

Исследование действия неионогенного ПАВ супер концентрат СМФ-240 в качестве деэмульгатора и ингибитора асфальтомаслопарафиновых отложений.

В статье доведены результаты исследований о целесообразности использования неионогенного водорастворимого ПАВ - супер концентрат СМФ-240, в качестве деэмульгатора и ингибитора парафинообразования. Выявлена возможность его эффективного использования для удаления АСПВ с вязких нефтей.

Постановка проблемы в общем виде и ее связь с важными практическими заданиями.

На сегодняшний день одной из распространенных проблем, которая существует в нефтедобывающей отрасли, является борьба с образованием стойких водонефтяных эмульсий и с асфальтосмолопарафиновыми отложениями.

Эти явления значительно усложняют добычу нефти из скважин, негативно влияют на работу нефтедобывающего оборудования, трубопроводных коммуникаций. Особенно этот вопрос актуален для месторождений, на которых добывают высокопарафинистую нефть.

Накопление АСПВ в проточных частях нефтепромышленного оборудования и внутренних поверхностях трубопроводов ведет к ускорению износа оборудования, снижению коэффициента продуктивности месторождения и эффективности работы насосных установок, поэтому возникает необходимость проведения профилактических работ для удаления парафинистых отложений АСПО, их разложения и предупреждения образования.

До последнего времени основными способами борьбы с отложениями АСПО были тепловая обработка, механическая обработка (с использованием скребков различной конфигурации) и химический метод.

Метод тепловой обработки базируется на способности парафина плавиться при температуре свыше 50⁰С, поэтому для создания необходимой температуры необходимо специальное оборудование.

Главными недостатками первых 2 методов можно считать: их высокую энергоемкость, в связи с использованием паротепловых установок, не надежность, низкую эффективность и дополнительные материальные и трудовые затраты.

Анализ существующих способов борьбы с образованием стойких водопарафиновых эмульсий и асфальтомаслопарафиновыми отложениями показывает, что наиболее используемым и перспективным являются химические методы. Они предусматривают использование реагентов для удаления уже образовавшихся отложений АСПО, предупреждение их отложений и разрушение водонефтяных отложений. Но при использовании химического метода часто возникает проблема подбора рабочего раствора с учетом физико-химических

показателей нефти каждого месторождения. Это связано с недостаточным количеством информации о механизме взаимодействия нефтяных дисперсных систем с поверхностно активными веществами.

Анализ последних исследований, в которых заложено решение данной проблемы.

Перспективным направлением борьбы с отложениями АСПО является предупреждение их образования и растворение, то есть использование метода депарафинизации, с помощью различных химических реагентов и композиций на их основе.

Данный метод базируется на дозировании в скважину растворов, которые уменьшают, а иногда и полностью исключают образование отложений. Практика использования этих растворов на нефтегазодобывающих промыслах свидетельствует об их эффективности и технологичности.

Наибольшее распространение получили реагенты, которые имеют диспергирующие свойства. Они содействуют созданию тонкодисперсной системы, которая выносится потоком нефти и предупреждает образование кристаллов парафина на стенках скважин и способны разрушать стойкие нефтяные эмульсии.

Существуют такие реагенты, которые работают как ингибиторы, создавая на внутренней поверхности металлических труб гидрофильную пленку, препятствует адгезии кристаллов парафина на поверхность труб. К таким реагентам относятся неионогенные ПАВ.

Согласно классификации П.Л. Ребиндера, по физико-химическому способу действия на поверхность раздела фаз и дисперсную систему, неионогенные ПАВ относятся к четвертой группе, то есть могут иметь свойства поверхностно активных веществ на границе раздела вода-воздух, на границах раздела конденсированных фаз (твердое тело- жидкость, жидкость-жидкость), способны создавать гелеобразные структуры и имеют моющие способности. Способны создавать в жидкой фазе вещества стабильные каллоиднодисперсные частицы, при достаточной концентрации дифильных молекул. Неионогенные ПАВ имеют общую формулу:



Где: R-алкил, X может быть атомом кислорода, азота, серы либо функциональной группой –COO-, -CONH-, C₆H₄O-.

