

Российский государственный университет нефти и газа имени И.
М.Губкина
Кафедра технологии химических веществ для нефтяной и газовой
промышленности

Материалы к лекциям на тему «Промысловая подготовка нефти,
газа и воды. Химические реагенты, технологии»

Лектор: проф. Низова С.А.

Москва, 2012г.

Рекомендуемая литература

1. Дуношкин И.И. Сбор и подготовка скважинной продукции нефтяных месторождений. Учебное пособие. – М.: изд-во Нефть и газ РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2006. – 320с.
2. Лутошкин Г.С. (Георгий Сергеевич). Сбор и подготовка нефти, газа и воды. Учебник для вузов. – М.: Торгово-издательский дом «Альянс», (Издание третье, стереотипное. Перепечатанное со второго издания 1979г.), - 2005. – 319с.
3. Тронов В.П. (Валентин Петрович). Промысловая подготовка нефти. – М.: Недра, 1977. – 270с.
4. Тронов А.В. (Анатолий Валентинович). Технологические процессы и оборудование для подготовки нефтепромысловых вод. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ». – 2002. – 416с.22
5. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение эмульсий. – М.: Недра, 1982, - 222с.
6. Глущенко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия: Изд-во в 5-ти т. – М.: Интерконтакт Наука, 2010г. – Т.2. . Глущенко В.Н., Силин М.А. Объемные и поверхностно-активные свойства жидкостей. – 549с.
7. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М. Техноло22ия обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. – М.: Химия, 1985. – 168с.
8. Низова С.А.. Охрана водного бассейна от загрязнений. Кн. Экология нефтегазового комплекса (ч. 2, гл. – 1-3). Учебное пособие. Т.1. По общ. ред. А.И. Владимирова и В.В. Ремезова. – М.: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003 – С. 183 – 286.
9. Лыков О.П., Низова С.А., Толстых Л.И. Химические реагенты нефтегазовой отрасли. Свойства. Применение. Экология. Учебное пособие. – М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2007, – 208с.
10. Сахабутдинов Р.З., Губайдулин Ф.В., Исмагилов И.Х., Космачева Т.Ф. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. – 324с.
11. Берне Ф., Кордонье Ж. Водоочистка. – М.: Химия, 1997, - 288с.
12. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 487с.
13. Журналы: Нефтяное хозяйство; Нефтепромысловое дело; Нефтегазовые технологии; Технологии нефти и газа; Известия Академии промышленной экологии. Защита окружающей среды в нефтегазовом 2 комплексе и др.

Введение

На долю России приходится ~12% мировых разведанных запасов нефти и примерно 9% на ее добычу.

Доля РФ в мировых разведанных запасах газа составляет 18,0% и примерно 15% его добычи.

В 2010 и 2011 годах Россия заняла первое место в мире по добыче нефти и второе, первое место по добыче газа.

Ежегодная добыча нефти Группой «Газпром» в 2006-2011 годах увеличилась соответственно с 45,6 до 53,9 млн.тонн. Рост достигнут благодаря развитию имеющихся нефтяных активов и приобретению долей в новых активах.

Добыча нефти на месторождении представляет собой непрерывное многотоннажное производство, включающее основные этапы:

I этап — извлечение из недр пластовой нефти с сопутствующими ей водой и газом к забоям добывающих скважин, и подъем скважинной продукции от забоев на поверхность; учет количества добытой нефти и воды.

II этап — компенсация добытой из недр нефти обратной закачкой в залежь подготовленной добытой и воды из других источников; учет количества закачиваемой воды в пласт воды.

III этап — сбор и внутрипромысловый транспорт продукции добывающих скважин от их устьев до замерных установок (ЗУ), дожимных насосных станций (ДНС) и центральных пунктов сбора (ЦПС);

- промысловая подготовка нефти до товарных кондиций;
- подготовка попутно добываемой воды для ее утилизации с целью поддержания пластового давления (ППД);

– подготовка попутного газа;

– коммерческий учет количества товарной нефти и ее сдача товаротранспортным организациям

В настоящее время обводненность скважинной продукции в нефтедобывающей отрасли России превышает 86%, поэтому в сочетании с низкими значениями нефтеотдачи, задача подготовки попутной пластовой воды для ее утилизации в системе ППД приобретает важное значение.

Особо следует отметить возрастающую роль химических реагентов, так как современные способы и приемы обезвоживания и обессоливания нефтей, особенно тяжелых, подготовки воды эффективны в сочетании с такими реагентами как деэмульгаторы, флокулянты, коагулянты.

В данных лекциях уделено внимание коллоидно-химическим основам образования и разрушения водонефтяных эмульсий, обзору технологий подготовки нефти и воды, характеристике и механизмам действия химических реагентов, принципам их получения или выбора в зависимости от физико-химических характеристик скважинной продукции и условий ее разделения.

Ряд вопросов, касающихся подготовки нефти и воды, предлагается студентам изучить самостоятельно (см. Методические рекомендации студентам).

Условные обозначения

Месторождения:



Газовые



Газоконденсатные



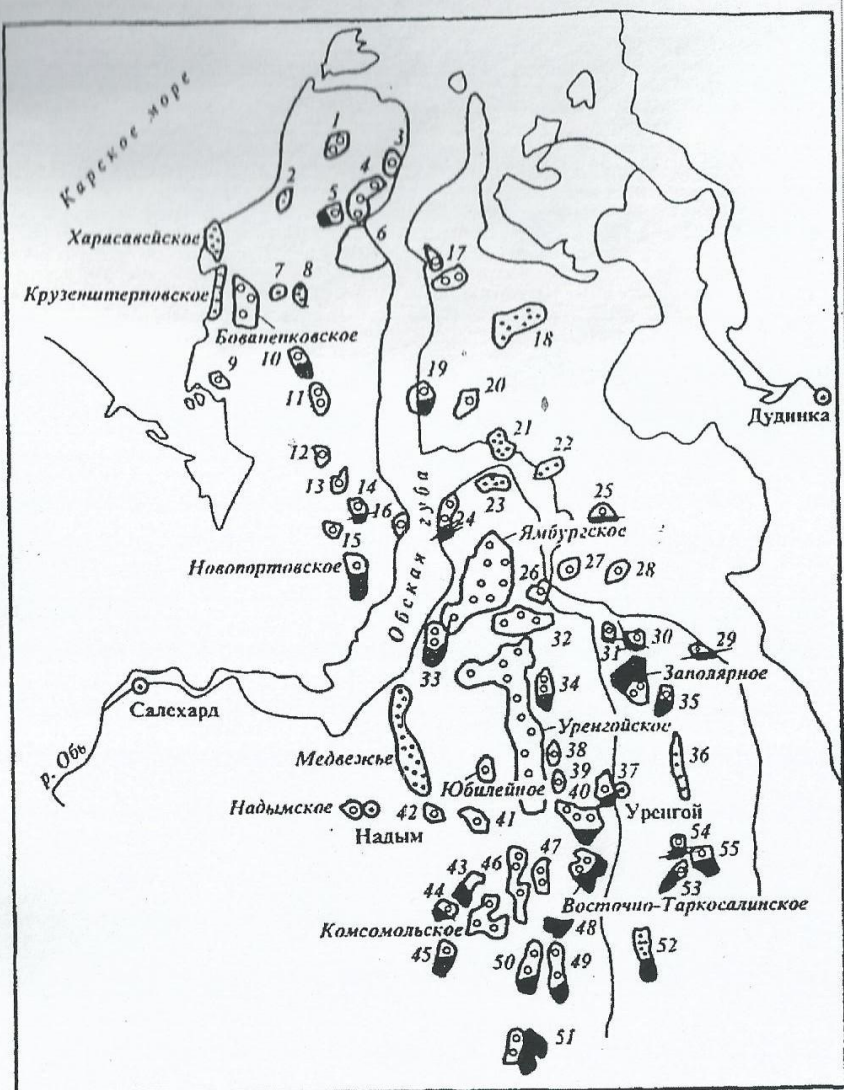
ГКН и НКГ



Нефтяные

12. Средне-Ямальское
13. Нурминское
14. Ростовцевское
15. Малоямальское
16. Каменномыское
17. Утреннее
18. Гыданское
19. Геофизическое
20. Ханавейско-Советское
21. Минховское
22. Антипаютинское
23. Семаковское
24. Парусовое
25. З.-Мессояхское
26. Юрхаровское
27. Находкинское
28. Ю.-Мессояхское
29. Русско-Реченское
30. В.-Газовское
31. Газовское
32. С.-Уренгойское
33. Харвутинское

