

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИЗВЕСТНОГО (РС-Н)
И РАЗРАБОТАННОГО ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ДЛЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ
И ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ**

Ясаков Е.А.

*Уфимский государственный нефтяной технический университет
email: kavich@bk.ru*

Павлов М.Л., Басимова Р.А.

НТЦ «Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават

Разработаны новые составы деэмульгатора для разрушения водонефтяных эмульсий. Исследована деэмульгирующая способность известного (РС-Н) и разработанного деэмульгаторов при разрушении эмульсий трех различных типов нефти. Выбраны оптимальные расходные нормы деэмульгаторов.

Ключевые слова: подготовка нефти, степень обезвоживания, разрушение водонефтяных эмульсий, разработка составов деэмульгатора, деэмульгирующая способность деэмульгатора

Введение

Начальный период разработки нефтяных месторождений характеризуется добычей безводной нефти из фонтанирующих скважин. Однако, в процессе эксплуатации скважин содержание воды в нефти увеличивается, что приводит к удорожанию ее транспортировки и переработки. Растворенные в воде соли и механические примеси в нефти вызывают коррозию и абразивный износ оборудования. Присутствие в нефти эмульгаторов – природных поверхностно-активных веществ (ПАВ) таких как: смолы, асфальтены, высокоплавкие парафины, способствует образованию высокостабильных водонефтяных эмульсий [1-3].

Предварительно обезвоженная на месторождениях нефть поступает на НПЗ, где проходит стадию дальнейшей подготовки к переработке на установках ЭЛОУ. При этом происходит глубокое удаление солей, которое осуществляется промывкой нефти водой под действием электрического поля. На всех стадиях подготовки нефти путем промывки водой образуются различные по стойкости водонефтяные эмульсии. Разрушение таких эмульсий осуществляют при помощи синтетических ПАВ (деэмульгаторов), добавляемых в нефтяную эмульсию. Роль

деэмульгатора заключается в разрушении эмульсии и предотвращении повторного ее образования за счет снижения механической прочности защитных оболочек, образующихся на поверхности капель воды. Реагент вводится в эмульсию, перемешивается с ней, после чего вода удаляется из нефти путем отстаивания. Современные деэмульгаторы должны обеспечивать полноту отделения воды и солей, быть дешевыми, доступными, нетоксичными и иметь малый расход на тонну перерабатываемой нефти.

В компании ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» процесс подготовки нефти осуществляется в трех цехах НПЗ. В качестве деэмульгаторов используются деэмульгаторы РС-Н и РС, разработанные в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» и защищенные патентами РФ [4 - 5]. Они достаточно эффективны, но задача подбора и разработки новых, более эффективных деэмульгаторов всегда остается актуальной, так как ее решение может значительно повысить степень подготовки нефти, уменьшить потери нефти с дренажной водой, тем самым улучшить экологию окружающей среды и принести дополнительную прибыль предприятию.

Объекты и методы исследования

Объектом исследований являлась разработка новых составов деэмульгатора для разрушения водонефтяных эмульсий и условий его применения в сравнении с известным деэмульгатором (РС-Н) при обработке трех различных типов нефти.

При изучении свойств и способа применения деэмульгаторов использовали следующие нефти: подготовленную Западно-Сибирскую нефть, сырую нефть Салаватского и Оренбургского месторождений. Основные свойства нефтей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства нефтей

Показатели	Нефть		
	Западно-Сибирская	Оренбургская	Салаватская
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,882	1,071	0,884
Объемное содержание воды, %	следы	61	1
Массовая концентрация хлоридов, мг/дм ³	10	635	540

Процесс обезвоживания и обессоливания нефти исследовали в следующих условиях:

Количество деэмульгатора, г/т нефти	3, 5, 10, 14, 20, 30
Давление, атм	1
Температура, °С	60; 80
Продолжительность опыта, мин.	60 - 180
Температура промывочной воды, °С	70 - 80

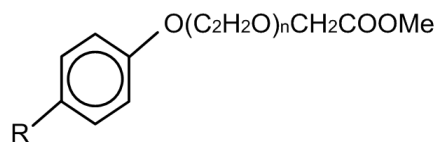
Ниже приведена методика определения деэмульгирующей способности деэмульгаторов. Для приготовления стабильной водонефтяной эмульсии в делительную воронку наливали 200 см³ нефти, заданное количество деэмульгатора (с помощью микродозатора), водный раствор 2 % щелочи (NaOH) в количестве 0,4 см³ и 50 см³ дистиллированной воды с температурой 70-80 °С. Затем смесь перемешивали в течение 7 минут. Скорость вращения мешалки 600 об/мин. Полученную водонефтяную эмульсию помещали в термостат при температуре 60 или 80 °С. Затем, через каждые 15 мин измеряли объем выделившейся воды. Одновременно визуально оценивали интенсивность окрашивания водного слоя (присутствие растворимых углеводородов) и четкость границы поверхности раздела фаз.

