

Химия и технология переработки нефти и газа

УДК 665.62

ПОДБОР РЕАГЕНТОВ-ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ДЛЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ НЕФТЕЙ РЯДА МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА

SELECTION OF DEMULSIFIERS FOR CRUDE OILS DEWATERING IN DIFFERENT KAZAKHSTAN OIL FIELDS

В. Г. Рябов, Л. М. Шипигузов, А. С. Ширкунов, А. Д. Кочнев

V. G. Ryabov, L. M. Shipiguzov, A. S. Shirkunov, A. D. Kochnev

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь
ООО «Химзавод фторсолей», г. Пермь

Ключевые слова: **нефть; деэмульгатор; обводненность; парафины**
Key words: **oil; demulsifier; water cut; paraffins**

Обезвоживание добываемой нефти в условиях промысла позволяет не только снизить производительные затраты при транспортировке ее до нефтеперерабатывающего завода, но и снять экологические проблемы, возникающие при утилизации пластовой сточной воды.

Несмотря на активный поиск новых методов водоотделения и совершенствование традиционных подходов [1, 2], основным способом, используемым на промысле при обезвоживании нефти, является термохимическое отстаивание [3, 4]. Однако задача по более полному отделению воды от нефти осложняется тем, что из-за существенного различия физико-химических свойств и составов нефтей разных месторождений, горизонтов отбора и длительности эксплуатации невозможен подбор универсального реагента-деэмульгатора. Это вынуждает выполнять поиск оптимальных классов реагентов, способствующих водоотделению, для каждого конкретного случая на основании данных по характеристикам и составу нефти [5, 6]. Именно с подбором деэмульгаторов, позволяющих эффективно обезвоживать нефть ряда месторождений Казахстана, связаны данные исследования.

В качестве объектов исследования выступали сырые нефти месторождений Арыскуп, Кумколь, Сарыбулак, для которых были определены основные физико-химические характеристики, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства нефти месторождений Арыскуп, Кумколь, Сарыбулак

Наименование показателей	Метод определения	Количественные значения показателей для нефтей месторождений		
		Арыскуп	Кумколь	Сарыбулак
Плотность при 20 °С, кг/м ³	ГОСТ 3900-85	904,2	817,0	833,4
Обводненность, об. %	ГОСТ 2477-65	30,8	36,8	14,4
Кинематическая вязкость, мм ² /с при 20 °С при 50 °С	ГОСТ 33-2000	376,5	13,26	11,01
		21,05	4,143	4,884
Содержание асфальтенов, мас. %	ГОСТ 11858-85	0,0	0,02	0,0
Содержание смол, мас. %	ГОСТ 11858-85	17,1	7,6	11,2
Содержание парафинов, мас. %	ГОСТ 11851-85	18,5	7,3	25,4
Температура плавления парафинов, °С	ГОСТ 23683-89	48,8	50,1	37,5
Содержание серы, мас. %	ГОСТ 1437-75	0,24	0,09	0,09
Температура застывания нефти, °С	ГОСТ 20287-91	+22	+6	+17

Анализируя приведенные данные и опираясь на требования технической (ГОСТ Р 51858-2002) и технологической (ОСТ 38 1197 80) классификаций, можно заключить следующее:

- все нефти относятся к 1 классу — малосернистые (не более 0,6 % серы);
- все нефти содержат в своем составе очень много парафинов и относятся к 3 виду — высокопарафинистых (свыше 6 мас. % на нефть), особенно это касается нефтей месторождений Арыскуп (18,5 мас. %), Сарыбулак (25,4 мас. %);

- по показателю плотности указанные нефти относятся: к 0-му типу (Кумколь) — осологкая (ρ_4^{20} не более 0,8300), к 1-му типу (Сарыбулак) — легкая (ρ_4^{20} от 0,8300 до 0,8500) и 4-му типу — битуминозная (ρ_4^{20} свыше 0,8950);

- все нефти требуют проведения промышленного обезвоживания, так как содержание воды в них колеблется от 14,4 (Сарыбулак) до 36,8 (Кумколь) об. %.

Таким образом, все представленные нефти требуют проведения промышленного обезвоживания, так как содержание воды в поставляемой на нефтеперерабатывающий завод нефти не должно превышать 1 мас. %.

Подбор реагентов-деэмульгаторов, используемых при обезвоживании нефти при термохимическом отстаивании, проводили по общепринятой методике «bottletest».

Данный метод предназначен для сравнения эффективности действия деэмульгаторов при разрушении ими как естественных водонефтяных эмульсий, образующихся при добыче нефти, так и искусственных, приготавливаемых в специальных лабораторных мешалках.

Метод позволяет быстро и достоверно оценить эффективность действия деэмульгаторов по целому ряду показателей, таких как: динамика выделения воды из эмульсии в свободную фазу; качество выделяющейся воды; качество раздела фаз нефть — вода (присутствие и отсутствие на границе раздела фаз промежуточного слоя); остаточное содержание воды в отстоявшейся нефти; агрегативное состояние остаточной воды в нефти.