34. Самбургское
35. Русское
36. Ю.-Русское
37. С.-Часельское
38. Есетинское
39. Еволяхинское
40. Пыррейное
41. Ямсовейское
42. Пангодинское
43. С.-Комсомольское
44. Ю.-Танловское
45. Муравленковское
46. Губкинское
47. З.-Таркосалинское
48. Тарисовское
49. Етыпуровское
50. Взягяхинское
51. Вынгапуровское
52. Харампурское
53. Верхне-Часельское
54. Усть-Часельское
55. Ново-Часельское



1. Показатели добычи нефти и газа в мире и в России за последние годы

Добыча	годы		
	2009	2010	2011
Нефти* , млн.т			
- Россия	494,2	505	511,4
- в мире	4400	4500	4550
Газа , млрд.м ³			
- Россия	582	612	607,7
- в мире	2900	3275	3309

*Данные представлены по товарной нефти

Различают понятия сырая нефть и товарная нефть (ГОСТ Р 51858 - 2002)

Сырая нефть (скважинная продукция), извлекаемая на поверхность, содержит: смесь углеводородов широкого физико-химического состава; пластовую воду с растворенными солями; попутные углеводородные газы (от C_1 до C_4); кислые газы (H_2S , CO_2), а также механические примеси – твердые частицы (песок, глина, известняк и т.д.).

Товарная нефть(нефть). Нефть, подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованиями действующих нормативных и технических документов, принятых в установленном порядке.

2. Подготовка товарной нефти

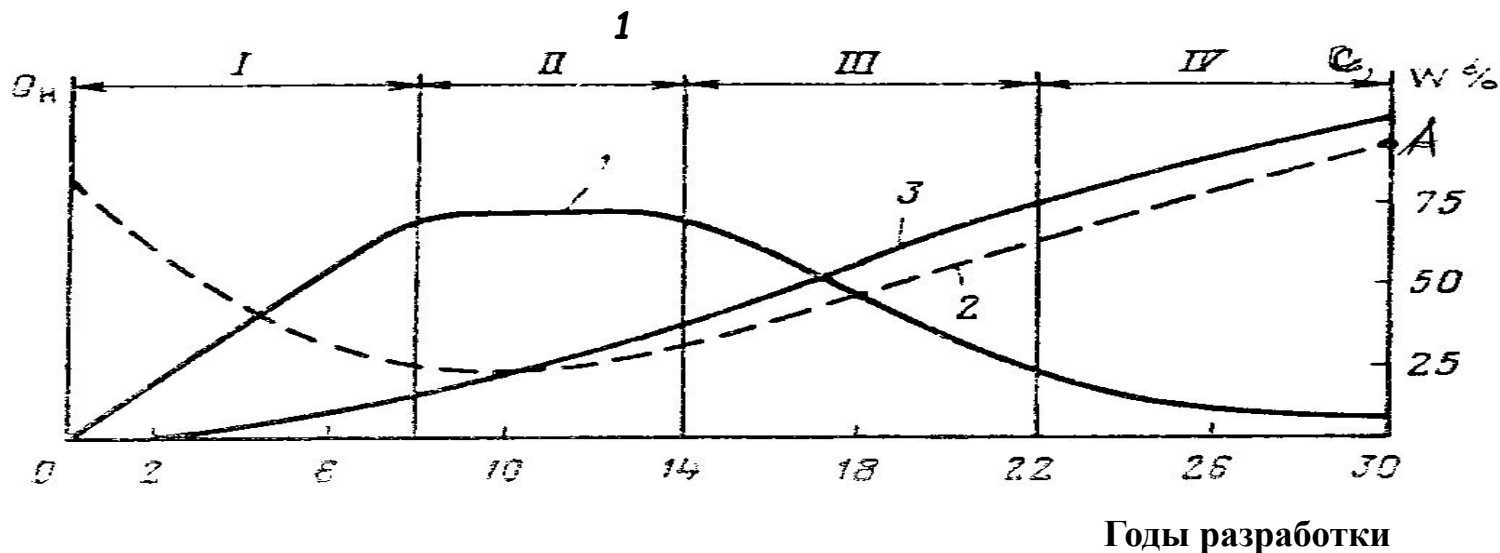
С коллоидно-химической точки зрения, **сырая нефть** (скважинная продукция) является сложной дисперсной системой – водонефтяной эмульсией, включающей нефтяную и водную фазы, углеводородные и кислые газы, минеральные соли, механические примеси.

Товарную нефть получают в результате разделения указанной дисперсной системы путём отделения газовой фазы, свободной воды (холодный отстой), разрушения водо-нефтяной эмульсии, деминерализации, отделения механических примесей, обезвоживания в соответствии с нормами их содержания (ГОСТ Р 51858-2002).

Нормы значений показателей подготовки товарной нефти (ГОСТ Р 51858 – 2002)

Наименование показателя	Норма для нефти Группы			Метод испытания
	1	2	3	
1. Массовая доля воды, %, не более	0,5	0,5	1,0	ГОСТ 2477
2. Концентрация хлористых солей, мг/дм ³ , не более	100	300	900	ГОСТ 21534
3. Массовая доля механических примесей, %, не более	0,05			ГОСТ 6370
4. Давление насыщенных паров, кПа (мм рт.ст.), не более	66,7 (500)	66,7 (500)	66,7 (500)	ГОСТ 1756
5. Содержание хлорорганических соединений, млн ⁻¹ (ppm)	Не нормируется. Определение обязательно			АСТМД 4929 – 99 стандартный метод определения органических хлоридов, содержащихся в сырой нефти

Для разработки нефтяных месторождений характерной особенностью является непостоянство количества добываемой нефти во времени (рис.1), а следовательно, изменяемость мощностей технологических установок в процессе разработки.



- (1) Изменение добычи нефти(Q_n)
- (2) Себестоимость нефти (C)
- (3) Обводненность нефти(W)

