

УДК 691.54

Мамедова Л.Я., Ахлиманлы И.Р

студенты

Научный руководитель: Гурбанов Г.Р., проф.

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и

Промышленности

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СОСТАВОВ

Разложение стойких водонефтяных эмульсий считается важной частью подготовки нефти к транспортировке. Поэтому вопрос разработки новых деэмульгирующих составов с целью повышения эффективности процесса разложения устойчивых водонефтяных эмульсий остается актуальным.

В данной работе представлены результаты исследований процессов обезвоживания устойчивых нефтяных эмульсий месторождения Мурадханлы при норме обводненности 52% (масс.).

Лабораторные исследования по обезвоживанию нефти Мурадханлы проводились с использованием деэмульгаторов композиции. Состав был приготовлен на основе Дисульфана 4411, Дисульфана и Алкана-415, которые использовались для транспортировки нефти на месторождении Мурадханлы во время лабораторных испытаний эффективности деэмульгирования. Анализируя параметры, отслеживаемые в ходе лабораторных испытаний устойчивых водонефтяных эмульсий месторождения Мурадханлы, динамику водоотделения по сравнению с базовым реагентом, наилучшие результаты по степени остаточной дегидратации нефтяных фаз при 70С показал состав Диссольван-4411+ Алкан 415 = 2:1. .

Ключевые слова: водонефтяные эмульсии, масло, эмульгаторы, деэмульгирование, обезвоживание, осаждение, флаконные испытания.

Введение

Ряд нефтяных месторождений в Азербайджане содержит высокие уровни тяжелых углеводородов (Асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО)). Известно, что соединения АСПО характеризуются высокими температурами кристаллизации, что отрицательно сказывается на качестве нефти и затрудняет ее транспортировку из-за образования отложений АСПО в трубопроводах [1,2].

Обводнение нефти еще больше интенсифицирует образование осадка, повышает ее температуру замерзания и увеличивает ее вязкость. На многих нефтяных месторождениях содержание воды в продукте составляет более 90%. При совместном движении нефти, газа и воды по нефтепромысловым коммуникациям в результате смешения фаз образуются различные виды эмульсий и их смесей [3]. Процессы обезвоживания и обессоливания нефти важны с точки зрения совершенствования технологии переработки нефти и снижения затрат на ее транспортировку. Осложнения при обезвоживании и обессоливании тяжелых и высоковязких нефтей, способных образовывать устойчивые эмульсионные системы, обычно возникают из-за наличия в эмульсиях разнотипных смесей, которые также необходимо удалять наиболее эффективными методами. Основным аспектом в приготовлении таких масел является разработка композиционных деэмульгаторов. Таким образом, существующие реагенты, применяемые при обезвоживании и опреснении

нефтяных эмульсий, содержащих большое количество различных смесей, менее эффективны.

Деэмульгаторы, как и другие реагенты в нефтехимии, подбираются по алгоритму лабораторные испытания - промышленные испытания - промышленное применение. Как правило, при лабораторных испытаниях деэмульгаторов используют максимально свежие образцы эмульгаторов. Эмульсии светлых нефтей быстро изнашиваются, изменяя свои свойства, а проба, взятая всего несколько часов назад, теряет исходное состояние. Эмульсии тяжелых масел, напротив, не изнашиваются быстро. Таким образом, эти эмульсии можно использовать в течение 24 часов или дольше. Если нет возможности получить свежую масляную эмульсию перед каждым испытанием партии, это следует делать не реже одного раза в сутки [4].

Неустойчивое качество нефти, добываемой по технологии, разработанной на многих месторождениях, приводит к образованию вторичного эмульсионного слоя, ловушки и хранения нефти, нефтешламов и других отходов. В связи с этим модернизация технологии, решение проблемы интенсификации процессов дегидратации реологически сложных нефтей, способных образовывать стойкую эмульсию, приводит к улучшению качества товарной нефти и экологической обстановки в нефтедобывающих регионах.

Современная технология применения деэмульгаторов основана на сложных физических (растворение, диффузия, осаждение), физико-химических (взаимодействие адсорбция на границе раздела, коалесценция) и коллоидно-химических (смачивание, пептизация, флокуляция и др.) процессах. Обработка масляной эмульсии деэмульгатором приводит к глубоким качественным изменениям механизма ее стабилизации и разделения нефтяной эмульсии на исходные фазы. Таким образом, целью применения деэмульгаторов является

обеспечение эффективного разложения нефтяных эмульсий на удалении от пунктов группового хранения до резервуаров нефтехранилищ [6].