Методика проведения испытаний заключалась в следующем. Первоначально определяется агрегативная устойчивость (Ау) образца эмульсии путем центрифугирования (длительность — 10 минут, скорость вращения — 2 500 об/мин), при этом замеряется количество выделившейся воды в свободном виде ($W_{хол}$). Повторным центрифугированием с добавлением специального деэмульгатора промежуточный слой (неразрушенная эмульсия) полностью разрушается, и определяется истинная обводненность образца эмульсии ($W_{ост}$).

Агрегативная устойчивость рассчитывается по формуле

$$A_y = \frac{W_{ост} - W_{хол}}{W_{хол}} \cdot 100 \%$$

Далее проба эмульсии перемешивается и разливается в градуированные цилиндры по 100 мл, в которые дозируются образцы деэмульгаторов. Дозировка реагента по каждой из проб и их смеси принимается фактическая, а расчет необходимого количества деэмульгатора для дозирования проводится с учетом истинной обводненности эмульсии. В качестве контроля стойкости эмульсии параллельно ставится «холостая проба» — эмульсия без добавления деэмульгатора. Далее закрытые цилиндры с эмульсией и дозированным деэмульгатором устанавливаются горизонтально в лабораторный шейкер так, чтобы его колебания происходили в продольном направлении по оси цилиндров. После встряхивания на шейкере в течение 5 минут цилиндры с пробами на 2 часа выставляются в термостат при температуре 50 °С.

В течение времени отстаивания в каждом цилиндре замеряется количество отделившейся воды с периодичностью 15–30 минут (динамика отстаивания). По окончании отстаивания в термостате цилиндры вынимаются из водяной бани, фиксируется количество выделившейся воды, чистота стенок, качество раздела фаз нефть — вода, наличие промежуточного слоя, качество выделившейся воды (визуально).

Далее вода из цилиндров отбирается шприцом до появления промежуточного слоя в игле. Содержимое каждого цилиндра перемешивается и определяется остаточное содержание воды и неразрушенной эмульсии в полном объеме отстоявшейся нефти.

Подбор реагентов-деэмульгаторов для обезвоживания нефтей выполняли на естественных эмульсиях, отобранных из сборных коллекторов названных выше месторождений до подачи в них деэмульгатора. Характеристики отобранных проб представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики проб водонефтяных эмульсий

Наименование показателей	Количественные значения показателей для нефтей месторождений		
	Арыскуп	Кумколь	Сарыбулак
$W_{хол}$, об. %	11	1,4	0,4
Промежуточный слой, об. %	9	6,6	12,6
$W_{ост}$, об. %	13	5	3
Механические примеси, об. %	0,2	Следы	0
Не разрушенный промежуточный слой, об. %	7	3	10
Агрегативная устойчивость, %	18	72	87

Из данных табл. 2 видно, что пробы месторождений Арыскуп и Кумколь содержат свободную воду, а проба с месторождения Кумколь, кроме того, имеет низкую агрегативную устойчивость. Это можно объяснить наличием в нефтях большого количества парафина (табл. 1) и подачей в скважины ингибитора их осаждения для предотвращения образования асфальтосмолопарафиновых отложений.

Исследования деэмульгирующих составов на нефтях названных выше месторождений были выполнены при температуре испытаний 50 °С. Предварительные исследования были проведены на пробах каждого из месторождений в отдельности. Однако, поскольку объем отобранных эмульсий был ограничен, заключительная серия экспериментов выполнена на смеси проб всех месторождений (табл. 3).

Из табл. 3 следует, что качество отделяемой воды для холостой пробы и для всех вариантов применения деэмульгаторов было аналогичным, а именно: вода частично загрязнена, граница раздела фаз загрязнена, однако стенки цилиндров чистые.

По совокупности показателей эффективности применения деэмульгаторов можно рекомендовать реагент № 1. Данный деэмульгатор обеспечивает наиболее полное отделение воды от нефти и минимальный объем промежуточного слоя неразрушенной эмульсии уже при его концентрации 50 г/т. Несколько более низкое содержание воды в нефти достигается лишь для реагента «DMO» в случае его повышенной до 90 г/т концентрации, что делает его использование экономически не целесообразным.

