

УДК 665.62

© Попов В.В., 2012

РЕАГЕНТНОЕ И АППАРАТУРНОЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ДЕЭМУЛЬСАЦИИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ, ДОБЫВАЕМОЙ НА ЯРЕГСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

В.В. Попов

Российский государственный университет нефти и газа
имени И.М. Губкина, г. Москва, Россия

Растущий спрос на моторные топлива опережает динамику разведки и разработки традиционных запасов нефти. Компенсировать этот разрыв в современном мире удается за счёт разработки месторождений с трудноизвлекаемыми запасами нефти, такими как канадские нефтеносные песчаники, венесуэльская тяжелая нефть, а также различного рода высоковязкой нефти и природных нефтебитумов. В настоящий момент ситуация в России хоть и в меньшей степени, но также характеризуется этой тенденцией. Одной из ключевых проблем на этапе добычи, транспортировки и переработки тяжёлой нефти являются трудности, связанные с отделением воды от подобного рода сырья. Во многом эта проблема обусловлена способом добычи (извлечение из недр перегретым водяным паром, внутрипластовым горением, шахтным, карьерным методом). В данной статье описаны особенности распределения мелкодисперсных глобул воды в высоковязкой ярской нефти (что обусловлено вытеснением её паром из пласта). Указаны методики проведения ступенчатых исследований по выделению природных стабилизаторов эмульсии. На основании полученных данных был произведен отбор товарных форм деэмульгаторов, которые должны справляться с разрушением бронирующих оболочек такого рода, а также изучено влияние компонентов деэмульгаторов на скорость «сброса» воды. В результате были модернизированы образцы товарных деэмульгаторов марки Геркулес, опытная партия которых по результатам опытно-промышленных испытаний успешно справилась с доведением содержания воды и хлоридов в ярской нефти до товарных кондиций. Но с ростом загрузки по нефти эффективность работы деэмульгаторов снижалась, что свидетельствует о недоработках в аппаратурном оформлении процесса. По результатам исследований диэлектрических и вязкостных характеристик нефти в зависимости от температуры были предложены технологические приемы и рассчитана требуемая мощность электрической части электродегидраторов, гарантирующая стабильную работу при обезвоживании тяжёлой нефти при объёмной подаче вплоть до 0,2 об/ч на объём аппаратуры для отстаивания.

Ключевые слова: высоковязкая нефть, подготовка нефти к переработке на промысле и нефтеперерабатывающих заводах, деэмульгаторы, электродегидраторы, эмульсии, природные стабилизаторы эмульсии, методики выделения стабилизаторов, компоненты деэмульгаторов, диэлектрические характеристики нефти.

REAGENT AND INSTRUMENTAL PROBLEM SOLUTION OF HIGH VISCOSITY DEMULSIFICATION OIL PRODUCED IN THE YAREGA FIELD

V.V. Popov

Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, Russian Federation

The growing demand for motor fuels outperforming traditional exploration and development of oil reserves. And to compensate for the gap in the modern world possible through the development of fields with hard oil reserves, such as the Canadian oil sands, Venezuelan heavy oil, as well as various kinds of heavy oil and natural bitumen. At present the situation in Russia, to a lesser extent, but also follows this trend. One of the key issues at the stage of production, transportation and processing of heavy oil are the difficulties associated with the separation of water from this kind of material. Much of this problem is due to method of extraction (extraction of subsurface superheated steam, in-situ combustion, mining, open pit method). This article describes the features of the distribution of fine globules of water in high-Yaregskaya oil (due to the displacement of its vapor from the reservoir). Are methods of conducting research on the allocation of stepped natural emulsion stabilizers. Based on the data selection was made demulsifiers commodity forms that have to cope with the destruction Book shells of this kind, and also studied the effect of components of demulsifiers on speed "drop" of water. As a result, the samples were upgraded product demulsifiers brand Hercules pilot batch of which the results of the SPR has successfully coped with an increase of water content and chloride Yaregskaya oil to market standard. But with the rise in oil loading efficiency demulsifiers decreased, indicating deficiencies in the hardware design process. The study of the dielectric and viscosity of oil depending on the temperature of processing methods have been proposed and designed the required power electrical electric dehydrators, which guarantees stable operation in dewatering of heavy oil at a volume supply up to 0.2 vol / h on the amount of equipment for settling.

Key-words: extra-heavy oil, oil treatment for refinement on the field and oil refinery, deemulsifying agents, electric dehydrator, emulsions, natural equalizer of emulsions, methodology of equalizer extraction, compounds of deemulsifying agents, dielectric oil characteristics.

Введение

Высоковязкая нефть занимает свое место в общем ряду энергоносителей, и в последние годы проблемам, связанным с её добычей, транспортировкой и переработкой, уделяется всё больше внимания. Это не удивительно, так как при применении современных технологий коэффициент извлечения такой нефти может составлять до 60–80 % (при разведанных запасах порядка 350 млрд т) [1]. И если достаточно эффективные способы добычи и переработки подобного сырья опробованы и повсеместно распространены на Западе и в России, то отделение воды от нефти и подготовка её к переработке требуют дополнительного изучения. Во многом эта проблема обусловлена способом добычи (извлечение из недр перегретым водяным паром, внутрипластовым горением, шахтным, карьерным методом).

Наибольший опыт применения шахтного (с 1939 г.) и термошахтного (с 1968 г.) способов разработки залежи высоковязкой нефти накоплен на Яргском месторождении Республики Коми. В настоящее время тяжелая нефть ($\rho = 0,944 \text{ г}/\text{см}^3$) добывается на трех нефтешахтах с паротепловым воздействием на пласт (причём коэффициент извлечения нефти (КИН) на отдельных участках достигает 68–72 %), т.е. через специальную систему скважин в пласт нагнетается пар, а с помощью сборников и галерей внутри шахты разогретая нефть с содержанием воды до 70 % из наклонных скважин самотеком поступает в зумпф, в котором отстаивается свободная вода.

Из него нефть насосом откачивается в песколовушку, где осаждается основная масса мех примесей, по мере заполнения которой нефть по лоткам стекает в нефтоловушку для доотделения воды и механических примесей. Из неё нефть насосами перекачивается на поверхность для дополнительного отстаивания при 75–90 °C в течение 6–12 ч [2]. Затем нефть с содержанием 7–24 % воды насосом перекачивается в технологические емкости. На прием насосов подается реагент-деэмульгатор (СНПХ-4810А на 1-й и 3-й шахтах и СНПХ-4480 – на 2-й) в количестве до 150 г/т. Вода из отстойников и технологических емкостей на центральной станции нефтеподготовки сбрасывается в водосборник, и часть её закачивается в пласт, а часть – в отработанные уклоны. После отстоя нефть с содержанием воды до 7 % поршневым насосом откачивается на нефте базу в технологические резервуары, где происходит отстой пластовой воды при $t = 65–70 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Отстоявшаяся пластовая вода сбрасывается в первый отсек нефтоловушки НШ-1, а нефть обводненностью 0,4–4,2 % железнодорожными цистернами транспортируется на Ухтинский нефтеперерабатывающий завод (НПЗ).

