

Д. Г. Цыганов, Н. Ю. Башкирцева

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ЭМУЛЬСИОННОГО СЛОЯ НА УПСВ «КАМЕННОЕ»

Ключевые слова: водонефтяная эмульсия, промежуточный эмульсионный слой, поверхностно-активные вещества (ПАВ), деэмульгатор, подготовка нефти.

В статье рассмотрены особенности образования промежуточного эмульсионного слоя при подготовки нефти на УПСВ «Каменное». Выявлено, что причиной образования промежуточного слоя является повышение устойчивости водонефтяной эмульсий, поступающей на установку подготовки, в результате применения химических реагентов для увеличения нефтеотдачи и интенсификации добычи нефти. Приведены результаты микроскопического анализа эмульсии промежуточного слоя. Установлено, что эмульсия стабилизирована ассоциированными комплексами гелеобразных частиц, высокомолекулярных ПАВ и механических примесей.

Keywords: water-oil emulsion, intermediate emulsion layer, surfactants, demulsifier, oil preparation.

The article considers the characteristics of intermediate emulsion layer formation at oil treatment at UPDW "Kamennoe". It was shown that the intermediate layer forms due to the increased stability of water-oil emulsion, which proceeds to the treatment unit, as a result of using chemical reagents for increasing and stimulating oil production. The results of microscopic analysis of the intermediate emulsion layer were reported. The emulsion was shown to have been stabilized by associated complexes of gel-like particles, high molecular weight surfactants and mechanical admixtures.

Введение

Большинство нефтяных месторождений России находится на поздней стадии разработки, характеризующейся значительным ухудшением структуры запасов нефти и увеличением доли трудноизвлекаемых запасов [1]. Последнее обусловлено вступлением большого числа высокопродуктивных месторождений в позднюю стадию разработки, характеризующуюся интенсивным снижением добычи нефти и значительным ростом обводненности, а также неблагоприятными качественными характеристиками запасов нефти в залежах, вновь вводимых в разработку [2]. Обводнение продуктивных пластов нефтяных месторождений вызывает серьезные осложнения при добыче, сборе и подготовке нефти, связанные с образованием водонефтяных эмульсий. Как правило, эти эмульсии обладают высокой устойчивостью. Причиной высокой устойчивости водонефтяных эмульсий является образование на поверхности капель водной дисперсной фазы со стороны нефтяной дисперсионной среды защитных слоев из содержащихся в нефти природных стабилизаторов – асфальтенов, смол, парафинов, солей нафтеновых кислот и т.д. [3].

Применение разнообразных технологий (химических, физических, физико-химических, микробиологических воздействий), направленных на увеличение добычи нефти, предполагает использование различных химических реагентов. Опыт показывает, что наиболее подвержены влиянию техногенного воздействия на пласты процессы подготовки нефти и воды, нефтепромысловое оборудование, трубопроводные системы внутрипромыслового сбора продукции и поддержания пластового давления [4-5]. Растет коррозионная активность добываемой жидкости, формируются устойчивые трудноразделяемые

водонефтяные эмульсии, осложняющие процессы подготовки нефти и воды.

Наиболее существенно на свойства продукции скважин влияют технологические процессы обработки призабойных зон (ОПЗ) добывающих скважин, так как закачиваемые в пласт химические реагенты, продукты различных химических реакций, механические частицы, которые образуются при разрушении породы, продукты коррозии в большей или меньшей степени будут вынесены из пласта. Промысловые исследования показали, что при кислотных обработках призабойной зоны пласта кислота не полностью (в отдельных случаях не более чем на 60-70%) нейтрализуется в пласте. Вследствие этого происходит вынос как кислой так и щелочной продукции скважин, что приводит, за счет снижения поверхностного натяжения на границе раздела нефть-вода, к образованию мелкодисперсной, высокоустойчивой водонефтяной эмульсий [6].