Содержание воды в сырой нефти определяли по методу Дина-Старка [6]. Содержание хлористых солей определяли титрометрически [7].

Разработка новых составов деэмульгатора

Новые составы деэмульгатора получали простым смешением компонентов (синтетического ПАВ, модифицирующих добавок и метанольно-альдегидной фракции) при комнатной температуре (20 - 25 °С) в четко определенной пропорции, до получения однородного раствора (без видимых взвешенных частиц, мути и осадка).

В качестве ПАВ (АнПАВ) использовали натриевую, калиевую или калиево-натриевую соль карбоксиметилатов оксиэтилированных изонилфенолов (Синтерол ТУ 2484-088-05766575-2000) следующей структурной формулы:



где: $R - \text{C}_9\text{H}_{19}$;

n – число оксиэтилированных групп: 4, 6, 10, 12.

В качестве модифицирующих добавок применяли азотсодержащие соединения (амиды кислот) и полярные электролиты. Амиды кислот были представлены формамидом (ТУ 6-09-11-2152-94), диметилацетамидом (ТУ 2636-113-444931 79-08) и карбамидом (ГОСТ 2081-92), а полярные электролиты – тринатрийфосфатом (ГОСТ 201-76), кальцинированной и каустической содой (ГОСТ 5100-85 и ГОСТ 4328-77).

В качестве растворителя использовали метанольно-альдегидную фракцию – отход производства бутиловых спиртов (ТУ 2421-111-05766575-2003).

Составы нового деэмульгатора содержат 25 - 48 % масс. ПАВ, 3 - 8 % масс. модифицирующих добавок (в том числе амиды кислот 1 - 6 % масс. и полярные электролиты 1 - 4 % масс.), 1 - 72 % масс. метанольно-альдегидной фракции и 0 - 43 % масс. воды.

Результаты и их обсуждение

Исследование деэмульгирующей способности деэмульгаторов на примере подготовленной Западно-Сибирской нефти

На рис. 1 и 2 приведена зависимость степени обезвоживания нефти от времени разделения эмульсии, при различных расходных нормах для известного (РС-Н) и разработанного нами деэмульгаторов.

Приведенные на рис. 1 и 2 данные показывают, что деэмульгатор известного состава, проявляет достаточно высокую деэмульгирующую способность в разрушении водонефтяной эмульсии при расходных нормах 10 и 14 г/т, а разработанный нами при расходных нормах 5 и 10 г/т, соответственно. Следует отметить, что при расходных нормах 10 и 14 г/т, деэмульгатор РС-Н показывает очень близкие результаты, но оптимальной расходной нормой является 10 г/т, т.к. при этом происходит эффективное обезвоживание и обессоливание нефти (степень обезвоживания 93 %), а расходная норма 14 г/т экономически нецелесообразна. Для разработанного нами деэмульгатора оптимальной расходной нормой является 5 г/т,

т.к. при увеличении расходной нормы в два раза степень обезвоживания увеличивается только на 0,5 % и составляет 95,5 %.

Также было выявлено, что время разрушения нефтяной эмульсии для разработанного нами деэмульгатора сокращается почти в два раза при равном расходе деэмульгаторов. Остаточное содержание хлоридов в нефти во всех экспериментах не превышало 2 мг/дм³.

Таким образом, рекомендуемая норма расхода деэмульгатора РС-Н составляет 10 г/т, а разработанного нами 5 г/т перерабатываемого сырья.