Таким образом, основная система сбора нефти на промысле негерметизирована и расположена внутри шахт; общее время отстоя в нефтешахтах и в резервуарном парке – около 48 ч; средний расход водорастворимого деэмульгатора на промысле достигает 150 г/т. При этом удается избавиться лишь от крупнодисперсной воды, а мельчайшие капли эмульсии,

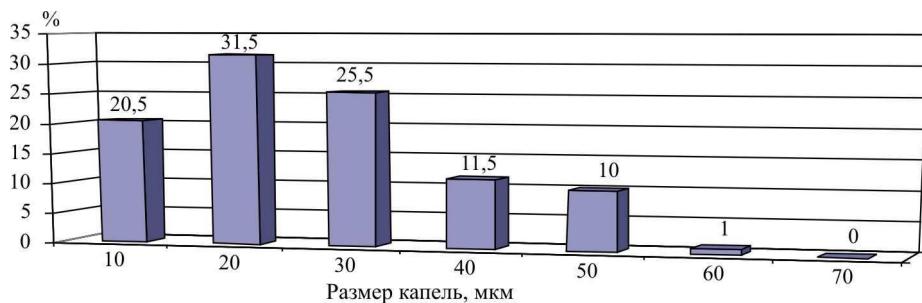


Рис. 1. Седиментограмма яргской нефти

распределение которой представлено на рис. 1, попадают на Ухтинский НПЗ, и удаление такой воды является крайне сложной задачей.

Исследование стабилизаторов водонефтяной эмульсии высоковязкой ярской нефти

Эффективность промывки нефти водой и полнота разрушения образующихся водонефтяных эмульсий зависят от ряда факторов, причем один из ключевых – применение эффективного реагента-деэмульгатора. Его роль заключается в снижении механической прочности защитных оболочек на поверхности глыбул воды в водонефтяной эмульсии, и чем выше его эффективность, тем полнее осуществляется смешение промывной воды с соленой пластовой, тем крупнее диаметр образующихся капель (а скорость осаждения пропорциональна их квадрату) и тем полнее последующее разрушение эмульсии в электродегидраторах под действием температуры и электрополя. В нефтяной промышленности широко применяются водорастворимые и нефтерастворимые деэмульгаторы. Преимущество отдается нефтерастворимым, поскольку они легче смешиваются с нефтью, не вымываются промывной водой, подаются в чистом виде и по упрощенной схеме.

Однако прежде чем подбирать деэмульгатор, необходимо определиться с тем, что же стабилизирует эмульсию. Как видно из рис. 1, размер частиц диспергированной воды крайне мал (с применением Гауссовского распределения средний линейный размер составляет 17 мкм), что свидетельствует о наличии в системе стабилизаторов. Для определения их количества, типа и механизма стабилизации, свойственного данной нефти, был произведен ступенчатый анализ бронирующих оболочек вокруг капель воды.

В первую очередь было решено исключить влияние стабилизаторов второ-

го рода (механических примесей, минеральных солей, глин и пр.). Соответственно, остаток на фильтре после проведения анализа по ГОСТ 6370-83 «Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей» был подвергнут выжигу атомно-абсорбционно-спектроскопическим методом по IP470 (с некоторыми улучшениями) на содержание микропримесей металлов и иных микроэлементов. Поскольку общее содержание механических примесей для данной нефти крайне невелико, возможность упрочнения бронирующих оболочек данными стабилизаторами вероятна лишь при явном преобладании какого-либо металла и наличии в нефти соединений, способных перевести его в коллоидный раствор нерастворимой (или малорастворимой) соли [3, 4].

Охарактеризуем элементарный состав механических примесей (содержание металлов и прочих элементов, % масс.) в ярской нефти: V – 8,87, Zn – 0,52, Ca – 14,59, P – 0,28, Ni – 1,76, Cu – 0,08, Si – 6,10, Al – 3,27, Fe – 45,09, Na – 17,67, прочие – 1,77.

Представленные данные свидетельствуют о том, что распределение микроэлементов в механических примесях ярской нефти вполне обычно и согласуется, в частности, с исследованиями [3]. Происхождение основного содержания (45 %) железа обусловлено присутствием в нефти продуктов коррозии оборудования и трубопроводов. Сам по себе данный элемент не склонен к стабилизации эмульсий. Опасность представляет коллоидизированный FeS (сульфид железа II), но так как в ярской нефти отсутствуют меркаптаны и сероводород (они уносятся с паром ещё на месте добычи, этим же обусловлено и начало кипения нефти от 180 °C), вероятность образования данной соли ничтожна. В некоторой степени способствуют стабилизации эмульсии песок и частицы глины (о чём свидетельствует повышенное содержание кремния), но, учитывая крайне

малую долю общего содержания механических примесей, данный фактор также не является ключевым. Высокое содержание Са и Na также вполне ожидаемо (в связи с наличием хлоридов в исходной нефти), но в укреплении бронирующих оболочек кристаллки этих солей участия практически не принимают, поскольку сравнительно легко переходят в водную фазу и уносятся вместе с промывной водой. Несколько настораживает повышенное содержание ванадия и никеля, которые, являясь своеобразным «маркером» нефти (продукт распада порфирина), как правило, концентрируются в остатках перегонки [5]. Что касается механических примесей, то органическая (V и Ni содержащая) часть в них может быть представлена карбенами, карбоидами и высокомолекулярными смолами, которые, вероятно, и вносят основной вклад в стабилизацию эмульсии.

Для подтверждения данной гипотезы были выделены (отмыты из нефти по методикам [6, 7]) и проанализированы эмульгаторы третьего рода. Выделение эмульгаторов осуществлялось двумя основными методами. Суть первого метода сводится к вымыванию эмульгаторов сильным флокулянтом (применялся петролейный эфир). В результате выделялось общее, суммарное количество эмульгаторов: т.е. и эмульгаторов, участвующих в формировании структурированных оболочек вокруг глобул воды, и потенциальных эмульгаторов, стабилизованных в объеме нефтяной фазы и потенциально опасных, но к настоящему моменту еще не принявших участия в формировании защитных оболочек глобул воды. По второму методу отмывание осуществлялось растворителем, не являющимся флокулянтом (керосин) и не осаждающим дополнительное количество смолисто-асфальтовых веществ (САВ). Это приводило к выделению только той части эмульгаторов, которые непосредственно принимали участие в формировании защитных оболочек глобул воды [7].

