

УДК 665.622.43

DOI: 10.15372/ChUR20190109

Влияние присадки на процесс осадкообразования эмульсий различной степени обводненности

И. В. ПРОЗОРОВА, И. В. ЛИТВИНЕЦ, Н. А. НЕБОГИНА, Е. А. САВРАСОВА

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск (Россия)**E-mail: piv@ipc.tsc.ru*

Аннотация

Исследован процесс осадкообразования водонефтяных эмульсий парафинистых и высокопарафинистых нефтей с различным содержанием воды. Изучено влияние присадок на основе полиалкилметакрилатов на количество и состав осадков водонефтяных эмульсий. Показано, что ингибирующая способность присадки К-210 увеличивается при осадкообразовании водонефтяных эмульсий парафинистой нефти по сравнению с исходной нефтью, при этом эффективность ее зарубежного аналога присадки Flexoil снижается. Установлено, что характер изменения в составе парафиновых углеводородов осадков эмульсий и безводных нефтяных систем в присутствии присадок совпадает, следовательно, действие присадок при появлении воды в нефтяной системе сохраняется.

Ключевые слова: асфальтосмолопарафиновые отложения, водонефтяные эмульсии, присадка, парафиновые углеводороды

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время увеличивается число разрабатываемых месторождений, содержащих нефтяную продукцию с повышенным содержанием парафиновых углеводородов. Присутствие последних в нефтяных системах значительно осложняет процессы добычи, транспорта и хранения нефтяного сырья, что связано в том числе и с образованием асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) [1, 2]. В связи со вступлением многих месторождений в позднюю стадию разработки наблюдается высокая обводненность добываемой продукции и образование стойких водонефтяных эмульсий [3, 4].

Для решения проблем, связанных с накоплением АСПО на поверхностях нефтепромыслового оборудования, разработано много способов предотвращения их образования и удаления [5, 6]. Из них наиболее эффективный – введение химических реагентов, ингибирующих процесс об-

разования АСПО в нефтяных дисперсных системах (НДС) [7, 8]. Но эффективность полимерных присадок при появлении в НДС воды заметно снижается. В связи с этим необходимо исследовать процесс осадкообразования водонефтяных эмульсий в присутствии присадок и определить факторы, влияющие на эффективность действия присадок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследовались ингибирующие способности присадок на основе полиалкилметакрилатов: Flexoil WM1470 импортного производства (Champion, Чехия) и К-210 [9], синтезированная на основе новых упорядоченных амфифильных азотсодержащих полимеров (полиалкилметакрилатов, модифицированных додециламином). Объектами изучения были парафинистая и высокопарафинистая нефти и устойчивые эмульсии на их основе с содер-

жанием воды от 5 до 40 % мас. Приготовление эмульсий осуществляли с помощью перемешивающего устройства ПЭ-0118 мощностью 150 Вт со скоростью вращения лопасти 2000 об/мин в течение 10 мин и последующим их выдерживанием в течение 1 ч при 20 °С. Полученные эмульсии устойчивы в течение двух недель и не расслаиваются при нагревании (до 70 °С). Количественную оценку процесса осадкообразования нефтей и водонефтяных эмульсий проводили на установке, разработанной на основе метода “холодного стержня”. Температуру среды и осадкообразующей поверхности подбирали экспериментально, основываясь на температуре застывания исходных нефтей. Групповой состав нефтей и нефтяных осадков водонефтяных эмульсий определяли методом колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии. Компонентный анализ органических соединений в масляных пробах нефтяных образцов проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Работа выполнена с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы ThermoScientific (Германия) и хроматографической кварцевой капиллярной колонки фирмы ThermoScientific с внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщина фазы 0.25 мкм, неподвижная фаза TR-5MS. Режим работы хроматографа: газ-носитель – гелий, температуры испарителя и интерфейса 250 °С; программа нагрева термостата: $t_{нач} = 80$ °С, изотерма в течение 2 мин, нагрев со скоростью 4 °С/мин до $t_{макс} = 300$ °С. Дисперсность водонефтяных эмульсий оценивали методом оптической микроскопии с помощью микроскопа серии AxioLab.A1 (Carl Zeiss, Германия) в проходящем свете при увеличении в 450 раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Степень ингибирования выбранных присадок К-210 и Flexoil в концентрации 0.05 % мас. составляет 61 и 66 % для нефти Урманского месторождения, а также 72 и 77 % мас. – Верхне-Салатского (табл. 1). Появление в нефтяной системе воды приводит к увеличению эффективности присадки К-210 и снижению ингибирующей способности реагента Flexoil для обеих исследуемых нефтей.

