

ДОСЛІДЖЕННЯ ДІЇ НЕІОНОГЕННОЇ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ CMF-240 ЯК ДЕЕМУЛЬГАТОРА ТА ІНГІБІТОРА АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФІНОВИХ ВІДКЛАДІВ

М.Л. Зоценко, М.О. Бідношея, С.О.Юрін, І.В.Пархоменко

Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка,
36601, м. Полтава, проспект 1 Травня 24, тел. (05322) 21807, e-mail: irish82a@i.ua

Наведено результати дослідів про доцільність використання неіоногенної водорозчинної поверхнево-активної речовини концентрат CMF-240 як деемульгатора і інгібітора парафіноутворення. Визначено можливість його ефективного застосування для видалення парафіновідкладень з в'язких нафт.

Ключові слова: поверхнево-активна речовина, деемульгатор, парафіновідклади, інгібітор, в'язка нафта.

Приведены результаты исследований возможности использования неионогенного водорастворимого поверхностно-активного вещества концентрат CMF-240 в качестве деэмульгатора и ингибитора парафиноотложений. Определена возможность его эффективного использования для удаления парафиноотложений из вязкой нефти.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, деэмульгатор, парафиноотложения, ингибитор, вязкая нефть.

The article represents the results of expediency of the use non-ionogenic water-soluble surface active substance the super concentrate CMF -240 as a demulsifier and wax deposits inhibitor. CMF -240 can be used in processes of wax precipitation from viscous oils.

Keywords: non-ionogenic water-soluble surface active substance, a demulsifier, wax deposits, inhibitor, viscous oils.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими практичними завданнями. На сьогоднішній день однією з поширених проблем, що існує в нафтогазовидобувній галузі, є боротьба з утворенням стійких водонафтових емульсій і асфальтосмолопарафіністими відкладами (АСПВ). Ці явища значно ускладнюють процес видобування нафти із свердловин, негативно впливають на працездатність нафтовидобувного обладнання, стан трубопровідних комунікацій. Особливо актуальним є це питання для родовищ високопарафіністої нафти. Накопичення АСПВ у проточних частинах нафтопромислового обладнання та внутрішніх поверхнях трубопроводів є причиною інтенсифікації процесу зношування обладнання, зниження коефіцієнта продуктивності свердловини і ефективності насосних установок. Тому виникає необхідність у систематичному проведенні профілактичних обробок з видалення АСПВ, їх розчинення або попередження утворення.

До останнього часу основними способами боротьби з АСПВ є теплова і механічна (з використанням шкребків різної конфігурації) обробка та хімічний метод [1]. Метод теплової обробки базується на здатності парафіну плавитись за температури понад 50⁰С, що вимагає спеціального обладнання. Головними недоліками перших двох методів є: їх висока енергоємність у зв'язку з використанням паротеплових установок, ненадійність, низька ефективність і додаткові матеріальні витрати. Аналіз існуючих способів боротьби з утворенням стійких водонафтових емульсій і асфальтосмолопарафіновими відкладами свідчить, що найбільш

застосовуваним і перспективним є хімічний метод. Він передбачає використання реагентів для попередження утворення та видалення вже утворених АСПВ та руйнування водонафтових емульсій. Однак у разі використання хімічного методу часто постає проблема підбору розчинника з врахуванням фізико-хімічних властивостей нафти кожного родовища. Це пов'язано з недостатньою кількістю інформації про механізми взаємодії нафтових дисперсних систем з поверхнево-активними речовинами (ПАР).

Аналіз останніх досліджень, у яких започатковано розв'язання даної проблеми. Перспективним напрямком боротьби з відкладаннями АСПВ є попередження їх утворення і розчинення вже утворених відкладів, тобто застосування методу депарафінізації за допомогою різних хімічних реагентів і композицій на їх основі [2]. Даний метод базується на дозуванні у свердловину розчинів, що зменшують, а іноді і повністю запобігають утворенню відкладів. Практика використання цих розчинів на нафтогазовидобувних промислах свідчить про їх ефективність і технологічність.

Найбільшого поширення набули реагенти, що мають диспергуючі властивості. Вони сприяють утворенню тонкодисперсної системи, яка виноситься потоком нафти, запобігають утворенню кристалів парафіну на стінках свердловин і здатні руйнувати стійкі нафтові емульсії. Існують такі реагенти, що працюють як інгібітори, створюючи на внутрішній поверхні металевих труб гідрофільну плівку, що перешкоджає адгезії кристалів парафіну до поверхні труб. До таких реагентів відносяться неіоногенні ПАР.