В последние годы большое влияние уделяется исследованиям в направлении создания биоПАВ. БиоПАВ создаются в результате микробного синтеза. Они могут более эффективно влиять на процессы деэмульгации, стабилизации каллоидных растворов, также способствуют гелеобразованию за счет заложенной на молекулярном уровне свойств к снижению поверхностного и межфазного натяжения.

Формулирование целей статьи.

В статье ставится задание выявить возможность комплексного использования исследуемого реагента неионогенного водорастворимого

биологически разлагаемого ПАВ- супер концентрат CMF-240 Бельгийского производства (фирма CHRISAL NV-SA) в качестве деэмульгатора и как ингибитора парафинообразования.

Выкладка основного материала.

CMF-240 являет собой концентрированную экологически безопасную жидкость желто-белого цвета, уровень pH-12,7, плотность 1,046 г./л., без запаха, температура кипения – 100⁰С. Он объединяет смесь неионогенных водорастворимых ПАВ, которые способствуют снижению межфазного натяжения в веществах, и не имеет в своем составе хлорогранических соединений, фосфатов, может использоваться на любой поверхности для удаления загрязнений разного происхождения, не токсичный.

Для сравнения влияния на физико-химические свойства водонефтяных эмульсий был выбран неионогенный водорастворимый деэмульгатор ПМ на основе оксидов алкенов, изготовления АТ «Барва». Его высокая эффективность подтверждена лабораторными исследованиями в НДПИ ВАТ «Укрнафта».

В качестве объекта исследования были выбраны сырые нефти разных месторождений: Решетняковского, Глинско-Розбишевского и Бугривативского.

Перед лабораторными испытаниями Бугривативской тяжелой нефти, дополнительно, в каждую исследуемую пробу добавляли 30% конденсата для уменьшения ее вязкости. Оценка эффективности выбранных деэмульгаторов проводилась по методике «Гипровостокнефть» путем продолжительного контактирования эмульсии с реагентом при низких температурах – 19⁰ С. и теххимической обработки эмульсии при – 50⁰-60⁰ С.

Расход деэмульгатора на одно использование выбирался из расчета 100г. на 1т. эмульсии, а для тяжелой нефти (Бугривативское месторождение) – 200г. на 1т. В таб. 1 представлены физико-химические свойства исследуемых нефтей.

Таблица 1 – Показатели физико-химических свойств исследуемых нефтей

Название нефти	Плотность, г/см ³	Кинематическая Вязкость, сСт	Содержание АСПВ, %		
			Смолы силиконов	Асфальтенов	Парафинов
Решетняковское месторождение	0,821	21,7	1,5	0,11	6,19
Глинско-Розбишевское месторождение	0,843	9,82	6,19	0,05	0,7
Бугривативское месторождение	0,960	639,7	10,56	9,6	2,1

Результаты лабораторных исследований по определению влияния деэмульгаторов ПМ и CMF-240 на содержание остаточной воды в нефтяных эмульсиях приведены в таблице 2.

Таблица 2. – Количество извлеченной пластовой воды из нефти разных месторождений в зависимости от температуры, времени отстоя, типа и концентрации деэмульгатора

Месторождение	Тип деэмульгатора, %	Концентрация деэмульгатора, %	Содержание пластовой воды, %	Температура, С	Объем выделенной воды в %, через			
					30 мин.	60 мин.	120 мин.	180 мин.
Решетняковское	СМФ-240	-	20	19	2,0	4,2	6,0	6,0
		0,01	20	19	7,0	9,2	10,6	1,2
		0,01	20	50	16,0	18,2	19,0	19,0
	ПМ	0,01	20	19	14,0	16,5	18,0	19,0
		0,01	20	50	18,0	19,0	19,0	19,0
Глинско-Розбышевское	-	-	23,5	19	17,0	18,2	19,7	19,7
	СМФ-240	0,01	23,5	19	19,0	21,0	23,0	23,0
	ПМ	0,01	23,5	19	20,0	22,0	22,0	22,0
Бугривативское	-	-	20,5	19	-	-	-	-
	СМФ-240	0,02	20,5	19	-	-	-	-
		0,02	20,5	60	5,0	10,0	12,0	12,0
	ПМ	0,02	20,5	19	-	-	-	-
		0,02	20,5	60	5,0	12,0	18,0	18,0

В результате лабораторных исследований парафинистой нефти Решетняковского месторождения при температуре 19⁰С установлено, что глубокое обезвоживание нефти с использованием ПМ достигается через 3 часа.

