

Ф. Ф. Хамидуллина, Р. Ф. Хамидуллин, Р. Х. Мингазов,  
И. К. Киямов

## РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОГО ДЕЭМУЛЬГАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ ПРОДУКЦИИ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН НА ПОЗДНЕЙ СТАДИИ ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

**Ключевые слова:** нефть, свойства, эмульсия, реагент, поверхностно-активное вещество, композиционный деэмульгатор, деэмульсация, синергетический эффект, обезвоживание, примеси, дренаж.

*Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден выбор химических реагентов, обладающих способностью сообщать композиционному деэмульгатору дополнительное смачивающе-моющее действие. Определены соотношения компонентов, входящих в состав разрабатываемого деэмульгатора. Разработан новый композиционный деэмульгатор для предварительного обезвоживания высоковязкой нефти.*

**Keywords:** oil properties, emulsion agent, a surfactant, a demulsifier composition, demulsification, a synergistic effect, dehydration, impurities, drainage.

*Theoretically sound and experimentally confirmed the choice of chemicals that have the ability to communicate Composite Demulsifier additional wetting-washing effect. Op-Redel ratio of the components included in the developed demulsifier. A new composite demulsifier for preliminary dehydration of highly viscous oil.*

### Теоретическое и экспериментальное обоснование выбора химических реагентов, обладающих способностью сообщать композиционному деэмульгатору дополнительное моюще-смачивающее действие

Современные реагенты-деэмульгаторы для подготовки высоковязких нефтей, как правило, разрабатываются путем создания новых композиционных деэмульгирующих составов [1]. При этом компонентами композиционных смесей могут быть ранее известные вещества, используемые в различных областях науки и производства – в химии, нефтехимии, нефтепромысловой подготовке, нефтепереработке и других смежных отраслях промышленности, а также вновь синтезируемые соединения, которым сообщается комплекс функциональных особенностей, обеспечивающих проявление двух, трех и даже нескольких поверхностно-активных свойств. Второе направление, связанное с синтезом

новых соединений, является процессом достаточно трудоемким, длительным по времени, затратным, и требующим высокой квалификации и навыков в данной области исследований. Оба эти научных подхода в разработке деэмульгаторов для водоэмульсионной нефти имеют свои преимущества и недостатки, и должны на паритетных началах равноценно рассматриваться учеными – исследователями, перед которыми стоит задача достижения желаемого результата.

В данной статье приведены результаты теоретического обоснования и экспериментального подтверждения выбора химических реагентов, позволяющих сообщать композиционному деэмульгатору дополнительное моющее действие смачивающую способность. На рис.1. приведена блок-схема, согласно которой определен алгоритм проведения исследований по разработке композиционного деэмульгатора для высоковязкой нефти.