Широкое применение технологии сернокислотного заводнения, а также ограничения водопритока нефтесернокислотной смесью снизило pH пластовых вод, но увеличило коррозионное разрушение оборудования и цементного камня, изменило качество добываемой нефти, что повлияло на группу товарной нефти по содержанию серы, повысило устойчивость водонефтяных эмульсий. Устойчивость эмульсии при этом обуславливают сульфокислоты, которые являются анионоактивными ПАВ, механические примеси – составляющие горной породы, малорастворимые соли, которые гидрофобизируясь асфальтосмолистами веществами, концентрируются на бронирующих оболочках глобул воды и препятствуют их слиянию [7-8].

В настоящее время в нефтедобывающей промышленности России применяется множество технологий растворения

асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), гидрофобизации, ограничения водопритока, гидроразрывов пласта, циклического заводнения самоотклоняющихся систем и т.д. Для этого используются в различных вариациях обратные эмульсии, композиции углеводородных растворителей с ПАВ, полимерами, кислотами, щелочами, гидрофобизаторами и др. Применение растворителей способствуют выносу с продукцией скважин значительного количества АСПО, которые являются природными стабилизаторами эмульсий. Это может привести к срыву технологического процесса подготовки нефти на установках подготовки нефти (УПН) за счет повышения устойчивости водонефтяной эмульсии в результате появления в потоке жидкости природных стабилизаторов эмульсий [9].

Применяемые для изоляции промытых зон высоковязкие обратные эмульсии, гелеобразующие и осадкообразующие композиции не являются абсолютно устойчивыми системами и подвержены химической, механической и биологической деструкции с последующим выносом с продукцией добывающих скважин. Синтетические ПАВ, применяемые для заводнения и стабилизации обратных эмульсий, резко снижают поверхностное натяжение и способствуют образованию мелкодисперсных устойчивых эмульсий. Гелеобразующие частицы, представляющие собой агломераты водонабухающих полимеров и высокомолекулярных ПАВ, приводят к агрегированию вокруг себя мельчайших глобул воды и препятствуют их слиянию. Было установлено, что неконтролируемое увеличение в нефти количества ПАВ с высоким гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) в условиях высокой обводненности и загрязнения пласта механическими примесями обуславливает формирование множественных эмульсий как в порах пласта, так и на устьях добывающих скважин. Аналогичный эффект также наблюдается после проведения технологических мероприятий по гидроразрыву пласта при попадании гелеобразной субстанции в нефтяной поток [10-12]. Скорость коалесценции капель в эмульсиях такого типа существенно снижена и разделение водонефтяной эмульсии требует увеличения времени отстаивания [13].

Исследование промежуточного эмульсионного слоя на УПСВ «Каменное»

Поступление устойчивой водонефтяной эмульсии было обнаружено на установках подготовки нефти - УПСВ «Каменное» и ЦТП «Красноленинский». Поскольку, в настоящее время Каменное и Ем-Еганское нефтяные месторождения ОАО «ТНК-Нягань» находятся на поздней стадии разработки, для увеличения и стабилизации добычи нефти на данных месторождениях постоянно применяют различные химические методы воздействия на нефтяные пласты. Постоянно проводят кислотно-щелочные обработки призабойной зоны терригенных и карбонатных коллекторов с использованием неорганических

кислот (соляная, плавиковая) и композиции на их основе. Для ограничения водопритока применяют полимер - сшитый ПАА марки А 151. С целью увеличения нефтеотдачи проводят технологические операции по гидроразрыву нефтяных пластов.

Поэтому при применении на Каменном месторождении технологии ограничения водопритока с использованием ПАА, а также гидроразрыва пласта с использованием гелеобразующего гидрофобизатора происходит вынос с продукцией скважин как полимера, так и гелеобразных частиц.