Влияние СМФ-240 на процес отделения пластовой воды осуществляется иначе:

При перемешивании реагента с нефтяной эмульсией, наблюдается интенсивное отделение воды в объеме. Вода собирается в большие капли диаметром 5-8мм. и они частично оседают, частично удерживаются в зависшем состоянии. Поэтому эффективность СМФ-240 на отделение воды тяжело оценить. Это явление объясняется тем, что СМФ-240 активно влияет на оседание кристаллов парафина по всему объему нефти, что препятствует осаждению капель воды.

При термохимической деэмульгации (при температуре 50⁰С) в обоих случаях получаем товарную нефть с остаточным содержанием воды – 1%. Это подтверждает эффективность использования СМФ-240 как деэмульгатора.

Для не тяжелой нефти Глинско-Розбышевского месторождения при использовании ПМ деэмульгатора при температуре 19⁰ С, обезвоживание нефти происходит до 1,5% излишней воды и до **0,5%** в случае СМФ-240. **таким образом, с помощью деэмульгатора СМФ-240 мы получили товарную нефть 1 категории**, а деэмульгатор ПМ для Глинско-Розбышевской нефти работает менее эффективно.

Для тяжелой нефти Бургивативского месторождения, разведенной конденсатом, при температуре 19⁰С, ни один из использованных реагентов не дал положительного результата, даже при увеличении концентрации реагентов в 2 раза.

Такое явление объясняется тем, что при увеличении концентрации СМФ-240 до 0,02% и при низкой температуре реагент активно влияет на осаждение кристаллов парафина по всему объему эмульсии нефти и мешает осаждению капель воды, которые образовались. При подогреве нефти до 60 С и ее отстаивании при этой температуре в течение 2 часов, в исследуемых пробах происходил процесс отделения воды. Но, как видно с полученных результатов, оба реагента не работают эффективно при разрушении водонефтяных эмульсий Бургивативского месторождения при температуре 60 С.

Содержание остаточной воды в обрабатываемых нефтях представлено в графической форме в виде кривой обезвоживания.

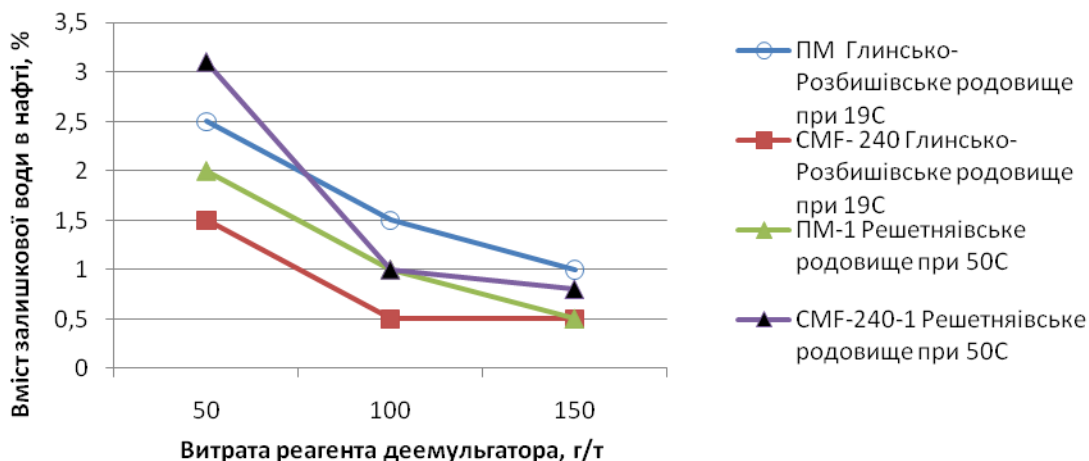


Рис. 1 – Зависимость содержания остаточной воды в нефтях от типа и концентрации деэмульгатора.

Оптимальный расход деэмульгатора для качественного разрушения водонефтяной эмульсии Решетняковского месторождения при 50 С равняется 100г./т. эмульсии для обоих типов деэмульгаторов.