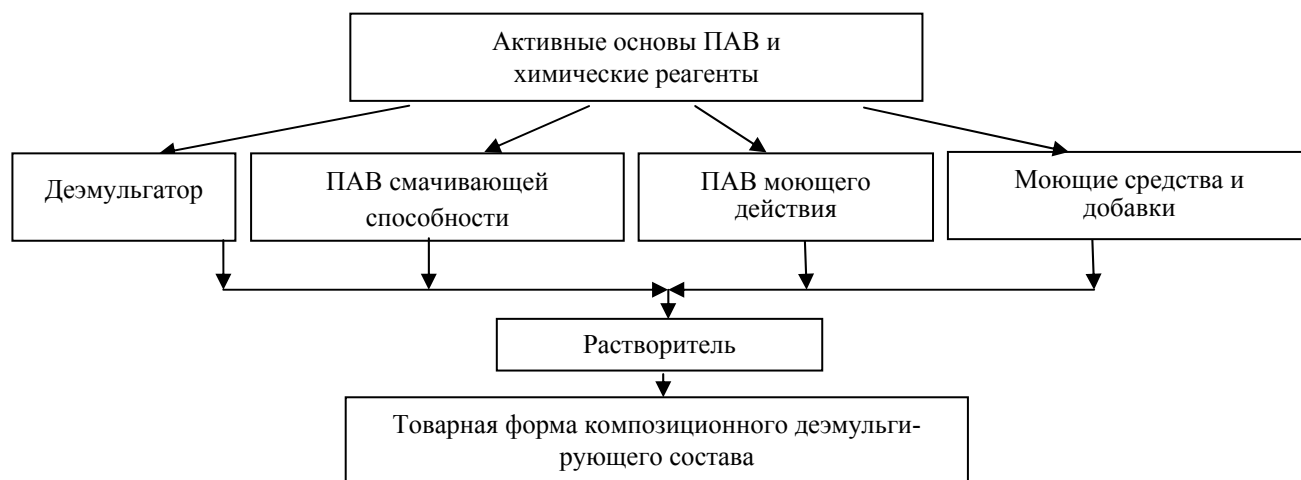


Рис. 1 – Блок-схема разработки композиционного деэмульгатора

Исследования, проведенные на кафедре ХТПНГ КНИТУ (1995-2000 г.г.), показали, что деэмульгатор РЭНТ является достаточно эффективным деэмульгатором для разрушения эмульсий высоковязких нефтей, в том числе содержащих механические примеси [1-4]. Состав РЭНТ принят за основу разрабатываемого в данной работе композиционного деэмульгатора. Однако недостатком РЭНТ является относительно низкая эффективность его при удалении мельчайших дисперсных частиц механических примесей при разрушении устойчивых водонефтяных эмульсий, стабилизированных повышенным количеством твердых и нерастворимых в воде неорганических веществ и соединений (песок,

глина, сульфид железа, карбонаты и т.п.). Он эффективен по отношению к высоковязким нефтям с содержанием механических примесей в количестве от 0,05 до 0,1 % масс. и размером частиц в диапазоне 0,1÷0,5 мкм. Кроме того, он не обеспечивает необходимое качество дренажной воды в виду отсутствия эффектов флотации и флокуляции.

Объектами исследований в данной работе являются нефти и их водные эмульсии Тумутукского (девон) и Мальцевского (карбон) месторождений Республики Татарстан. Физико-химические свойства, компонентный и структурно-групповой состав нефти на момент отбора пробы приведены в табл. 1.

**Таблица 1 – Физико-химические свойства и состав нефтей на поздней стадии эксплуатации месторождений Республики Татарстан**

| Показатели                                                               | Девонская нефть           | Угленосная нефть          |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
|                                                                          | Тумутукское месторождение | Мальцевское месторождение |
| Плотность эмульсии, кг/м <sup>3</sup>                                    | 936                       | 993,0                     |
| Вязкость кинематическая, $\nu_{20}$ , м <sup>2</sup> /с·10 <sup>-6</sup> | 98,3                      | 228,0                     |
| Газовый фактор, м <sup>3</sup> /т                                        | 25,0                      | 3,2                       |
| Общее содержание воды, % масс.,                                          | 81,0                      | 12,0                      |
| в т.ч. эмульгированной воды, % масс.                                     | 36,0                      | 5,7                       |
| Содержание механических примесей, % масс.                                | 0,15                      | 0,29                      |
| Содержание хлористых солей, мг/л                                         | 183 000                   | 179 640                   |
| Сульфида железа, мг/л                                                    | 57                        | 131                       |
| Содержание % масс.:                                                      |                           |                           |
| Смол                                                                     | 13,9                      | 18,0                      |
| Асфальтенов                                                              | 8,2                       | 10,5                      |
| Парафинов                                                                | 2,34                      | 2,7                       |
| Серы                                                                     | 2,7                       | 7,05                      |
| Агрегативная устойчивость эмульсии, %                                    | 36,6                      | 38,8                      |
| Диапазон размеров глобул воды в нефти, мкм                               | 7-10                      | 5-9                       |

Девонская нефть Тумутукского месторождения по основным физико-химическим свойствам сравнима с высокосернистой нефтью Мальцевского месторождения. По всей видимости, к водонефтяной эмульсии этой девонской нефти с точки зрения процессов разрушения, обезвоживания и обессоливания следует относиться также, как и по отношению к высокосернистым и высоковязким нефтям с повышенным содержанием механических примесей.