Для водонефтяных эмульсий с содержанием воды 5 % ингибирующая способность К-210 максимальна и составляет 76 и 69 % соответственно. Увеличение содержания воды в эмульсии до 40 % приводит к незначительному (до 68 %) снижению степени ингибирования. Ингибирующая способность присадки Flexoil уменьшается почти в 7 раз с увеличением содержания воды в водонефтяной эмульсии по сравнению с исходной нефтью. Эффективность действия присадок напрямую связана с их растворимостью. Присадка К-210 обладает амфифильными свойствами, следовательно, ее растворимость при появлении воды улучшается, поэтому и степень ингибирования в эмульсиях увеличивается. Присадка Flexoil растворяется только в органических растворителях, поэтому появление в нефтяной системе воды ухудшает ее растворимость и, как следствие, снижается эффективность ее действия.

Использование наиболее эффективной присадки К-210 влияет не только на количество, но и на состав осадков нефти и водонефтяных эмульсий (табл. 2). В составе осадков, выделенных из исходной нефти и нефти в присутствии присадок, значительно снижается содержание

ТАБЛИЦА 1

Осадкообразование нефти и водонефтяных эмульсий в присутствии присадок

Образцы	Кол-во АСПО, г/100 г	0.05 % мас. К-210		0.05 % мас. Flexoil	
		Кол-во АСПО, г/100 г	Степень ингибирования, %	Кол-во АСПО, г/100 г	Степень ингибирования, %
<i>Урманское месторождение</i>					
Осадок нефти	41.5	16.4	60.5	14.1	66.0
5 % эмульсия	39.4	9.3	76.4	31.5	20.1
То же, 10 %	40.1	11.9	70.3	31.6	21.2
То же, 20 %	41.3	13.0	68.5	35.9	13.8
То же, 30 %	41.6	13.0	68.8	36.1	13.2
То же, 40 %	41.5	13.4	67.7	37.8	8.9
<i>Верхне-Салатское месторождение</i>					
Осадок нефти	53.5	14.9	72.3	12.3	77.0
5 % эмульсия	49.5	15.4	68.9	29.6	40.2
То же, 10 %	48.3	15.3	68.3	35.6	26.2
То же, 20 %	47.2	15.2	67.8	40.8	13.5
То же, 30 %	45.6	14.7	67.7	41.4	9.2
То же, 40 %	39.8	12.8	67.8	36.1	9.2

ТАБЛИЦА 2

Групповой состав осадков нефти и водонефтяных эмульсий, выделенных в присутствии присадок

Образцы	Без присадки			К-210		
	ШФУ (<i>n</i> -алканы)	Смолы	Асфальтены	ШФУ (<i>n</i> -алканы)	Смолы	Асфальтены
<i>Урманское месторождение</i>						
Исходная нефть	85.3 (6.6)	13.1	1.6	–	–	–
Осадок нефти	78.8 (6.8)	18.5	2.7	80.1 (1.2)	16.3	3.4
5 % эмульсия	74.9 (7.6)	16.4	8.7	75.5 (1.3)	17.7	6.8
То же, 10 %	78.6 (8.3)	15.6	5.8	74.9 (1.5)	20.7	4.4
То же, 20 %	76.2 (8.9)	18.6	5.2	72.5 (1.9)	21.0	6.5
То же, 30 %	78.2 (10.5)	17.6	4.2	76.4 (1.8)	17.0	6.6
То же, 40 %	78.0 (14.5)	18.6	3.4	76.2 (2.3)	17.7	6.1
<i>Верхне-Салатское месторождение</i>						
Исходная нефть	94.6 (11.2)	5.4	–	–	–	–
Осадок нефти	87.3 (11.5)	12.3	–	93.4 (9.7)	6.6	–
5 % эмульсия	87.1 (11.7)	12.9	–	89.6 (9.8)	10.4	–
То же, 10 %	89.9 (12.0)	10.1	–	90.5 (10.5)	8.5	–
То же, 20 %	90.5 (12.5)	6.8	–	92.4 (10.7)	5.6	–
То же, 30 %	94.9 (12.6)	5.1	–	96.0 (11.2)	4.0	–
То же, 40 %	95.1 (13.1)	4.9	–	96.1 (12.0)	3.9	–

Примечание. ШФУ – широкая фракция углеводородов.