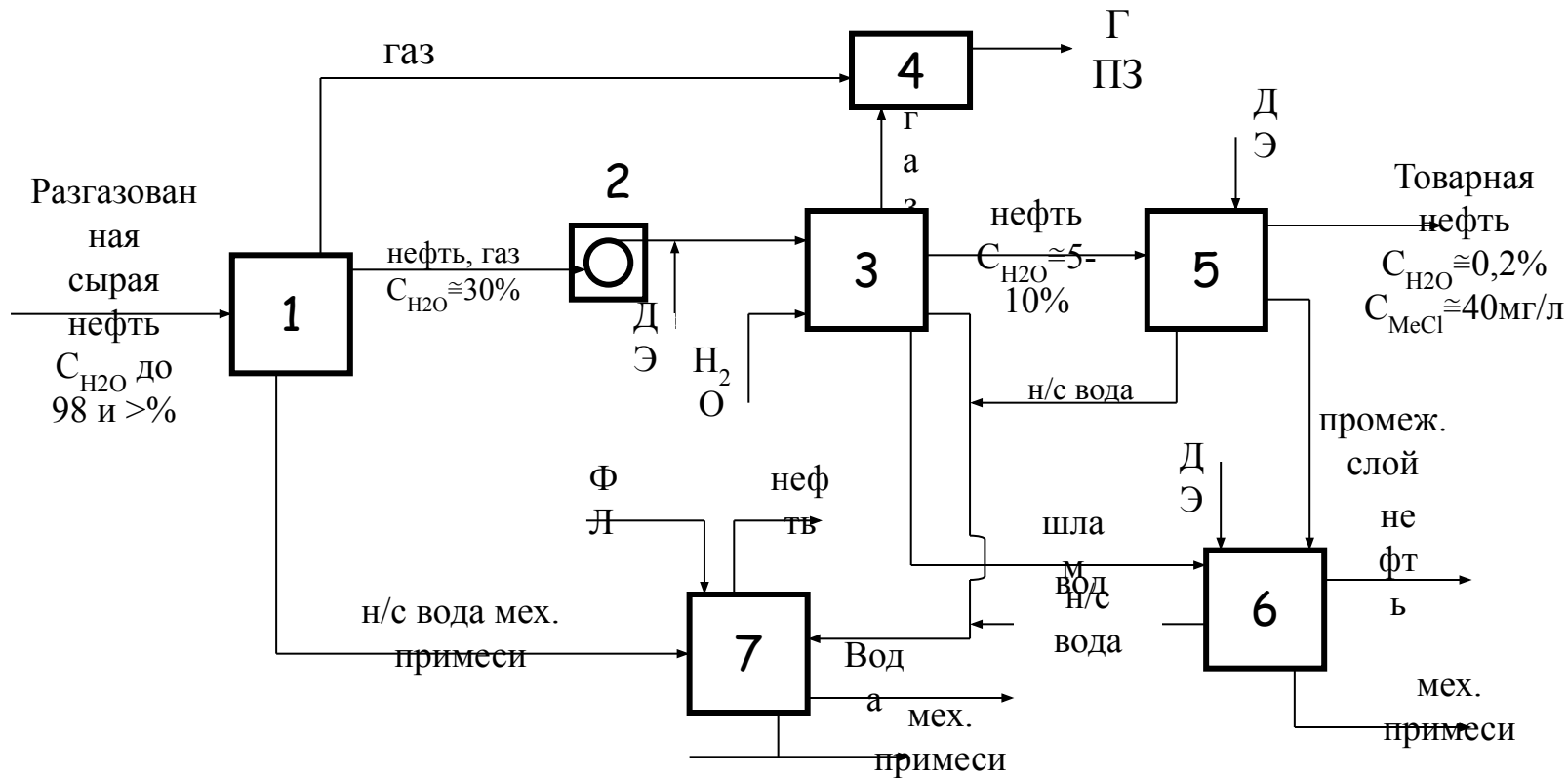
Рис.1 Изменения количества добываемой нефти, ее обводненности и себестоимости по годам разработки месторождения

Нерентабельность продолжения разработки и эксплуатации месторождения (точка A на кр.2) наступает в тот момент, когда себестоимость добываемой нефти становится выше цены, установленной для данного региона [2].

Для получения **товарной нефти** и **попутного газа***, а также **воды**, которую можно было бы снова вернуть в пласт, применяют специальные технологические установки подготовки нефти, газа и воды, представляющие собой комплекс блочного автоматизированного оборудования и аппаратов, в которых последовательно и непрерывно происходят процессы обезвоживания и обессоливания нефти, очистки от H_2S и CO_2 и осушки газа, а также очистки пластовой сточной воды от капель нефти, механических примесей, соединений железа, от H_2S , CO_2 и O_2 .

* В данном материале приводятся сведения по промышленной подготовке нефти и воды. Материалы по подготовке попутного газа в лекциях проф. О.П. Лыкова.

3. Блок-схема разделения и подготовки скважинной продукции (сырой нефти)



- 1 – установка предварительного сброса воды (УПСВ), на которой производится отделение основной массы воды;
- 2 – мультифазный насос для транспорта жидкости и газа;
- 3 – установка предварительного сброса воды и газа, частичного обезвоживания нефти до остаточного содержания воды 5-10%, (УПСВГ);
- 4 – установка подготовки газа (очистка от кислых газов H₂S и CO₂, осушка газа), (УПГ);
- 5 – установка обезвоживания и обессоливания нефти до товарных кондиций; центральный пункт сбора (ЦПС);
- 6 – установка подготовки некондиционной нефти (промежуточных слоев, шлама), (УПНН);
- 7 – установка подготовки воды, (УПВ).
- ДЭ – деэмульгатор; н/с вода – нефтесодержащая вода; ФЛ - флокулянт

4. Факторы, влияющие на выбор технологии промышленной подготовки нефти и воды

На первом начальном этапе разработки нефтяных месторождений, как правило, добывают безводную нефть, поэтому промышленная система сбора и подготовки технологически проста, с минимальным набором оборудования и сооружений.

С появлением воды в скважинной продукции и с прогрессирующей обводненностью к системам сбора предъявляются новые требования, которые связаны с необходимостью:

- транспортирования по промышленным трубопроводам вязких эмульсий;
- разрушения этих эмульсий;
- обезвоживания и обессоливания нефти;
- разрушения или утилизация промежуточных слоев;
- очистки и использования сточных вод.

Теория и практика промышленной подготовки нефти и воды за последние 30 лет обогатилась новыми знаниями, которые позволяют эффективно решать современные задачи в этой области

5. При выборе технологий подготовки нефти и воды следует:

- 1 – учитывать размеры* месторождения и продолжительность его эксплуатации;
- 2 – учитывать методы разработки месторождения и способы воздействия на пласт (в т.ч. заводнения, физико-химические методы и т.д.);
- 3 – учитывать физико-химические свойства нефти, пластовой воды и образуемых ими эмульсий;
- 4 – использовать оптимальные условия процессов разрушения эмульсий и очистки промышленных вод;
- 5 – соблюдать требования к качеству подготовленной нефти и воды

6. Условия образования нефтяных эмульсий при нефтедобыче

При подъеме обводненной нефти от забоя скважины до ее устья и дальнейшем движении по промысловым коммуникациям (трубопроводам, аппаратам) происходит непрерывное перемешивание нефти с водой, сопровождаемое образованием стойких эмульсий.

Стойкость эмульсий определяется:

- размерами капель;
- прочностью бронирующих оболочек, возникающих на поверхности капель, в результате адсорбции на границе раздела фаз нефть – вода природных эмульгаторов (асфальтенов, смол, тугоплавких парафиновых углеводородов и др.), а также частиц механических примесей.

Критические размеры капель, которые могут существовать в потоке при данном гидродинамическом режиме, определяются большим числом факторов и в первом приближении могут быть описаны следующим уравнением (Колмогорова А.Н.):

$$d_{\text{кр}} = 5 \sqrt[5]{\frac{L^2 \cdot \sigma^3}{u^6 \cdot k \cdot \rho}}, \text{ где}$$

$d_{\text{кр}}$ – **критический диаметр капли**; σ - поверхностное натяжение;
 k – коэф., учитывающий вязкость воды и нефти; ρ - плотность внешней среды; L – масштаб пульсации; u – скорость потока

На степень дисперсности капле эмульсии при совместном движении воды и нефти, в первую очередь влияют скорость потока (u), величина поверхностного натяжения (σ) на границе раздела фаз и масштаб пульсации(L).

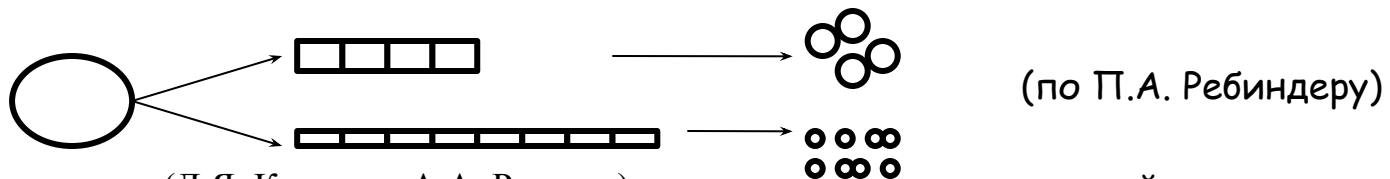
Скорость потока при движении водо-нефтяной смеси от забоя скважины до конечных пунктов транспортирования изменяется в широких пределах.