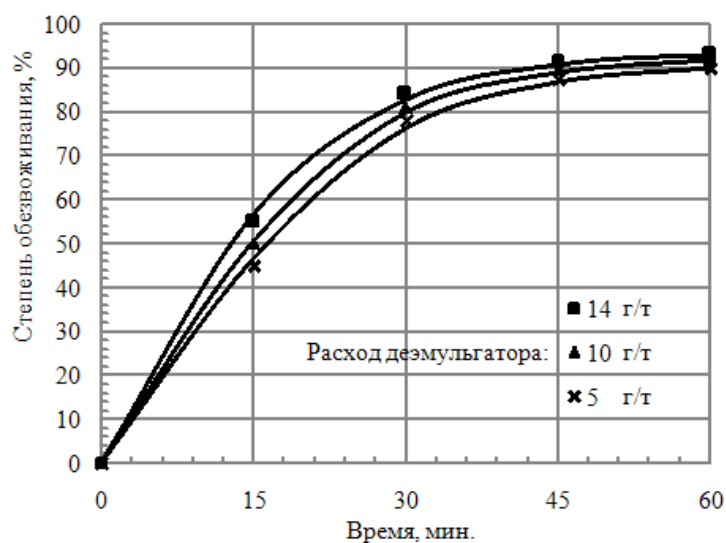


Рисунок 1. Зависимость степени обезвоживания нефти от времени разделения эмульсии для известного деэмульгатора (РС-Н)

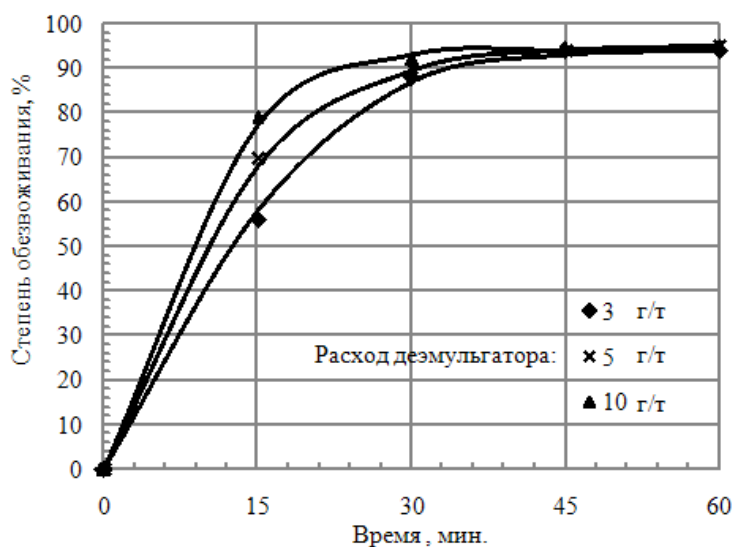


Рисунок 2. Зависимость степени обезвоживания нефти от времени разделения эмульсии для разработанного деэмульгатора

Исследование деэмульгирующей способности деэмульгаторов на примере сырой нефти Салаватского месторождения.

На рис. 3 и 4 приведена зависимость степени обезвоживания нефти от времени разделения эмульсии, при различных расходных нормах для известного (РС-Н) и разработанного нами деэмульгаторов.

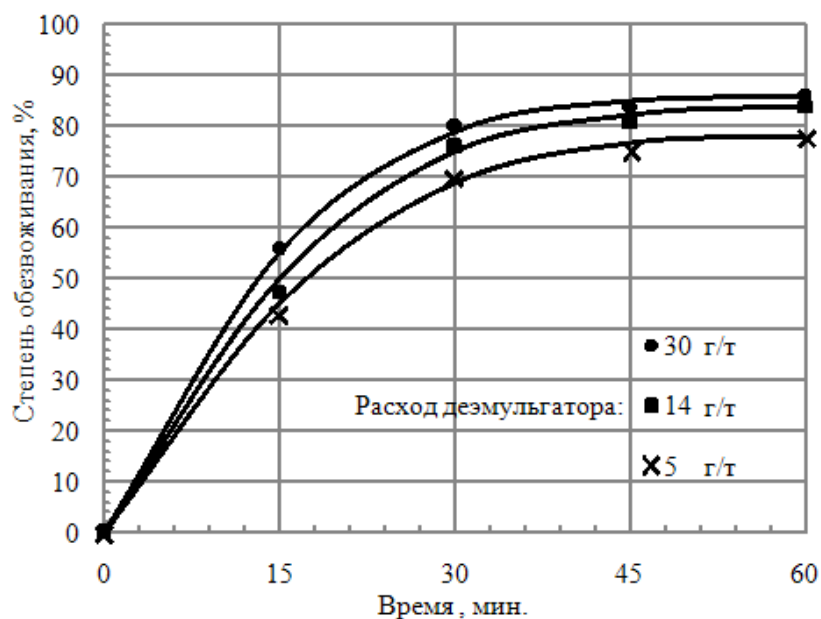


Рисунок 3. Зависимость степени обезвоживания нефти от времени разделения эмульсии для известного деэмульгатора (РС-Н)