парафиновых углеводородов (ПУ) по сравнению с их содержанием в исходной нефти. Присутствие воды в нефтяной системе приводит к значительному снижению доли ПУ в составе осадков. При этом тенденция снижения содержания ПУ

в осадках, отобранных в присутствии присадок, сохраняется.

Минимальным содержанием парафиновых углеводородов характеризуется осадок 5 % водонефтяной эмульсии, отобранный в присутствии

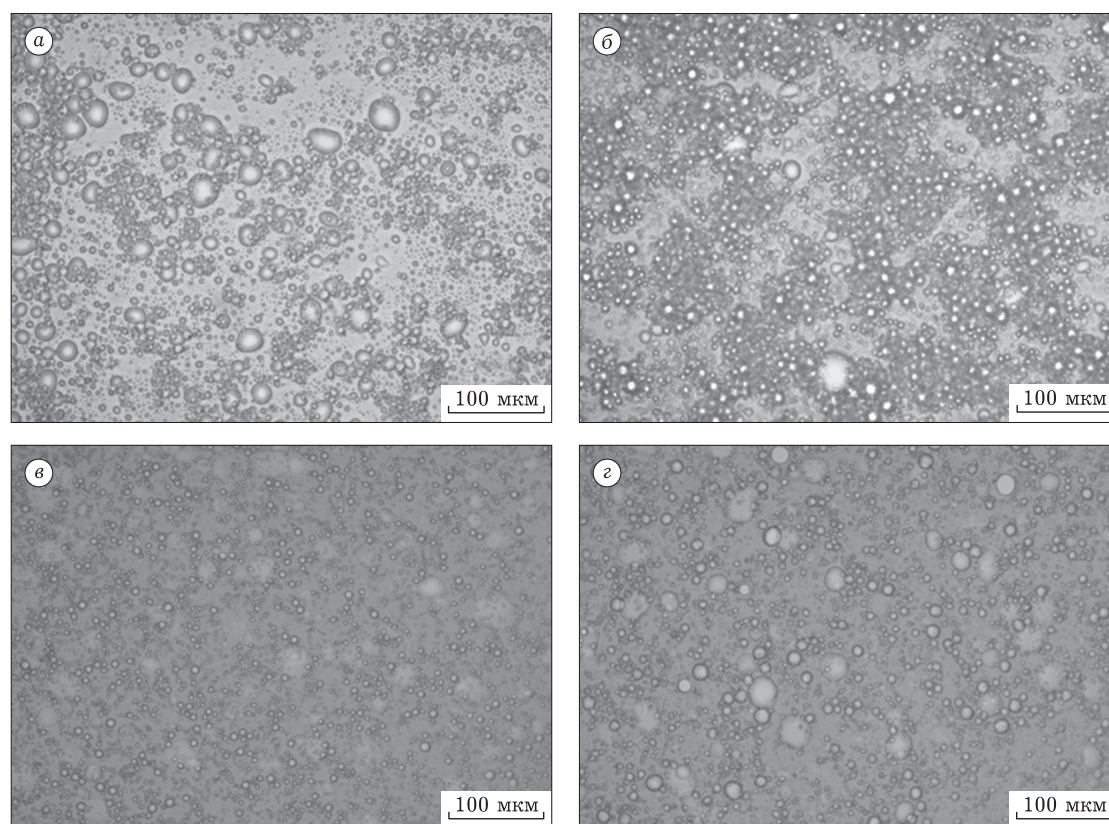


Рис. 1. Микрофотографии и средний диаметр капель (D_{cp}) исследуемых образцов 30 % водонефтяной эмульсии урманской нефти: а – исходная, б–г – осадки. D_{cp} , мкм: 4.5 (а), 3.2 (б), 1.7 (в), 3.6 (г).

вии присадки К-210, где степень ингибирования присадки выше, чем в исходной нефти.

В осадках нефти, как с присадками, так и без них, наблюдается увеличение доли асфальтенов по сравнению с исходной нефтью. В осадках водонефтяных эмульсий без присадок с увеличением содержания воды снижается доля асфальтенов. В осадках 5–40 % эмульсий при введении присадок доля асфальтенов почти в два раза выше по сравнению с осадком исходной нефти. В осадках 10–40 % эмульсий с присадкой К-210 наблюдается незначительное увеличение доли смол.