Для легкой нефти Глинско-Розбышевского месторождения более эффективным деэмульгатором является СМФ-240 при расходе 100г./т. Расход ПМ для качественной подготовке нефти Глинско-Розбышевского месторождения увеличивается до 150 г./т.

Для исследования СМФ-240 в качестве ингибитора парафиноотложений был выбран метод «холодного стержня». Данный метод является лабораторным и его целью является выявить влияние исследуемого реагента на количество отложений АСПО на поверхность стенок оборудования. При испытании ингибитора этим методом определяется величина отложений АСПО на металлическом стержне при использовании ингибитора и без него.

Эффективность уменьшения отложений парафина в процентах определяется по формуле:

$$E = \frac{A_k - A}{A_k} 100\%,$$

Где A_k – масса парафиновых отложений в контрольном опыте без ингибитора,

A – масса парафиновых отложений при использовании ингибитора.

Для опытов использовали сырую нефть Глинско-Розбышевского и Бугривативского месторождений. Содержание парафинов в сырой нефти довели до 6%, добавляя парафин в нефть, с последующим ее подогревом до 65⁰ С. Стержень охлаждался холодной водой до 19⁰С. Срок взаимодействия нагретой нефти с холодным стержнем, равен 30мин. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

Месторождение	Название деэмульгатора	Концентрация реагента, %	Температура нефти, °С	Общая масса АСПВ, г	Удельная масса АСПВ, г/см ²
Бугривативское	-----	-	65	4,1	0,107
	ПМ	0,1	65	3,2	0,083
Глинско-Розбышевское	-----	-	65	1,6	0,042
	ПМ	0,1	65	0,98	0,025

Эффективность использования реагента ПМ в качестве ингибитора парафиноотложений для Бугривативской нефти равняется 21,95% (рис. 3), для легкой нефти Глинско-Розбышевского месторождения эффективность использования реагента ПМ равняется 38% из расчета 2,5 кг. Реагента на 1т.

Реагент SMF-240 наоборот способствует отложению асфальтеносмолопарафиновых отложений на поверхность металлического стержня (рис. 2).

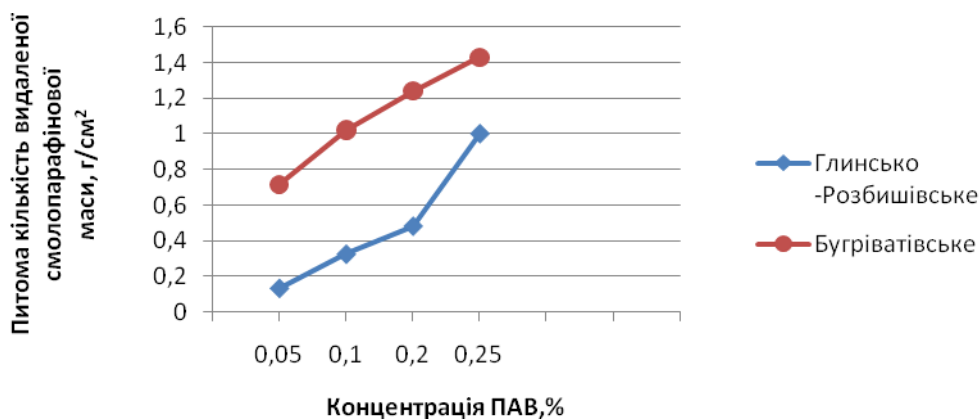


Рис. 2 – зависимость удаленной удельной массы АСПО от концентрации SMF-240

По рис. 2 видно, что удаленная удельная масса АСПО находится в прямопропорциональной зависимости от концентрации SMF-240, как для

Бугривативской нефти, так и для Глинско-Розбышевской. Большой эффект реагент оказывает на тяжелую нефть (Бугривативскую) рис. 4. Для легкой нефти Глинско-Розбышевского месторождения при использовании реагента 0,1% СМФ-240 количество АСПО увеличилась в 9 раз, а для Бугривативской нефти в 12,15 раз в сравнении с контрольным опытом. С помощью ПАВ СМФ-240 возможно удаление до 80% АСПО при его концентрации 0,25% для Бугривативской нефти, для Глинско-Розбышевской до 90% . Такое свойство может быть использовано для удаления АСПО с нефти.

