

Из результатов видно, по сравнению с растениями собранных в Шелекском районе в образцах растений, собранных в районе ТЭС-2, содержание свинца превышает в несколько раз. Так содержание свинца в клевере превышает в 8 раз, в горсце птичьим 31 раз и в полтыни в 3,9 раз.

Таким образом, исследование растений на содержание свинца в Шелекском районе показывает, что этот регион можно отнести к территориям, свободным от антропогенного влияния. Район ТЭС-2 поселка Алтабас города Алматы является территорией с повышенной загрязненностью свинцом.

В результате проведенных исследований обнаружено повышение ПДК свинца в районе ТЭС-2 поселка Алтабас города Алматы. Концентрация свинца увеличена в почвенных и растительных образцах вблизи (200 м), а также в расстоянии 1100-1200 метров от источника эмиссии.

Проведенный сравнительный анализ почв и растений района ТЭС-2 поселка Алтабас города Алматы свидетельствует о значительном влиянии ТЭС-2 на окружающую среду. Полученные данные могут быть использованы для разработки новых мероприятий по защите окружающей среды и их тестирования.

Список использованной литературы:

- 1 Хадыков Е.Е., Пономоренко О.П. Особенности накопления металлов в почвах города Алматы в условиях локального загрязнения // Вестник КазНУ, серия экологическая. – 2003. – №1(12). – С.40-42.
- 2 Mynbayeva B.N. Evaluation of Almaty City Soil's Toxicity by the Representatives of the Microflora and Microfauna // Korean Journal of Environmental Biology. – 2011. – Vol.29. – P.208-211.
- 3 Экологический бюллетень. – Алматы. 2000-2008 гг.
- 4 Климат Алматы / Под ред. Х.А. Ахмеджанова. – Л.: Гидрометеиздат. 1985. – 263 с.
- 5 Айкешеев Б.М. Микрофлора почв в зоне влияния выбросов предприятий цветной металлургии. – Алматы, 1994.
- 6 Мынбаева Б.Н. Накопление тяжелых металлов тест-растениями на урбанизированных почвах г. Алматы // Вестник НАН РК. 2009. №5. С.68-73.
- 7 Нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ, вредных организмов и других биологических веществ, загрязняющих почву, утвержденные совместным приказом Министерства здравоохранения Республики Казахстан от 30 января 2004 г. №99 и Министерства охраны окружающей среды Республики Казахстан от 27 января 2004 г. Алмата. 2004. №21-11.
- 8 Khan Sh., Khan N.A., Bano B. In-sights into the effect of heavy metal stress on the endogenous mustard cystatin // International Journal of Biological Macromolecules. 2017. Vol.105. P.1138-1147.
- 9 Mal J., Nanchahal Y.V., E.D. van Hullebusch, Lens P.N.L. Effect of heavy metal co-contaminants on selenite bioreduction by anaerobic granular sludge // Bioresource Technology. 2016. Vol.206. P.1-8.
- 10 Bothe H., Slomka A. Divergent biology of facultative heavy metal plants // Journal of Plant Physiology. 2017. Vol.219. P.45-61.
- 11 Jing Guo, Yong Kang, Ying Feng. Bioassessment of heavy metal toxicity and enhancement of heavy metal removal by sulfate-reducing bacteria in the presence of zero valent iron // Journal of Environmental Management. 2017. Vol.203. P.278-285.

УДК 544.7:543.54:544.72
МРНТИ 31.15.35

А.О. Адильбекова¹, К.И. Омарова²

¹к.х.н., доцент, Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
г. Алматы, Казахстан

²д.х.н., профессор, Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
г. Алматы, Казахстан

РАЗРУШЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ БЛОКСОПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА

Аннотация

В работе было исследовано деэмульгирующее действие ионных оксидокислотированных блоксополимеров, растворенных в керосине. Для изучения термохимической обработки водонефтяной эмульсии были использованы модельная нефтяная эмульсия на основе нефти месторождения Северо-Западный Коньес с концентрацией водной фазы 30%, (объемн.). Наибольшее деэмульгирующее действие было установлено для блоксополимера PE 6400. Дестабилизирующая способность изученных НПАВ увеличивается в ряду RPE 3110 < PE 6100 < PE 6400 при температурах обезвоживания от 40°C до 60°C.

