова, Б.Ж.Муталиева, ¹С.Б.Айдарова, Р.Г.Сыздыкбаева

Южно-Казахстанский государственный педагогический институт, Казахстан, г. Шымкент
 Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, Казахстан, г. Шымкент
¹Казахский национальный технический университет им. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

Деэмульгирование водонефтяных эмульсий полимерными композициями

В работе приводятся данные по исследованию коллоидно-химических и деэмульгирующих свойств полимерных композиций на основе производных полиакрилонитрила. Установлено, что наибольшую эффективность в применении как деэмульгаторы проявляют композиции при соотношениях концентраций в интервалах 0,25-0,5 и 4-6, что научно обосновывается результатами исследования их коллоидно-химических свойств.

Ключевые слова: эмульсия, эмульгатор, адсорбция, стабилизация, коллоидно-химические свойства.

Среди водорастворимых полимеров, предназначенных для работы с разными дисперсными системами, особое место занимают производные полиакрилонитрила. Они обладают специфическим составом и строением, являются полиэлектролитами, имеют универсальные свойства. Поэтому они широко применяются в ряде важных отраслей промышленности, таких как химическая, нефтедобывающая, агрохимическая промышленности.

Возможности модификации свойств полиэлектролитов получением композиции с использованием различных поверхностно-активных веществ открывает новые возможности для их применения [1-3]. Проведенные исследования коллоидно-химических свойств композиций производных полиакрилонитрила с поверхностно-активными веществами позволили прогнозировать возможности их применения в качестве эффективных деэмульгаторов в процессе очистки нефти от воды и солей.

Образование композиции приводит к увеличению поверхностной активности и уменьшению стандартной свободной энергии адсорбции полимеров [4], что видно из рассчитанных значений поверхностной активности композиций производных полиакрилонитрила с олеатом натрия.

Таблица 1 – Адсорбционные параметры ПАА, ГПАН и их композиций с олеатом натрия. T = (298±1) К

| Компонент | $G_{re} \times 10^{-1}$, Дж м / кмоль | $\Delta_{ads} G^{\circ}_{298}$, кДж / моль |
|-----------------------|---|--|
| ПАА | 7.8±0.1 | -19.1±0.1 |
| ГПАН | 1,27±0.1 | -17.0±0.1 |
| ПАА-олеат натрия | 14.01±0.1 | -23.0±0.1 |
| ГПАН- олеат натрия | 4,9±0.1 | -21.2±0.1 |

Изменение адсорбционных параметров макромолекул в смесях можно объяснить взаимодействием олеата натрия с полимерами путем образования водородных связей, о чем свидетельствуют повышение pH с ростом концентрации полимера в смеси.

В результате происходит экранизация полярных групп ПАВ и полимера, что, в свою очередь, повлечет возрастание гидрофобности макромолекул и усиление внутри- и межмакромолекулярных гидрофобных взаимодействий в композициях. Гидрофобизация макромолекул в ходе образования композиций приводит к увеличению их поверхностной активности и адсорбируемости на границе раздела фаз, о чем свидетельствует уменьшение стандартной свободной энергии адсорбции макромолекул в ходе комплексообразования [5].

Результаты исследований зависимости степени электростатического взаимодействия между гидролизированным ПАН и OINa, OINa и ПАА от их относительной концентрации $\theta = f(\beta)$ позволяют заключить, что между ГПАН и OINa, OINa и ПАА образуются нестехиометричные комплексы за счет электростатического взаимодействия между ПЭ и мицеллами ПАВ. Таким образом, можно предположить, что при относительной концентрации полиэлектролитов в композиции с ПАВ 2,5,

являются наиболее оптимальным для применения в таких процессах, как деэмульгирование нефти, стабилизации эмульсий при получении наночастиц металлов и др.