Выделенный концентрат эмульгаторов в каждом случае анализировался на содержание САВ по следующей методике [8]. Отделение асфальтенов производится осаждением, а смолы ступенчато вымываются из заполненной силикагелем хроматографической колонки. Для осаждения асфальтенов 10 г анализируемого образца помещают в колбу Эрленмейера, растворяют в 20 мл бензола на песочной бане с применением воздушного холодильника. Затем охлаждают, заливают 40-кратным объемом алкилатной фракции, плотно закрывают и оставляют в темноте на 24 ч для осаждения. По окончании фильтруют раствор в чистую колбу через фильтр, доведенный до постоянного веса. Осадок на фильтре промывают алкилатом до тех пор, пока в колбу не начнет стекать чистый растворитель. Оставшийся на фильтре осадок растворяют горячим бензолом в первую колбу, в которой проводилось осаждение. Затем отгоняют бензол на водяной бане через водяной холодильник до получения слегка подвижной массы. Охлаждают, заливают 240 мл алкилатной фракции и оставляют в темноте на 12 ч для доосаждения. По истечении времени раствор фильтруют через тот же фильтр в колбу с первым фильтратом. Промывают фильтр алкилатной фракцией, а затем растворяют осадок на фильтре в круглодонную колбу, доведенную до постоянного веса. Бензол отгоняют на песочной бане через водяной холодильник. Колбу просушивают при 105 °C и взвешивают. Прирост в весе колбы даст нам количество асфальтенов. Фильтр высушивают при 105 °C. Прирост в весе фильтра даст нам суммарное количество карбенов и карбоидов. Фильтрат упаривают до 50–70 мл, остужают и подвергают хроматографическому анализу.

Навеску для анализа, не содержащую смолы и асфальтены, берут с точностью до 0,2 г из расчета 0,1 г высоковязкого продукта на каждый грамм силикагеля, загруженного в колонку. Навеску рас-

творяют в тщательно осушенном растворителе, взятом в соотношении 1 : 10. После этого в колонку заливают раствор анализируемого продукта, который постепенно будет поглощаться силикагелем, вытесняя при этом залитый предварительно чистый растворитель. Последний отбирают с низа колонки, контролируют по показателю преломления и используют для последующей десорбции. Когда слой раствора над силикагелем уменьшится до высоты не более 1–2 мм, засыпают свежий силикагель на высоту 5–10 мм, закрывают кран и оставляют колонку в покое на 16–20 ч. Это способствует лучшему достижению равновесия между адсорбентом и раствором.

Затем приступают к десорбции. Вначале десорбцию проводят тем растворителем, который применяли для растворения навески продукта и смачивания силикагеля (изооктан). Скорость отбора – 120 мл/ч. Ускорение отбора ухудшает результаты анализа. Вначале раствор состоит из метано-нафтеновых углеводородов, в дальнейшем могут десорбироваться ароматические углеводороды, поэтому начинают отбирать фракции по 50 мл до момента появления следов ароматических углеводородов. Далее объем фракции увеличивают до 100 мл, а в колонку продолжают добавлять изооктан до тех пор, когда показатель преломления десорбента станет равным показателю преломления чистого изооктана.

Когда уровень растворителя в колонке понизится до 3–5 мм над силикагелем, досыпают в колонку свежего силикагеля на высоту 5–10 мм. Приступают к десорбции ароматических углеводородов толуолом. Фракции – по 50 мл. Десорбцию толуолом прекращают, когда показатель преломления десорбента станет равным 1,5, что указывает на отбор чистого толуола. Смолистые вещества вытесняются ацетоном.

Отобранные фракции десорбента освобождают от растворителя в токе углеводороды. Фракцию, освобожденную от рас-

Таблица 1
Компонентный состав эмульгаторов
в Ярегской нефти

Показатели	Петролейный эфир		Керосин	
	масса, г	% масс.	масса, г	% масс.
Выход на нефть, %	2,14		0,96	
Смолы	6,817	68,17	3,925	39,25
Асфальтены	0,883	8,83	0,283	2,83
Карбены и карбоиды	0,097	0,97	0,067	0,67
Исходная навеска	10,000	100,00	10,000	100,00

творителя, взвешивают и определяют ее показатель преломления. К парафино-нафтеновым углеводородам относят все фракции, имеющие показатель преломления ниже 1,49. Легкие ароматические углеводороды имеют показатель преломления 1,49–1,51, средние ароматические углеводороды – 1,51–1,53, тяжелые ароматические углеводороды – выше 1,53. Фракции, относящиеся к смолистым веществам, в рефрактометре не просматриваются [8].

При анализе полученных результатов хроматографического анализа (табл. 1) стоит обратить внимание на высокое процентное содержание (45 % от исходного) эмульгаторов, участвующих в образовании бронирующих оболочек, относительно их общего потенциального содержания. Величины такого порядка свойственны, как правило, застаревшим эмульсиям [9]. По-видимому, избыточное отстаивание в резервуарных парках нефтешахного управления «Яреганефть», транспортировка и накопление в резервуарах Ухтинского НПЗ способствуют не доотделению воды, а старению эмульсии. Второе, на что следует обратить внимание, – высокое содержание смол в составе бронирующих оболочек и низкое, относительно них, содержание асфальтенов, карбенов и карбоидов. Это свидетельствует о достаточно высокой агрегативной устойчивости самой нефти (и, соответственно, эмульгаторов, содержащихся в них), так как дестабилизировать

Таблица 2

Лабораторные тесты деэмульгаторов для ярской нефти

№ п/п	ДЭМ	Дозировка, г/т	Количество воды (мл), отслоившееся за время (мин)				Cl ⁻ , мг/л
			15	30	45	60	
1	Холостая	—	2,6	3,2	4,5	5,2	124,70
5	Состав-4	5	9,1	10,4	10,4	10,4	2,84
7	Состав-6	5	9,7	9,7	9,7	10,4	9,96
15	Состав-14	5	10,4	10,4	10,4	10,4	2,34
16	Состав-15	5	8,5	9,0	10,5	11,1	3,50
17	Состав-16	5	9,2	9,8	10,0	10,0	5,00
18	Состав-17	5	9,0	9,0	9,8	10,4	6,30

эмulsionю и вывести смолы в осадок (в отличие от асфальтенов, карбенов и карбоидов) практически невозможно. Следовательно, основной стратегией при подборе деэмульгаторов для деэмульсации высоковязкой ярской нефти будет снятие и перевод в нефтяную фазу основного количества смол, участвующих в формировании бронирующих оболочек вокруг мелкодисперсной эмульсии высоковязкой ярской нефти.