На основе микроскопических исследований определено, что девонская нефть Тумутукского месторождения существенно отличается от других девонских нефтей. Если рассматривать высоковязкие нефти, как дисперсные системы, то по основным физико-химическим показателям (плотность, вязкость, содержание смолисто-асфальтеновых веществ и механических примесей), а также эмульсионным свойствам и реологическим характеристикам они существенно отличаются от традиционных девонских нефтей и их эмульсий.

На нефтепромысловом объекте Тумутукского месторождения технологической задачей является разработка деэмульгирующего состава для повышения эффективности и интенсификации процесса предварительного сброса пластовой воды, обезвоживания нефти и улучшения реологических свойств продукции нефтяных скважин. Причем реа-

гент должен быть эффективен по отношению к нефтяным эмульсиям с содержанием механических примесей в широком диапазоне их размера и количества, а также обладать более высокими смачивающими свойствами и моющим действием по отношению к дисперсным частицам природных эмульгаторов, адсорбированных на поверхности неорганических частиц механических примесей.

В работе была рассмотрена возможность усиления смачивающе-моющей способности путем введения соответствующих компонентов в разрабатываемый композиционный деэмульгатор. Параллельно исследован вариант улучшения качества отделяемой от нефти дренажной воды по содержанию остаточных нефтепродуктов за счет введения в деэмульгирующий состав реагентов-флокулянтов, обеспечивающих также многофункциональность действия компаундированной смеси. Сточные воды процессов подготовки нефти, как правило, используются в системе поддержания пластового давления путем закачки в нагнетательные скважины, поэтому к ним предъявляются особые требования по наличию мехпримесей и нефтепродуктов в соответствии с ОСТ 39-225-88.

По ранее проведенным исследованиям [1, 5] было установлено, что наилучшим моющим эффектом обладает Сульфанол (алкилбензолсульфонат

натрия), а смачивающим – Синтанол АЛМ-10 (смесь этаксилированных спиртов). В связи с этим проведены исследования деэмульгирующей эффективности смесей РЭНТ+Сульфанол и РЭНТ+Синтанол АЛМ-10 при различных соотношениях для девон-

ской нефти Тумутукского месторождения и угленосной нефти Мальцевского месторождения. Исследования проводились при 20°C с удельным расходом смесей реагентов 80, 100 и 120 г/т. Результаты исследований приведены в табл. 2.