Ключевые слова: неионные поверхностно-активные вещества, блоксополимеры на основе оксидов этилена и пропилена, маслорастворимые деэмульгаторы, водонефтяные эмульсии, разрушение нефтяных эмульсий

А.О. Адильбекова¹, Қ.И. Омарова²

¹х.ғ.к., доцент, ал-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
Алматы қ., Қазақстан

²х.ғ.д., профессор, ал-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
Алматы қ., Қазақстан

СУ-МҰНАЙ ЭМУЛЬСИЯЛАРЫНЫҢ ЭТИЛЕН ТОТЫҒЫ МЕН ПРОПИЛЕН ТОТЫҒЫ НЕГІЗІНДЕГІ БЛОКСОПОЛИМЕРЛЕРМЕН БҰЗЫЛУЫ

Аңдатпа

Жұмыста керосинде еріген ионды емес оксалкиленденген блоксополимерлердің деэмульсиялау әсері зерттелді. Термохимиялық өңдеуді зерттеу үшін сулы фаза концентрациясы 30% (көл.) болатын моделді мұнай эмульсиясы қолданылды. PE 6400 блоксополимер үшін ең жоғары деэмульсиялау әсері анықталды. Тұрақсыздандыру қабілеті RPE 3110 < PE 6100 < PE 6400 ионды емес БАЗ қатарында 40°C-60°C сусыздану температураларында өседі.

Түпін сөздер: ионды емес беттік-активті заттар, этилен тотығы мен пропилен тотығы негізіндегі блоксополимерлер, майда ерігіш деэмульгаторлар, су-мұнай эмульсиялары, мұнай эмульсияларын бұзу

А.О. Adilbekova¹, K.I. Omarova²

¹c.ch.s., associate professor, al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan

²d.ch.s., professor, al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan

BREAKING OF WATER-IN-OIL EMULSIONS BY BLOCK COPOLYMERS BASED ON ETHYLENE AND PROPYLENE OXIDES

Abstract

The demulsifying effect of non-ionic oxyalkylated block copolymers dissolved in kerosene was studied. For thermal treatment of water-in-oil emulsion the model emulsion based on crude oil of North-West Konys oilfield with water phase concentration 30% (vol.) was used. The most demulsifying effect was found for the block copolymer PE 6400. The destabilizing capacity of the investigated non-ionic surfactants increases in the series RPE 3110 < PE 6100 < PE 6400 at dewatering temperatures from 40°C to 60°C.

Keywords: non-ionic surfactants, ethylene and propylene oxide based blockcopolymers, oil soluble demulsifiers, water-in-oil emulsions, breaking of water-in-oil emulsions

Введение. Республика Казахстан занимает в мире по запасам и добыче нефти одно из ведущих мест. В настоящее время проблема деэмульгирования нефти является актуальной для стран, занимающихся нефтедобычей в связи с увеличением числа нефтяных скважин с длительным периодом эксплуатации, в которых увеличивается обводненность нефти пластовой водой. Подготовка нефти к переработке включает в первую очередь обезвоживание и обессоливание нефти, т.е. разрушение водонефтяной эмульсии [1]. Поэтому целью настоящей работы является изучение физико-химических свойств и устойчивости нефтяной эмульсии, а также изучение деэмульгирующих свойств неионных блоксополимеров на основе оксалкилированных соединений. Для разработки оптимальных условий термохимического отстаивания нефтяных эмульсий были использованы маслорастворимые блоксополимеры на основе оксидов этилена и пропилена, которые относятся к неионным поверхностно-активным веществам (НПАВ). Целью работы является исследование деэмульгирующего действия маслорастворимых неионогенных блоксополимеров для нефтяных эмульсий. Маслорастворимые деэмульгаторы имеют ряд преимуществ по сравнению с водорастворимыми: более низкая температура застывания, удобство в дозировании в зимнее время, не загряз-

няют сточные воды от нефтеперерабатывающих предприятий. Введение в структуру ПАВ оксидов алкилснгов даст возможность регулировать гидрофобные и гидрофильные свойства блоксополимеров. Это способствует усилению адсорбционной активности ПАВ на границе раздела вода-нефть.

Экспериментальная часть. В работе в качестве нсионных ПАВ были использованы маслорастворимые блоксополимеры оксидов этилена и пропилена BASOROL PE 6400, BASOROL PE 6100, имеющие структурную формулу:



а также BASOROL RPE 3110 со структурной формулой:



Для приготовления модельной эмульсии вода-нефть была использована нефть месторождения Северо-Западный Коньс. Были определены ее физико-химические свойства нефти: плотность (833 кг/м³), содержание хлористых солей (1,5 мг/л), механических примесей (0,067 %), содержание серы (0,163 %).