При добыче нефти из продуктивных пластов на определенном этапе в скважинах появляется вода. Вода, движущаяся в пласте, смешивается с нефтью, поступающей из обводненных интервалов пласта. Водонефтяная смесь, совместно движущаяся в пласте, скважинах и устьевых сообщениях, постоянно и интенсивно перемешивается, в результате чего происходит диспергирование капель нефти и воды. ПАВ-содержащие компоненты, кристаллы парафина, механические примеси в масле на поверхности капель препятствуют соединению капель друг с другом.

При наличии воды в поднимаемой жидкости высокая скорость диспергированной воды и нефти в прискважинной зоне и наличие в нефти природных стабилизаторов эмульсий - асфальтенов, смол - часто приводят к образованию устойчивых водонефтяных эмульсий. Реологические свойства таких эмульсий, особенно эмульсий типа «вода — масло», мало изучены. Однако установлено, что все они относятся к неньютоновским жидкостям [1]. Азербайджан показал, что водные и масляные эмульсии пластичны. Эмульсии в системе «вода в масле» также оказались вязкопластичными и псевдопластичными [2].

Стабильность эмульсии зависит от ее дисперсности. Самые стойкие эмульсии имеют размер капель 0,1-20 мкм. Разложение эмульсий связано с серьезными технологическими и техническими трудностями. Высокая вязкость и устойчивость эмульсий, образующихся при добыче нефти, и сложность их разрушения также усложняют транспортировку и подготовку нефти на месторождениях. На нефтегазовых предприятиях эмульсию нагревают или добавляют специальные реагенты (деэмульгаторы) для ее разрушения.

Разложение эмульсии при нагреве приводит к потерям легких фракций, испаряющихся из нефти, и увеличивает стоимость эксплуатации скважин. Потому что деэмульгатор стоит дорого. Их получение создает трудности. Если одни добывающие скважины дают чистую нефть, а другие - эмульсию. их нужно собирать в разные емкости, что приводит к расширению резервуарного парка. Кроме того, образование эмульсии резко увеличивает вязкость жидкости, что в свою очередь приводит к уменьшению грузоподъемности подъемника и уменьшению расхода валов.

Цель работы - разработка нового композиционного деэмульгатора с высокой деэмульгирующей способностью агрегатостойчивой нефтяной эмульсии и его испытание в процессе первичной подготовки нефти.

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

При проведении лабораторных испытаний использовали метод «бутылочного теста» (статическое осаждение) [13]. Количество воды в масле определяли методом Дина-Старка.

Лабораторные испытания моделируются с учетом конкретных технологических режимов (температура сепарации, время обезвоживания, гидродинамические характеристики, дозирование, обводнение продуктов).

Основными критериями оценки являются динамика обезвоживания масла, количество остаточной воды в масле по ДУИСТ 39-133-81, качество воды и стенки отстойных цилиндров (визуально).

Для процесса термохимической деэмульгации в лаборатории использовали следующие составы:

1. Диссольван-4411 + Алкан 415 = 1:0.5

2. Алкан-415 + Диссольван4411 = 1:2

В настоящем исследовании были проведены опыты по лабораторному обезвоживанию нефтяных эмульсий месторождения Мурадханлы с оросительной способностью 44 и 72% (по массе).

Выбор этой нефти обусловлен тем, что на действующем месторождении для увеличения дебита нефти используются химические реагенты, применение которых приводит к увеличению стойкости водонефтяных эмульсий.

Кроме того, существующая нефть имеет стабилизаторы как парафинового, так и смолисто-асфальтового типа и со временем образует стойкие эмульсионные системы.

Испытываемые образцы эмульсии помещают в специально градуированный осадитель объемом 100 мл с коническим дном, в каждый из которых добавляют деэмульгаторы (форма подачи) в виде заранее рассчитанного количества с помощью шприца-микродозатора. Осадители плотно закрывают и встряхивают вручную в течение 10 минут для равномерного распределения деэмульгаторов в объеме масляной фазы и хорошего перемешивания.

Расчет доз деэмульгатора производится исходя из начального обводнения водонефтяных эмульсий, без учета плотности деэмульгатора и плотности нефтей.

Расход композиций при лабораторных испытаниях - Диссольван-4411 + Алкан 415 = 300350 на 1:1, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750800, Алкан-415 + Диссольван4411 = 2:1 на 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 г/т. **Опыты** проводились при температуре 60 и 700С, в течение 45, 90, 150, 200, 240 минут.