Таким образом, продукция скважин характеризуется образованием мелкодисперсных, высокостойких к разрушению нефтяных эмульсий. Высокая стойкость эмульсий обусловлена высоким содержанием поверхностно-активных веществ (ПАВ), полимера, гелеобразных частиц, механических примесей в виде песка, глины, связанной пластовой воды в мелкодиспергированном состоянии. Проведенные лабораторные исследования подтвердили высокую устойчивость водонефтяных эмульсий Каменного и Ем-Еганского нефтяных месторождений за счет присутствия в водонефтяной эмульсии большого количества стабилизаторов [14].

На нефтяных месторождениях средней и поздней стадий разработки в нефтяных технологических резервуарах иногда скапливается многокомпонентная дисперсная система, которую не удается разрушить обычными деэмульгаторами. Такую субстанцию называют ловушечной эмульсией, межфазовым эмульсионным слоем (МЭС) или «пирогамии», поскольку в технологических резервуарах эти эмульсионные слои иногда чередуются со слоями обезвоженной нефти. В зависимости от технологических условий, состава нефти, ее обводненности и концентрации эмульгирующих веществ, МЭС могут иметь различные параметры. МЭС существенно отличаются от обычных (свежих) водонефтяных эмульсий.

Причина образования МЭС – повышение устойчивости водонефтяной эмульсий, содержащей повышенную концентрацию эмульгирующих веществ, которые формируют стойкую бронирующую оболочку на межфазной границе и практически полностью исключают возможность ее разрушения при коалесценции глобул воды [15-16].

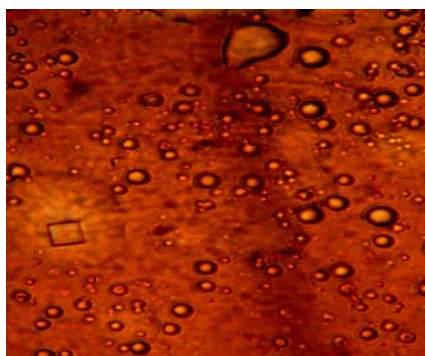
Установлено два типа устойчивых эмульсий, образующихся в промежуточных слоях отстойных аппаратов: стабилизированных сульфидоасфальтосмолопарафиновыми и ассоциированными комплексами высокомолекулярных соединений [17].

Свежая эмульсия, поступающая в резервуар, не в состоянии полностью «пройти» через МЭС, что приводит к дальнейшему увеличению толщины МЭС. Неполное разделение устойчивой водонефтяной эмульсии в результате применения малоэффективных деэмульгаторов зачастую приводит к образованию стабильной эмульсии с

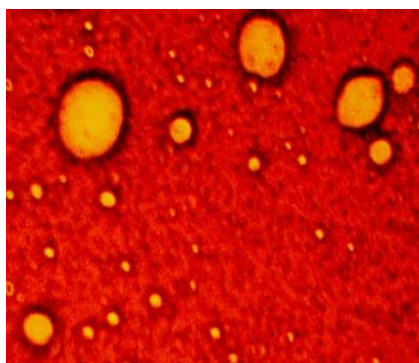
малым содержанием воды – промежуточному эмульсионному слою [18].

В процессе подготовки нефти на УПСВ «Каменное» происходит образование вторичных эмульсий, в результате этого в технологическом резервуаре присутствует не поддающийся разрушению МЭС толщиной до 3 метров.

Для проведения лабораторного исследования эмульсии промежуточного слоя на УПСВ «Каменное» с технологического резервуара были отобраны образцы эмульсии. Результаты микроскопического анализа представлены на рисунках 1-2.



а



б

Рис. 1 - Микрофотографии эмульсии промежуточного слоя при 24-кратном увеличении (а) и при 50-кратном увеличении (б)

Микроскопическим анализом эмульсий с промежуточного слоя было установлено, что эмульсия представляет собой гетерогенную смесь воды, нефти и эмульгирующих веществ. Глобулы воды, диспергированные по всему объему нефтяной эмульсии, имеют прочную бронирующую оболочку, препятствующую их слиянию частиц и расслоению эмульсии.