Обратные эмульсии вода-нефть были приготовлены путем смешивания безводной нефти месторождения Северо-Западный Коньс с дистиллированной водой с получением эмульсии с концентрацией водной фазы 30%, (объемн.). Водная фаза содержала 20 % хлорида натрия. Эмульгирование было проведено при помощи гомогенизатора IKA T 10 basic Ultra-Turax (Германия) при скорости 10000 г/м в течение 30 минут. Подготовленную эмульсию оставляли на неделю для стабилизации посредством адсорбции поверхностно-активных компонентов, входящих в состав сырой нефти.

Для определения деэмульгирующей способности деэмульгатора 50 мл нефти помещали в градуированную пробирку, добавляли с помощью микродозатора необходимое количество деэмульгатора и перемешивали посредством гомогенизатора в течение 5 мин при 10000 об/мин. Затем пробирку устанавливали в термостат при температуре 40-60°C и определяли через каждые 10 мин объем выделившейся воды. Одновременно визуально оценивали интенсивность окрашивания водного слоя и четкость границы поверхности раздела фаз.

Измерение межфазного натяжения растворов ПАВ при заданной температуре проводили по модифицированному методу погруженной пластины Вильгельми (МПП). Этот метод основан на измерении величины силы втягивания вертикальной платиновой пластины в жидкость с помощью торсионных весов ВТ-500 с точностью $\pm 10^{-6}$ кг.

Результаты и их обсуждение. Исследована эффективность оксидалкилированных блоксополимеров PE 6100, PE 6400, RPE 3110, растворенных в керосине. Керосин при деэмульгировании использован в качестве растворителя, который вымывает природные эмульгаторы и осаждает асфальтосмолистые вещества. Применение керосина в качестве растворителя было выгодно также вследствие его достаточной доступности и дешевизны, по сравнению с другими органическими растворителями. Ранее данные нсионные блоксополимеры, растворенные в керосине и бензоле были изучены с целью разрушения сырой нефти месторождений Жанаозен и Аксаз [2]. Данные нефти образуют высокоустойчивые эмульсии и степень обезвоживания сырых нефтей не превысила 34,6% при температуре 60°C. Поэтому для более детального изучения деэмульгирующих свойств маслорастворимых деэмульгаторов были продолжены исследования для определения оптимальных условий дегидратации модельной водонефтяной эмульсии на основе нефти Северо-западный Коньс.

Тест проводился при постоянной температуре с добавлением в 50 мл водонефтяной эмульсии по 1 мл 1% растворов деэмульгаторов, которые были подвергнуты перемешиванию с модельной нефтяной эмульсией при помощи гомогенизатора. Термического разрушения от 40°C до 60°C для исследуемых модельных нефтяных эмульсий было не достаточно, вследствие того, что в составе сырой нефти содержатся высокомолекулярные природные стабилизаторы, а также гидрофобные частицы минералов. Для исследуемой нефти были определены количества основных стабилизирующих компонентов нефти. Обнаружено, что для нефти месторождения Северо-Западный Коньс содержание парафинов равно 11,5% (согласно ГОСТ 11851); содержание смол равно 0,69% (ГОСТ 11858); содержание асфальтенов – 0,19% (ASTM D 6560). Содержание асфальтенов и смол в исследуемой нефти способствует стабилизации глобул воды в нефтяных эмульсиях.

Из результатов кинетики расслоения установлено, что отделение воды от нефти происходит после 50 мин деэмульсации при добавлении PE 6400 и PE 6100, а в случае RPE 3110 – после 30 мин (общее время наблюдения более 150 мин) при 40°C для 30% эмульсии. Деэмульгатор PE 6400 позволяет достигнуть наиболее высокую степень обезвоживания 74,63% при данной температуре (рисунок 1).