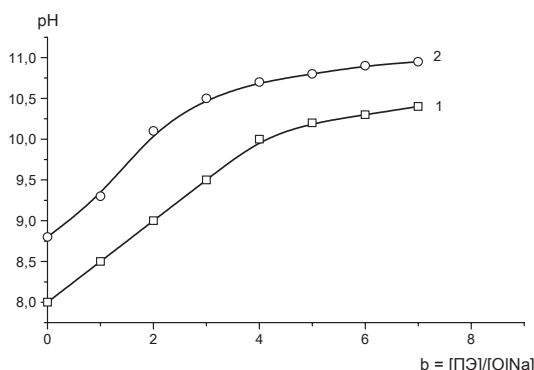


Рисунок 1 – Зависимость pH системы ГПАН-OINa (1) и ПАА-OINa (2) от относительной концентрации полиэлектролитов. Исходная концентрация OINa в системе равна 0,01 моль/л

На основании результатов исследования коллоидно-химических свойств композиции ГПАН с ПАВ было сделано предложение, что наиболее эффективными в применении будут композиции ВРП с ПАВ при соотношениях концентраций $\beta=4-6$ и $\beta=0,25-0,5$. Это согласуется с результатами исследования стабилизирующего действия ПЭ при аналогичных соотношениях концентраций на стабильность прямых эмульсий (рисунок 2).

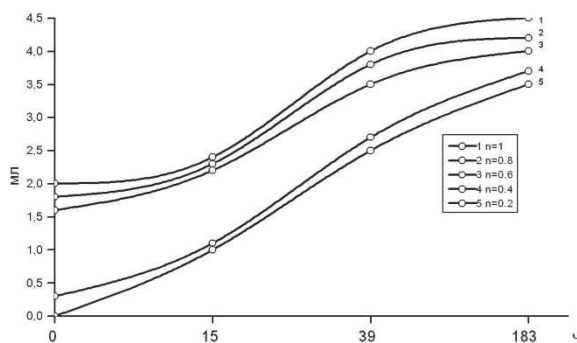


Рисунок 2 – Кинетика сепарации эмульсии масло-вода, стабилизированной композициями ГПАН и олеата натрия (концентрация полимера - 0,025 осново-моль/л)

Можно предположить, что при данных соотношениях концентраций поверхностная активность композиций выше, что способствует лучшей их адсорбируемости на границе раздела фаз вода/масло и вытеснению природных эмульгаторов. Однако, вследствие того, что непрерывной фазой является нефть, стабилизация водонефтяной эмульсии данными композициями не имеет места.

Результаты исследования эмульгирующих свойств композиционных составов ГПАН с ПАВ позволили предположить возможную дестабилизацию данными составами композиций обратных водонефтяных эмульсий, в связи с чем представлял интерес изучение их деэмульгирующей способности [6, 7].

Эффективность композиций производных полиакрилонитрила как деэмульгаторов испытывали на модельных и промышленных нефтяных эмульсиях, взятых непосредственно с месторождения “Коньс”, характеризующиеся высоким содержанием солей (до 66000 мг/л) и обводненностью (до 41%). В модельных же эмульсиях содержание хлористых солей составило – 176 мг/л, воды – 6,1 об %, а в промышленных эмульсиях в первой пробе – 189 мг/л, воды – 13,7 об. %, во второй пробе – 200 мг/л, воды – 9,2 об. %.

Проведенные исследования показали, что деэмульгирующее действие композиций полиэлектролитных производных полиакрилонитрила с натрия олеатом в значительной степени зависит от конформационного состояния макромолекул, определяемого степенью ионизации функциональных групп полимера, а также соотношения концентраций ПЭ/ПАВ. Было установлено,

что наиболее оптимальное соотношение концентраций полиакриламида с ПАВ, при котором достигается максимальное значение степени обезвоживания и степени обессоливания, равно $n = 0,25-0,5$.