**Таблица 2 – Деэмульгирующая эффективность смесей РЭНТ+Сульфанол и РЭНТ+Синтанол АЛМ-10 при различных соотношениях**

| Соотношение компонентов в смеси, % масс. | Расход в смеси, г/т | Тумутукское месторождение (девон) |                                              | Мальцевское месторождение (карбон) |                                              |
|------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|
|                                          |                     | Остаточное содержание воды, % об. | Остаточное содержание мех. примесей, % масс. | Остаточное содержание воды, % об.  | Остаточное содержание мех. примесей, % масс. |
| РЭНТ:Сульфанол                           |                     |                                   |                                              |                                    |                                              |
| 100:0                                    | 80                  | 11,6                              | 0,093                                        | 15,6                               | 0,110                                        |
| 60:40                                    |                     | 9,7                               | 0,050                                        | 12,2                               | 0,086                                        |
| 50:50                                    |                     | 10,2                              | 0,065                                        | 14,5                               | 0,090                                        |
| 40:60                                    |                     | 11,1                              | 0,070                                        | 15,3                               | 0,100                                        |
| 0:100                                    |                     | 13,9                              | 0,110                                        | 18,7                               | 0,120                                        |
| 100:0                                    | 100                 | 9,8                               | 0,084                                        | 13,7                               | 0,097                                        |
| 60:40                                    |                     | 8,4                               | 0,043                                        | 11,2                               | 0,075                                        |
| 50:50                                    |                     | 9,3                               | 0,056                                        | 12,6                               | 0,097                                        |
| 40:60                                    |                     | 9,6                               | 0,061                                        | 13,1                               | 0,107                                        |
| 0:100                                    |                     | 11,2                              | 0,102                                        | 16,6                               | 0,116                                        |
| 100:0                                    | 120                 | 8,6                               | 0,070                                        | 12,9                               | 0,089                                        |
| 60:40                                    |                     | 7,1                               | 0,039                                        | 10,5                               | 0,065                                        |
| 50:50                                    |                     | 8,4                               | 0,048                                        | 11,2                               | 0,078                                        |
| 40:60                                    |                     | 9,2                               | 0,050                                        | 12,3                               | 0,090                                        |
| 0:100                                    |                     | 9,6                               | 0,092                                        | 15,1                               | 0,102                                        |
| РЭНТ : Синтанол АЛМ-10                   |                     |                                   |                                              |                                    |                                              |
| 100:0                                    | 80                  | 11,6                              | 0,105                                        | 15,6                               | 0,117                                        |
| 60:40                                    |                     | 10,5                              | 0,068                                        | 12,8                               | 0,091                                        |
| 50:50                                    |                     | 10,8                              | 0,076                                        | 14,8                               | 0,097                                        |
| 40:60                                    |                     | 11,4                              | 0,077                                        | 15,2                               | 0,106                                        |
| 0:100                                    |                     | 14,0                              | 0,110                                        | 19,5                               | 0,120                                        |
| 100:0                                    | 100                 | 9,8                               | 0,087                                        | 13,7                               | 0,112                                        |
| 60:40                                    |                     | 9,2                               | 0,057                                        | 12,1                               | 0,083                                        |
| 50:50                                    |                     | 9,6                               | 0,066                                        | 13,2                               | 0,104                                        |
| 40:60                                    |                     | 10,4                              | 0,073                                        | 15,4                               | 0,110                                        |
| 0:100                                    |                     | 13,0                              | 0,102                                        | 18,5                               | 0,116                                        |
| 100:0                                    | 120                 | 8,6                               | 0,080                                        | 12,9                               | 0,099                                        |
| 60:40                                    |                     | 7,8                               | 0,051                                        | 11,0                               | 0,077                                        |
| 50:50                                    |                     | 8,2                               | 0,057                                        | 12,0                               | 0,084                                        |
| 40:60                                    |                     | 9,3                               | 0,063                                        | 13,7                               | 0,095                                        |
| 0:100                                    |                     | 11,9                              | 0,092                                        | 16,1                               | 0,102                                        |

При совместном действии деэмульгатора РЭНТ в смеси с моющим веществом Сульфанол и смачивателем Синтанол АЛМ-10 проявляется явный синергетический эффект, который выражается в содержании остаточной воды и механических примесей в предварительно отстоявшейся нефти в процессе разрушения эмульсии Тумутукской нефти при 20°C. Расход смеси РЭНТ+Сульфанол при соотношении 60:40 составляет 80 г/т, обеспечивающий остаточное содержание воды и мехпримесей в нефти не более 10 % об. и 0,05 % масс., соответственно, что удовлетворяет требованиям нефтепромыслового объекта для дальнейшей подготовки, т.е. процесса глубокого обезвоживания после предварительного сброса пластовой воды. Смесь РЭНТ+Синтанол АЛМ-10 с таким же соотношением компонентов

(60:40) дает несколько ниже эффект по анализируемым показателям, но тем не менее он отражает общую закономерность во всем диапазоне исследованных пропорций составных частей композиции. Однако следует отметить, что при сравнении этих двух композиций по показателю содержания нефтепродуктов в сточной (дренажной) воде, вторая намного эффективнее первой. А именно, Синтанол АЛМ-10 в смеси с РЭНТ, проявляя более высокие эффекты флокуляции углеводородов и флотации частиц механических примесей, дает отстоявшуюся воду с содержанием нефтепродуктов 46 мг/л, а Сульфанол – 56 мг/л. Таким образом, деэмульгатор РЭНТ может быть усовершенствован добавлением в его состав одновременно и смачивателя Синтанол АЛМ-10, и моющего вещества Сульфанол.