Лабораторный подбор деэмульгаторов

В течение 2009–2010 гг. в ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка» был произведён ряд лабораторных «ботл-тестов» образцов деэмульгаторов, имевших положительный опыт применения при деэмульсации тяжёлой нефти [10–13], в результате были отобраны лучшие – Nalco 2472A и Геркулес 1603C. Именно на них осенью 2010 г. был произведен фиксированный пробег, который показал большую эффективность и сродство к обрабатываемой нефти образца Геркулес 1603C. Но при этом цели проведения пробега (получение хлоридов на выходе не более 5 мг/л и воды 0,2 % масс.) окончательно достигнуты не были. В связи с этим представителям компании «Колтек» совместно с опытно-исследовательской группой лаборатории ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка» была выдана рекомендация доработать имеющийся состав и уже с ним проводить окончательные испытания и делать однозначные выводы.

Для дальнейшего тестирования в мае 2011 г. представителями фирмы были привезены два образца. Первый – уже протестировавшийся Геркулес 1603C, однокомпонентный, созданный изначально для тяжёлой нефти Татарстана и подвергнутый некоторым изменениям в плане состава. Второй – Геркулес 1017. Он изначально создавался для обычной, средней нефти, однако благодаря четырёхкомпонентному составу имел изначально больший потенциал для усовершенствования и модификации под конкретную задачу.

В 2009–2011 гг. в лабораториях ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка», «Миррико», «ВНИИНП» и «Колтек» были произведены исследования влияния составляющих компонентов деэмульгаторов на эффективность отделения воды от тяжёлой ярской нефти. Сводные данные по динамике отделения воды лучших образцов, приведённые к эталонным условиям, представлены в табл. 2.

Не вдаваясь глубоко в подробности, следует отметить, что все лаборатории независимо друг от друга установили следующее: лиофильные компоненты (в основном смачиватели на основе производных этоксилированных нонилфенолов), которые, по сути, составляют основу устаревших, водорастворимых деэмульгаторов, в данном конкретном случае позволяли получать лучшие результаты. Возможным объяснением этому является тот факт, что для тяжёлой нефти, дельта плотностей воды и нефти которой мала и вся вода сконцентрирована в мельчай-

Таблица 3

Диапазон изменения основных показателей за пробег

Показатель	ФЛЭК-Д-008	Геркулес 1603С	Геркулес 1017
Загрузка установки, м ³ /ч	45–103	40–110	45–105
Подача разбавителя	1–2	1–2	1–2
Температура, °С	125–137	117–138	114–139
Сила тока, А:			
ЭДГ-1	160–285	137–255	138–248
ЭДГ-2	150–218	110–209	159–246
ЭДГ-3	75–130	67–121	99–118
Давление на ЭЛОУ, кгс/см ²	4,8–6,6	5,3–8,0	5,4–6,7
Вода на промывку, м ³ /ч:			
I ступень	1,2–2,5	1,2–2,5	1,4–2,5
II ступень	0,7–1,4	0,8–1,5	1,0–1,5
ΔP на смесительном клапане, кгс/см ² :			
I ступень	0,7–1,0	0,4–1,1	0,5–1,2
II ступень	0,5–0,6	0,4–0,8	0,4–0,7
Фактическая подача деэмульгатора, г/т	6,5–14,0	2,3–6,0	3,9–4,2

ших каплях (порядка 10–30 мкм), разрушение воды изнутри, из водной фазы, происходит легче, особенно если создать условия для беспрепятственного проникания деэмульгатора вглубь этих капель, например за счёт разбавления обрабатываемой нефти дизельным топливом. Возможно, по этой причине применяющийся до настоящего времени водонефтерастворимый ФЛЭК Д-008 и СНПХ, проигрывая по всем показателям нефтерастворимым деэмульгаторам на обычной нефти, с тяжёлой спротивляется лучше. Поэтому по аналогии Геркулес 1017, модернизированный лиофильными компонентами, был доставлен на опытно-промышленные испытания.

Опытно-промышленные испытания модернизированных образцов деэмульгаторов

В период опытно-промышленных испытаний загрузка блока ЭЛОУ по сырой нефти изменялась в пределах от 40 до 110 м³/ч. Достаточно стабильным поддерживался расход промывной воды: 1,2–2,5 м³/ч (I ступень), 0,8–1,5 м³/ч (II ступень). Перепады давления на клапанах смешения старались не изменять резко и в широких пределах (во избежание редиспергирования эмульсии) и поддерживали на уровне 0,8 кгс/см² на обеих

ступенях. Особое внимание уделялось температуре ведения процесса, которая для поддержания оптимальной вязкости ярегской нефти должна составлять порядка 130 °С, а по факту она варьировалась в интервале 114–139 °С.

Испытания по оценке эффективности деэмульгатора Геркулес 1603С проводили в период с 11.05.2011 по 05.06.2011 г. в четыре этапа: на первом этапе в период с 11.05.2011 по 12.05.2011 г. – при подаче деэмульгатора порядка 2,3 г/т; на втором этапе в период с 13.05.2011 по 16.05.2011 г. – при подаче деэмульгатора порядка 4,0 г/т, на третьем этапе в период с 17.05.2011 по 31.05.2011 г. – при подаче деэмульгатора порядка 6,0 г/т и на четвертом этапе в период с 01.06.2011 по 05.06.2011 г. – при подаче деэмульгатора порядка 4,1 г/т.

Испытания по оценке эффективности деэмульгатора Геркулес 1017 проводили в течение месяца (с 06.06.2011 по 07.07.2011 г.) при дозировке деэмульгатора 4,0 г/т нефти. Также для сопоставления была оценена эффективность применения деэмульгатора ФЛЭК-Д-008 со средней дозировкой 9 г/т нефти (с 13.04.2011 по 10.05.2011 г., т.е. непосредственно в предшествующий опытному пробегу период).