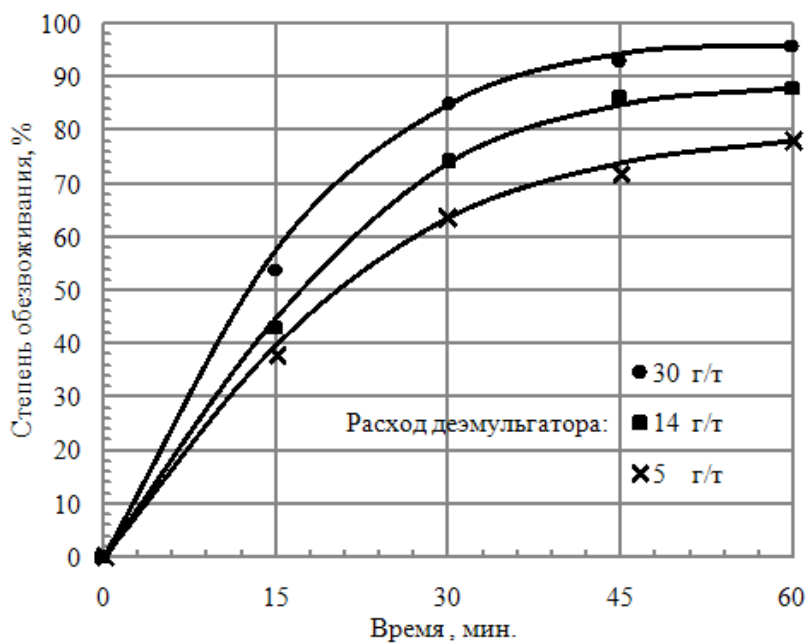


Рисунок 4. Зависимость степени обезвоживания нефти от времени разделения эмульсии для разработанного деэмульгатора

Деэмульгатор известного состава проявляет достаточно высокую деэмульгирующую способность в разрушении водонефтяной эмульсии при расходных нормах 14 и 30 г/т (степень обезвоживания 84 % и 86 %), а разработанный нами при тех же расходных нормах достигает степень обезвоживания 88 % и 96 %, соответственно. Следует отметить, что при расходных нормах 14 и 30 г/т, деэмульгатор РС-Н показывает очень близкие результаты, но оптимальной нормой является 30 г/т, т.к. при этом происходит более глубокое обезвоживание нефти. Для разработанного нами деэмульгатора оптимальной расходной нормой является 30 г/т, т.к. при уменьшении расходной нормы в два раза степень обезвоживания уменьшается на 8 % и составляет 88 %, а содержание хлоридов в обессоленной нефти остается на уровне 72 мг/дм³, против 51 мг/дм³ при расходной норме 30 г/т.

Остаточное содержание хлоридов в нефти во всех экспериментах было в пределах 51 - 84 мг/дм³. Рекомендуемая норма расхода известного деэмульгатора (РС-Н) и разработанного нами 30 г/т перерабатываемого сырья.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что при использовании деэмульгаторов РС-Н и разработанного нами после подготовки сырая нефть Салаватского месторождения (куст № 6), соответствует первой группе подготовленной нефти [8].

Исследование деэмульгирующей способности деэмульгаторов на примере водонефтяной эмульсии Оренбургского месторождения

В экспериментах водонефтяная эмульсия подвергалась термохимической обработке в две стадии. Тем самым имитировались стадии предварительной подготовки нефти на нефтепромысле и окончательной - на НПЗ. На рис. 5 и 6 приведена зависимость степени обезвоживания нефти от времени разделения эмульсии, при различных расходных нормах для известного (РС-Н) и разработанного нами деэмульгаторов.

Приведенные на рис. 5 и 6 данные показывают, что деэмульгатор РС-Н проявляет достаточно высокую деэмульгирующую способность в разрушении водонефтяной эмульсии при расходных нормах 20 и 30 г/т (степень обезвоживания 84,4 % и 93,4 %), а разработанный нами, при тех же расходных нормах, достигает степень обезвоживания 88,5 % и 98 %, соответственно. Следует отметить, что

оптимальной расходной нормой для деэмульгатора РС-Н является 30 г/т, т.к. при этом происходит более глубокое обезвоживание нефти. Для разработанного нами деэмульгатора оптимальной расходной нормой также является 30 г/т (степень обезвоживания 98 %, содержание хлоридов в нефти 20 мг/дм³), т.к. при уменьшении расходной нормы в полтора раза степень обезвоживания уменьшается на 9,5 %, а содержание хлоридов составляет 34 мг/дм³.