При превышении в несколько раз среднего расхода высокомолекулярных маслорастворимых ПАВ с низким ГЛБ приводит к неравномерному распределению реагента по всему объему эмульсии и в результате происходит выделение его в отдельную фазу, представляющую собой гелеобразные агломераты. Обезводить такие водонефтяные эмульсии, содержащие гелеобразные частицы, химическим методом с применением эффективных деэмульгаторов не дали положительного результата, поскольку

гелеобразные частицы формируют стойкую бронирующую оболочку на межфазной границе, агрегируют вокруг себя мельчайших глобул воды и препятствуют их слиянию.

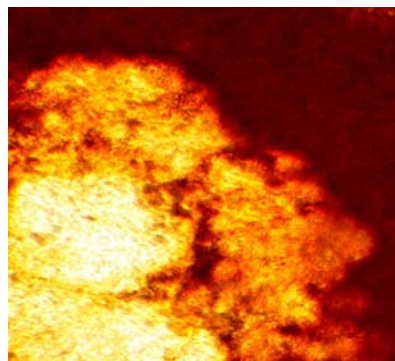


Рис. 2 - Микрофотография эмульсии промежуточного слоя при 100-кратном увеличении

Образование таких эмульсий происходит уже в отстойных аппаратах УПСВ. На микрофотографиях эмульсии промежуточного слоя, отобранной с УПСВ «Каменное», видно, что ее стабилизирующей основой являются механические примеси и гелеобразные агломераты.

Было проведено смешение эмульсии с промежуточного слоя со свежей водонефтяной эмульсии, поступающей на УПСВ, при различных соотношениях (10:90, 25:75, 50:50, 75:25) при последующем добавлении деэмульгатора Геркулес 2022 С при дозировке 50, 100 и 150 г/т. Проведенные испытания не дали существенных результатов по разрушению полученных эмульсий. Это подтверждается адсорбцией на глобулах воды дополнительных стабилизаторов, в качестве которых выступают высокомолекулярные ПАВ, присутствующие в продукции скважин.

Добавление к эмульсиям промежуточного слоя больших концентраций деэмульгатора Геркулес 2022 С более 200 г/т позволяет выделить из эмульсии часть нефти и воды, но это приводит к дальнейшему уплотнению и упрочнению оставшейся части промежуточного слоя. Разрушение эмульсии с промежуточного слоя было достигнуто только путем центрифугирования или нагрева до 60–80 °С. Но эти технологические операции требуют дополнительных затрат на проектирование, строительство и эксплуатацию специального оборудования, поэтому на такие шаги нефтедобывающие компании, как правило, не идут. Обычно вместо этого промежуточный слой частями в «голову» технологического процесса, тем самым осложняя процесс подготовки нефти [19].

Заключение

Микроскопическими исследованиями было, установлено, что эмульсия с промежуточного слоя представляет собой гетерогенную смесь воды, нефти и эмульгирующих веществ, которые здесь представлены микрочастицами гелеобразной структуры различного размера и формы.

Гелеобразующие частицы представляют собой агрегаты водонабухающих полимеров, высокомолекулярных ПАВ и механических примесей. Все это является результатом побочного эффекта от применения методов увеличения нефтеотдачи с использованием неорганических кислот и щелочей, синтетических ПАВ, композиции углеводородных растворителей с ПАВ, полимерами, гидрофобизаторами.

Очевидно, что технология подготовки нефти требует знания особенностей всех процессов, происходящих при этом, и свойств применяемых химических реагентов. Поэтому необходимо постоянно проводить как мониторинг побочных эффектов процессов интенсификации добычи нефти, так и лабораторные исследования поступающей на УПН водонефтяной эмульсии, с целью предотвращения срывов технологического процесса подготовки нефти.

Поэтому актуальным остаются вопросы совершенствования технологии и повышения эффективности процессов подготовки нефти путем выявления причин образования промежуточных эмульсионных слоев, исследования их состава и свойств. Актуальным также остается разработка новых способов и технологии для разрушения промежуточных эмульсионных слоев. Необходима также разработка и подбор деэмульгаторов, эффективно действующих при низких температурах и малом времени действия.