Таблица 4

Усреднённые данные аналитического контроля

Деэмульгатор		Загрузка установки, м ³ /ч	Время пребывания в аппаратах, ч	Температура на ЭЛОУ, °C	Аналитический контроль			
Тип	Расход, г/т				Сырая нефть ρ, г/см ³	вода, % масс.	Обессоленная нефть Cl ⁻ , мг/л	вода, % мас.
С 13.04.2011 по 10.05.2011								
ФЛЭК-Д-008	9,0	72	6,7	130	0,944	4,5	147,0	0,47
С 11.05.2011 по 12.05.2011								
Геркулес 1603С	2,3	87	5,5	132	0,948	12,0	484,4	0,57
С 13.05.2011 по 16.05.2011								
Геркулес 1603С	4,0	78	6,2	127	0,944	3,7	216,5	0,54
С 17.05.2011 по 31.05.2011								
Геркулес 1603С	6,0	79	6,1	126	0,942	3,0	77,9	0,34
С 01.06.2011 по 05.06.2011								
Геркулес 1603С	4,1	46	10,4	130	0,940	1,8	52,9	0,19
С 06.06.2011 по 07.07.2011								
Геркулес 1017	4,0	74	6,5	126	0,942	2,6	53,4	0,20
С 07.07.2011 по 27.07.2011								
Геркулес 1017	4,0	74	6,5	126	0,942	2,6	53,4	0,20

В период проведения испытаний осуществлялся следующий аналитический контроль:

– проверялось качество сырой нефти, поступающей на блок ЭЛОУ установки ЭЛОУ-АВТ, по следующим показателям: плотность при 20 °C, содержание хлористых солей и воды – 1 раз в сутки;

– проверялось качество обессоленной нефти: содержание остаточных хлористых солей и воды в обессоленной нефти – 2 раза в сутки.

Кроме того, фиксировался целый ряд параметров работы блока ЭЛОУ для получения всеобъемлющей картины работы при различных дозировках деэмульгаторов. Усредненные по этапам параметры технологического режима и результаты аналитического контроля качества подготовки нефти блока ЭЛОУ в период проведения опытно-промышленных испытаний по оценке эффективности деэмульгаторов Геркулес 1603С и Геркулес 1017, а также сравнение с ФЛЭК Д-008 приведены в табл. 4.

В период проведения испытаний на установку поступала ярегская нефть с плотностью (при 20 °C) 0,933–0,948, с содержанием хлоридов в диапазоне от 2,2 до 484,4 мг/дм³ и воды от 0,2 до 13,4 % масс.

Как отмечалось выше, испытания были проведены в четыре этапа.

На первом этапе по итогам ежесменных замеров расход деэмульгатора Геркулес 1603С усредненно составил 2,3 г/т. Усредненное остаточное содержание хлоридов в обессоленной нефти в этот период было равно 17,1 мг/дм³, воды – 0,5 % масс. При этом на установку поступала нефть с содержанием хлоридов 484,4 мг/дм³, воды – 12,0 % масс. Эффективность обессоливания и обезвоживания составила по 96,5 %.

На втором этапе расход деэмульгатора был повышен до 4,0 г/т, при этом содержание остаточных хлоридов в обессоленной нефти составило в среднем 26,7 мг/дм³, воды – 0,54 % масс. Содержание хлоридов в сырой нефти на данном этапе усредненно равнялось 216,5 мг/дм³, воды – 3,7 % масс. Эффективность по воде и Cl⁻ – 93,9 и 87,7 % соответственно.

При дальнейшем повышении расхода деэмульгатора до 6,0 г/т на третьем этапе испытаний содержание остаточных хлоридов в обессоленной нефти составило в среднем 7,0 мг/дм³, воды – 0,34 % масс. ($X_{H_2O} = 95,7\%$, $X_{Cl^-} = 91,0\%$).

На четвертом этапе при снижении загрузки установки практически в два раза расход деэмульгатора был уменьшен до

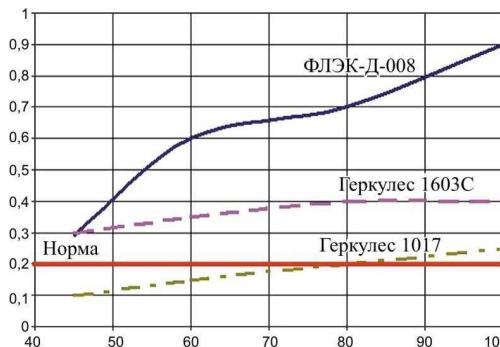


Рис. 2. Зависимость остаточного содержания воды от загрузки ЭЛОУ-АВТ (жирным – норма 0,2 % масс.: Геркулес 1603С и 1017 (4 г/т), ФЛЭК-Д-008 (9 г/т))

4,1 г/т. Усредненное остаточное содержание хлоридов в обессоленной нефти в этот период составляло 2,5 мг/дм³, воды – 0,19 % масс. ($X_{H_2O} = 98,0\%$, $X_{Cl^-} = 95,3\%$).

Затем был осуществлен переход на использование деэмульгатора Геркулес 1017 с расходом 4 г/т нефти. В этом случае установка эксплуатировалась в период с 06.06.2011 по 07.07.2011 г. Дозировку деэмульгатора за этот промежуток времени не меняли по причине приемлемых показателей по хлоридам и воде в обессоленной нефти на выходе (не выше 0,2 % масс. воды и не более 5 мг/л хлоридов за редким исключением). Средняя эффективность обессоливания за рассматриваемый период составляла 97,3 %, а обезвоживания – 94,9 %. Загрузка установки по сырой нефти колебалась от 45 до 105 м³/ч. Усредненное остаточное содержание хлоридов в обессоленной нефти в зависимости от загрузки составляло 2,7 мг/дм³, воды – 0,20 % масс. При более детальном рассмотрении отрезков по этапам пробега при загрузке 45–50 м³/ч содержание хлоридов изменялось от 0,8 до 2,5 мг/дм³ и воды от 0,17 до 0,20 % масс. При загрузке установки 80–105 м³/ч остаточное содержание хлоридов было от 2,3 до 5,2 мг/дм³, а воды – от 0,19 до 0,36 % масс.

Следует обратить внимание на прослеживающуюся зависимость остаточного содержания воды в подготовленной на ЭЛОУ нефти от загрузки установки, т.е.