Особенно большие изменения скорости, а, следовательно, и дисперсности наблюдаются при прохождении через штуцерирующие устройства, газовые сепараторы, центробежные насосы. В этих местах **скорость потока и турбулентность возрастают в 10-100 раз**, что при всех прочих равных условиях приводит к уменьшению диаметров глобул воды также в десятки и сотни раз.

Установлено, что основным узлом промысловой системы сбора, на котором резко увеличивается степень дисперсности эмульсии, является **газовый сепаратор.**

7. Механизм диспергирования капель

Для разрушения крупной капли на несколько более мелких (механизм по П.А. Ребиндеру) необходимо создать такие условия (например, перепад давления), при которых происходило бы предварительное вытягивание сферической капли в цилиндр (или нитевидную частицу), произвольно распадающиеся на мелкие сферические капли:



Другие авторы (Л.Я. Кремнев, А.А. Равдель) допускают, что капля под воздействием градиента давления может принимать форму эллипсоида, который разделяется на две капли:



Эффект дробления капель при движении эмульсии по трубопроводу в турбулентном режиме обусловлен неодинаковой скоростью движения по его сечению. В результате на поверхность капель действуют различные динамические напоры, обуславливающие деформацию капель и последующий их распад на более мелкие.

Из-за неравномерности **пульсаций в турбулентном потоке** возникают зоны, в которых **возможно существование капель воды различных диаметров**. Это предопределяет неустойчивость системы и выражается в ее стремлении к разрушению эмульсии и укрупнению глобул за счет внутренних сил, направленных на уменьшение свободной поверхностной энергии.

8. Образование бронирующих оболочек-олеогелей

Исследования Д.Н.Левченко с сотрудниками показали, что основными пленкообразующими компонентами бронирующих оболочек являются асфальтены, смолы, порфирированные комплексы ванадия и др. коллоидно-диспергированные в нефти вещества, выполняющие функции **природных эмульгаторов**.

Если с помощью суперцентрифуги их удалить, нефть теряет способность образовывать стойкие эмульсии.

В этой связи механизм возникновения прочных бронирующих оболочек-олеогелей на каплях пластовой воды представляется как комплекс последовательно протекающих процессов:

- адсорбция коллоидно-диспергированных в нефти веществ на границе раздела фаз нефть-вода и образование оболочки **олеозоля**;
- электролитическая коагуляция олеозоля под воздействием солей электролитов, содержащихся в воде олеозоля;
- превращение олеозоля **в структурированный слой геля**.

В результате вокруг капель воды образуются **студнеобразная пленка олеогеля**, сольватированного дисперсионной средой – нефтью, и диффузионно переходящего в золь по мере удаления от границы раздела фаз вода – нефть.

9. Влияние температуры, вязкости и плотности нефти на осаждение капель воды

Увеличение температуры потока позволяет:

- **уменьшить** вязкость нефти и **ускорить** процесс осаждения капель пластовой воды
- **увеличить** разницу в плотностях воды и нефти с таким же эффектом;
- **повысить** эффективное действие деэмульгаторов вследствие увеличения подвижности их молекул; растворения и десорбции компонентов, входящих в состав бронирующих оболочек;
- **ослабить** бронирующие оболочки путем растворения и десорбции компонентов, входящих в состав оболочек; **снизить** прочность оболочек в результате их растяжения при расширении капель воды;
- **улучшить** условия для взаимного столкновения и коалесценции капель в связи с возникновением тепловых потоков;
- **снизить** вязкость тонких прослоек нефти и улучшить условия контакта при сближении капель

Скорость осаждения глобул-воды в нефти определяется их размером (d) и величиной фактора (f)

$$f = \frac{(\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{н}})}{\mu}$$

$\rho_{\text{в}}$ и $\rho_{\text{н}}$ - плотность воды и нефти;
 μ - вязкость нефти

10. Роль деэмульгаторов в разрушении водонефтяных эмульсий

Разрушение водонефтяных эмульсий включает, в первую очередь, стадию снижения прочности «бронирующих» адсорбционных оболочек природных эмульгаторов (стабилизаторов) на поверхности капель воды, затем укрупнение капель, их осаждение и на последней стадии отстаивание и разделение водной и нефтяной фаз.

Сильное ослабление и частичное разрушение «бронирующих оболочек» возможно под действием нагрева или интенсивного перемешивания, а также под воздействием электрического, электромагнитного полей, центробежных сил.

Наиболее активно разрушение адсорбционных оболочек происходит под действием поверхностно-активных веществ – высокоэффективных деэмульгаторов, способствующих изменению состава и свойств адсорбционных слоев на поверхности капель воды.

11. Деэмульгаторы. Общая характеристика

Деэмульгаторы – это поверхностно-активные вещества (ПАВ), действие которых направлено на разрушение или ослабление защитных слоев («бронирующих оболочек») эмульгаторов на каплях эмульгированной воды и образование на них поверхностных слоев, не препятствующих слиянию капель воды при столкновении.

Деэмульгаторы в зависимости от строения и свойств подразделяются на группы:

- **анионноактивные**, диссоциирующие в водных растворах на ионы, причем углеводородный радикал входит в состав анионов;
- **катионноактивные**, также диссоциирующие в водных растворах на ионы, причем углеводородные радикал входит в состав катионов;
- **неионогенные**, не диссоциирующие на ионы, но образующие в воде или в нефти молекулярные или коллоидные растворы.

12. Растворимость деэмульгаторов (ДЭ) в воде и в нефти

Сбалансированность гидрофобной и гидрофильной частей молекулы ДЭ характеризуется ее гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ), который зависит от химического строения и соотношения молекулярных масс гидрофильных и гидрофобных групп. По эмпирической шкале Грифта числа ГЛБ от 0 до 40 увеличиваются с возрастанием влияния лиофильных групп на свойства ПАВ. При ГЛБ=0 ПАВ даже не диспергируется в H_2O , при ГЛБ>7 ПАВ преимущественно растворяются в воде, при ГЛБ<7 – в масле. (ГЛБ определяется по температуре помутнения)

По методике ГИПРОВОСТОК Нефти ГЛБ может быть выражен через значения фенольных чисел.

Для водорастворимых ДЭ ф.ч.>9

Для водомаслорастворимых – ф.ч.=6÷9

Для маслорастворимых – ф.ч.=4÷6

Растворимость некоторых деэмульгаторов

Водорастворимые	Водонефтерастворимые	Нефтерастворимые
Проксамол 305-50 МВ Проксамин 385-50МВ ОЖК Неонол АФ 9-12 СНПХ 4502	Дипроксамин 157-65 М Реапон 4В Нефтенол БС СНПХ 4410	Оксафор 1107 Нефтенол Д-НФ Нефтенол КС СНПХ 4201, 4204, 4701, 4705, 4460

13. ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс

Лиофильность (Л) и **лиофобность(л)** термины, характеризующие способность вещества (тела) взаимодействовать с жидкой средой.

Лиофильные вещества растворимы в данной жидкости, тела хорошо смачиваются или набухают.

Молекулы лиофильных веществ или лиофильные атомные группы веществ сильно сольватированы в растворах, энергия их взаимодействия с молекулами растворителя сравнительно велика.

Лиофильность по отношению к воде называют гидрофильностью, по отношению к маслам – олеофильностью или липофильностью.

Гидрофильны, например, желатин, крахмал, глины.

Олеофильны – парафин, НК, сажа.

Лиофобные вещества **не набухают**, поверхность лиофобных тел не смачивается данной жидкостью (водой, маслом), а лиофобные атомные группы молекул слабо взаимодействуют с молекулами жидкости.

Количественной характеристикой Л. и л. могут служить теплоты растворения, набухания или смачивания.

Для твердых поверхностей Л. и л. часто служит **краевой угол смачивания**; чем больше лиофильность, тем меньше угол.

