



ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПОДБОРУ ЭФФЕКТИВНЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ДЛЯ ПЕРВИЧНОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ И ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ТРУДНОРАЗРУШАЕМОЙ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

А.Д.Ага-заде*, А.М.Самедов, М.Э.Алсафарова, А.Ф.Акперова

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Studies on the Selection of Effective Demulsifiers for Initial Treatment of Oil and Dehydration of Hardly Breakable Water-Oil Emulsion

A.D.Agazade, A.M.Samedov, M.E.Alsafarova, A.F.Akberova

«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

Studies were conducted on the selection of effective demulsifiers for the initial preparation of water-oil emulsion and dehydration of a hard-to-break water-oil emulsion (TRVNE) formed during the preparation of crude oil. It has been established that, based on the results of a bottle test, the ND-12A demulsifier provides the maximum dehydration of oil in comparison with the dissolving agent Dissolvan-4411 under certain test conditions. As a result of tests with TRVNE samples, the ND-12A demulsifier was selected as an effective demulsifier. Unlike Dissolvan-4411, the demulsifier ND-12A makes it possible to completely destroy the TRVNE with a clear interface. The residual water content in the oil is minimal, and the mechanical impurities are in the order of the norm.

Keywords:

Water-oil emulsion;
Hard-to-break water-oil emulsion;
Demulsifier;
Bottle test;
Flow;
Demulsification conditions.

© 2019 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

Введение

Постоянно возрастающая доля добычи высоковязких нефтей угленосного горизонта существенно усугубляет проблему промышленной подготовки нефти, так как эти нефти способны к образованию с сопутствующими пластовыми водами устойчивых эмульсий. Устойчивость нефтяных эмульсий зависит от величины глобул воды (ее дисперсности), плотности и вязкости нефти, содержания в ней легких фракций углеводородов, эмульгаторов и стабилизаторов эмульсии, а также от состава и свойства эмульгированной воды [1, 2]. К естественным стабилизаторам эмульсий относят содержащиеся в нефти асфальтены, смолы, нафтены и парафины. Кроме того, к ним относят мельчайшие твердые частицы веществ (глина, кварц, соли и т.д.), находящихся в продукции скважин во взвешенном состоянии [3, 4]. Вместе с тем тенденция повышения агрегативной устойчивости и вязкости эмульсионных систем влечет за собой увеличение удельного расхода деэмульгаторов и низкому

качеству подготавливаемой нефти на промыслах, а также появления промежуточного слоя или же так называемой трудноразрушаемой водонефтяной эмульсии (ТРВНЭ) [5]. В связи с этим разработка и изыскание наиболее эффективных деэмульгаторов, новых приемов в технологиях процессов обезвоживания и обессоливания термодинамически и реологически осложненных нефтей является актуальной задачей для многих месторождений.

В настоящее время практически на всех месторождениях товарная нефть получается с применением деэмульгаторов. Однако до настоящего времени основным условием необходимой эффективности деэмульгаторов считался подбор для нефти конкретных месторождений методом «проб и ошибок». Из-за отсутствия коллоидно-химических основ получения композиционных деэмульгаторов существенного повышения их эффективности длительное время не наблюдалось. По этой причине в последние годы проводятся интенсивные работы по повышению эффективности деэмульгаторов. Предложен способ [6-8] повышения эффективности деэмульгаторов путем получения их модификаций. Суть

*E-mail: aygunshukurova@gmail.com

<http://dx.doi.org/10.5510/OGP20190100380>

данного способа получения деэмульгаторов заключается в достижении такой оптимизации межмолекулярных взаимодействий, при которой они приобретают способность находиться в своих растворах в виде критической эмульсии [9].

Цель работы

Целью настоящей работы является подбор деэмульгаторов, обладающих способностью эффективно деэмульгировать водонефтяные эмульсии при первичной подготовке нефти, а также ТРВНЭ, образующиеся во время обработки сырой нефти.

Постановка задачи

Большинство разрабатываемых месторождений находятся на поздней стадии эксплуатации и характеризуются высокой обводненностью продукции скважин (85-90%). В результате первичного сброса воды в условиях промысла, в цех первичной подготовки нефти (ЦППН) поступает нефть с остаточной обводненностью ~12%. На всех объектах используется водорастворимый деэмульгатор Диссолван-4411 для увеличения объемов сбрасываемой воды.