Таблица 2 – Деэмульгирующая способность композиций ПАА с OLNa в зависимости от соотношения концентраций (исходное содержание хлористых солей – 200 мг/л, воды – 9,2%)

| Относительная концентрация $n_{\text{ПАА/OLNa}}$ | Остаточное содержание хлористых солей C_{Cl^-} , в % к исходному | Объем выделившейся водной фазы, в % к исходному |
|--|---|---|
| Нефтяная эмульсия до обработки | 200 мг/л | - |
| 0,1 | 3,2 % | 91,1 |
| 0,125 | 6,2 % | 97,3 |
| 0,25 | 1,4 % | 96,6 |
| 0,5 | 3,4 % | 92,2 |
| 1 | 22,8% | 94,8 |

Результаты обессоливания и обезвоживания водонефтяных эмульсий композициями ПЭ с ПАВ показывают, что полиэлектролит в композициях обладает большей эффективностью деэмульгирования по сравнению с индивидуальным, в отсутствие ПАВ (таблица 3).

Зависимость стабильности водонефтяной эмульсии от содержания асфальтенов демонстрируют данные, приведенные в таблице 4. Рассчитаны общие величины адсорбции стабилизатора и расхода деэмульгирующей композиции для образцов нефти различных месторождений.

Таблица 3 – Результаты деэмульгирования нефти месторождения “Коньск” (в композициях $C_{\text{ПЭ}}=0,1$ осново-моль/л; содержание солей в устье - 55869,8мг/л, обводненность – 41%)

| № пробы | Состав композиции | Содержание солей после обработки композицией, мг/л | Остаточное содержание солей после обработки, % к исходному | Содержание воды после обработки, % |
|---------|-----------------------------------|--|--|------------------------------------|
| 1 | Полимер конц. 0,1 осново-моль/л | 1140,2 | 2,04 | 25,7 |
| 2 | Диссольтван 4411 | 855,15 | 1,5 | 1,8 |
| 3 | ПЭ/ПАВ - $n=0,125$ | 855,15 | 1,5 | 2,9 |
| 4 | ПЭ/ПАВ - $n=0,5$ | 855,15 | 1,5 | 3,5 |
| 5 | ПЭ/ПАВ - $n=1$ | 1710,3 | 3,06 | 3,5 |
| 6 | Полимер конц. 0,025 осново-моль/л | 1710,3 | 3,06 | 23,3 |

Таблица 4 – Зависимость расхода деэмульгатора от физико-химического состава нефтей Кумкольского месторождения

| Образец нефти | Плотность, кг/м ³ | Содержание, % | | | Γ , г/см ² ·10 ⁻⁷ | Расход деэмульгатора Диссольтван 4411 при 60°C (г/т) для нефтяной эмульсии | Расход композиции ГПАН с натрия олеатом при 60°C (г/т) для нефтяной эмульсии | Расход композиции ПАА с натрия олеатом при 60°C (г/т) для нефтяной эмульсии |
|---------------|------------------------------|---------------|-------------|-------|--|--|--|---|
| | | парафина | асфальтенов | смола | | | | |
| Майбулак | 817 | 12,7 | 3,6 | 3,6 | 6,54 | 60 | 58 | 53 |
| Нуралы | 841 | 15,86 | 5,94 | 5,94 | 8,6 | 80 | 80 | 78 |

| | | | | | | | | |
|----------------|-----|-------|------|------|------|-----|-----|-----|
| Кызыл- кия | 801 | 10,2 | 6,42 | 6,42 | 9,03 | 85 | 82 | 79 |
| Акша- булак | 831 | 14,38 | 8,44 | 8,44 | 10,8 | 100 | 97 | 92 |
| Аксай | 838 | 15,3 | 9,2 | 9,2 | 11,5 | 110 | 108 | 103 |
| Бектас | 842 | 15,9 | 10 | 10 | 12,2 | 115 | 112 | 105 |
| Коныс | 845 | 14,4 | 10,5 | 10,5 | 12,6 | 120 | 117 | 110 |