Известно [4, 6], что в состав практически всех синтетических моющих средств, продукции бытовой и промышленной химии входят тринатрийфосфат ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) и триполифосфат натрия ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) в отдельности или в смеси друг с другом. Они являются моющими растворами и чистящими агентами, применяются для обезжиривания различных поверхностей, удаления масложировых отложений и налетов. Растворы этих веществ также выполняют функцию создания нейтральной или слабощелочной среды со значениями pH в пределах 7-8. Тринатрийфосфат и триполифосфат натрия ранее не применялись в нефтяной отрасли при подготовке нефти, но можно ожидать, что непосредственное участие их в композиционной смеси ПАВ-реагентов внесет дополнительный вклад в повышение эффективности моющего действия деэмульгирующего состава в процессах удаления мехпримесей из нефти и улучшения качества дренажной воды по содержанию нефтепродуктов.

Немаловажными эксплуатационными характеристиками любой товарной формы деэмульгирующего состава являются вязкость и температура застывания, обеспечивающие подвижность и депрессорную функцию реагента при хранении, применении и транспортной диффузии молекул ПАВ до бронирующих оболочек на границе раздела фаз нефть-вода. Это достигается применением различных органических растворителей, среди которых наибольшее распространение получили спирты, а именно, – метанол.

В разрабатываемом композиционном деэмульгаторе в качестве растворителя активной основа смеси реагентов предлагается использовать отгон (кубовый остаток) производства метилцеллозольва. Он достаточно легко обеспечивает необходимые вязкостные и низкотемпературные свойства товарной формы композиционного состава в соответствии с показателями качества и требованиями, предъявляемыми по техническим условиям на промышленно применяемый деэмульгатор. По сравнению с метанолом отгон обладает большей растворяющей способностью по отношению к высокомолекулярной углеводородной части природных

эмульгаторов, лучшей транспортной функцией и диффузией молекул ПАВ-реагентов через сплошную нефтяную дисперсионную среду до границы раздела фаз нефть-вода. Это позволит интенсифицировать процесс отмывания асфальто-смоло-парафиновых веществ, с целью гидрофилизации поверхности механических примесей и удаления их в водную фазу. Отгон включает (% масс.): метиловый эфир этиленгликоля 20,0-40,0; метиловый эфир диэтиленгликоля 40,0-60,0; метанол 2,0-5,0; воду 15,0-18,0. Для создания товарной формы композиционного деэмульгирующего состава растворителя достаточно в количестве 40÷50 % масс. к активной части (основе) реагента.

Если следовать этому принципу выбора растворителя, то, по всей видимости, метиловые эфиры ряда высших гомологов гликолей (три-, тетра- ... и полиэтиленгликоли) могут проявить более высокую растворяющую способность, исходя из теории – «подобное растворяется в подобном», в том числе «подобное смачивает подобное» [1, 3]. Однако это предположение требует экспериментального обоснования, и проведения дополнительных исследований.

С участием теоретически выбранных и экспериментально отобранных реагентов РЭНТ, Сульфанол, Синтанол АЛМ-10,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  и растворителя – отгон (кубовый остаток производства метилцеллозольва) проведены исследования оценки эффективности композиционных составов с различным соотношением перечисленных компонентов. Разработано 5 композиций, которые испытывались в процессе деэмульсации и обезвоживании Тумутукской нефти при 20°C на стадии предварительного сброса пластовой воды. По истечении времени отстоя, через 2 ч деэмульсации нефти, в ней определялось остаточное содержание воды, измерялась толщина (высота, мл) промежуточного слоя в лабораторном нефтяном отстойнике по градуированной шкале, а затем определялась его объемная доля (% об.) в расчете на общий объем разрушаемой водонефтяной эмульсии. Результаты исследований приведены в табл. 3.