Одной из проблем, сложившихся к настоящему времени в подготовке нефти, является проявление устойчивых ТРВНЭ, в некоторых случаях визуально кажущиеся как эмульсии с примесью гидрофобного осадка. С целью утилизации ТРВНЭ соответствующий деэмульгатор должен обладать высокой межфазной активностью в отношении адсорбционной оболочки вокруг глобул воды. В целом для системы сбора и подготовки скважинной продукции разрабатываемых месторождений имеется производственная необходимость замены водорастворимого деэмульгатора - Диссолван-4411 на высокоэффективные нефтерастворимые деэмульгаторы.

Экспериментальная часть

Были проведены боттл-тесты по подбору эффективных деэмульгаторов для первичной подготовки нефти в сравнении с Диссолван-4411. В качестве деэмульгаторов были подобраны образцы типа НД (НД-10А, НД-12А, НД-18А). Деэмульгаторы НД содержат в своем составе поверхностно-активное вещество (ПАВ) неионогенного типа, растворитель и аминоксодержащее органическое вещество. Вначале тесты были проведены с водонефтяной эмульсией после установки деэмульсационного отстоя (УДО). Исходная концентрация связанной воды в нефти составила 0.92%. При условиях - расход деэмульгатора 80 г/т, температура деэмульсации 69 °С, время отстоя 1 час - проведения боттл-тестов, результаты по содержанию остаточной воды для Диссолван 4411, НД-10А, НД-12А, НД-18А, соответственно были равны 0.03, 0.12, 0 и 0.06%. Были проведены аналогичные тесты с водонефтяной эмульсией до УДО (исходная концентрация связанной воды в нефти составила 4.4%), при одинаковых условиях

проведения экспериментов. Результаты по содержанию остаточной воды для Диссолван-4411, НД-10А, НД-12А, НД-18, соответственно, были 0.93, 1.05, 0.19, 0.46%. Следующие тесты были осуществлены с образцами водонефтяной эмульсии, поступающей в ЦППН, в которой исходная концентрация связанной воды в нефти составила 12.4%. Условия проведения тестов: расход деэмульгатора - 60 г/т; температура деэмульсации - 63 °С; время отстоя - 2 часа. Результаты по содержанию остаточной воды для Диссолван-4411, НД-10А, НД-12А, НД-18А, соответственно равны, 5.5, 5.9, 1.2, 2.5%.

Таким образом, среди деэмульгаторов НД-12А проявил высокую эффективность при подготовке нефти с помощью термохимического метода. Поэтому для проведения последующих испытаний был использован только НД-12А в сравнении с Диссолван-4411. Результаты анализа по определению содержания остаточной воды после деэмульсации с Диссолван-4411 и НД-12А образцов водонефтяной эмульсии из установки сброса воды (расход деэмульгатора - 60 г/т, температура деэмульсации - 63 °С, время отстоя - 40 мин.) следующие: 7.05 и 0.89%. Исходная концентрация связанной воды в нефти составила 17.6%. Аналогичные тесты были проведены с образцом смеси водонефтяных эмульсий, поступающих из установок сброса первичной воды. Средняя исходная концентрация связанной воды в смеси водонефтяной эмульсии составила 12.7%. Содержание остаточной воды для Диссолван-4411 и НД-12А составляет, соответственно, 6.93 и 3.16%. С этими же образцами водонефтяных эмульсий были проведены тесты с дозировкой 140 г/т при 69 °С. Результаты с отстоями 40 мин и 1 часа для Диссолван-4411 и НД-12А составляют, соответственно, 7.0 и 1.5%, 2.96 и 0.47%.

На последней стадии были проведены эксперименты по определению глубины обезвоживания (поинтервальный анализ) смеси водонефтяных эмульсий, поступающих из установок сброса первичной воды, в которых средняя исходная концентрация связанной воды в нефти составила 12.7%. Условия проведения тестов: расход деэмульгатора - 140 г/т; температура деэмульсации - 69 °С; время отстоя - 2 часа. Количество оставшейся воды в нефти определено поэтапно - 4 раза. Содержание остаточной воды для НД-12А составляло 0.47, 0.49, 0.50, 0.52%, а для Диссолван-4411 - 2.96, 3.74, 6.43, 8.17%. Из результатов стало ясно, что в этих случаях деэмульгирующая активность НД-12А (интенсивность обезвоживания и степень обезвоживания) является высокой по сравнению с Диссолван-4411. Следовательно, поинтервальный анализ является необходимым этапом боттл-теста.