Таблиця 1 – Фізико-хімічні властивості дослідних нафт

Назва родовищ нафти	Густина, г/см ³	Кінематична в'язкість, мм ² /с	Вміст АСПВ, %		
			смоли силіконові	асфальтени	парафіни
Решетняківське	0,821	21,7	1,5	0,11	9,18
Глинсько-Розбишівське	0,843	9,82	6,19	0,05	0,7
Бугруватівське	0,960	639,7	10,56	9,6	2,1

Згідно з класифікацією П.А. Ребіндера [3] за фізико-хімічним способом дії на поверхню розділу фаз і дисперсну систему неіоногенні ПАР відносяться до четвертої групи, тобто можуть володіти властивостями поверхнево-активних речовин на межі розділу «вода-повітря», на межі розділу конденсованих фаз («тверде тіло – рідина», «рідина – рідина»), здатні утворювати гелеподібні структури, мають миючу властивість. Здатні утворювати в рідкій фазі речовини стабільні коллоїднодисперсні частки, за достатньої концентрації дифільних молекул. Неіоногенні ПАР мають загальну формулу: R-X (CH₂CH₂O)_nH, де: R – алкіл, а X може бути атомом кисню, азоту, сірки або функціональною групою – COO-, -CONH, C₆H₄O-.

Останні роки значна увага приділяється дослідженням зі створення біоПАР [3] шляхом мікробного синтезу. Ці речовини можуть більш ефективно впливати на процеси деемульгації, стабілізації колоїдних розчинів, сприяти гелеутворенню за рахунок закладення на молекулярному рівні властивостей до зниження поверхневого і міжфазного натягу.

Формулювання цілей статті. Метою даної роботи є дослідження можливості комплексного використання дослідного реагенту неіоногенної водорозчинної ПАР концентрату CMF-240 бельгійського виробництва (фірма CHRISAL NV-SA) як деемульгатора і інгібітора парафіноутворення.

Виклад основного матеріалу. CMF-240 – це концентрована екологічно безпечна рідина жовтувато-білого кольору, без запаху, з рівнем рН – 12,7, густиною 1,046 г/л, з температурою кипіння – 100⁰С, сумішшю неіоногенних водорозчинних ПАР, які сприяють зниженню міжфазного натягу у речовинах. CMF-240 не містить хлорорганічних з'єднань, фосфатів, тому може використовуватись для будь-якої поверхні з метою видалення забруднень різного походження, не токсичний.

Для порівняння впливу на фізико-хімічні властивості водонафтових емульсій був обраний неіоногенний водорозчинний деемульгатор ПМ на основі оксидів алкенів виробництва АТ «Барва». Висока ефективність його підтверджена лабораторними дослідженнями в НДПІ ВАТ «Укрнафта» [3].

Об'єктом досліджень були вибрані сирі нафти родовищ: Решетняківського, Глинсько-Розбишівського і Бугруватівського. В табл. 1 наведені фізико-хімічні властивості дослідних нафт.

Перед лабораторними випробуваннями Бугруватівської важкої нафти для зменшення її в'язкості додатково у кожну дослідну пробу додавали 30% конденсату. Оцінка ефективності обраних деемульгаторів проводилась за методикою «Гипровостокнефть» [2]: тривале контактування емульсії з реагентом за низької температури – (19⁰С) та термохімічна обробка емульсії за температури 50-60⁰С. Витрата деемульгатора на один дослід обиралась із розрахунку 100 г на 1 т емульсії, а для важкої нафти (Бугруватівське родовище) – 200 г на 1 т.

Результати лабораторних досліджень за визначення впливу деемульгаторів ПМ і CMF-240 на вміст залишкової води в нафтових емульсіях наведені в табл. 2.

В результаті лабораторних досліджень парафінистої нафти Решетняківського родовища за температури 19⁰С встановлено, що глибоке зневоднення нафти з використанням ПМ досягається через 3 години.

Вплив деемульгатора CMF-240 на процес відокремлення пластової води буде іншим. При перемішуванні реагента з нафтовою емульсією, спостерігається інтенсивне відокремлення води в об'ємі. Вода збирається у великі глобули діаметром 5-8 мм, які частково осідають, а частково утримуються в завислому стані. Тому ефективність впливу CMF-240 на відокремлення води важко визначити. Таке явище пояснюється тим, що CMF-240 активно впливає на осадження кристалів парафіну у всьому об'ємі нафти, що перешкоджає осіданню глобул води.

В процесі термохімічної деемульсації за температури 50⁰С в обох випадках отримуємо товарну нафту з залишковим вмістом води – 1%. Це підтверджує ефективність використання CMF-240 як деемульгатора.