**Таблица 3 – Результаты исследований композиционных деэмульгирующих составов в различных соотношениях компонентов при деэмульсации нефти Тумутукского месторождения**

| Компоненты, % масс. |           |                 |          | Растворитель, % масс. | Расход в смеси, г/т | Промежуточный слой, % об. | Вода в нефти, % об. |
|---------------------|-----------|-----------------|----------|-----------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|
| РЭНТ                | Сульфанол | Синтанол АЛМ-10 | ТНФ+ТПФН |                       |                     |                           |                     |
| 30                  | 0         | 20              | 6        | до 100                | 80                  | 14,0                      | 16,9                |
| 30                  | 5         | 15              |          |                       |                     | 9,5                       | 14,2                |
| 30                  | 10        | 10              |          |                       |                     | 4,0                       | 9,5                 |
| 30                  | 15        | 5               |          |                       |                     | 7,0                       | 13,2                |
| 30                  | 20        | 0               |          |                       |                     | 11,5                      | 14,9                |
| 30                  | 0         | 20              |          |                       | 100                 | 13,2                      | 15,1                |
| 30                  | 5         | 15              |          |                       |                     | 8,3                       | 12,9                |
| 30                  | 10        | 10              |          |                       |                     | 3,2                       | 7,2                 |
| 30                  | 15        | 5               |          |                       |                     | 6,0                       | 11,6                |
| 30                  | 20        | 0               |          |                       |                     | 10,4                      | 13,0                |

Эффективность композиционной смеси зависит как от соотношения компонентов в ней, так и от ее удельного расхода. Так, максимальный эффект по обезвоживанию нефти, а также минимальному объему образующегося промежуточного слоя был достигнут при использовании композиционной смеси реагентов – РЭНТ, Сульфанол, Синтанол АЛМ-10, моющие агенты и растворитель в соотношении (% масс.) 30:10:10:6:44, соответственно при общих удельных расходах 80 г/т и 100г/т.

Таким образом, компоненты разработанного деэмульгирующего состава находятся в наиболее оптимальной пропорции, при которой наблюдается синергетический эффект в их совместном действии. Для предварительного обезвоживания нефти повышение расхода деэмульгатора нецелесообразно, так как остаточное содержание воды в нефти при дозировке композиционного состава 80 г/т не превышает 10 % об.

### Литература

1. Р.Х. Фассахов, И.Н. Дияров, Р.Ф. Хамидуллин, *Нефтяное хозяйство*, Оценка моющего действия и смачивающей способности ПАВ, 12, 64-67, (1996).

2. Патент №2139518 РФ, Бюл.№28 (1999). Способ определения относительной моющей способности поверхностно-активных веществ / Р.Ф. Хамидуллин, Н.С. Гараева, И.Н. Дияров и др.
3. Р.Ф. Хамидуллин, А.Ш. Аль-Обайди, О.Н. Шибеева, *Наука и технология углеводородов*, Состав реагентов для улучшения реологических свойств высоковязкой нефти. №4, (2003).
4. Патент №2197513 РФ, Бюл.№3 (2003). Состав для обезвоживания и обессоливания нефти / И.И. Дияров, Р.Ф. Хамидуллин, Гараева Н.С. и др.
5. Р.Ф. Хамидуллин, Р.М. Фатхутдинова, И.К. Киямов, М.Р. Хамиди, Л.И. Киямова, *Химия и технология топлив и масел*, Смачивающее и моющее действие ПАВ в процессе разрушения водонефтяных эмульсий, 4, 23-30, (2013).
6. Р.Ф.Хамидуллин, Р.Х.Мингазов, И.К.Киямов, *Вестник Казанского технологического университета*, Изучение явления смачивания в нефтяных дисперсных системах при промысловой подготовке, 22, 287-293, (2013).

---

© **Ф. Ф. Хамидуллина** – асп. КНИТУ, farida\_far@mail.ru; **Р. Ф. Хамидуллин** – д-р техн. наук, проф. каф. общей химической технологии КНИТУ, hamidi@mail.ru; **Р. Х. Мингазов** - проф., зав. каф. теории и методики обучения физике и информатике К(П)ФУ, mpso@mail.ru; **И. К. Киямов** - проф. каф. экономики АГНИ.