

Алыкишиева С.Ф.

Мусаева Т.А.

магистр

*Азербайджанский Государственный
Университет Нефти и Промышленно-
сти, Республика Азербайджан, г. Баку*

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Разложение прочных водонефтяных эмульсий считается важной частью подготовки нефти к транспортировке. Таким образом, разработка новых деэмульгирующих композиций для повышения эффективности процесса разложения устойчивых водонефтяных эмульсий остается актуальной.

Настоящее исследование представляет результаты исследований по обезвоживанию устойчивых нефтяных эмульсий на месторождении Мурадханлы с нормой орошения 52% (по массе).

Лабораторные исследования обезвоживания нефти Мурадханлы проводились с использованием композиционных деэмульгаторов. Композиция была приготовлена на основе дисульфана 4411, дисульфана и алкана-415, которые использовались для транспортировки нефти на месторождении Мурадханлы во время лабораторных испытаний эффективности деэмульгирования. Анализируя контролируемые параметры при лабораторных испытаниях устойчивых водонефтяных эмульсий месторождения Мурадханлы, по динамике отделения воды по сравнению с базовым реагентом и по степени остаточной дегидратации нефтяных фаз, наилучшие результаты показали композиции Диссолван-4411 + Алкан. 415 = 1: 1, при 60 °С

Ключевые слова: водонефтяные эмульсии, нефть, деэмульгаторы, деэмульгирование, дегидратация, осаждение, бутылочный тест.

Alykishieva S.F.

Musaeva T.A.

master

**Azerbaijan State University of Oil and
Industry, Republic of Azerbaijan, Baku**

LABORATORY STUDIES OF HIGHLY EFFECTIVE COMPOSITIONS

Decomposition of strong oil-water emulsions is considered an important part of oil preparation for transportation. Thus, the development of new demulsifying compositions to improve the degradation efficiency of stable Water-Oil Emulsions remains relevant. The present study presents the results of studies on dehydration of stable oil emulsions at the he Muradkhanly field with an irrigation rate of 52% (by weight).

Laboratory studies of oil dehydration in Muradkhanly were carried out using composite demulsifiers. The composition was prepared on the basis of disulfane 4411, disulfane and alkane-415, which were used to transport oil at the Muradkhanly field during laboratory tests of the demulsification efficiency. Analyzing the controlled parameters in laboratory tests of stable water- oil emulsions of the Muradkhanly field, according to the dynamics of water separation in comparison with the base reagent and according to the degree of residual dehydration of oil phases, the Dissolvan-4411 + Alcan.415 = 1: 1 compositions showed the best results, at 60 ° C.

Key words: Water-Oil Emulsions, oil, demulsifiers, demulsification, dehydration, sedimentation, bottle testing.

Введение

В ряде нефтяных месторождений Азербайджана в извлеченных продуктах наблюдаются высокие уровни тяжелых углеводородов (асфальтен-смола-парафин (АСП)). Известно, что соединения АСП

характеризуются высокими температурами кристаллизации, что отрицательно сказывается на качестве нефти и затрудняет транспортировку нефти из-за образования отложений АСП в трубопроводах [1-5].

Орошение нефти усиливает образование осадка, повышает температуру его замерзания и увеличивает вязкость. На многих нефтяных месторождениях содержание воды в продукте превышает 90%. При совместном движении нефти, газа и воды по нефтепромысловым коммуникациям в результате смешения фаз образуются различные типы эмульсий и их смесей [6,7]. Процессы обезвоживания и обессоливания нефти важны с точки зрения совершенствования технологии переработки нефти и снижения затрат на ее транспортировку. Осложнения при дегидратации и обессоливании тяжелых и высоковязких нефтей, способных образовывать устойчивые эмульсионные системы, обычно возникают из-за наличия в эмульсиях различных типов смесей, которые также необходимо удалять наиболее эффективными методами. Основным аспектом при приготовлении таких нефтей является разработка композиции деэмульгаторов, так как, существующие реагенты, первоначально используемые при дегидратации и обессоливании нефтяных эмульсий, содержащих большое количество различных смесей, менее эффективны.