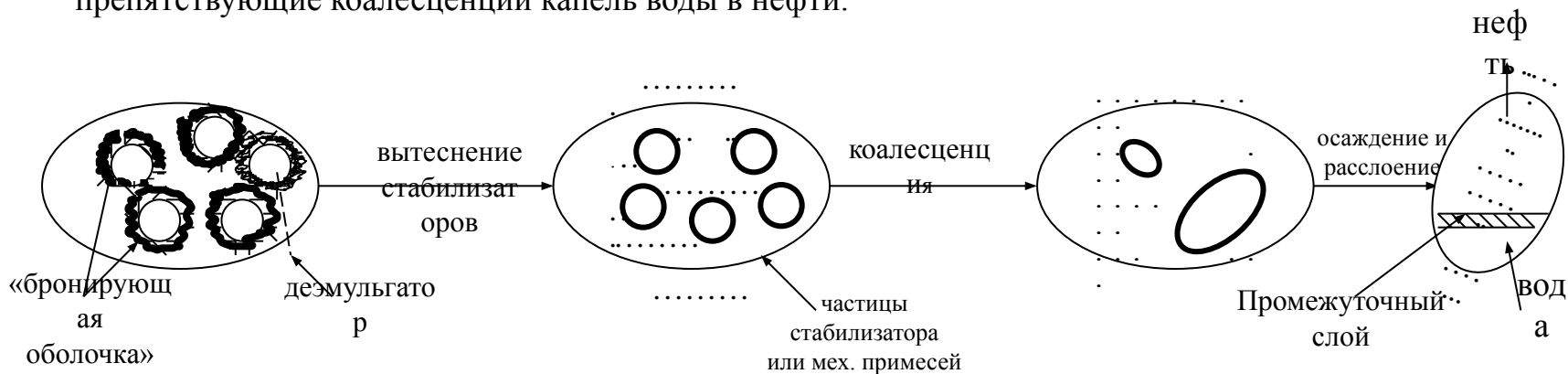
Изменение Л. и л. (лиофилизация или лиофобизация веществ, тел, поверхностей) может происходить при химических превращениях или физико-химических воздействиях.

Так, путем адсорбционного модифицирования с помощью ПАВ направленно регулируют Л. и л. твердых тел при флотации, в производстве композиционных материалов (в нашем случае при разрушении водонефтяных эмульсий с помощью ПАВ – деэмульгаторов направленно регулируют Л. и л. твердых частиц механических примесей, стабилизаторов в межфазных слоях эмульсий, в результате изменяется смачиваемость частиц и происходит переход в водную или нефтяную фазу.

14. Механизм действия реагентов – деэмульгаторов

Теория П.А. Ребиндера, объясняющая механизм действия деэмульгаторов, общепринята и заключается в следующем:

- молекулы реагента-деэмульгатора (ПАВ), обладая бо'льшей поверхностной активностью, чем природные стабилизаторы эмульсии (эмульгаторы), вытесняют последние с границы раздела нефть – вода, ослабляя и разрушая бронирующие оболочки;
- молекулы деэмульгатора, адсорбируясь на коллоидных или грубодисперсных частицах природных стабилизаторов и механических примесей улучшают их смачиваемость, что способствует переходу этих частиц с границы раздела (из «бронирующей оболочки») в объем водной или нефтяной фазы;
- образовавшиеся адсорбционные слои деэмульгатора создают на каплях воды оболочки, слабо препятствующие коалесценции капель воды в нефти.



15. Требования к деэмульгаторам

Деэмульгатор должен:

- 1) быть эффективным (время отстоя 2,5 – 4ч; температура 30 -40°C, расход ДЭ 5,0-30г/т нефти; остаточное содержание воды и солей в нефти после отстоя $G_{H_2O}=0,2-1\%$, $G_{соли} \cong 50-1000\text{мг/л}$;
- 2) иметь большую поверхностную активность, чем природные эмульгаторы (стабилизаторы);
- 3) хорошо растворяться в одной из фаз эмульсии и быстро диффундировать к «бронирующим оболочкам»;
- 4) быть способным изменять смачиваемость твердых компонентов «бронирующих оболочек» эмульгаторов, чтобы обеспечить переход этих компонентов в одну из фаз эмульсии;
- 5) не коагулировать в пластовых водах;
- 6) не вызывать коррозию труб и оборудования.

16. Основные типы химических соединений, которые используются в качестве компонентов деэмульгаторов

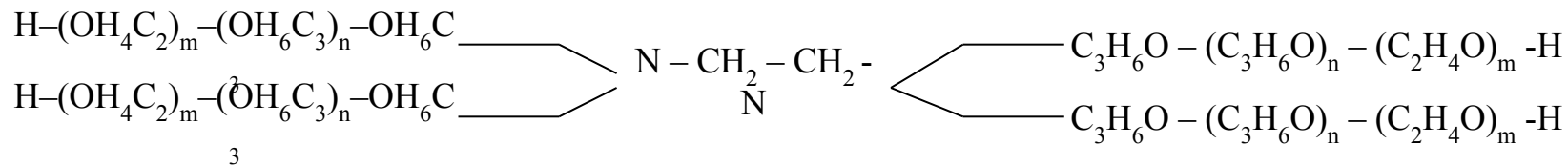
Химические соединения	Действие на эмульсии
Гомо- и блоксополимеры оксидов алкиленов	Обеспечивают отделение чистой воды, но эмульсия разрушается недостаточно быстро
Оксиэтилированные алкилфенолоформальдегидные смолы	Обеспечивают быстрое разрушение эмульсии
Эфиры дикарбоновых кислот и оксиалкилированных соединений	Добавляют для увеличения чистоты выделяемой воды
Катионные ПАВ: алкилимидазолины, производные полиизоцианатов, четвертичные аммониевые основания	Способствуют отделению механических примесей. Неблагоприятно действуют на биологическую очистку
Анионные ПАВ: алкилсульфонаты, сульфэтоксилаты, нафтенаты	Улучшают действия вышеуказанных соединений при высоком содержании механических примесей

17. Структура и свойства некоторых деэмульгаторов

Дипроксамин 157-65M

Азотсодержащий блок-сополимер оксида этилена и оксида пропилена.

Стартовое вещество: этилендиамин $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$



$$4m=27-28; 4n=59-61$$

Растворим в нефти и малорастворим в воде; $t_{\text{зам}} = -30^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 64^\circ\text{C}$; $\rho = 0,46 - 0,98 \text{ г/см}^3$.

Товарная форма содержит 65% основы в растворителе – метаноле. Разработан во ВНИИНП.

Выпускается в городе Казани (ПО «Оргсинтез»).

Демульсифер R-Н

Неионогенный деэмульгатор - ПАВ. Блок-сополимер оксида пропилена и оксида этилена. На основе этилендиамина. **Растворим в воде**; не растворим в нефти. $t_{\text{заст.}} = -65^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 69,5^\circ\text{C}$; $\rho = 0,944 \text{ г/см}^3$.

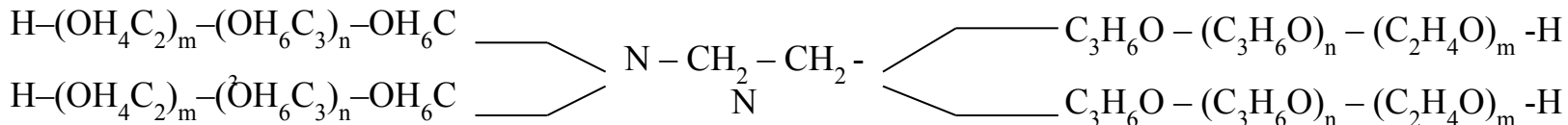
Товарная форма: жидкость со спиртовым запахом. Поставляется фирмой «Тохо Кемикал Индустри» Япония.

Диссольван 4411

Неионогенный деэмульгатор - ПАВ. **Растворим в воде**; малорастворим в нефти. $t_{\text{заст.}} = -40^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 65^\circ\text{C}$; $\rho = 0,95 \text{ г/см}^3$. Товарная форма – жидкость с запахом метанола. Производится Германией.