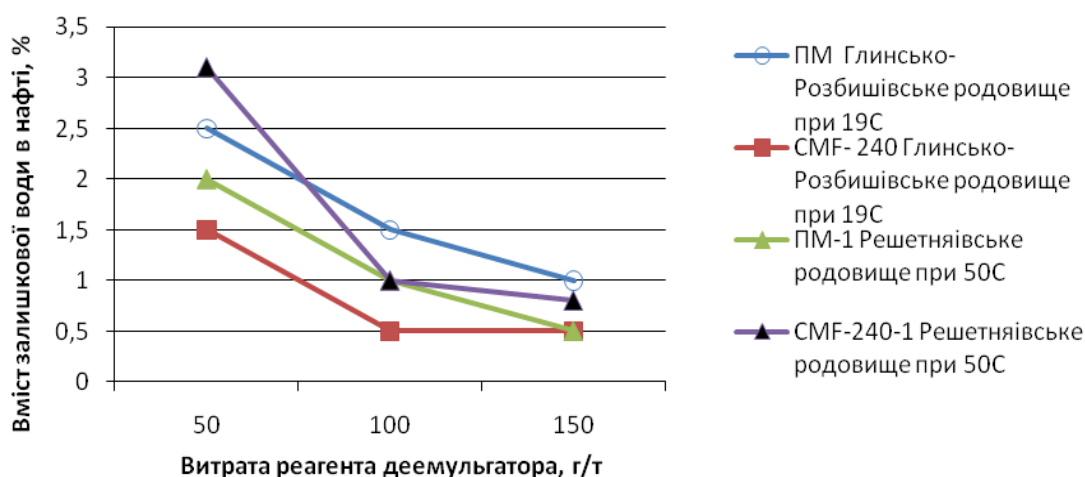
Для неважкої нафти Глинсько-Розбишівського родовища у випадку використання ПМ деемульгатора за температури 19⁰С зневоднення нафти відбувається до 1,5% залишкової води і до 0,5% – у випадку CMF-240.

Таким чином, за допомогою деемульгатора CMF-240 отримали товарну нафту першої категорії, а деемульгатор ПМ для Глинсько-Розбишівської нафти працює менш ефективно.

Для важкої нафти Бугруватівського родовища, розведеної конденсатом за температури 19⁰С жоден з використовуваних реагентів не був ефективним, навіть зі збільшенням концентрації реагентів удвічі. Таке явище пояснюється тим, що зі збільшенням концентрації CMF-240

Таблиця 2 – Залежність кількості видаленої пластової води з нафти різних родовищ залежно від температури, часу відстоювання, типу та концентрації деемульгатора

Родовище	Тип деемульгатора	Концентрація деемульгатора, %	Вміст пласт. води, %	Температура, °С	Об'єм видаленої води в %, через			
					30 хв.	60 хв.	120 хв.	180 хв.
Решетняківське	СМF-240	-	20	19	2,0	4,2	6,0	6,0
		0,01	20	19	7,0	9,2	10,6	11,2
		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
Глинсько-Розбишівське	-	-	23,5	19	17,0	18,2	19,7	19,7
	СМ-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
Бугруватівське	-	-	20,5	19	-	-	-	-
		0,02	20,5	19	-	-	-	-
	СМ-240	0,02	20,5	60	5,0	10,0	12,0	12,0
		0,02	20,5	19	-	-	-	-
	ПМ	0,02	20,5	60	5,0	12,0	18,0	18,0



Рисunek 1 – Залежність вмісту залишкової води в нафтах від типу і концентрації деемульгатора

до 0,02% і при низькій температурі реагент активно впливає на осадження кристалів парафіну у всьому об'ємі емульсії нафти і заважає осіданню глобул води, що утворились. При нагріванні нафти до 60⁰С та її відстоюванні за цієї ж температури протягом 2 годин в дослідних пробах відбувався процес відокремлення води. Але, як видно з отриманих результатів, обидва реагенти не працюють ефективно при руйнуванні водонафтових емульсій Бугруватівського родовища за температури 60⁰С. Вміст залишкової води в оброблюваних нафтах представлений у графічній формі у вигляді кривої зневоднення на рис. 1.

Оптимальна витрата деемульгатора для якісного руйнування водонафтової емульсії Решетняківського родовища за температури 50⁰С дорівнює 100 г/т емульсії для обох типів деемульгаторів.

Для легкої нафти Глинсько-Розбишівського родовища більш ефективним деемульгатором є СМF-240 при витраті 100 г/т. Витрата ПМ для якісної підготовки нафти Глинсько-Розбишівського родовища збільшується до 150 г/т.