Деэмульгаторы, как и другие реагенты в нефтехимии, выбираются в соответствии с алгоритмом: лабораторное испытание - промышленное испытание - промышленное применение. Как правило, при лабораторных испытаниях деэмульгаторов используются как можно более свежие образцы эмульсий. Эмульсии легких нефтей быстро изменяют свои свойства и стареют, а образец, взятый всего несколько часов назад, теряет свое первоначальное состояние. С другой стороны, эмульсии тяжелых нефтей не стареют быстро, таким образом, эти эмульсии можно использовать в течение 24 часов или дольше. Если невозможно получить

свежую нефтяную эмульсию перед каждым испытанием партии, то это следует делать не реже одного раза в день [8,9].

Неудовлетворительное качество нефти, получаемой по технологии, разработанной на многих месторождениях, приводит к образованию эмульсионных слоев вторичного происхождения, нефтешламов и других отходов. В связи с этим, модернизация технологии, решение интенсификации процессов дегидратации реологически сложных нефтей, способных образовывать устойчивую эмульсию, приводит к улучшению качества товарной нефти и экологической обстановки в нефтедобывающих регионах.

Современная технология применения деэмульгаторов основана на сложных физических (растворение, диффузия, седиментация), физико-химических (адсорбция на поверхности раздела фаз нефть – вода, коалесценция) и коллоидно-химических (смачивание, пептизация, флокуляция и др.) процессах. Обработка нефтяной эмульсии деэмульгатором приводит к глубоким качественным изменениям в механизме ее стабилизации и разделению нефтяной эмульсии на исходные фазы. Таким образом, цель технологии применения деэмульгаторов - обеспечить эффективное разложение нефтяных эмульсий, в отрезке, начиная от пунктов группового сбора, до товарных цистерн нефтехранилищ [10].

При добыче нефти из продуктивных пластов на определенной стадии в скважинах появляется вода. Вода, движущаяся в пласте, смешивается с нефтью, поступающей из орошаемых интервалов пласта. Водонефтяная смесь, совместно движущаяся в пласте, скважине и устьевых коммуникациях, постоянно и интенсивно перемешивается, в результате чего происходит диспергирование капель нефти и воды. Компоненты поверхностно-активного вещества в нефти, кристаллы парафина, механические смеси на поверхности капель предотвращают их сближение.

Когда вода присутствует в поднимаемой жидкости, высокая скорость диспергированной воды и нефти в зоне ствола скважины и наличие в нефти природных стабилизаторов эмульсии – асфальтенов и смол, часто приводит к образованию устойчивых водонефтяных эмульсий. Реологические свойства таких эмульсий, особенно эмульсий типа «вода-нефть», мало изучены. Однако установлено, что все они относятся к неньютоновским жидкостям [11]. Показано, что азербайджанские водонефтяные эмульсии проявляют пластический характер. Установлено, что эмульсии в «вода в нефти» также вязкопластичные и псевдопластичные [12].

Устойчивость эмульсии очень зависит от ее дисперсности. Самые устойчивые эмульсии имеют размер капель 0,1-20 мкм. Разложение эмульсии связано с серьезными технологическими и техническими трудностями. Высокая вязкость и долговечность эмульсий на нефтедобыче и сложность их разрушения также усложняют транспортировку и подготовку нефти на месторождениях. Нефтегазовые компании нагревают эмульсию или добавляют специальные реагенты (деэмульгаторы) для ее разрушения. Термическое разложение эмульсии приводит к потере легких фракций, испаряющихся из нефти, и увеличивает стоимость эксплуатации скважин, по причине дороговизны деэмульгаторов. Их получение создает трудности. Если чистая нефть добывается из одних эксплуатационных скважин, а эмульсия из других, 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 снижению пропускной способности грузоподъемника и дебета скважины.