Проксамин НР – 71 М

Блок-сополимер оксида этилена и оксида пропилена на основе этилендиамина.



3

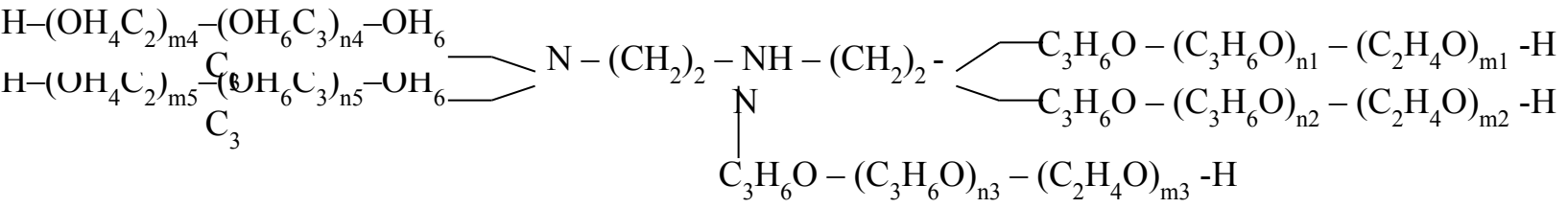
$$4m=56; 4n=8$$

Растворим в нефти; $t_{\text{зам}} = \text{ниже } (-30^\circ\text{C})$; $t_{\text{кип}} = 64^\circ\text{C}$. Товарная форма: жидкость с характерным запахом низших спиртов. Разработан «Гипровостокнефть» совместно с НИОПиК.

Прогамин ДЭМ 15/100.

Исходное вещество: окипропилированный диэтилентриамин: $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$

Ниже приведена структура деэмульгатора для случая последовательного присоединения **100** молей оксида пропилена и **15** молей оксида этилена к **1** молю диэтилентриамина



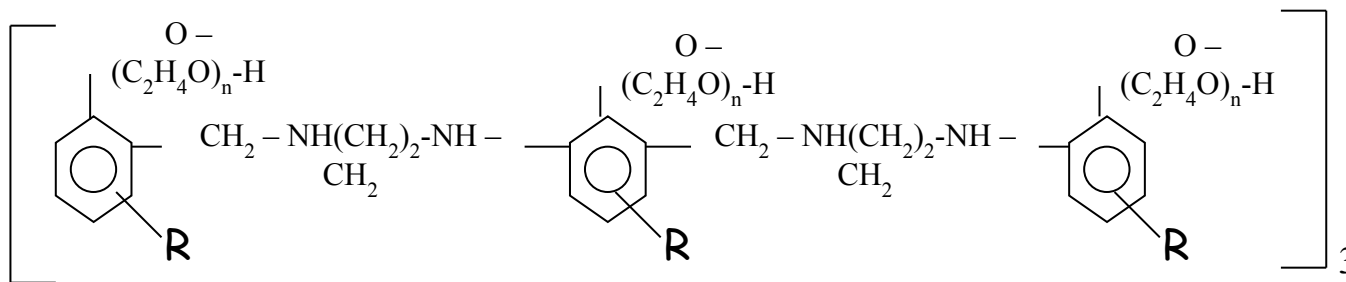
$$m_1+m_2+m_3+m_4+m_5=100$$

$$n_1+n_2+n_3+n_4+n_5=15$$

Растворим в нефти; $t_{\text{зам}} = \text{не выше } (-10^\circ\text{C})$; $t_{\text{кип}} = 65^\circ\text{C}$. Товарный вид: жидкость с запахом метанола.

Оксафор – 43.

Деэмульгатор, ингибитор коррозии, неионогенный ПАВ в растворе ароматических углеводородов. Исходное вещество: алкилфеноламиноформальдегидная смола (АФАФА). Активная основа: оксиэтилированная АФАФА.



Эмпирическая формула: $C_{234}H_{484}N_{16}O_{29}$

Растворим в нефти; $t_{зам} = -30^{\circ}C$; $t_{кип} = 140^{\circ}C$. Товарная форма: вязкая жидкость с запахом ароматических углеводородов. Разработан во ВНИИНП, выпуск на опытном заводе в г. Уфе.

Сепаролл WF – 34.

Высокомолекулярное соединение на основе оксидов алкиленов. Растворим в воде 0,5%, в нефти – 30-50%. $t_{заст.} = \text{ниже}(-50^{\circ}C)$; $t_{кип} = 65^{\circ}C$. Товарная форма: жидкость со спиртовым запахом.

Прогалит НМ 20/40.

Блок-сополимер оксида этилена и оксида пропилена на основе гексантиола.

Растворим в воде; $t_{заст.} = \text{ниже}(-250^{\circ}C)$; $t_{кип} = 64-100^{\circ}C$. товарная форма: жидкость со спиртовым запахом.

18. Оценка эффективности деэмульгатора

Полнота деэмульсации (разрушения эмульсии) характеризуется величиной **водоотделения** (в %) и вычисляется по формуле:

$$D = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{выдел.}} \times 100}{V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{эм}}}$$

$V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{выдел.}}$ – *объем воды, выделившейся из эмульсии*

$V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{эм.}}$ – *общее содержание воды в эмульсии*

Эффективность деэмульгатора определяется совокупностью следующих показателей:

- остаточным содержанием воды и хлористых солей в нефтяной фазе;
- степенью загрязнения водной фазы;
- наличием и величиной промежуточного слоя.

Апробацию деэмульгаторов проводят в лабораторных условиях, затем в опытно-промышленных и по полученным результатам формируют рекомендации применения реагента в промышленных условиях.

19. Создание эффективных деэмульгаторов. Композиционные составы

Эффективный деэмульгатор должен обеспечивать полное разрушение эмульсии и чистоту дренажной воды.

Создание таких деэмульгаторов осуществляется путем компаундирования активной основы ПАВ и растворителя.

Универсальный деэмульгатор для любых нефтей до настоящего времени не создан, потому что у каждой водонефтяной эмульсии межфазный слой специфичен; он зависит от состава нефти, содержания твердых частиц, нерастворимых в нефти. Поэтому существуют большое разнообразие химических соединений, модификаций на их основе, которые используют в качестве деэмульгаторов. Для усиления их действия создают композиционные составы, включающие смачиватели, диспергаторы, коагулянты.

Подбор эффективного деэмульгатора проводят в лабораторных условиях термохимическим методом (метод «бутылочной пробы»). Окончательный состав деэмульгатора выбирается после опытно-промышленных испытаний и может содержать десятки компонентов, совместное применение которых в ряде случаев приводит к синергетическому эффекту действия деэмульгатора (снижение его концентрации).

Такие составы могут также выполнять роль ингибиторов коррозии. (например: НПАВ+КПАВ).

В настоящее время показано экспериментально и подтверждено на практике, что обессоливание и обезвоживание нефти, разрушение промежуточных слоев протекает эффективнее с применением ВРП, причем эффективность деэмульгатора возрастает, если применять смесь органических и неорганических ВРП (например: ПАА и силикат Na), расход деэмульгатора уменьшается

20. Технологии промышленной подготовки нефти

- **Гравитационное разделение нефти и воды** – это расслоение эмульсии под действием сил гравитации в результате разницы плотностей воды и нефти («холодный отстой»). Эта технология применялась на заре развития нефтяной промышленности. Но и сейчас «холодный отстой» входит в качестве составного элемента практически во все технологические схемы.

Понимание состава и механизма образования «бронирующих оболочек» на каплях пластовой воды, умение ослабить или разрушить их, а следовательно, ускорить расслоение эмульсии на нефть и воду, обусловили разработку ряда технологических схем, предусматривающих:

- нагрев эмульсии;
- применение деэмульгаторов;
- промывку нефти в водном слое;
- применение электрического поля;
- избирательное смачивание (коалесцирующие фильтры);
- действие центробежных сил;
- воздействие естественных турбулентных пульсаций, создаваемых с помощью механических или гидродинамических пульсаторов и других приемов и операций.