Остаточное содержание хлоридов в обезвоженной нефти во всех экспериментах было в пределах 20-65 мг/дм³. Рекомендуемая норма расхода деэмульгатора РС-Н и разработанного нами составляет 30 г/т перерабатываемого сырья.

После проведения первой стадии, нефть подвергалась повторной термохимической обработке, для получения нефти готовой к переработке на НПЗ. Вторая стадия проводилась при температуре 80 °С. На рис. 7 и 8 приведена зависимость степени обезвоживания нефти от времени разделения эмульсии.

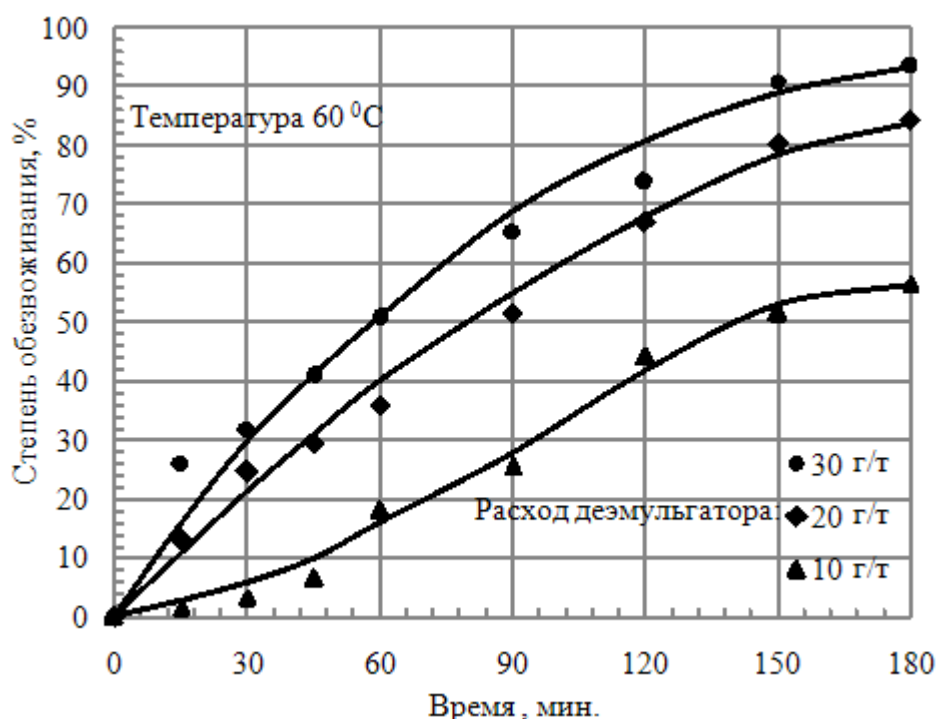


Рисунок 5. Зависимость степени обезвоживания нефти от времени разделения эмульсии для известного деэмульгатора (РС-Н)