Целью работы является разработка нового композиционного деэмульгатора с высокой деэмульгирующей способностью к агрегатно-устойчивой нефтяной эмульсии и его испытание в процессе первичной подготовки нефти.

Методология исследования

При лабораторных испытаниях использовался метод «бутылочного теста» (статическое осаждение) [13]. Обезвоживание водно-нефтяных систем с реагентами определяли по объему воды, выделенной из эмульсий в разное время, с помощью вышеупомянутого метода «бутылочного теста». Количество воды в нефти определялось по методу Дина-Старка.

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

Основными критериями оценки являются динамика обезвоживания нефти, количество остаточной воды в нефти в соответствии с ГОСТ 39-133-81, качество воды и стенки отстойных цилиндров (визуально).

Для процесса термохимической деэмульсификации в лаборатории использовались следующие композиции:

1. Диссолван-4411 + Алкан 415 = 1: 1
2. Алкан-415 + Диссолван4411 = 2: 1

В настоящем исследовании в лабораторных условиях проводились эксперименты по обезвоживанию нефтяных эмульсий месторождения Мурадханлы с нормой орошения 44 и 72% (по массе).

Выбор этой нефти обусловлен тем, что на существующем месторождении для увеличения добычи нефти используются химические реагенты, применение которых приводит к увеличению устойчивости водонефтяных эмульсий.

Кроме того, нефть в этом месторождении содержит стабилизаторы как парафинового, так и асфальто-смолистого типа и со временем образует прочные эмульсионные системы.

Исследуемые образцы эмульсии помещают в специально градуированные осадители на 100 мл с коническим дном, в каждый из которых с помощью шприца-микродозатора добавляются деэмульгаторы в заранее рассчитанном количестве. Осадители плотно закрывают и встряхивают

вручную в течение 10 минут для равномерного распределения деэмульгаторов в объеме нефтяной фазы и хорошего перемешивания.

Расчет доз деэмульгатора основан на начальном орошении водонефтяных эмульсий без учета плотности деэмульгатора и плотности нефтей.

Расход композиций при лабораторных испытаниях - для Диссолван-4411 + Алкан 415 = 1: 1 составляет –300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, а для Алкан-415 + Диссолван-4411 = 2:1 –400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 г / т. Эксперименты проводились при 60 и 70°С в течение 45, 90, 150, 200 и 240 минут.

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

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

где: m - масса эмульсии, мл;

O_p - заданная доза деэмульгатора, г / т;

W_{or} - начальная средняя норма орошения эмульсии, %.

После перемешивания в шейкере осадители с водонефтяными эмульсиями, обработанными деэмульгаторами, помещают в термостат на время, соответствующее нахождению эмульсии в трубопроводах и технологических нефтедобывающих установках. Температура термостатирования соответствует технологическому температурному режиму обезвоживания нефтей. Количество воды, выделяемое через заранее выбранные интервалы времени, записывается. Кроме того, визуально анализируется качество воды, выделяющейся после обезвоживания нефти. Затем специальный пробоотборник отбирает пробу нефти для определения количества остаточной воды на уровне 10 мм выше границы раздела фаз нефть-вода (ГОСТ 2477-65). Степень обезвоживания эмульсий рассчитывается исходя из объема воды, выделенной с течением времени, зная начальную степень орошения водонефтяной эмульсии.

$$\text{Степень обезвоживания (\%)} = \frac{\text{объем выделённой воды}}{\text{начальная степень орошения}} \cdot 100$$

Методика определения эффективности деэмульгаторов в лабораторных условиях состояла из сравнительных экспериментов. Цель существующих тестов - выбрать более эффективный продукт, чем ряд протестированных продуктов.

Результаты и их обсуждение

Был использован относительно простой метод отделения воды от сырой нефти - химический метод при атмосферном давлении с использованием деэмульгаторов. Относительно быстрым методом сравнительной оценки деэмульгирующей активности химических реагентов является широко используемый метод "бутылочный тест" ("Bottle Test"). Исходя из этого, лабораторные испытания по деэмульгированию водонефтяных эмульсий месторождения Мурадханлы проводились по стандартной методике «бутылочного тестирования проб» в свежесобраных природных устойчивых водонефтяных эмульсиях, в условиях, максимально приближенных к условиям подготовки нефти в установках нефтедобычи.