Загрузка	Вода на 1 ст., м ³ /ч		Вода на 2 ст., м ³ /ч		Сырая нефть		Обессоленная нефть		% по воде	% по хлоридам
	Вода	% масс.	Вода	% масс.	Cl ⁻ , мг/л	Вода	% масс.	Cl ⁻ , мг/л		
ФЛЭК										
45	1,6	1	1,8	87,8	0,29	5,7	96,2	93,5		
60	1,5	1	3,2	185	0,6	16,4	91,9	91,1		
80	2,2	1,3	3,2	161,2	0,7	25,7	90,8	84,1		
100	2,5	1,4	2,6	151,3	0,9	9,6	86,2	93,7		
Геркулес 1603С										
45	1,2	0,8	1,2	101,6	0,3	3,7	94,7	96,4		
60	1,9	1,1	3	132,4	0,35	11,3	95,6	91,5		
80	2,3	1,2	2,8	133,4	0,4	9,1	94,4	93,2		
100	2,2	1,2	3,2	53,9	0,4	7	93,9	87,0		
Геркулес 1017										
45	1,7	1	1,1	92,4	0,1	2,8	98,6	97,0		
60	2	1	3,1	16	0,15	0,6	98,1	96,3		
80	2,3	1,4	2,3	80,2	0,2	3,1	97,1	96,1		
100	2,5	1,4	1,1	80,4	0,25	3,4	95,0	95,8		

от времени пребывания эмульсии в электродегидраторе (рис. 2). При высоких загрузках наблюдается «унос» мелких капелек воды, причем это более ярко выражено при применении деэмульгатора Геркулес 1603С. При использовании деэмульгатора Геркулес 1017 это влияние более слажено, хотя тенденция к росту остаточного содержания воды также прослеживается.

Для сравнения эффективности деэмульгаторов Геркулес 1603С и Геркулес 1017 с эффективностью применяемого на установке деэмульгатора ФЛЭК-Д-008 были рассмотрены результаты эксплуатации блока ЭЛОУ установки ЭЛОУ-АВТ непосредственно перед началом опытно-промышленных испытаний выбранных деэмульгаторов в период с 13.04.20011 по 10.05.2011 г. при применении деэмульгатора ФЛЭК-Д-008 (табл. 5).

Как видно из приведенных данных, в период с 13.04.2011 г. по 10.05.2011 г. при расходе деэмульгатора ФЛЭК-Д-008 в среднем 9,0 г/т содержание хлоридов в обессоленной нефти изменялось в пределах 3,1–31,1 мг/дм³ (в среднем – 12,6 мг/дм³), воды – в пределах 0,1–1,0 % масс. (в среднем – 0,47 % масс.) ($X_{H_2O} = 95,0\%$, $X_{Cl^-} = 91,4\%$). Загрузка установки по сырой нефти при применении деэмульгатора ФЛЭК-Д-008 существенно влияет на остаточное содержание воды и, соответственно, хлоридов (рис. 2). Так, с 21.04.2011 по 29.04.2011 г. при

средней загрузке установки в 100 м³/ч остаточное содержание воды было в пределах 0,4–1,0 % масс., а хлоридов – от 9,6 до 25,7 мг/дм³, т.е. с превышением заводских норм в 2–5 раз.

Из приведенных данных видно, что при более низких расходах (в среднем за рассматриваемые периоды):

– деэмульгатора Геркулес 1603С по сравнению с ФЛЭК-Д-008 (4,1 против 9,0 г/т) достигаются практически одинаковые результаты как по обессоливанию нефти (13,3 против 12,6 мг/дм³), так и по остаточному содержанию воды в нефти: соответственно 0,41 и 0,47 % масс.

– деэмульгатора Геркулес 1017 по сравнению с ФЛЭК-Д-008 (4,0 против 9,0 г/т) достигается более глубокое (полностью соответствующее заводским и современным нормам) обессоливание нефти (2,7 против 12,6 мг/дм³) и обезвоживание: соответственно 0,20 против 0,47 % масс.

Таким образом, по результатам опытно-промышленных испытаний была установлена более высокая эффективность деэмульгатора Геркулес 1017 по сравнению с применяемым деэмульгатором ФЛЭК-Д-008. Для обеспечения глубокого обезвоживания и обессоливания нефти, поступающей на блок ЭЛОУ установки ЭЛОУ-АВТ, требуемый расход деэмульгатора Геркулес 1017 составляет 4,0 г/т против 9 г/т ФЛЭК-Д-008, при этом достигаются требуемые по нормам завода результаты.

Аппаратурное оформление процесса деэмульсации высоковязкой яргской нефти

Что же касается аппаратной части, то блок ЭЛОУ установки ЭЛОУ-АВТ – трехступенчатая электрообессоливающая установка, содержащая по одному электродегидратору в каждой ступени ЭДГ-1, ЭДГ-2 и ЭДГ-3 (объем – по 160 м³). Электродегидраторы трехэлектродные, подача напряжения на электроды осуществляется от источников питания ТМД-160/20-У-1 (мощностью 160 кВА) по од-

ному на каждом аппарате. Как уже было упомянуто, отделение мелкодисперсной воды из тяжёлой, высоковязкой нефти представляет крайне сложную задачу и требует применения специальных технологических решений. Однако в основе абсолютно всех технологических приёмов, направленных на решение этой сложной задачи, лежит закон Стокса:

$$w = \frac{d^2(\rho_{\text{вода}} - \rho_{\text{нефть}})}{18\eta} g,$$

где w – скорость оседания капель, м/с; d – диаметр отделяющихся капель, м; $\rho_{\text{вода}}$, $\rho_{\text{нефть}}$ – соответственно плотность воды и нефти при данных температуре и давлении, кг/м³; g – ускорение силы тяжести; η – динамическая вязкость среды (эмulsionии), Па·с. Формула показывает, что чем меньше частицы дисперсной фазы и разность плотностей воды и нефти и чем больше вязкость среды, тем медленнее протекает процесс расслоения. Нагрев эмульсий, в частности, ускоряет их разрушение, так как при этом возрастает растворимость в нефти защитной пленки эмульгатора, уменьшается вязкость среды и увеличивается разность плотностей. Считается, что для оптимальной деэмульсации вязкость обрабатываемой среды в рабочих условиях должна составлять 3–6 мм²/с [4]. Изменение вязкости яргской нефти в зависимости от температуры представлено на рис. 3. Информация на рисунке свидетельствует о том, что на данный диапазон приходится интервал 129–143 °C. По факту, меньшая температура ведения процесса объясняется применением разбавителя – дизельного топлива, что достаточно ярко проявилось также при проведении пробега. Было замечено, что превышение разности плотностей на 0,260 г/см³ и выше способствует оптимальному режиму ведения процесса.