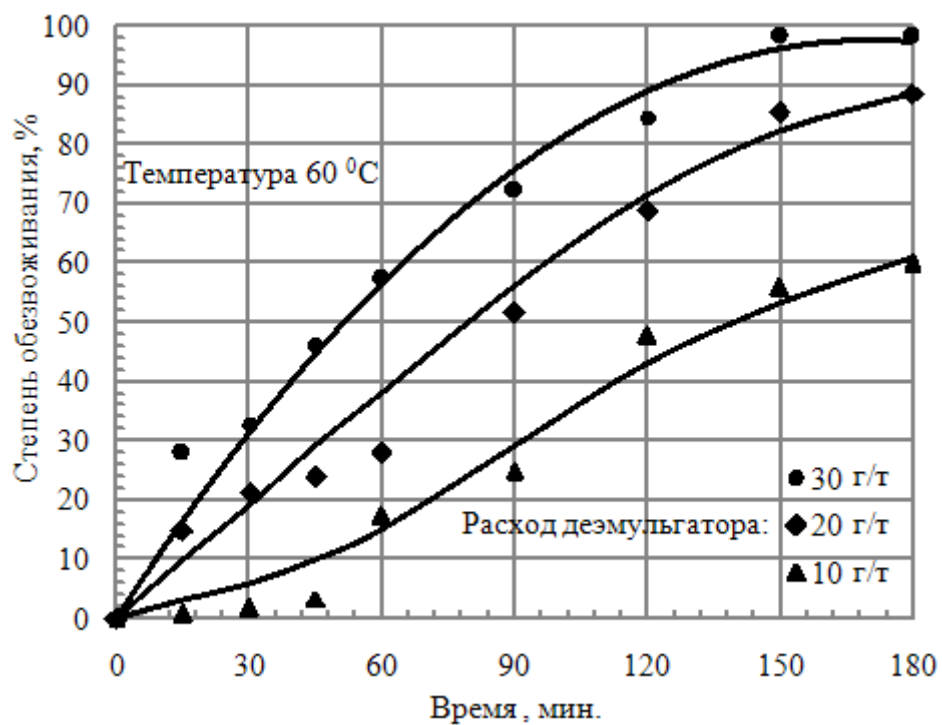


Рисунок 6. Зависимость степени обезвоживания нефти от времени разделения эмульсии для разработанного деэмульгатора

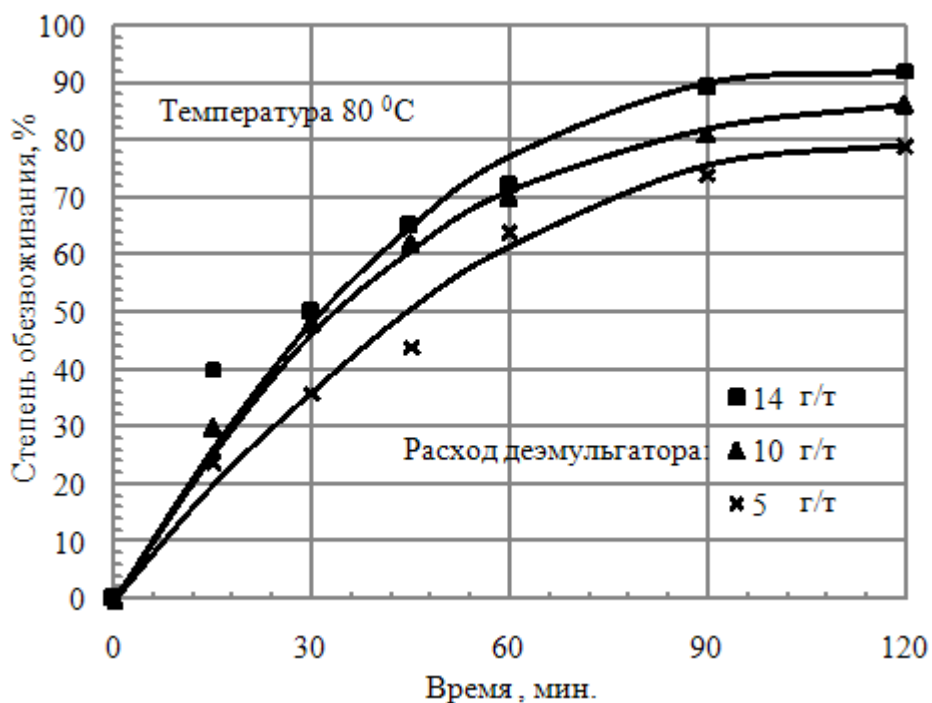


Рисунок 7. Зависимость степени обезвоживания нефти от времени разделения эмульсии для известного деэмульгатора (РС-Н)