В современных технологических схемах наибольшего результата достигают комбинированием различных методов. Например, термохимическая деэмульсация (нагрев, деэмульгаторы, отстаивание – разделение в трехфазных отстойниках, обезвоживание – обессоливание в циклонах, электродегидраторах и т.д.).

- Внутрискважинная деэмульсация

По этой технологии деэмульгатор подают в поток скважинной продукции на забое скважины: разрушение эмульсии проходит в стволе скважины; используется тепло потока; осуществляется интенсивный массообмен и равномерное распределение деэмульгатора в каплях пластовой воды или нефти.

- Внутритрубная деэмульсация

Эта технология была разработана на основе более полного представления о процессах, происходящих в потоке в зависимости от режима течения:

- разрушение бронирующих оболочек необходимо осуществлять при турбулентном режиме;
- коалесценцию и укрупнение капель воды – в слаботурбулентном или ламинарном режиме.

При трубной деэмульсации предотвращается образование прочных оболочек на каплях воды, разрушается уже сформировавшаяся эмульсия, протекает укрупнение капель и расслоение потока.

- Технологии эффективной коалесценции капель воды (в электродегидраторах):

- под воздействием сил электрического поля происходит изменение формы капель воды, их непрерывная деформация, разрушение адсорбционных оболочек и коалесценция капель воды;
- технология пенной деэмульсации – это вытеснение из эмульсии глобул воды в слой обогащенной деэмульгатором дренажной воды под действием энергии расширяющегося газа.

- Разрушение нефтяных эмульсий под действием центробежных сил в центрифугах (декантерах).

21. Очистка нефтесодержащих сточных вод

Источники образования нефтесодержащих сточных вод (НССВ):

- пластовые воды;
- стоки, образующиеся при бурении и ремонте скважин;
- промливневые стоки.

Без предварительной очистки такие воды не могут быть сброшены на местность или в водоемы или использованы в системе ППД.

Помимо нефти или отдельных ее компонентов нефтесодержащие сточные воды содержат:

- механические примеси (МП): частицы породы, песок, продукты коррозии нефтедобывающего оборудования;
- ПАВ (ингибиторы коррозии, АСПО, деэмульгаторы, бактерициды);
- растворенные неорганические соли от 0,7 до 250 мг/л воды;
- газы (азот, сероводород, углекислый газ, кислород, метан, этан и др. – всего 15-200 л газа на 1 м³ воды).

Воды, добываемые вместе с нефтью, называются **пластовыми водами (ПВ)**. Их состав, плотность и физико-химические свойства для различных месторождений – неодинаковы.

По классификации В. А. Сулина ПВ подразделяются на 4 класса:

- сульфатнатриевые;
- гидрокарбонатнатриевые;
- хлормагниевые;
- хлоркальциевые.

Для оценки химического состава пластовых вод обязательно определяют шесть ионов:

Cl^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Na^+ .

Определяют также плотность ρ (г/см³) и водородный показатель (рН) воды. Иногда дополнительно определяют I^- , Br^- , NH_4^+ , CO_3^{2-} , Fe^{2+} , H_2S .

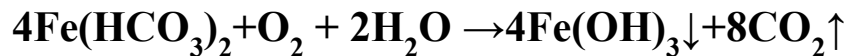
Пластовые сточные воды (ПСВ) включают:

- пластовые воды (до 85%);
- пресные воды (до 12%), добавляемые на установке подготовки нефти;
- промливневые воды (до 3%).

ПСВ имеют более высокую минерализацию и вязкость, чем пресная вода, содержат в себе ПАВ, вследствие чего обладают лучшей нефтewымывающей способностью, а также ингибирующей способностью по отношению к глинистым породам.

Однако большинство ПСВ имеют низкую стабильность химического состава; в результате протекающих реакций образуются твердые взвешенные частицы (**ТВЧ**), засоряющие призабойную зону нагнетательных скважин.

Так, соли закисного железа в форме бикарбоната, взаимодействуя с O_2 воздуха, дают осадок гидрата окиси железа и коррозионно агрессивный углекислый газ.



При закачке пластовых сточных вод (ПСВ) в нагнетательные скважины следует учитывать их **совместимость с пластовыми водами**.

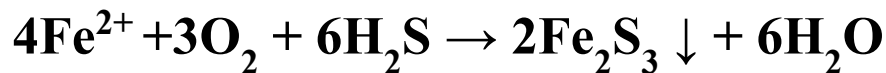
При несовместимости процесс выпадения солей из смеси вод может привести не только к снижению приемистости нагнетательных скважин, но и к интенсивному **образованию и отложению** солей, что повлечет осложнения в эксплуатации системы сбора и подготовки нефти. Так, закачка сульфатнонатриевой воды в пласты, содержащие хлоркальциевые соли приводит к образованию нерастворимого осадка гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Кроме механических примесей и осадков солей в закупорке пор продуктивных пластов принимают участие различные **микроорганизмы** и **водоросли**, находящиеся в нагнетаемой воде. Наиболее опасными являются сульфатвосстанавливающие бактерии, способные почти полностью восстанавливать S^{6+} в сульфат ионах в S^{2-} с образованием сероводорода, что увеличивает коррозионную агрессивность среды.

Одновременно с восстановлением ионов серы (S^{6+}) происходит окисление углеводородов нефти кислородом до CO_2 и H_2O .



Сероводород в присутствии кислорода образует выпадающие в осадок сульфиды железа



Снизить коррозионную агрессивность воды по отношению к металлам можно:

- исключением контакта пластовой сточной воды с кислородом воздуха;
- введением в воду ингибиторов коррозии;
- изоляцией поверхности труб и оборудования различными материалами;
- обескислороживанием воды;
- применением материалов, стойких к коррозии в пластовых водах.

Биохимические процессы восстановления сульфатов до H_2S подавляют обработкой нагнетаемой воды **реагентами-бактерицидами** (формальдегид, фенолы), которые отравляют и разрушают клетки микроорганизмов, и **реагентами-бактериостатами** (имидозалин, первичные амины, щелочные реагенты), препятствующими нормальному обмену веществ клеток и, следовательно, их размножению.

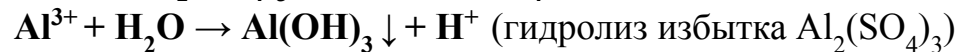
22. Очистка воды с помощью химических реагентов: коагулянтов и флокулянтов

Для очистки воды от тонкодисперсных взвешенных веществ используют химические методы ее обработки.

Химические реагенты, добавка которых к воде способствует укрупнению частиц взвеси и образованию хлопьев принято называть **коагулянтами**.

Коагулянты широкого применения:

- сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$
- хлорное железо $FeCl_3$



Гидрат окиси алюминия поднимается в виде хлопьев медленнее, чем пресная вода с мехпримесями, в результате чего мехпримеси захватываются этими хлопьями и уносятся по трубе в осадконакопитель.

Избыток ионов водорода связывают добавлением к воде соды, извести или едкого натра. Хлорное железо в воде диссоциирует с образованием Fe^{3+}



Коллоид гидроокиси железа коагулирует и осаждается в виде хлопьев, увлекая за собой частицы взвешенных веществ, находящихся в воде.

Флокуляция – рассматривается как вид коагуляции, при котором частицы дисперсной фазы образуют рыхлые хлопьевидные агрегаты (флокулы).

Наиболее активные флокулянты – органические ВМС: полиэтиленоксид, ПАА гидролизованный, крахмалы и др. флокулянты используют в технологиях водоподготовки, обезвреживания промышленных сточных вод; очистки воды от примесей нефтяных и ТВЧ; утилизации отработанных буровых растворов и т.д.

Целью применения коагулянтов и флокулянтов является удаление из воды коллоидных и тонкодисперсных примесей (нефти, частичек породы, продуктов коррозии оборудования) путем их агрегации под воздействием коагулянтов и флокулянтов с последующим отделением образовавшихся агрегатов отстаиванием, флотационными и фильтрационными процессами. Процессы коагуляции и флотации происходят в широком диапазоне дисперсности частиц 0,1-100 мкм и концентрации дисперсной фазы (от 0,001 до 15-30%).