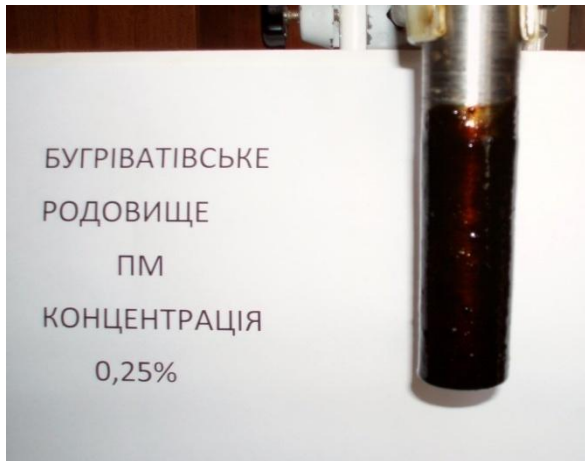


Рис. 3

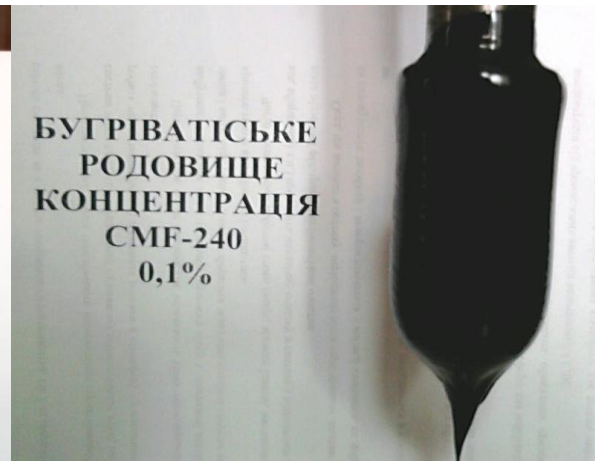


Рис. 4

Известно, что процесс создания АСПО носит абсорбционный характер. Абсорбционные процессы сопровождаются возникновением двойного электрического шара на поверхности контакта парафина с нефтяным потоком. При механическом или химическом нарушении равновесного состояния данного шара парафина появляются некомпенсированные заряды статического электричества, то есть происходит электризация поверхности кристаллов парафина, что усиливает адгезию парафина к металлу. Внесение реагента СМФ-240 влияет на интенсивность процесса адгезии АСПО к металлу, что проявляется в появлении толстого шара АСПО на металлическом стержне рис. 4. Такое действие неионогенного раствора супер концентрата СМФ-240 может быть использована для отделения АСПО с нефти.



Рис. 5

В качестве эксперимента перед опытом («метод холодного стержня») была проведена предварительная обработка металлического цилиндра неразведенным супер СМФ-240 концентратом. Существенного отложения АСПО в этом случае не происходит, что видно на рис. 5. Это связано с дифельной структурой молекул ПАВ. Молекулы СМФ-240 имеют наиболее ассиметричную дифельную структуру. Они соединены антагонистическими по молекулярным свойствам элементами: гидрофильная молекулярная группа, которая имеет большую молекулярную направленность к воде и длинную неполярную углеводную цепь, растворимый в углеводах, то есть гидрофобный. При абсорбции реагента СМФ-240 на поверхности металлической трубы происходит ориентация его молекул таким образом, что полярные частицы реагента абсорбируются на поверхности металла, а неполярно ориентированные молекулы в нефтяную среду и растворяются в ней. Поэтому осаждение кристаллов парафина на границе ПАВ-нефть не происходит. АСПО будут находиться в растворе нефти в подвешенном состоянии. Таким образом, неиногенный супер концентрат СМФ-240 может быть использован как ингибитор асфальтосмолопарафиновых отложений при предупреждающей обработке металлической поверхности труб или оборудования.

Выводы

На основе проведенных исследований влияния СМФ-240 на физико-химические свойства сырой нефти можно утверждать, что неиногенный супер концентрат СМФ-240 имеет комплексное действие и может быть использован: 1) в качестве деэмульгатора; 2) для удаления АСПО с сырой нефти; 3) как ингибитор парафиноотложений.