Объем раствора деэмульгатора, дозированного по массе эмульсии, рассчитывают по следующей формуле:

$$V_d = \frac{m(100 - W_{or})O_p}{1000}, (\text{mkl})$$

где: m - масса эмульсии, мл;

O_p - заданная доза деэмульгатора, г/т;

W_{or} - начальная средняя скорость увлажнения эмульсии, %.

После смешения в вибростенде осадители с водонефтяными эмульсиями, обработанные деэмульгаторами, помещают в термостат на время, соответствующее нахождению в трубопроводах и технологических устройствах НХГ. Температура термостатирования соответствует технологическому температурному режиму обезвоживания масел. Количество воды, выпущенной через заранее выбранные промежутки времени, фиксируется. Кроме того, визуально анализируется качество воды, выделяющейся после обезвоживания масел. Затем специальным пробоотборником отбирают пробу нефти для определения количества остаточной воды на уровне 10 мм выше границы раздела фаз «нефть-вода» (ГОСТ 2477-65). По объему отделившейся во времени воды рассчитывают скорость обезвоживания эмульсий, зная начальную скорость обводнения водонефтяных эмульсий:

$$\text{Степень обезвоживания (\%)} = \frac{\text{объем отделенной воды}}{\text{первоначальная степень обводненности}} \cdot 100$$

Методика определения эффективности деэмульгаторов в лабораторных условиях прошла сравнительную проверку. Целью существующих тестов

является выбор более эффективного продукта, чем ряд протестированных продуктов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Относительно простой способ отделения воды от нефти — химический метод при атмосферном давлении с применением деэмульгаторов. Относительно быстрым методом сравнительной оценки деэмульгирующей активности химических реагентов является широко применяемый метод «бутылочный тест» (Battle Test) Исходя из этого, были проведены лабораторные испытания деэмульгации водонефтяных эмульсий месторождения Мурадханлы по стандартной методике «бутылочные испытания» в свежеполученных природно-стойких водонефтяных эмульсиях в условиях, максимально приближенных к условиям подготовки нефти на НПС

В результате лабораторных испытаний оценивали динамику водоотделения и степень остаточной ирригации масляной фазы (глубину обезвоживания нефтей).

В табл. 1-3 представлена динамика водоотделения при температурах 60 и 700С и остаточное количество воды при различных концентрациях композиций. Общая продолжительность процесса деэмульгации составила 240 минут.

Таблица 1

Название реагента	Расход реагента, г/т	Количество воды, выделяемой в момент просадки (мин), (%)					Количество остаточной воды, %	
		45	90	150	200	240	Перед деэмульгацией	После деэмульгации
Без реагентов	-	24,0	31,0	38,0	41,0	42,0	52	58
Диссольван-4411 + Алкан 415 = 1:0.5	300	39,1	52,2	73,1	91,0	91,6	52	8,4
	350	40,2	62,0	87,3	94,5	95,0		5,0
	400	43,0	68,4	89,0	95,8	96,0		4,0
	450	55,3	74,2	90,3	96,1	96,4		3,6
	500	57,2	83,4	92,1	96,5	97,0		3,0
	550	59,6	93,4	96,0	97,6	98,2		1,8
	600	56,7	95,8	97,9	98,1	98,5		1,5
	650	73,3	97,5	98,6	98,7	98,8		1,2
	700	76,	98,	98,	99,	99,		0,5

		6	8	9	3	5		
	750	79, 7	98, 9	99, 4	99, 5	99, 7		0,3
	800	84, 3	99, 4	99, 6	99, 8	99, 9		0,1

Результаты деэмульгации нефти Мурадханлы при 60С

Таблица 2

Результаты деэмульгации нефти Мурадханлы при 60С

Название реагента	Расход реагента, г/т	Количество воды, выделяемой в момент просадки (мин), (%)					Количество остаточной воды, %	
		45	90	150	200	240	Перед деэмульгацией	После деэмульгации
Алкан-415 + Диссольтван4411 = 1:2	300	28,7	64,0	81,4	90,3	90,5	52	9,5
	350	29,5	66,8	83,2	94,3	94,8		5,2
	400	29,6	68,7	84,7	95,8	96,5		3,5
	450	30,1	69,7	85,0	97,2	97,4		2,6
	500	30,6	73,2	89,7	97,4	97,7		2,3
	550	31,4	76,5	95,3	98,2	98,3		1,7
	600	35,7	80	97,4	98,4	98,7		1,3
	650	39,0	80,8	98,7	99,1	99,3		0,7
	700	42,7	84,9	98,8	98,9	99,5		0,5
	750	47,6	88,0	99,3	99,4	99,6		0,4