Для дослідження ПМ і СМF-240 в якості інгібітора парафіновідкладень був обраний метод «холодного стрижня». Даний метод є лабораторним, і його мета – виявити вплив досліджуваного реагента на кількість відкладень АСПВ на поверхню стінок обладнання. У процесі випробування інгібітора цим методом визначається величина АСПВ на металевому стрижні при застосуванні інгібітора і без нього. Ефективність зменшення відкладання парафіну у відсотках визначається за формулою:

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

Таблиця 3 – Результати дослідів впливу ПМ на кількість відкладень АСПВ з нафт різних родовищ

Родовище	Назва деемульгатора	Концентрація реагенту, %	Температура нафти, °С	Загальна маса АСПВ, г	Питома маса АСПВ, г/см ²
Бугруватівське	-----	-	65	4,1	0,107
	ПМ	0,1	65	3,2	0,083
Глинсько-Розбишівське	-----	-	65	1,6	0,042
	ПМ	0,1	65	0,98	0,025

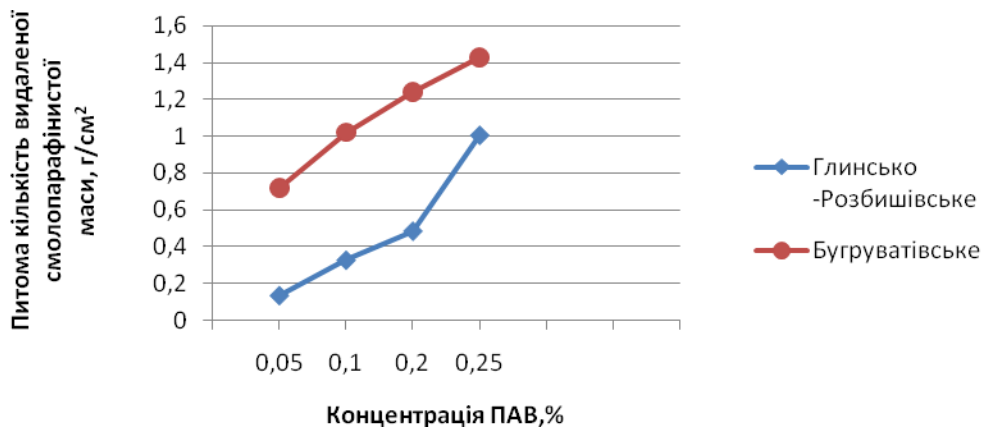
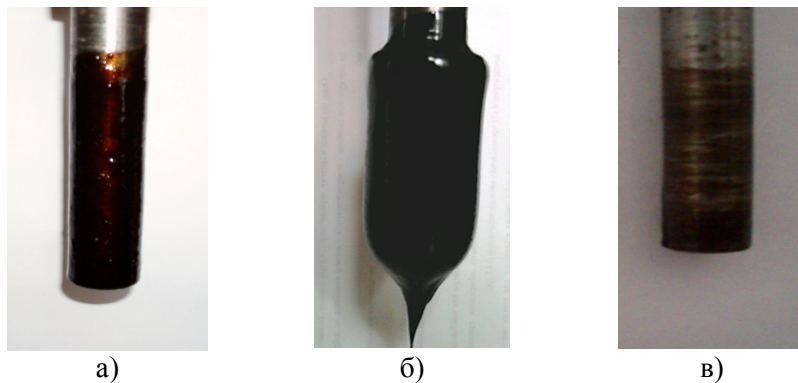


Рисунок 2 – Залежність видаленої питомої маси АСПВ від концентрації SMF-240



а) нафта Бугруватівська, оброблена інгібітором ПМ; б) нафта Бугруватівська, оброблена SMF-240; в) металевий стрижень, оброблений концентратом SMF-240

Рисунок 3 – Загальний вигляд асфальтосмолопарафінових відкладів на металевому стрижні

де: Ак – маса парафінових відкладень у контрольному зразку без інгібітора, г; А – маса парафінових відкладень із застосуванням інгібітора, г.

Для дослідів використовували сиру нафту Глинсько-Розбишівського і Бугруватівського родовищ. Вміст парафінів у сирій нафті довели до 6%, додаючи парафін у нафту з наступним її підігріванням до 65°С.

Стрижень охолоджувався холодною водою до 19°С. Час взаємодії нагрітої нафти з холодним стрижнем дорівнював 30 хв. Результати експерименту зведено до табл. 3.

Ефективність використання реагента ПМ як інгібітора парафіновідкладень для Бугруватівської нафти дорівнює 21,95% (рис. 3, а), для легкої нафти Глинсько-Розбишівського родо-

вища ефективність використання реагенту ПМ складає – 38% із розрахунку 2,5 кг реагенту на 1т. нафти.