Коагуляция коллоидов (потеря агрегативной устойчивости) может быть осуществлена путем введения электролитов под воздействием химических факторов (нагревание, перемешивание, наложением электрических и магнитных полей).

В качестве коагулянтов чаще всего применяют неорганические соли Al, Fe: сульфаты Al и Fe, хлориды Fe, смесь хлорида и сульфата Fe, алюминиевые квасцы $M^I M^{III} (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, где M^I – Na, K, Pb, Cs, NH^4 и др., M^{III} – Al, Ti, Cr, Fe и др.

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – алюмокалиевые квасцы, получают смешением горячих водных растворов сульфатов M^I и M^{III} .

Термин флокуляция долгое время использовался как синоним коагуляции. В 1966г. Ла Мер предложил разделить эти понятия и называть коагуляцией образование агрегатов частиц, вследствие изменения их электростатических свойств под влиянием электролитов, а флокуляцией – процесс, протекающий без изменения электрических свойств частиц с образованием хлопьев, в которых коллоидные частицы связаны за счет химических сил мостиками макромолекул (или макроионов) реагента – флокулянта.

Флокулянты могут быть природные и синтетические водорастворимые полимерные соединения с молекулярной массой от десятков тысяч до нескольких миллионов.

На флокуляцию влияют:

- Концентрация и размер частичек;
- Природа частичек;
- Покрытие поверхности частичек (полимерами);
- Природа полимера;
- Молекулярные параметры и конформация молекул полимеров.

В области низких концентраций полимера-флокулянта (от нескольких десятков до нескольких сотен ppm, что соответствует 0,005-0,05% масс.) доминирует эффект флокуляции; при максимальной концентрации флокулянта (до 2% масс.) наблюдается стабилизация дисперсной системы.

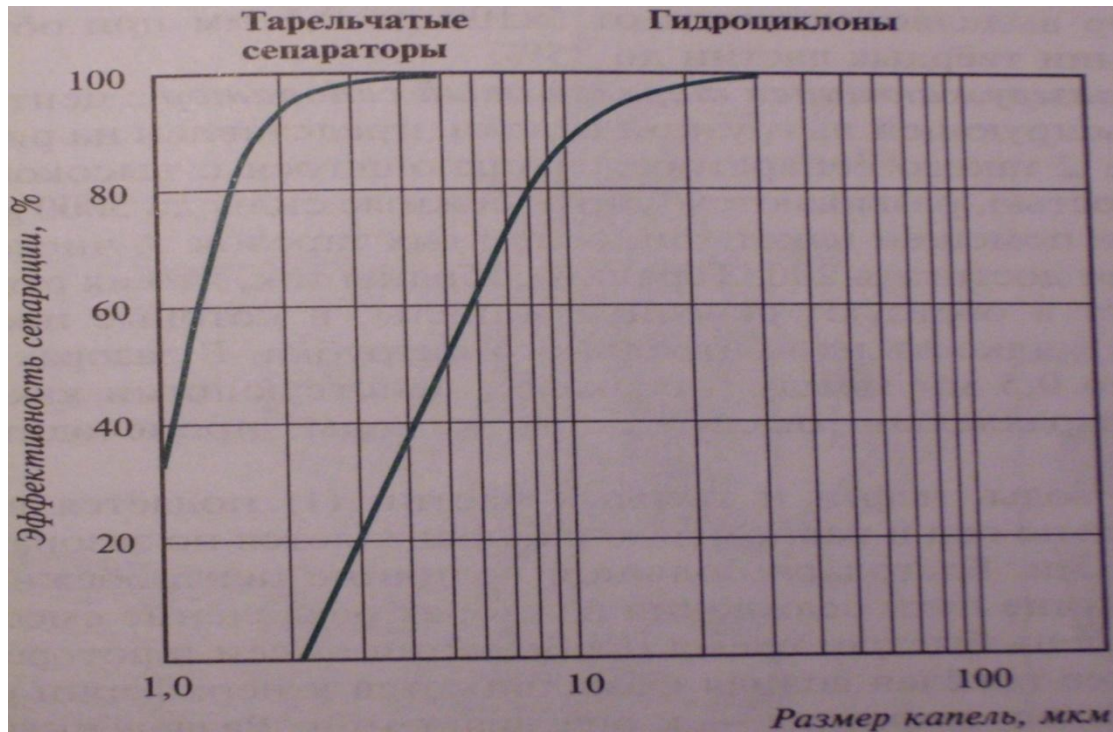
23. Технологии очистки промышленных сточных вод

При турбулентном режиме течения потока в воде могут содержаться капли разного размера, в том числе мелкие, диаметр которых 1-2мкм. Такие капли при гравитационном отстое могут не отделяться от воды достаточно долгое время. Поэтому было предложено увеличить в 1000-5000 раз гравитационное воздействие путем применения центробежных сил.

Сконструированы и активно применяются сепараторы и центрифуги. В нефтегазовой отрасли широко применяются флотаторы (НПЗ, ГПЗ, на нефтебазах). В случае, если воду используют для ППД, то флотаторы можно применять, но воздух, как барботажный агент, необходимо заменить на углеводородные газы.

Наибольшее применение нашли тарельчатые сепараторы, отделяющие от воды капли нефти и ТВЧ, и гидроциклоны, отделяющие нефть от воды. Эти аппараты отличаются способностью отделять капли разного размера и с различной эффективностью.

Зависимость эффективности сепарации от диаметра нефтяных капель для тарельчатого центробежного сепаратора и гидроцикла



24. Обоснование необходимости улучшения качества подготовки воды для ПЖД путем удаления механических примесей, капелек нефти, твердых частичек АСПО

Механические частицы, попадая в поровый канал такого же размера, как частицы, могут закупорить канал.

Капли нефти, благодаря их способности к деформации и текучести будут двигаться по каналам. Но в сточных нефтесодержащих водах после разрушения эмульсии содержится наиболее тяжелые частицы нефти, фрагменты разрушенных оболочек, состоящих из асфальтенов, смол, высших парафинов, механических примесей. По мере потери текучести в процессе фильтрации нефти такие частицы превратятся в конгломераты (АСПО), способные «запечатать» каналы пласта, создать полную непроходимость для воды при любом давлении нагнетания. Эта часть пласта станет недоступной для вытеснения нефти. Таким образом, присутствие в воде остатков нефти, ТВЧ будет усугублять ситуацию с кольматацией пласта в результате возможной агрегации нефтяных частиц.

Количество механических примесей и нефти в пластовой сточной воде, закачиваемой в пласт, должно быть строго нормировано для каждого месторождения с учетом геолого-физической характеристики (проницаемости и трещиноватости) продуктивных горизонтов в процессе эксплуатации месторождения.

25. Требования к воде, закачиваемой для ППД, в зависимости от характеристики коллектора

Проницаемость пористой среды коллектора, мкм ²	Вид коллектора	Допустимое содержание примесей в воде, закачиваемой для ППД (мг/л)		
		Мех. примеси (ТВЧ)	нефти	железа
до 0,1 включит.	гранулярный	до 2,0	до 1,0	0,5 не более
свыше 0,1	гранулярный	до 3,0 – 5,0	до 3,0 – 5,0	
до 0,35 включит.	слабо трещиноватый	до 15,0	до 15,0	до 1,0
свыше 0,35	слабо трещиноватый	до 30,0	до 30,0	
до 0,6 включит.	пористо-трещиноватый и трещиноватый	до 40,0	до 40,0	до 2,0
свыше 0,6	пористо-трещиноватый и трещиноватый	до 50,0	до 50,0	

Для разных нефтедобывающих регионов, как правило, в процессе эксплуатации месторождений разрабатывают временные нормы, регламентирующие качество воды.

Попытки обобщить значительный объем работ по практике нормирования содержания примесей в воде привели к разработке ОСТ 39-225-88, некоторые данные из которого приведены в таблице.