Таким образом, по результатам боттл-теста становится ясным, что деэмульгатор НД-12А при определенных вышеизложенных условиях тестирования обеспечивает максимальное обезвожи-

вание нефти по сравнению с деэмульгатором Диссолван-4411. Поэтому считается весьма целесообразным провести опытно-промышленные испытания деэмульгатора НД-12А при первичной подготовке нефти.

Был отобран образец ТРВНЭ с резервуара вертикального стационарного (РВС) с 3-х метров (со дна) глубины. Исходная вода в ТРВНЭ составляет 25.95%, механические примеси 11.2%. Проведены боттл-тесты по подбору высокоэффективного деэмульгатора для разрушения ТРВНЭ. Деэмульсация ТРВНЭ протестирована с деэмульгаторами НД-12А, НД-4 и НД-5. Деэмульгаторы были введены с удельным расходом 200 г/т. Время деэмульсации 6 часов, температура 71 °С. После деэмульсации содержание воды в нефти составляет, соответственно, 0.41, 1.58 и 0.97%. Следовательно, НД-12А является более высокоэффективным по сравнению с другими модификациями деэмульгаторов. Поэтому в следующих боттл-тестах в качестве деэмульгатора был использован НД-12А. С целью определения оптимального удельного расхода НД-12А использовали в 4-х концентрациях: 150, 200, 250 и 300 г/т. Результаты боттл-теста соответственно: 0.69, 0.41, 0 и 0%. Исходя из этих данных, расход деэмульгатора в количестве 250 г/т является оптимальным удельным расходом для НД-12А. Поэтому в последующих боттл-тестах дозировка НД-12А составляла 250 г/т. Исследована кинетика разрушения ТРВНЭ с РВС. Результаты исследования показывают, что процесс разрушения ТРВНЭ при 71 °С практически завершается в течение 7-и часового отстоя. Были проведены аналогичные боттл-тесты (в течение 5-и часового отстоя) при 61 и 65 °С (в соответствии с температурой жидкости на выходе печи). Содержание остаточной воды в этих случаях составляет, соответственно, 0 и 0.43%. Результаты в течение 7-и часового отстоя составляют соответственно 0 и 0%. Послойный анализ (при 61 °С, в течение 7-и часового отстоя) глубины обезвоживания (поинтервальный анализ) образца пробы ТРВНЭ показывает, что до четкой границы раздела фаз, нефтяная фаза прак-

тически чистая. Следует отметить, что в нижней части жидкости (т.е. в зоне воды с механической примесью), по внутренней поверхности химического стакана обнаружены тонкие кристаллические полосы ярко зеленого цвета. Эти тонкие полосы подлежат соединениям железа, которые в виде частиц находились в адсорбционных оболочках вокруг глобул воды в ТРВНЭ до процесса деэмульсации. Благодаря высокой поверхностной активности деэмульгатора НД-12А, частицы соединения железа в результате адсорбционной конкуренции вытеснялись из оболочек и вновь адсорбировались по слоям на поверхности химического стакана. Наличие частиц внутри адсорбционной оболочки обеспечивает высокую стойкость рассматриваемой водонефтяной эмульсии. Поэтому вытеснение их из адсорбционной оболочки вокруг глобул воды, облегчает термохимическое разрушение высокостойких эмульсий. Это является прямым экспериментальным доказательством преимущества деэмульгатора НД-12А по сравнению с Диссолван-4411.

Отбор проб ТРВНЭ с РВС проведен послойно с 9 до 1.75 м глубины. Определены содержание воды и механических примесей в нефти в каждом слое. Деэмульсация проб ТРВНЭ была проведена с деэмульгатором НД-12А. Следует отметить, что для этих образцов после деэмульсации также обнаружены подобные тонкие полосы. Результаты проведенных исследований приведены в таблице.

Из таблицы видно, что с ростом глубины отбора проб содержание воды и механических примесей в ТРВНЭ, ранее обработанной Диссолваном-4411, повышается (соответственно, от 8.3 до 41.3% и от 1.17 до 29.41%). Содержание воды в нефти, после деэмульсации с НД-12А в интервале глубины отбора проб 5-9 м, как следует из таблицы равно 0%, а для глубины 3 и 4 м также соответствуют нормам установленным для товарной нефти, т.е. не более 0.5%. Количество механических примесей также резко снижается (23-155 раза) и находятся в порядке нормы (0.05%). По образцам деэмульгированных проб четко наблюдается граница раздела фаз из чистой нефти и

Результаты анализов проб ТРВНЭ, отобранных из РВС					Таблица
Уровень отбора проб, м	Количество воды в ТРВНЭ, %		Количество механических примесей в ТРВНЭ, %		Количество нефти, %
	Обработанная с Диссолваном- 4411	Обработанная с НД-12А	Обработанная с Диссолваном- 4411	Обработанная с НД-12А	
3	41.3	0.29	29.41	0.19	28.8
4	24.8	0.06	11.23	0.15	63.7
5	12.4	0	10.17	0.12	77.3
6	11.5	0	3.30	0.10	85.1
7	10.8	0	2.78	0.09	86.3
8	10.3	0	1.58	0.07	88.3
9	8.3	0	1.17	0.05	90.4

смеси воды с механической примесью.