Реагент SMF-240, навпаки, сприяє відкладенню асфальтосмолопарафінистих відкладів на поверхні металевого стрижня (рис. 2).

З рис. 2 видно, що видалена питома маса АСПВ прямопропорційна від концентрації SMF-240, однак, більший вплив реагент має на важку нафту – Бугруватівську (рис. 3, б), так для легкої нафти Глинсько-Розбишівського родовища у випадку використання 0,1% реагента SMF-240 кількість АСПВ збільшилась у 9 разів, в для Бугруватівської нафти в 12,15 рази порівняно з контрольним зразком. За допомогою ПАВ SMF-240 можливе видалення до 80% АСПВ за концентрації його у для Бугруватів-

ській нафті 0,25%, для Глинсько-Розбишівської до 90%. Така властивість може бути використана для відокремлення АСПВ з нафти.

Відомо, що процес утворення АСПВ має адсорбційний характер. Адсорбційні процеси супроводжуються виникненням подвійного електричного шару на поверхні контакту парафіну з нафтовим потоком [4]. При механічному або хімічному порушенні стану рівноваги даного шару на поверхні шару парафіну з'являються некомпенсовані заряди статичної електрики, тобто відбувається електризація поверхні кристалів парафіну, що підсилює адгезію парафіну до металу. Внесення реагенту CMF-240 впливає на інтенсивність процесу адгезії АСПВ до металу, що проявляється в утворенні товстого шару АСПВ на металевому стрижні (рис.4). Така дія неіоногенного розчину концентрату CMF-240 може бути використана для відокремлення АСПВ з нафти.

В якості експерименту, перед дослідом («метод холодного стрижня») була проведена попередня обробка металевого циліндра нерозведеним концентрованим CMF-240. Суттєвого відкладення АСПВ у цьому випадку не відбувалося, як видно з рис.3, в. Ефективність використання CMF-240 як інгібітора парафіновідкладень дорівнює 61,8%. Це пов'язано з дипольною структурою молекул ПАР [5]. Молекули мають найбільш асиметричну дипольну структуру. Вони з'єднані антагоністичними за молекулярними «властивостями» елементами: гідрофільна молекулярна група, яка має велику молекулярну спрямованість до води та довгий неполярний вуглеводневий ланцюг, розчинний у вуглеводах, тобто гідрофобний. При адсорбції реагента CMF-240 на поверхні металеві труби відбувається орієнтація його молекул таким чином, що полярні частини реагенту адсорбуються на поверхні металу, а неполярні орієнтовані в нафтове середовище і розчиняються в нафті. Тому осадження кристалів парафіну на межі «ПАР – нафта» не відбувається. АСПВ перебуватимуть в розчині нафти в завислому стані.

Таким чином, неіоногенний концентрат CMF-240 може бути використаний як інгібітор асфальтосмолопарафінових відкладів при попередній обробці металеві поверхні труб або обладнання.

Висновки

За результатами проведених дослідів впливу CMF-240 на фізико-хімічні властивості сирової нафти можна стверджувати, що неіоногенний концентрат CMF-240 має комплексну дію і може бути використаний:

- 1) як деемульгатор;
- 2) для видалення АСПВ з сирової нафти;
- 3) як інгібітор парафіновідкладення.

Література

- 1 Ибрагимов Г.З. Химические реагенты для добычи нефти. Справочник рабочего / Г.З. Ибрагимов, В.А.Сорокин, Н.И. Хисамундинов. – М.: Надра, 1968. – С.96-98 .
- 2 Використання поверхнево-активних речовин в процесах нафтовидобутку на родовищах ВАТ «УКРНАФТА»; під ред. В.Д. Михайлюка, М.І. Рудого. – Івано-Франківськ: Галицька Друкарня Плюс, 2009. – 13 с.
- 3 Ребиндер П.А. Поверхностно-активные вещества и их применение. Поверхностные и объемные свойства растворов поверхностно-активных веществ. Т.9. / П.А. Ребиндер. – М.: Химическая наука и промышленность, 1966. – №4. –137с.
- 4 Гонник А.А. Коррозия нефтепромышленного оборудования и меры ее предупреждения / А.А. Гонник. – М: Надра, 1976. – 125 с.
- 5 Светлицкий В.М. Проблемы увеличения производительности скважин / В.М. Светлицкий, П.Н. Демченко, В.В. Варширин. – К.: Будівельник, 2002. – 114 с.

*Стаття надійшла до редакційної колегії
18.02.11*

*Рекомендована до друку професором
Кондратом Р.М.*