Тем не менее перегрев также вреден. Если для обычной нефти это объясняется

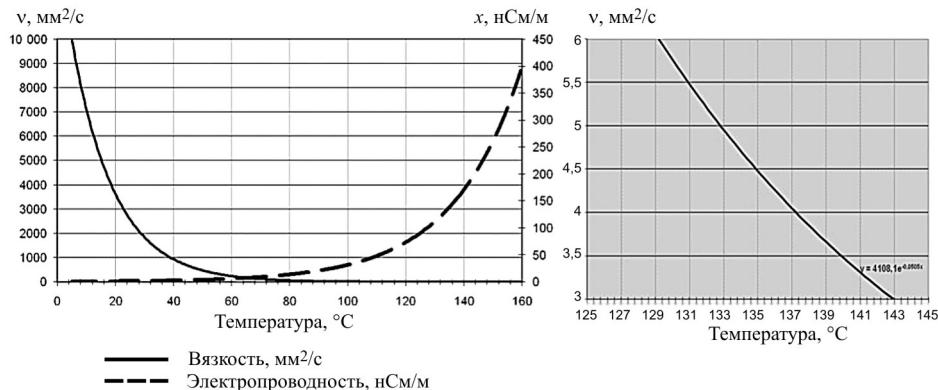


Рис. 3. Изменение вязкости и электропроводности Яргской нефти в зависимости от температуры

увеличением давления насыщенных паров, как следствие – возрастает давление на ЭЛОУ, а самые лучшие электродегидраторы и трубопроводы блока рассчитаны на давление не выше 18 кгс/см², то для яргской нефти с началом кипения в 180 °C это не критично. Причины этого связаны с резким увеличением электропроводности нефти (измеренной по методике [14], см. рис. 3), отчего повышаются токи на трансформаторах и происходит их короткое замыкание с последующим отключением. Высокая электропроводность нефти с повышением температуры при применении мощных трансформаторов способствует также перерасходу электроэнергии. В частности, проведённые в своё время исследования тяжёлой нефти, перерабатываемой Новоуфимским НПЗ, показали, что сила тока в первичной цепи трансформаторов увеличивается почти пропорционально температуре (от 45 А при 75 °C до 90 А при 140 °C). Но при этом также указывается, что для деэмульсации тяжёлой и вязкой нефти необходимы электрическое поле большей напряжённости и большая температура, чем для лёгкой, и величина удельного расхода электроэнергии может быть выше общеупотребительной нормы в 1 кВт·ч/м³ в 2–3 раза [15]. По данным зарубежных исследователей [16–18], в пересчёте на метрическую систему для нефти такой плотности

(в интервале 0,910–0,947) потребуется силовая система мощностью 2,24 кВт·ч/м³ при температуре ведения процесса 129–146 °C (согласно этим исследованиям для средней нефти с плотностью 0,845–0,876 необходимо 0,82 кВт·ч/м³ при температуре 104–121 °C). Стоит также отметить, что высокие температуры способствуют разрушению фторопластовых проходных изолятов, потому оптимальным для яргской нефти, с точки зрения деэмульсации и согласно данным опытного пробега, следует признать температуру 130–140 °C (при большем вовлечении разбавителя она может быть снижена).

Среди специфических методов деэмульсации тяжёлой нефти можно выделить приём центрифугирования (Нижнекамск, Сазанкурак (Казахстан) и др.). Однако опыт эксплуатации центрифуг свидетельствует об их малом межремонтном пробеге ввиду забивки тарелок смолами, солями и асфальтенами, поэтому, даже несмотря на то что центрифуги обеспечивают очень хорошее обессоливание и обезвоживание, предпочитают использовать емкостную отстойную аппаратуру.

Выводы

Таким образом, заключим, что для стабильной деэмульсации высоковязкой яргской нефти на НПЗ рекомендуется применение деэмульгатора Геркулес 1017

при расходе 4 г/т нефти, использование современных электродегидраторов с мощным силовым блоком (не ниже 100 кВА на 100 м³ объёмов отстаивания); для стабильной работы следует подбирать такой объём отстойной аппаратуры, чтобы обеспечить время пребывания нефти в ней не менее 6,5 ч; необходимо применять современные

смесительные устройства, а также поддерживать температуру на блоке ЭЛОУ в пределах 130–140 °С либо применять большие объёмы разбавителя (для доведения ρ смеси нефти с разбавителем до 0,920 г/см³, при котором по опыту работы прежних лет отделение воды достаточно интенсивно идёт и при 80–110 °С).

Список литературы

1. Nunez G. A. Drive to produce heavy crude prompts variety of transportation methods // Oil&Gas Journal. – 1998. – № 43. – Р. 59–68.
2. Лунегов В.В., Владимиров А.А., Берников М.В. Обезвоживание высоковязкой нефти при шахтной добыче // Труды ПечорНИПИНефть. – 1979. – № 7. – С. 93–98.
3. Петров А.А., Борисов С.И. О допустимых пределах смешения сероводород- и железосодержащих водонефтяных эмульсий при промысловой подготовке нефти // Нефтяное хозяйство. – 1979. – № 11. – С. 37–40.
4. Бергштейн Н.В., Хуторянский Ф.М., Левченко Д.Н. Совершенствование процесса обессоливания нефти на ЭЛОУ НПЗ // Химия и технология топлив и масел. – 1983. – № 1. – С. 8–14.
5. Dalmazzone C. The mechanic of emulsion forming // Oil and Gas Science and Technology. – 2000. – № 3. – Р. 281–305.
6. Беньковский В.Г., Марданенко В.П. О методике выделения и исследования природных эмульгаторов воды и нефти // Химия и технология топлив и масел. – 1965. – № 7. – С. 41–45.
7. Левченко Д.Н., Худякова А.Д., Ратич Л.И. Выделение и исследование эмульгаторов нефтяных эмульсий // Химия и технология топлив и масел. – 1970. – № 10. – С. 21–25.
8. Зрелов В.Н., Кичкин Г.И. Хроматография в нефтяной и нефтехимической промышленности. – М.: Химия, 1963. – 318 с.
9. Nach Z. Asphaltens and resins influence on the stability of oil-in-water emulsions // Oil and Gas Science and Technology. – 2000. – № 7. – Р. 945–963.
10. Грин К.Ю. Переработка некондиционных нефтей // Нефтегазовые технологии. – 2004. – № 6. – С. 80–82.
11. Испытания нефтерастворимых деэмульгаторов при подготовке нефти к переработке / С.А. Сидоров, В.Л. Блоцкий, В.Ф. Додонов, В.П. Енгулатова // Химия и технология топлив и масел. – 1996. – № 5. – С. 20–21.
12. Николаева Н.М., Мавлютова М.З., Сафин А.З. Зависимость эффективности ряда неионогенных ПАВ от типа растворителя и концентрации раствора // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1981. – № 3. – С. 41–42.
13. Принцип подбора оптимального состава высокоеффективного деэмульгатора водонефтяных эмульсий / Л.З. Климова, Э.В. Калинина, Е.Г. Гаевой, М.А. Силин, В.Н. Кошелев // Нефтехимия. – 1999. – № 3. – С. 226–233.
14. Чистяков С.И., Саяхов Ф.Я., Бондаренко П.М. Экспериментальное исследование электрических свойств безводных и обводнённых нефтей в диапазоне частот 1000–3600 МГц // Нефтяное хозяйство. – 1969. – № 11. – С. 27–28.
15. Сайфуллин Н.Р., Махов А.Ф., Файзуллин В.Б. Практика переработки жидкых нефтеламов в ОАО «Новоуфимский НПЗ» // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – № 5. – С. 21–29.
16. Albinson K. Emulsion treatment improves performance and profitability // World Refining. – 2001. – № 2. – Р. 49–56.
17. Woodside A., Vettters E. Desalting basics // Conoco Phillips Conference: Crude and Fraction Network Conference. Section 2. Houston, 2007. – Т. X. – Р. 180–214.
18. Gutzeit I. Controlling crude unit overhead corrosion by improved desalting // Hydrocarbon processing. – 2008. – № 2. – Р. 119–126.