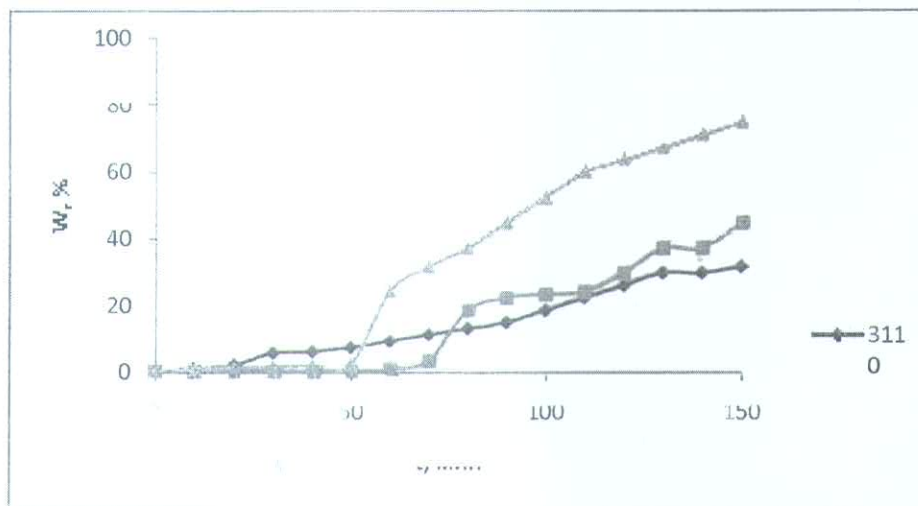


Рисунок-1. Степень обезвоживания 30% водонефтяной эмульсии в присутствии неионных блоксополимеров. T=40°C

Это может быть объяснено различным соотношением гидрофильных и гидрофобных групп в составе этих поверхностно-активных веществ. Соотношение гидрофильных и гидрофобных групп выражается ГЛБ молекул. Также подобной характеристикой поверхностно-активных веществ является RSN (относительное число растворимости). Используемые блоксополимеры имеют различные значения RSN (для PE 6400 RSN = 20,1, для PE 6100 RSN = 11,7, для RPE 3110 RSN = 9,8). Наибольшее значение RSN имеет PE 6400. Чем больше число растворимости, тем больше способность макромолекулы блоксополимера растворяться в воде и, следовательно, проникать в водную фазу, вытесняя адсорбционный слой стабилизатора.

Изучено влияние термохимического обезвоживания модельной нефтяной эмульсии с 30% содержанием воды при температуре 50°C. Хороший эффект деэмульсации показывает PE 6100, она равна 74,62% и PE 6400 73,85% при T=50°C. Эффект обезвоживания RPE 3110 сравнительно низкий (52,24%), но выше, чем при 40°C.

Процесс отделения воды начался раньше с повышением температуры до 60°C. Согласно результатам исследования, увеличение температуры привело к росту отделения воды до 89,48% для PE 6400, 78,29% для PE 6100, 67,11% для RPE 3110 (рисунок 2).

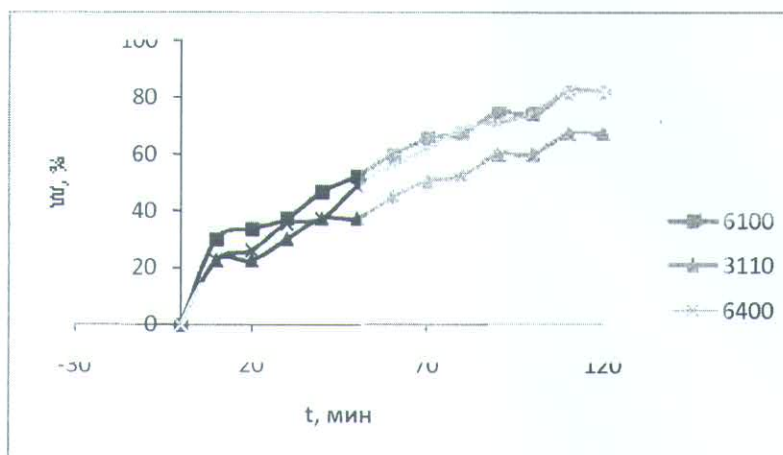


Рисунок-2. Кинетика расслоения 30% водонефтяной эмульсии в присутствии неионных блоксополимеров. T=60°C

Влияние температуры на эффективность процессов деэмульсации нефти (рисунок 3) может быть объяснено уменьшением вязкости нефти и ускорением процесса осаждения капель воды; увеличением разницы в плотностях воды и нефти; повышением эффективности действия деэмульгаторов вследствие увеличения подвижности их молекул, растворения и десорбции компонентов, входящих в состав бронирующих оболочек; ослаблением бронирующей оболочки путем растворения (расплавления) отдельных компонентов, входящих в их состав, ослаблением молекулярных связей между ними и снижением прочности оболочек в результате их растяжения при расширении капель воды; улучшением условий для взаимного столкновения и коалесценции капель дисперсной фазы в связи с возникновением тепловых потоков [4].