Таблица 3

Сравнительная эффективность реагентов-деэмульгаторов на смеси естественных эмульсий месторождений Арыскуп, Кумколь, Сарыбулак в соотношении 1:1:1

№ п/п	Вид реагента*	Расход реагента, г/т	Динамика отстаивания воды (мл) при продолжительности отстаивания				Качество нефтяной фазы, об. %			
			15 мин	30 мин	45 мин	60 мин	W _{хол}	Промежуточный слой	W _{ост}	Неразрушенный промежуточный слой
1	Холостая проба	0	14	20	23	23	3,2	6,8	10,0	2,0
2	Реагент № 1	50	26	30	31	31	2,0	2,2	4,2	0
		70	27	29	31	32	2,6	2,4	5,0	0
		90	27	32	32	32	2,0	1,6	4,0	0
3	Реагент № 2	50	26	29	30	30	3,2	2,8	6,0	0
		70	26	27	30	30	2,0	6,0	6,0	0
		90	26	32	32	32	1,8	2,3	6,0	0
4	«Decleave»	50	29	30	30	30	2,8	3,2	6,0	Следы
		70	26	30	30	30	2,0	3,6	5,6	Следы
		90	26	31	31	31	2,8	3,0	5,6	0
5	«DMO»	50	29	31	31	31	2,8	3,2	6,0	0
		70	27	30	31	31	0,8	4,1	4,0	0
		90	27	31	32	33	1,6	1,5	3,0	0

*Примечание. В качестве деэмульгаторов были исследованы следующие реагенты: «Decleave» — деэмульгатор производства фирмы ООО «Миррико»; «DMO» — деэмульгатор производства фирмы «Baker Petrolite»; реагенты № 1 и № 2 — деэмульгаторы производства фирмы «ФЛЭК», РФ, представляющие собой композиционные составы на основе блоксополимеров окиси этилена, окиси пропилена и оксиэтилированных фенолформальдегидных смол с различным содержанием компонентов.

Таким образом, выполненный анализ физико-химических характеристик нефтей ряда месторождений Казахстана (Арыскуп, Кумколь и Сарыбулак) показал, что данные нефти относятся к малосернистым, высокопарафинистым и требуют проведения промышленного обезвоживания, так как содержат от 14,4 до 36,8 об. % воды.

Проведенный подбор реагентов-деэмульгаторов для обезвоживания нефтей месторождений (Арыскуп, Кумколь и Сарыбулак) показал, что по совокупности показателей наилучшие результаты обеспечивает реагент № 1 производства фирмы ООО «ФЛЭК».

Список литературы

1. Ахияров Р. Ж., Матвеев Ю. Г., Лаптев А. Б., Бугай Д. Е. Ресурсосберегающие технологии повышения эффективности реагентов нефтедобычи // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2011. – № 5. – С. 220-231.
2. Быков И. Ю., Казарцев Е. В. Пути повышения эффективности термохимической деэмульсации на нефтяных промыслах // Инженер-нефтяник. – 2013. – № 1. – С. 21-29.
3. Позднышев Г. Н. Стабилизация и разрушение водонефтяных эмульсий. – М.: Недра, 1982. – 221 с.
4. Тронов В. П. Промысловая подготовка нефти. – Казань: ФЭН, 2000. – 416 с.

5. Борисов Г. К., Сингизова В. Х., Крестелева И. В., Каштанова Л. Е., Мостобоев А. В. Подбор эффективных деэмульгаторов для условий кустового сброса воды на Ново-Киевском нефтяном месторождении // Нефтепромышленное дело. – 2012. – № 2. – С. 48-51.

6. Хамидуллина Ф. Ф., Хамидуллин Р. Ф., Мингазов Р. Х., Киямов И. К. Поиск эффективного деэмульгатора для технологии подготовки продукции нефтяных скважин на поздней стадии эксплуатации месторождений // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 7. – С. 266-271.

Сведения об авторах

Рябов Валерий Германович, д. т. н., профессор кафедры «Химические технологии», декан химико-технологического факультета, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, тел. 8(342)2391647, e-mail: rvg@pstu.ru

Шипигузов Леонид Михайлович, к. т. н., научный сотрудник кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, тел. 8(342)2391765, e-mail: ttum@pstu.ru

Ширкунов Антон Сергеевич, к. т. н., доцент кафедры «Химические технологии», Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, тел. 8(342)2391765, e-mail: ashirkunov@rambler.ru

Кочнев Алексей Дмитриевич, директор ООО «Химзавод фторсолей», г. Пермь, тел. 8(342)2506497, e-mail: soli@ftorsoli.ru

Information about the authors

Ryabov V. G., Doctor of Engineering, professor of the chair «Chemical technologies», the Dean of the Chemical-technological faculty, Perm National Research Polytechnic University, phone: 8(342)2391647, e-mail: rvg@pstu.ru

Shipiguzov L. M., Candidate of Science in Engineering, scientific worker of the chair «Chemical technologies», Perm National Research Polytechnic University, phone: 8(342)2391765, e-mail: ttum@pstu.ru

Shirkunov A. S., Candidate of Science in Engineering, associate professor of the chair «Chemical technologies», Perm National Research Polytechnic University, phone: 8(342)2391765; e-mail: ashirkunov@rambler.ru

Kochnev A. D., Director of LC «Chimzavod ftorsoley», phone: 8(342)2506497, e-mail: soli@ftorsoli.ru