Таким образом, совокупность результатов исследования коллоидно-химических свойств композиций на основе производных полиакрилонитрила с натрия олеатом позволила установить их большую поверхностную активность по сравнению с отдельными компонентами; поверхностная активность для композиции ПАА/OiNa повышается в 1,8 раз, для ГПАН/OiNa – в 3,9 раз. Установлено, что при соотношении концентраций β 4-6, а также 0,25-0,5 степень электростатического связывания между ПЭ и ПАВ наибольшая. Для композиции ГПАН/OiNa степень электростатического связывания θ равна 55%, при β - 5, для композиции ПАА/OiNa θ - 60-65%, β - 4, соответственно. Таким образом, определены оптимальные условия для создания наиболее эффективных композиций ПЭ-ПАВ, которые равны 0,25-0,5, 4-6, для эффективного применения композиций ПЭ-ПАВ для очистки нефти от солей и воды. Результаты исследований позволили научно обосновать создание и применение эффективной деэмульгирующей композиции на основе производных полиакрилонитрила с поверхностно-активным веществом натрия олеатом, способствующих оптимальному обезвоживанию и обессоливанию нефтяной эмульсии.

Литература

- 1 Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. – Алматы: Ғылым, 2002. – 220 с.
- 2 Шайхутдинов Е.М., Абдиев К.Ж., Женисова А.Ж., Хусаин С.Х., Толендина А.К. Комплексообразование сополимера 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты с полиметакриловой кислотой // Докл. НАН РК. – 2005. – №2. – С.39-46.
- 3 Стамкулов Н.Ш. Стабилизация эмульсий комплексами полиакриловой кислоты с поверхностно-активными веществами: PhD дисс. – 2008. – 103 с.
- 4 Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б., Абдиев К.Ж. Адсорбция полиэлектролитных ассоциатов на подвижных границах раздела фаз // Успехи коллоидной химии. – Л.: “Химия”, 1991. – С. 209-223.
- 5 Муталиева Б.Ж., Мадыбекова Г.М., Айдарова С.Б.. Влияние композиций полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами на устойчивость водно-нефтяных эмульсий. Химический журнал Казахстана. 2007. – № 3 (16). – С. 309-312.
- 6 Свитова А.С. и др. Закономерности деэмульгирующего действия водорастворимых полимеров на эмульсии обратного типа. Коллоид.ж. – 1984. – Т.Х. – № 3. – С.507.
- 7 Муталиева Б.Ж., Мадыбекова Г.М., Айдарова С.Б.. Влияние композиций полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами на устойчивость водно-нефтяных эмульсий // Химический журнал Казахстана. – 2007. – № 3 (16). – С. 309-312.

Ғ.М.Мәдібекова, Б.Ж.Муталиева, С.Б.Айдарова, Р.Г.Сыздықбаева
Су-мұнай эмульсияларын полимерлік композициялармен деэмульсиялау

Жұмыста полиакрилонитрил туындыларының негізінде полимер композицияларының коллоидты-химиялық қасиеттері мен эмульсиябұзғыш қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтіріледі. Деэмульгатор ретінде қолдануда композиция концентрациялардың 0,25-0,5 және 4-6 қатынасында жоғары эффективтілік көрсететіндігі олардың коллоидты-химиялық зерттеу нәтижелерімен дәлелденді.

Кілттік сөздер: эмульсия, эмульгатор, адсорбция, стабилизация, коллоидтық-химиялық қасиеттер.

G.M.Madybekova, B.Zh.Mutaliyeva, S.B.Aidarova, R.G.Syzdykbayeva
Demulsification water-oil emulsions by polymeric compositions

Study contain date about investigation of colloid-chemical and deemulsifier properties of polymeric compositions on the basis of Polyacrilonitrile derivatives. It is established, that compositions are more effective at ratio of concentration in the intervals 0,25-0,5 and 4-6, that scientifically justified by results of investigation of their colloid-chemical properties.

Keywords: emulsion, emulsifier, adsorption, stabilization, colloidal-chemical properties.