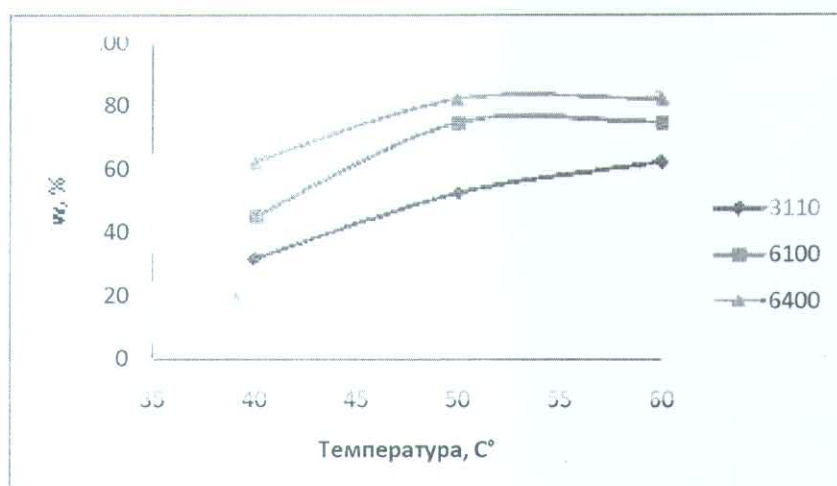


Рисунок-3. Влияние температуры на степень обезвоживания 90% водонефтяной эмульсии в присутствии неионных блоксополимеров

Наибольшее обезвоживающее действие показывает РЕ 6400, что вероятно связано с высокой межфазной активностью данного блоксополимера и способностью его растворяться как в масляной, так и в водной фазе (рисунок 4).

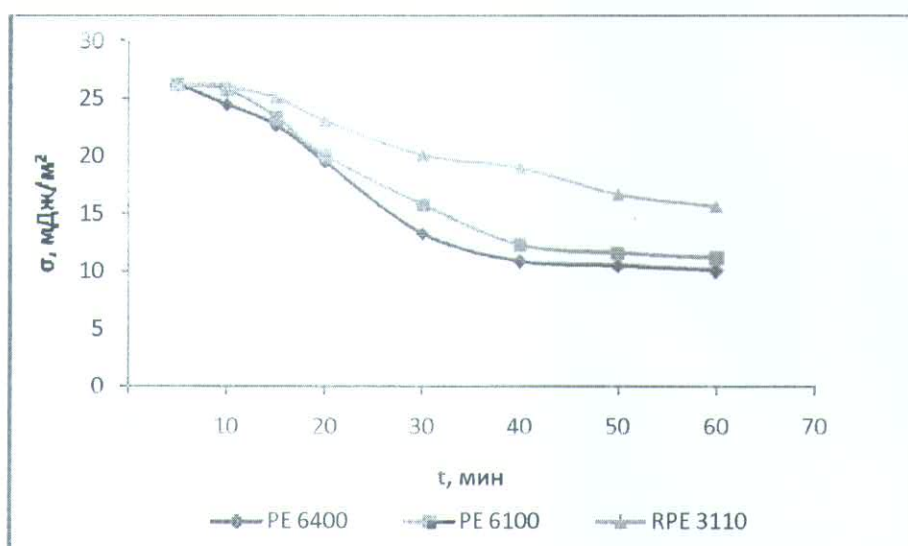


Рисунок-4. Изотермы межфазного натяжения неионных ПАВ на границе раздела вода-гексан

Заключение. Таким образом, было исследовано демульгирующее действие неионных оксиалкилированных блоксополимеров, растворенных в керосине. Наибольшее демульгирующее действие было установлено для блоксополимера РЕ 6400, обладающего высоким значением относительного числа растворимости, характеризующего гидрофильно-липофильный баланс для блоксополимеров. Дестабилизирующая способность изученных НПАВ на основе окиси этиленов и окиси пропиленов увеличивается в ряду RPE 3110 < PE 6100 < PE 6400 при температурах обезвоживания от 40°C до 60°C.

Список использованной литературы:

- 1 Фукс Г.И. Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов. М.: Техника, 2001. 96 с.
- 2 Adilbekova A.O., Omarova K.L., Karakulova A., Musabekov K.B. Non-ionic surfactants based on polyoxyethylated copolymers used as demulsifying agents // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2015. – Vol.480. – P.433-438 <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.004>
- 3 Елеманов Б.Д., Геринганский О.С. Осложнения при добыче нефти. – М.: Наука, 2007. – 420 с.
- 4 Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Худяков А.Д., Николаева Н.М. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. – М., 1967. – 200 с.