На примере 30 % эмульсии урманской нефти рассмотрено влияние присадок на дисперсность осадков водонефтяных эмульсий (рис. 1).

Средний диаметр капель воды в осадке, выделенном из водонефтяной эмульсии без присадки, в сравнении с исходной эмульсией меньше в 1.4 раза, в присутствии присадки К-210 – в 1.8 раза и составляет 1.7 мкм. Следует отметить, что размеры капель в осадке, выделенном в присутствии присадки Flexoil, практически не отличаются от размеров капель осадка исходной эмульсии.

Таким образом, в осадках водонефтяных эмульсий происходит снижение размеров капель воды. Вероятно, это объясняется тем, что коэффициент диффузии связан с размерами частиц обратной зависимостью, следовательно, под действием температурного градиента происходит диффузия капель к осадкообразующей поверхности меньшего диаметра.

Согласно литературным данным, при формировании устойчивых обратных водонефтяных эмульсий наличие воды в нефтяной сис-

теме не оказывает существенного влияния на механизм осадкообразования [10, 11]. Можно предположить, что действие реагента на основе полимера с амфифильными свойствами (растворяющегося как в органической фазе, так и в водной) в нефтяной системе в присутствии воды не изменяется. Как в безводной нефтяной системе, так и в системах, содержащих водную фазу, действие присадки заключается в дисперсионном взаимодействии углеводородных радикалов полимера с нефтяными ПУ. Однако в водонефтяных эмульсиях полимер присадки взаимодействует не с отдельными агломератами ПУ, а с парафинами, находящимися на поверхности границы раздела фаз вода–нефть. Из-за пространственных затруднений присадка преимущественно будет взаимодействовать с ПУ, находящимися на границе раздела фаз капель большего диаметра, следовательно, капли меньшего размера будут участвовать в процессе формирования осадка. Вероятно, поэтому размеры капель в осадке, отобранном из водонефтяной эмульсии в присутствии присадки К-210 (степень ингибирования которой выше 68 %), меньше в 1.8 раза по сравнению с размерами капель осадков, отобранных из исходной эмульсии и из эмульсии в присутствии присадки Flexoil (степень ингибирования 13 %).

Взаимодействие присадок с ПУ нефтяной системы сопровождается изменениями в составе *n*-алканов образующихся осадков исследуемых эмульсий. С помощью метода ХМС установлен индивидуальный состав *n*-алканов 5, 20 и 40 % эмульсий и их осадков, выделенных из исследуемых нефтяных систем в присутствии присадки (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Состав парафиновых углеводородов осадков эмульсий исследуемых нефтей

Осадки	Содержание, % мас.	
	$\Sigma C_{12}-C_{16}$	$\Sigma C_{17}-C_{40}$
<i>Урманская нефть</i>		
5 % эмульсия	12.5	87.5
То же + К-210	9.8	90.2
20 % эмульсия	17.2	82.8
То же + К-210	8.3	91.7
40 % эмульсия	17.8	82.2
То же + К-210	7.2	92.8
<i>Верхне-салатская нефть</i>		
5 % эмульсия	10.2	89.8
То же + К-210	3.7	96.3
20 % эмульсия	13.0	87.0
То же + К-210	4.7	95.3
40 % эмульсия	12.4	97.6
То же + К-210	5.6	94.4

Анализ состава ПУ эмульсий нефтей показал, что исходные эмульсии характеризуются достаточно высоким содержанием твердых ПУ (с числом атомов углерода выше 17) (см. табл. 3). В составе ПУ осадков всех исследуемых эмульсий отмечено увеличение доли низкомолекулярных $\Sigma C_{12}-C_{16}$ и снижение концентрации твердых *n*-алканов $\Sigma C_{17}-C_{40}$.

Отмечается симбатное увеличение доли низкомолекулярных *n*-алканов с повышением содержания водной фазы в эмульсиях (рис. 2). Эта тенденция наиболее ярко выражена для парафинистой и смолистой нефти Урманского месторождения.

По-видимому, с увеличением в эмульсиях содержания водной фазы в составе органической среды будут концентрироваться именно низкомолекулярные ПУ, так как твердые углеводороды могут находиться в составе межфазных оболочек капель воды.