Проведены эксперименты по определению глубины обезвоживания (поинтервальный анализ) образца пробы ТРВНЭ, отобранной с 5 метров глубины из РВС и обработанный с НД-12А. Анализ проведен поочередно 4 раза. Установлено, что в трех случаях количество оставшейся воды в нефти равно 0%, а в 4-ом случае (близко к водному слою), содержание остаточной воды равно 0.12%. После четвертого образца в химическом стакане находится водный слой с механическими примесями.

Таким образом, в результате испытаний в качестве высокоэффективного деэмульгатора подобран деэмульгатор НД-12А. В отличие от Диссолван-4411 деэмульгатор НД-12А позволяет практически полностью разрушить ТРВНЭ с четкой границей раздела фаз, содержание остаточной воды в нефти близко к 0%, а содержание механических примесей в нефти в порядке нормы (0.05%). Поэтому деэмульгатор НД-12А был рекомендован для проведения опытно-промышленного испытания.

Выводы и рекомендации

По результатам проведенных боттл-тестов установлено, что деэмульгатор НД-12А, с учетом технологических условий подготовки сырой нефти, обеспечивает максимальное обезвоживание нефти по сравнению с деэмульгатором Диссолван 4411. Поэтому проведение опытно-промышленного испытания деэмульгатора НД-12А при первичной подготовке нефти считается целесообразным.

В результате испытаний с образцами ТРВНЭ из РВС, в качестве высокоэффективного деэмульгатора подобран НД-12А. В отличие от Диссолвана-4411 (содержание остаточной воды 8.3-41.3%, а содержание механических примесей 1.17-29.4%), позволяет практически полностью разрушить ТРВНЭ с четкой границей раздела фаз, содержание остаточной воды в нефти близко к 0%, а содержание механических примесей в нефти в порядке нормы (0.05%). Поэтому, деэмульгатор НД-12А был рекомендован для проведения опытно-промышленного испытания для обезвоживания трудноразрушаемой эмульсии.

Литература

1. Фролов, Ю. Г. (1982). Курс коллоидной химии. П1. Ю.Г.Фролов. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Москва: Химия.
2. Позднышев, Г. Н. (1982). Стабилизация и разрушение эмульсий. Москва: Недра.
3. Матиев, К. И., Ага-заде, А. Д., Келдибаева, С. С. (2016). Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений различных месторождений. *SOCAR Proceedings*, 4, 64-68.
4. Бахтизин, Р. Н., Каримов, Р. М., Мастобаев, Б. Н. (2016). Влияние высокомолекулярных компонентов на реологические свойства в зависимости от структурно-группового и фракционного состава нефти. *SOCAR Proceedings*, 1, 42-50.
5. Толенбергенев, Е. К. (2012). Новые подходы к переработке амбарной нефти на месторождениях «Узень» и «Карамандыбас». *SOCAR Proceedings*, 4, 43-52.
6. Семихина, Л. П., Шабаров, Ф. Г., Перекупка, А. Г. (2009). Разработка нефтепромысловых реагентов на основе жидкокристаллической нанотехнологии. Сборник трудов региональной научно-практической конференции «Нанотехнологии Тюменской области». Тюмень: Изд-во ТюмГУ.
7. Семихина, Л. П., Перекупка, А. Г., Плотникова, Д. В., Журавский, Д. В. (2009). Повышение эффективности деэмульгаторов путем получения их наномодификаций. *Вестник ТюмГУ. Серия «Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика»*, 6, 88-93.
8. Сейдов, А., Пронин, Ф., Ягудин, А. (2008). Анализ рынка нефтепромысловых реагентов. Москва: АТ Консалтинг компании.
9. Семихина, Л. П. (2009). Способ определения диэлектрической и динамической магнитной проницаемости веществ в низкочастотной области с помощью индуктивных L-ячеек. Патент РФ №2347230.