	800	60.0	96,7	99,5	99.6	99,7		0,3
--	-----	------	------	------	------	------	--	-----

Таблица 3

Результаты деэмульсации нефти Мурадханлы при 70°C

Название реагента	Расход реагента, г/г	Количество выделяемой воды, в момент просадки (мин), (%)					Количество остаточной воды %	
		45	90	150	200	240	Перед деэмульгацией	Перед деэмульгацией
Диссольтв ан-4411 + Алкан 415 = 1:2	400	53,7	71,8	94,9	99,0	99,1	52	0.9
	450	58,0	77,7	96,0	98,9	99,3		0.7
	500	61,0	80,9	98,0	99,1	99,4		0.6
	550	63,5	83,2	97,8	99,0	98,5		0.5
	600	66,9	85,8	99,0	99,2	99,6		0.4
	650	76,7	90,3	99,5	99,7	99,7		0.3
	700	77,8	90,6	99,4	99,6	99,8		0.2

Алкан-415 + Диссольтван4411 = 1:2	400	47,5	77,9	93,8	98,1	98,5	52	1.5
	450	49,5	79,9	97,7	99,1	99,2		0.8
	500	51.0	83.2	97,7	99,3	99,4		0.6
	550	51.3	88.0	99.1	99,4	99,5		0.5
	600	51,6	90,5	98,6	99,4	99,6		0.4
	650	52.6	91,8	99,4	99,6	99,7		0.3
	700	52,9	96.1	99,6	99,8	99,9		0.1

Как видно из таблиц, по мере увеличения плотности композиций при обеих температурах эффективность деэмульгирования увеличивается, причем наилучший результат наблюдается при температуре 70С при концентрации 700 г/т композиции Диссольтван-4411+ Алкан 415 = 2:1.

РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Впервые в лаборатории на основе деэмульгаторов Диссольтван-4411 и Алкан-415 были приготовлены композиции Диссольтван-4411 + Алкан 415 = 1:0.5, Алкан-415 + Диссольтван4411 = 1:2 и изучено их влияние на процесс деэмульгирования изучены устойчивые водонептяные эмульсии месторождения Мурадханлы.. Лабораторные испытания Диссольтван-4411 + Алкан 415 = 1:0.5 на 300,350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750,800, Алкан-415 + Диссольтван4411 = 1: 2 на 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 г/т, при температуре 60 и 700С, 45, 90 150, 200, 240 минут
2. По результатам лабораторных испытаний установлено, что компоненты показывают хорошую седиментационную динамику по сравнению с базовыми реагентами за счет синергетического действия компонентов и

обеспечивают высокую степень разложения водонефтяных эмульсий, устойчивых при 60, 70°C.

3. Максимальное количество воды, выделяющейся при обезвоживании нефти Мурадханлы, наблюдалось при температуре 70°C при использовании состава Диссольван-4411 + Алкан 415 = 2:1.

Литература:

1. Perles, C. E., Volpe, P. L. O. f., & Bombard, A. n. J. (2012). Study of the cation and salinity effect on electrocoalescence of water/crude oil emulsions. *Energy & fuels*, 26(11), 6914-6924
2. Ибрагимов, Г. З. Разработка нефтяных месторождений: Издание в 4 т. / Г. З. Ибрагимов и др..- М.: ВНИИОЭНГ, 1994. т. 2.
3. Абдуллин, Р. А. Борьба с отложениями парафина / Р. А. Абдуллин.- Казань: Таткнигоиздат, 1961.57с.
4. Гуревич, Л. М. Рекомендации по применению новых средств очистки машин и деталей при ремонте / Л. М. Гуревич.- М.: ГОСНИТИ, 1975.-231с.
5. Reynolds, R. R., & Kiker, R. D. (2003). Produced Water and Associated Issues. Oklahoma Geological Survey.
6. Salager, J.-L. (2000). Formulation concepts for the emulsion maker. *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, 105, 19-72.

7. Верденевский, Ю. Л. Углеводородные композиции ПАВ для обработки призабойных зон нефтяных скважин / Ю. Л. Верденевский, Н. Х. Борисова, Г. Б. Фридман, О. Б. Сабанова // Нефтепромысловое дело. 1992. -№2.-С. 8-14.
8. Шарифуллин, А. В. Эффективность действия прямогонных нефтяных фракций по удалению асфальтосмолопарафиновых отложений / А. В. Шарифуллин, В. Г. Козин, А. Г. Аюпов // Нефтяное хозяйство. 2001. - №4. -С. 46-
9. ГОСТ 33-2000. Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости.- М.: Изд-во стандартов, 2001.- 19с.