Использование присадки приводит к перераспределению нормальных углеводородов в образующихся осадках. В присутствии присадки в составе ПУ осадков эмульсий наблюдается значительное снижение доли жидких ПУ (в 2.2–2.7 раз для эмульсии нефти Верхне-Салатского месторождения и в 2.2–2.5 раз для урманской нефти).

Обращает на себя внимание тот факт, что характер изменения в составе ПУ осадков эмульсий в присутствии присадок совпадает с тенденциями в перераспределении ПУ для осадков нефтяных систем с ингибирующими присадками без воды [12]. Это может свидетельствовать о неизменности механизма действия присадок с появлением в НДС водной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов показывает, что для эмульсий парафинистых и высокопарафинистых нефтей Урманского и Верхне-Салатского месторождений наблюдается снижение степени ингибирования присадки до 68 % с увеличением содержания воды до 20 %. Дальнейшее увеличение доли воды до 40 % не влияет на степень ингибирования. Следует отметить, что в составе осадков, отобранных из водонефтяных эмульсий в присутствии присадки К-210, для нефти Урманского месторождения доля низкомолекулярных ПУ уменьшается,

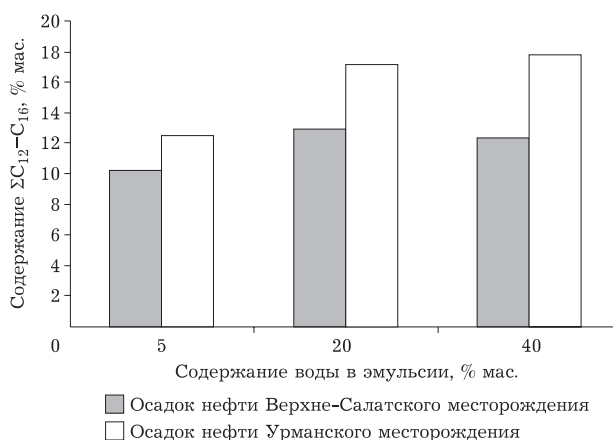


Рис. 2. Зависимость концентрации низкомолекулярных парафиновых углеводородов $\Sigma C_{12}-C_{16}$ в составе осадков от содержания воды в эмульсиях.

а для нефти Верхне-Салатского месторождения – увеличивается.

Таким образом, ингибирующая присадка на основе новых упорядоченных амфифильных азотсодержащих полимеров влияет на процесс осадкообразования эмульсий парафинистых и высокопарафинистых нефтей, приводя к значительному снижению количества осадка в обводненных системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванова Л. В., Буров Е. А., Кошелев В. Н. // Нефтегазовое дело. 2011. № 1. С. 268–284.
- Kriz P., Andersen S. I. // Energy Fuels. 2005. Vol. 19, No. 3. P. 948–953.
- Kilpatrick P. K. // Energy Fuels. 2012. Vol. 7, No. 26. P. 4017–4026.
- Czarnecki J., Tchoukov P., Dabros T. // Energy Fuels. 2012. Vol. 9, No. 26. P. 5782–5786.
- Ковач В. И., Аливанов В. В., Шайдаков В. В. // Нефтяное хозяйство. 2002. № 10. С. 126–128.
- Прозорова И. В., Лоскутова Ю. В., Юдина Н. В., Рикконен С. В. // Нефтегазовые технологии. 2000. № 5. С. 13–16.
- Тертерян Р. А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М.: Химия, 1990. 238 с.
- Pedersen K. S., Rønningsen H. P. // Energy Fuels. 2003. Vol. 17, No. 2. P. 321–328.
- Litvinets I. V., Prozorova I. V., Yudina N. V., Kazantsev O. A., Sivokhin A. P. // J. Petroleum Sci. and Eng. 2016. No. 146. P. 96–102.
- Кирбижекова Е. В., Прозорова И. В., Юдина Н. В. // Вестн. Том. ун-та. 2014. № 388. С. 257–262.
- Quan Q., Wang W., Wang P., Duan J., Yang J., Yao H., Gong J. // Petroleum Sci. and Technol. 2015. Vol. 33, No. 6. P. 749–755.
- Литвинец И. В., Прозорова И. В., Юдина Н. В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 3. С. 45–51.