References

1. Frolov, Yu. G. (1982). Course in colloid chemistry. Surface occurrences and disperse systems. Moscow: Khimiya.
2. Pozdnyshev, G. N. (1982). Stabilization and breakdown of oil emulsions. Moscow: Nedra.
3. Matiyev, K. I., Aga-zade, A. D., & Keldibayeva, S. S. (2016). Removal of asphaltene-resin-paraffin deposits of various fields. *SOCAR Proceedings*, 4, 64-68.
4. Bahtizin, R. N., Karimov, R. M., & Mastobaev, B. N. (2016). The effect of high-molecular components on flow properties, depending on the structural-group and fractional oil content. *SOCAR Proceedings*, 1, 42-50.
5. Tolepbergenov, E. K. (2012). New approach for refining of oil pit on "Uzen" and "Karamandybas" fields. *SOCAR Proceedings*, 4, 43-52.
6. Semikhina, L. P., Šabarov, F. G., Perekupka, A. G. (2009). Razrabotka neftepromyslovyh reagentov na osnove židkokristalličeskoj nanotehnologii. Sbornik trudov regional'noj naučno-praktičeskoj konferencii «Nanotehnologii Tûmenskoj oblasti». Tûmen': Izd-vo TûmGU.
7. Semikhina, L. P., Perekupka, A. G., Plotnikova, D. V., & Zhuravskiy, D. V. (2009). Demulsifiers effectiveness increase due to their nano-modifications production. *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, 6, 88-93.
8. Sejdov, A., Pronin, F., Âgudin, A. (2008). Analiz rynka neftepromyslovyh reagentov. Moskva AT Konsalting kompanii.
9. Semikhina, L. P. (2009). Method of determination of dielectric and dynamic magnetic conductivity of substances in low-frequency field by means of inductive L-cells. *RU Patent 2347230*.

Исследования по подбору эффективных деэмульгаторов для первичной подготовки нефти и обезвоживания трудноразрушаемой водонефтяной эмульсии

А.Д.Ага-заде, А.М.Самедов, М.Э.Алсафарова, А.Ф.Акперова
НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Проведены исследования по подбору эффективных деэмульгаторов для первичной подготовки водонефтяной эмульсии и обезвоживания ТРВНЭ, образующихся при подготовке сырой нефти. Установлено, что по результатам боттл-теста деэмульгатор НД-12А при определенных условиях тестирования обеспечивает максимальное обезвоживание нефти по сравнению с деэмульгатором Диссолван-4411. В результате испытаний с образцами ТРВНЭ, в качестве эффективного деэмульгатора подобран деэмульгатор НД-12А. В отличие от Диссолвана-4411 деэмульгатор НД-12А позволяет практически полностью разрушить ТРВНЭ с четкой границей раздела фаз, содержание остаточной воды в нефти минимальное, а механических примесей в порядке нормы.

Ключевые слова: водонефтяная эмульсия; трудноразрушаемая водонефтяная эмульсия; деэмульгатор; боттл-тест; расход; условие деэмульсации.

Neftin ilkin emalı və çətin parçalanan su-neft emulsiyasının susuzlaşdırılması üçün effektiv deemulqatorların seçilməsinin tədqiqi

Ə.D.Ağa-zadə, A.M.Səmədov, M.E.Əlsəfərova, A.F.Əkbərova
«Neftqazelmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Su-neft emulsiyasının ilkin hazırlanması və xam neftin hazırlanması zamanı əmələ gələn çətin parçalanan su-neft emulsiyasının (ÇPSNE) susuzlaşdırılması üçün müvafiq effektiv deemulqatorların seçilməsi üzrə tədqiqatlar aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, bəttl-test nəticələrinə əsasən ND-12A deemulqatoru müəyyən test şəraitlərində Dissolvan-4411 deemulqatoru ilə müqayisədə neftin maksimal susuzlaşmasını təmin edir. ÇPSNE nümunələri ilə sınaqlar nəticəsində yüksək effektiv deemulqator kimi ND-12A reagenti seçilmişdir. Dissolvan-4411-dən fərqli olaraq ND-12A deemulqatoru fazaların dəqiq ayrılması ilə ÇPSNE-ni praktiki olaraq tam parçalayır. Neftdə qalıq suyun miqdarı minimal, mexaniki qarışıqlar isə norma tərtibində olur.

Açar sözlər: su-neft emulsiyası; çətin parçalanan su-neft emulsiyası; bəttl-test; sərf; deemulsasiya şəraiti.