Литература

1. Сахавутдинов Р.З., Губайдуллин Ф.Р., Исмагилов И.Х., Космачева Т.Ф. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. – 324 с.
2. Применение коллоидных систем для увеличения нефтеотдачи пластов / Сладовская О.Ю., Башкирцева Н.Ю., Куряшов Д.А. и др. // Вестник Казанского технологического университета. -2010. - № 10. – С. 585-591.
3. Изучение поверхностных свойств композиционных реагентов / Плохова С.Е., Саттарова Э.Д., Елпидинский А. А. // Вестник Казанского технологического университета. -2013. - Т.16. № 2. – С. 167-169.
4. Влияние техногенных факторов на физико-гидродинамические характеристики и технологические процессы добычи нефти / Хисамутдинов М.М., Хасанов М.М., Ибрагимов Г.З. и др. // Нефтепромышленное дело. – 1997. - №12. – С.2.
5. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. – Казань: ФЭН, 2000. – 416 с.
6. Ибрагимов Г.З., Фазлутдинов К.С., Хисамутдинов Н.И. Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти. Справочник. – М.: Недра, 1991. – 384 с.
7. Сахавутдинов Р.З., Губайдуллин Ф.Р., Хамидуллин Р.Ф. Контроль качества сырой нефти, поступающей на подготовку. Метод. указания – Казань.: КГТУ, 2009. – 23 с.
8. Гречухина А.А., Кабирова Л.Р., Елпидинский А.А. Разрушение водонефтяных эмульсий с применением реагентов – деэмульгаторов. Метод. указания – Казань.: КГТУ, 2004. – 36 с.
9. Хисамутдинов Н.И., Тахаутдинов Ш.Ф., Телин А.Г., и др. Проблемы извлечения остаточной нефти физико-химическими методами. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2001. – 184 с.
10. Тронов В.П., Пергушев Л.П., Исмагилов И.Х. Распределение деэмульгатора между нефтяной и водной фазами эмульсий // Нефть Татарстана. – 1998. - №2. – С.46-47.
11. Тронов В.П., Пергушев Л.П., Исмагилов И.Х. Исследование эффекта редиспергирования в нефтяных эмульсиях, обработанных деэмульгатором // Нефтяное хозяйство. – 1999. - №10. – С. 43-45.
12. Сахавутдинов Р.З., Космачева Т.Ф., Губайдуллин Ф.Р., Татьяна О.С. Причины повышения устойчивости водонефтяных эмульсий // Нефтяное хозяйство. – 2007. - №1. – С. 74-77.
13. Исследование формирования водонефтяных эмульсий Каменного и Ем-Еганского нефтяных месторождений Ханты-Мансийского автономного округа / Цыганов Д.Г., Башкирцева Н.Ю. // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. – Т.17, № 6. – С. 242-246.
14. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М. и др. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. – М.: Химия, 1985. – 168 с.
15. Позднышев Г.Н., Емков А.А. Современные достижения в области подготовки нефти (Реагенты-деэмульгаторы для подготовки нефти). – М.: 1979. – 53 с.
16. Губайдуллин Ф.Р. Исследование особенностей формирования водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки месторождений и разработка технологий их разделения // Автореф. дисс. на соиск. учен. степ. к.т.н. – Бугульма, 2004. – 16 с.
17. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромышленная химия: практическое руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288 с.
18. Живаев А.А., Низамов Р.Э. Исследование состава и свойств промежуточных эмульсионных слоев из резервуаров подготовки нефти (I этап) // Мир Новых Технологий. 2007. № 2. – С.45-47.

© Д. Г. Цыганов – соиск. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, tsyganov.dg@mail.ru;
Н. Ю. Башкирцева – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, bashkircevan@bk.ru.