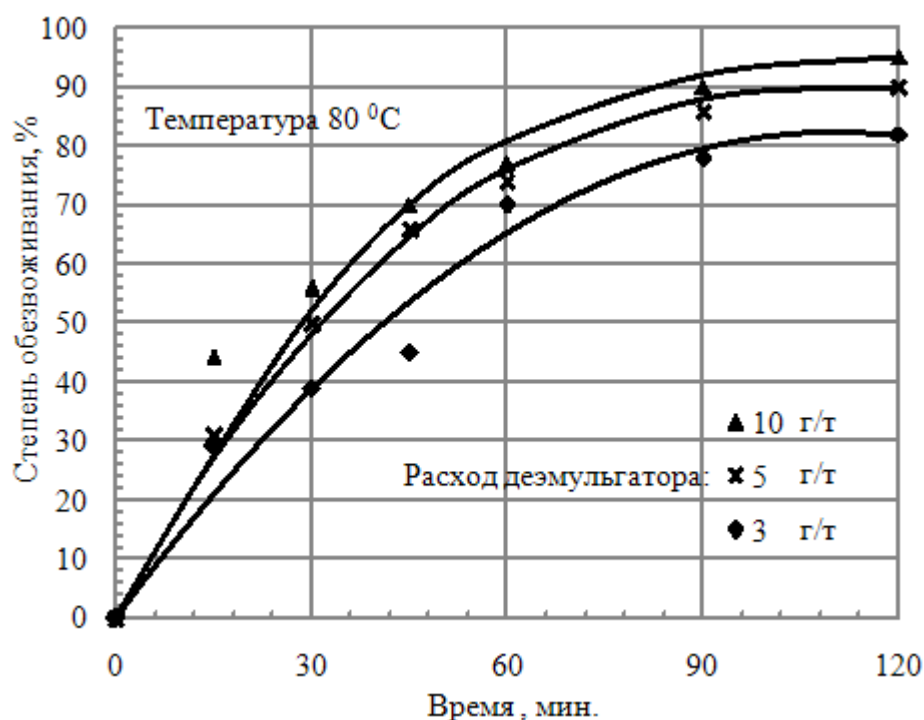


Рисунок 8. Зависимость степени обезвоживания нефти от времени разделения эмульсии для разработанного деэмульгатора

Приведенные на рис. 7 и 8 данные показывают, что деэмульгатор известного состава проявляет достаточно высокую деэмульгирующую способность в разрушении водонефтяной эмульсии при расходных нормах 10 и 14 г/т, а разработанный нами при расходных нормах 5 и 10 г/т, соответственно. Следует отметить, что при расходных нормах 10 и 14 г/т, деэмульгатор РС-Н показывает достаточно близкие результаты, но оптимальной расходной нормой является 14 г/т, т.к. при этом происходит более глубокое обезвоживание и обессоливание нефти (степень обезвоживания 92 %). Для разработанного нами деэмульгатора оптимальной расходной нормой является 10 г/т, т.к. при уменьшении расходной нормы в два раза степень обезвоживания уменьшается на 5 % и составляет 90 %. Остаточное содержание хлоридов в нефти во всех экспериментах не превышало 2 мг/л.

Таким образом, рекомендуемая норма расхода деэмульгатора РС-Н составляет 14 г/т, а разработанного нами 10 г/т перерабатываемого сырья.

В результате проведенных экспериментов установлено, что на первой стадии термохимической обработки получена нефть, соответствующая первой группе

подготовленной нефти [8]. После повторной термохимической обработке при тех же условиях была получена нефть, готовая к дальнейшей переработке на НПЗ.

Нами была сопоставлена достигаемая степень обезвоживания всех рассмотренных типов нефти при оптимальных расходах известного и разработанного деэмульгаторов (рис. 9).

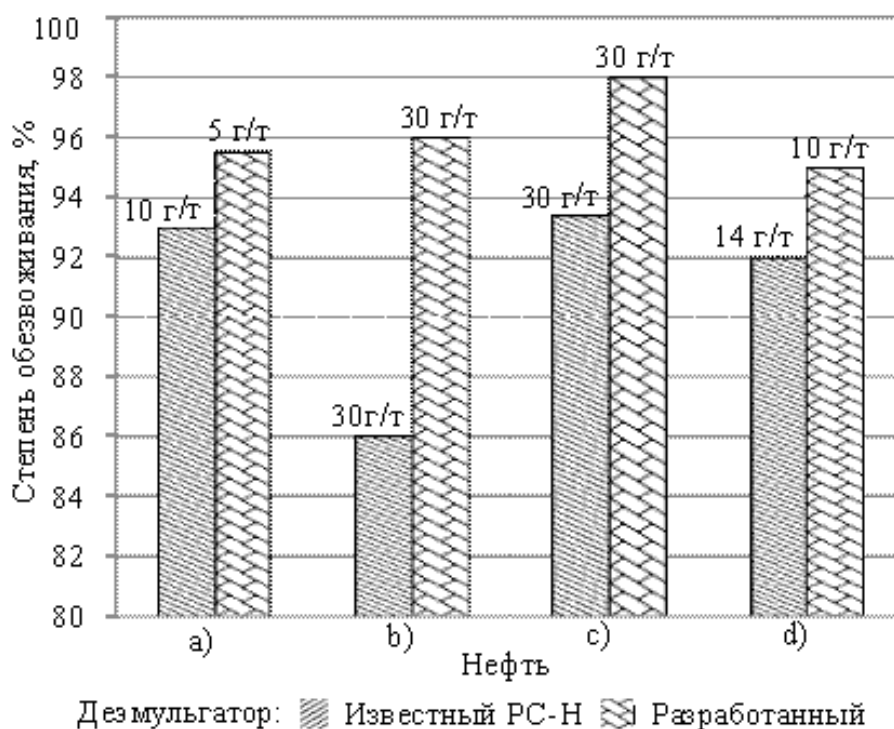


Рисунок 9. Сравнение степени обезвоживания нефти при оптимальных расходах деэмульгаторов:

- а) подготовленная Западно-Сибирская нефть;
- б) сырая нефть Салаватского месторождения;
- в) водонефтяная эмульсия Оренбургского месторождения;
- г) подготовленная нефть Оренбургского месторождения.