В результате лабораторных исследований оценена динамика водоотделения и степень остаточного орошения нефтяной фазы (глубина обезвоживания нефти).

В таблице 1-3 показана динамика отделения воды при 60 и 70°C и остаточное количество воды при различных концентрациях композиций. Общая продолжительность процесса деэмульгирования составила 240 минут.

Таблица 1

Результаты деэмульсификации нефти Мурадханлы при 60°C

Название реагента	Расход реагента, г/г	Количество сброса воды при просадке (мин), (%)					Количество остаточной воды, %	
		45	90	150	200	240	Перед деэмульгированием	После деэмульгирования
Без	-	24,0	31,0	38,0	41,0	42,0	52	58

реагентов								
Диссолюва н-4411 + Алкан 415=1:1	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	76,6	98,8	98,9	99,3	99,5		0,5
	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

Таблица 2

Результаты деэмульсификации нефти Мурадханлы при 70°C

Название реагента	Расход реагента, г/г	Количество сброса воды при просадке (мин), (%)					Количество остаточной воды, %	
		45	90	150	200	240	Перед деэмульгированием	После деэмульгирования
Алкан-415 + Диссолюва н4411 = 2: 1	300	27,5	62,8	80,2	89,1	89,3	52	10,7
	350	28,3	65,6	82,0	93,1	93,6		6,4
	400	28,4	67,5	83,5	94,6	95,3		4,7
	450	28,9	68,5	83,8	96,0	96,2		3,8
	500	29,4	72,0	88,5	96,2	96,5		3,5
	550	30,2	75,3	94,1	97,0	97,1		2,9
	600	34,5	78,8	96,2	97,2	97,5		2,5
	650	38,5	80,3	98,2	98,6	98,7		1,3
	700	42,4	84,6	98,5	98,6	98,9		1,1
	750	47,4	87,8	99,1	99,2	99,4		0,6
	800	59,8	96,5	99,3	99,5	99,6		0,4

Таблица 3.

Остаточное количество воды при различных концентрациях композиций

Название реагента	Расход реагента, г/г	Количество сброса воды при просадке (мин), (%)					Количество остаточной воды, %	
		45	90	150	200	240	Перед деэмульгированием	После деэмульгирования
Диссолюва	400	53,4	71,5	94,6	98,7	98,8	52	1.2

н-4411 + Алкан 415 = 1: 1	450	59,7	77,4	95,7	98,6	98,9	52	1.1
	500	60,7	80,6	97,7	98,8	99,1		0.9
	550	63,5	83,2	97,8	99,0	98,3		0.7
	600	66,9	85,8	99,0	99,2	99,4		0.6
	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 + Диссолва н4411 = 2: 1	400	47,5	77,9	93,8	98,1	98,2	52	1.8
	450	49,3	79,7	97,5	99,0	99,1		0.9
	500	50,8	82,9	97,5	99,2	99,3		0.7
	550	50,8	87,7	97,8	99,3	99,5		0.5
	600	51,6	90,5	98,6	99,4	99,6		0.4
	650	51,9	91,6	99,3	99,5	99,7		0.3
	700	52,7	95,9	99,4	99,6	99,8		0.2

Как видно из таблиц, с увеличением концентрации композиции при обеих температурах эффективность деэмульгирования увеличивается, и наилучший результат наблюдается при концентрации 800 г / т композиции Диссолван-4411 + Алкан 415 = 1: 1 при 60°C.