References

1. Nunez G. A. Drive to produce heavy crude prompts variety of transportation methods. *Oil&Gas Journal*, 1998, no. 43, pp. 59–68.
2. Lunegov V.V., Vladimirov A.A., Bernikov M.V. Obezvozhivanie vysokovjazkoj nefti pri shahtnoj dobyche [Dehydration of heavy oil production in the mine]. *Trudy PechorNIPINeft'*, 1979, no. 7, pp. 93–98.
3. Petrov A.A., Borisov S.I. O dopustimykh predelakh smeshenija serovodorod- i zhelezosoderzhiwih vodoneftjanyh jemul'sij pri promyslovoj podgotovke nefti [Admissible limits of mixing hydrogen sulphide and iron-water emulsions in field oil]. *Neftjanoe hozjajstvo*, 1979, no. 11, pp. 37–40.
4. Bergshtejn N.V., Hutorjanskij F.M., Levchenko D.N. Sovrshenstvovanie processa obessolivaniya nefti na JeLOU NPZ [Improving the process of desalting on refinery desalter]. *Himija i tehnologija topliv i masel*, 1983, no. 1, pp. 8–14.
5. Dalmazzone C. The mechanic of emulsion forming. *Oil and Gas Science and Technology*, 2000, no. 3, pp. 281–305.
6. Ben'kovskij V.G., Mardanenko V.P. O metodike vydelenija i issledovanija prirodyh jemul'gatorov vody i nefti [About a technique of isolation and study of natural emulsifiers of water and oil]. *Himija i tehnologija topliv i masel*, 1965, no. 7, pp. 41–45.
7. Levchenko D.N., Hudjakova A.D., Ratich L.I. Vydenie i issledovanie jemul'gatorov neftjanyh jemul'sij [Isolation and characterization of emulsifying oil emulsions]. *Himija i tehnologija topliv i masel*, 1970, no. 10, pp. 21–25.
8. Zrelov V.N., Kichkin G.I. Hromatografija v neftjanoy i neftehimicheskoy promyshlennosti [Chromatography in the petroleum and petrochemical industries]. Moscow: Chemistry, 1963. 318 s.
9. Nach Z. Asphaltens and resins influence on the stability of oil-in-water emulsions. *Oil and Gas Science and Technology*, 2000, no. 7, pp. 945–963.
10. Grin K.Ju. Pererabotka nekondicionnyh neftej [Substandard oil refining]. *Neftegazovye tehnologii*, 2004, no. 6, pp. 80–82.
11. Sidorov S.A., Blockij V.L., Dodonov V.F., Engulatova V.P. Ispytanija nefterastvorimykh dejemul'gatorov pri podgotovke nefti k pererabotke [Tests oil soluble emulsifiers in the preparation of oil for recycling]. *Himija i tehnologija topliv i masel*, 1996, no. 5, pp. 20–21.
12. Nikolaeva N.M., Mavlyutova M.Z., Safin A.Z. Zavisimost' effektivnosti rjada neionogennych PAV ot tipa rastvoritelja i koncentracii rastvora [The dependence of the efficiency of a number of non-ionic surfactants on the type of solvent and the concentration of the solution]. *Neftepererabotka i neftehimija*, 1981, no. 3, pp. 41–42.
13. Klimova L.Z., Kalinina Je.V., Gaevoj E.G., Silin M.A., Koshelev V.N. Princip podbora optimal'nogo sostava vysokoefektivnogo dejemul'gatora vodneftjanyh jemul'sij [The principle of selecting the optimal composition with high-performance demulsifier vodneftyanyh emulsions]. *Neftehimija*, 1999, no. 3, pp. 226–233.
14. Chistjakov S.I., Sajahov F.Ja., Bondarenko P.M. Jeksperimental'noe issledovanie jelektricheskikh svojstv bezvodnyh i obvodnjonyh neftej v diapazone chastot 1000–3600 MGc [Experimental study of electrical properties of anhydrous and cut oil in the frequency band 1000–3600 MHz]. *Neftjanoe hozjajstvo*, 1969, no. 11, pp. 27–28.
15. Sajfullin N.R., Mahov A.F., Fajzullin V.B. Praktika pererabotki zhidkih nefteslamov v OAO «Novoufimskij NPZ» [The practice of liquid sludge in "Novoufimsky Refinery" JSC]. *Neftepererabotka i neftehimija*, 2004, no. 5, pp. 21–29.
16. Albinson K. Emulsion treatment improves performance and profitability. *World Refining*, 2001, no. 2, pp. 49–56.
17. Woodside A., Vettters E. Desalting basics. *ConocoPhillips Conference Crude and Fraction Network Conference Section 2*. Houston, 2007, vol. X, pp. 180–214.
18. Gutzeit I. Controlling crude unit overhead corrosion by improved desalting. *Hydrocarbon processing*, 2008, no. 2, pp. 119–126.

Об авторе

Попов Виталий Владимирович (Пермь, Россия) – аспирант кафедры оборудования нефтегазопереработки Российской государственной университета нефти и газа им. И.М. Губкина (169300, Республика Коми, г. Ухта, ул. Советская, 12–65; e-mail: MisterVVP@rambler.ru).

About the authors

Popov Vitalij Vladimirovich (Perm, Russian Federation) – PhD student, Department for oil and gas equipment, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (169300, The Komi Republic, Uxta, ul. Sovetskaja, 12–65; e-mail: MisterVVP@rambler.ru)/

Получено 12.05.2012