В табл. 2 также приведены условия обработки водонефтяных эмульсий и свойства обработанных нефтей при использовании деэмульгаторов РС-Н и разработанного нами.

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что степень подготовки всех типов нефти при использовании разработанного нами деэмульгатора выше, чем известного.

Таблица 2

Сравнение эффективности действия деэмульгаторов

Показатели	Нефть							
	Подготовленная Западно-Сибирская нефть		Сырая нефть Салаватского месторождения		Водонефтяная эмульсия Оренбургского месторождения		Подготовленная нефть Оренбургского месторождения	
Деэмульгатор	РС-Н	Разработанный	РС-Н	Разработанный	РС-Н	Разработанный	РС-Н	Разработанный
Температура, °С	80	80	80	80	60	60	80	80
Давление, атм	1	1	1	1	1	1	1	1
Расходная норма, г/т	10	5	30	30	30	30	14	10
Степень обезвоживания, %	93	95,5	86	96	93,4	98	92	95
Остаточное содержание солей в обезвоженной нефти, мг/дм ³	<2	<2	67	51	39	20	<2	<2
Время разделения эмульсии, мин	60	60	60	60	180	180	120	120

Выводы

1. Разработаны новые составы деэмульгатора для разрушения водонефтяных эмульсий, содержащие АнПАВ (Синтерол) в количестве 25 - 48 % масс., модифицирующие добавки (3 - 8 % масс.) и растворитель (метанольно-альдегидную фракцию и воду) в количестве 1 - 72 % масс. и 0 - 43 % масс., соответственно.

2. Проведены сравнительные лабораторные испытания известного (РС-Н) и разработанного нами деэмульгаторов на трех различных типах нефти (Западно-Сибирской, Салаватской, Оренбургской). Показано, что степень обезвоживания Западно-Сибирской и Салаватской нефтей при использовании нового деэмульгатора достигает 95,5 и 96 %, а известного 93 и 86 %, соответственно. На первой стадии подготовки Оренбургской нефти степень обезвоживания для нового и

известного деэмульгаторов составляет 98 и 93,4 %, а на второй 95 и 93 %, соответственно.

3. Установлено, что при подготовке Западно-Сибирской и Оренбургской нефти расходная норма разработанного деэмульгатора в 2-1,5 раза меньше, чем для известного и составляет 5 и 10 г/т нефти, соответственно. Отмечено, что скорость разделения водонефтяной эмульсии при использовании нового деэмульгатора выше.

4. Показано, что разработанный деэмульгатор более эффективен, чем известный. Опытно-промышленные партии нового деэмульгатора могут вырабатываться в НТЦ ОАО „Салаватнефтеоргсинтез” по действующей технологической схеме, которая сейчас используется для производства деэмульгатора РС-Н.

Литература

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Издательство “Гилем”, 2000. – 672 с.

2. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Худякова А.Д. и др. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. – М.: Химия, 1967. – 200 с.

3. Мовсумзаде Э.М., Мастобаев Б.Н., Зорина С., Дмитриева Т.В. Некоторые химические препараты для подготовки нефти к переработке и транспорту // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2000. – № 12 – С. 38-43.

4. Патент РФ № 2278145. Состав для обезвоживания и обессоливания нефтяных эмульсий / Р.А. Басимова, А.А. Галяутдинов, Х.Х. Рахимов, В.Л. Кадников, Г.Н. Мельников.

5. Патент РФ № 2244733. Способ обезвоживания и обессоливания нефти / Р.А. Басимова, А.А. Галяутдинов, В.Н. Грешнов, М.Р. Зидиханов, М.Х. Ишмияров, Х.Х. Рахимов, М.Н. Рогов.

6. ГОСТ 14870-77. Продукты химические. Методы определения воды. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 14 с.

7. ГОСТ 21534-76. Методы определения содержания хлористых солей. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 17 с.

8. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 12 с.