Полученные результаты

1. Впервые в лабораторных условиях на основе деэмульгаторов Dissolvan-4411 и Алкан-415 были приготовлены композиции Dissolvan-4411 + Алкан 415 = 1: 1, Алкан-415 + Dissolvan4411 = 2: 1 и исследованы их влияния на процесс деэмульгирования устойчивых водонефтяных эмульсий месторождения Мурадханлы. Лабораторные испытания проводились для Диссолван-4411 + Алкан 415 = 1: 1 с расходом композиции 300,350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750,800, а для Алкан-415 + Диссолван 4411 = 2: 1 с расходом композиции 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 г / т при 60 и 70°C, в течение 45, 90, 150, 200, 240 минут.
2. По результатам лабораторных испытаний установлено, что композиции демонстрируют хорошую динамику седиментации по сравнению с базовыми реагентами за счет синергетического действия компонентов и при 60, 70°C обеспечивают высокую степень разложения устойчивых водонефтяных эмульсий.
3. Максимальное количество воды, высвободившееся при обезвоживании нефти месторождения Мурадханлы, наблюдалось при температуре

60°C при использовании композиции Диссолван-4411 + Алкан 415 = 1:1.

Литература

1. Рябов В.Г., Старкова Н.Н., Тархов Л.Г., Кудинов А.В. Переработка нефти и газа: учеб. Пособие. Перм. Гос.техн. ун-та, 2008.- 103 с.
2. Хуторянский Ф.М., Галиев Р.Г., Капустин В.М. Глубокое обезвоживание и обессоливание нефти на НПЗ. Современный научно-технический уровень процесса // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., 2007. -Т. 3.- с. 461
3. Schramm L.L. In emulsion fundamentals and applications in the petroleum industry. Washington D.C.: American Chemical Society, 1992.
4. Матиев К.И., Ага-заде А.Д., Келдибаева С.С. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений различных месторождений. // SOCAR Proceedings. 2016.- № 4.- с. 64-68.
5. Бахтизин Р.Н., Каримов Р.М., Мастобаев Б.Н. Влияние высокомолекулярных компонентов на реологические свойства в зависимости от структурно-группового и фракционного состава нефти. // SOCAR Proceedings. 2016.- № 1.-с. 42-50.
6. Kokal S. In petroleum engineering handbook: general engineering. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineering, 2006.
7. Мингазов Р.Д. Композиционные составы для разрушения водонефтяных эмульсий на основе олигоуретанов и ионогенных поверхностно-активных веществ. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Казань: ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 2012.
8. Матиев К.И., Ага-зде А.Р., Алсафаров М.Э., Акберова А.Ф. // SOCAR Proceedings. 2018.- № 1.-с. 75-82.
9. Персиянцев М.Н., Загороднев С.М., Клейменов В.Ф., Самакаев Р.Х., Лужецкий В.П. Опыт применения реагент-деэмульгатора «ДИН» на

- Савельевской УПСВ НГДУ «Бузулукнефть» // Геология и эксплуатация нефтяных и газонефтяных месторождений Оренбургской области.- Оренбург, Оренбургское книжное издательство, 1999.- с. 259-262
10. Мухамадиев А.А., Нотов С.В. Результаты опытно-промышленных испытаний деэмульгатора «Алкиокс-516» на объектах ОАО «Самотлорнефтегаз» // Журн. Нефтяное хозяйство, 2008.- №5.- с. 74-75.
 11. Небогина Н.А., Прозорова И.В., Юдина Н.В. Влияние содержания воды в нефти на формирование и реологические свойства водонефтяных эмульсий // Журн. Нефтяное хозяйство, 2008.- № 12.-с. 90-92.
 12. Лутфуллин М.Ф., Мухамадиев А.А., Агниева С.В., Юнусов А.И. Результаты применения деэмульгатора Decleave S-1251 на Малоичском месторождении ОАО «Севернонефтегаз» ТНК-ВР // Журн. Нефтяное хозяйство, 2005.- №5.- с. 94-96
 13. Сахабутдинов Р.З., Губайдуллин .Ф. Р., Хамидуллин. Р. Ф. Методики испытаний деэмульгаторов для промышленной подготовки нефти: метод. указания. Казань. Казан. гос. технолог. Ун-т, 2009. -35с.