**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение**

**высшего профессионального образования**

**“Казанский (Приволжский) федеральный университет”**

**Институт геологии и нефтегазовых технологий**

**Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов**

**Нефтепромысловая химия**

**Методическое пособие (макет)**

**2012**

**СОДЕРЖАНИЕ**

Стр.

Поверхностно-активные свойства ПАВ 3

Определение деэмульгирующей активности ПАВ 13

Определение эффективности ингибиторов солеотложения 26

Определение защитного действия ингибиторов коррозии 34

Асфальто-смоло-парафиновые парафиноотложения (АСПО), их удаление и предотвращение таких отложений 46

Определение эффективности действия водных растворов ПАВ в процессе нефтевытеснения 60

Список литературы 70

**Поверхностно-активные свойства ПАВ**

Поверхностное натяжение на границе воздух – раствор ПАВ и углеводород – раствор ПАВ замеряется сталагмометрическим методом. В каждом отдельном случае применяется свой тип сталагмометра. Точность определения зависит от чистоты сталагмометра, поэтому перед началом опыта нужно тщательно промыть его хромовой смесью, дистиллированной водой, ацетоном и вновь дистиллированной водой.

Сталагмометрический метод определения σ жидкости прибором, называемым сталагмометром (от греч. сталагма – капля), основан на установлении массы капли жидкости, медленно образующейся и отрывающейся с конца капилляра. Масса капли зависит от радиуса капилляра и пропорциональна σ жидкости на границе капля – окружающая среда. Капля, образовавшаяся при медленном вытекании жидкости из капилляра, стремится принять форму шара. У шара минимальная поверхность и, следовательно, минимальный изобарно-изотермический потенциал поверхности в сравнении с другими геометрическими фигурами равного объема. Практически удобнее определять не массу капли, а ее объем или число капель в резервуаре с известным объемом. Число капель подсчитывают при вытекании жидкости через капилляр. Применяют сравнительный метод для определения σ жидкости. Он заключается в том, что подсчитывают число капель n0 эталонной жидкости, σ0 которой известно, и число капель nX испытуемой жидкости с поверхностным натяжением σx. Поверхностное натяжение испытуемой жидкости вычисляют по уравнению:

 или , (4)

где ρ0 и ρX – плотность эталонной жидкости и испытуемой жидкости соответственно;

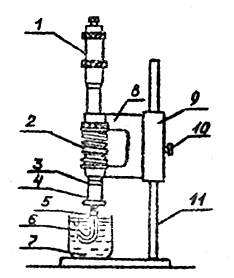
72,75 – поверхностное натяжение воды при 200С, дин/см.

Основные недостатки сталагмометрического метода – испарение жидкости при истечении капли, остаток жидкости на срезе капиллярной трубки при отрыве капли, сложность термостатирования сталагмометра. Сталагмометр представляет собой прямую или изогнутую трубку, имеющую расширение (резервуар), выше и ниже которого нанесены метки А и В. Нижний конец трубки является капилляром, оканчивающимся горизонтальной хорошо отшлифованной плоскостью. На верхний конец сталагмометра надевают резиновую трубку с винтовым зажимом, при помощи которого регулируют скорость образования и отрыва капли жидкости.

|  |
| --- |
| *Рис. 2. Сталагмометр для определения поверх-ностного натяжения на границе воздух – раствор ПАВ* |

***Определение поверхностного натяжения на границе воздух – жидкость.*** Тщательно вымытый и высушенный сталагмометр (рис. 2) вставляют в деревянную или пластмассовую крышку. Опускают нижний конец сталагмометра в эталонную жидкость (обычно вода), налитую в стакан. Грушей засасывают жидкость выше верхней метки и закрывают винтовой зажим. Поднимают сталагмометр над жидкостью и устанавливают его в штативе в строго вертикальном положении. Опускают крышку так, чтобы закрыть стакан. Открывают зажим и предоставляют жидкости возможность свободно образовывать капли.

Капля должна отрываться примерно через 10 секунд. Подсчитанное число капель воды, которые вытекают из объема, заключенного между двумя метками называется водяным числом сталагмометра. Подсчитывают число капель 3-4 раза и вычисляют среднее арифметическое значение (n0). Промывают сталагмометр и приступают к подобным измерениям с исследуемой жидкостью. По уравнению вычисляют σ испытуемой жидкости.

***Определение поверхностного натяжения на границе жидкость – жидкость.*** Основной частью сталагмометра (рис. 3) является микрометр 1, прикрепленный при помощи скобы 8 к втулке 9, которая может свободно передвигаться на стойке штатива 11. Положение микрометра фиксируется винтом 10. В скобе 8 укреплен корпус медицинского шприца 4. Верхний конец поршня 3 шприца прикреплен к пружине 2. На шприц надевается игла 5, которая вводится в стеклянный изогнутый капилляр 6, опускаемый в сосуд 7. Кончик капилляра отшлифован и имеет форму плоской площадки. Внутренний диаметр капилляра 0,6-0,8 мм. Игла должна иметь такой внешний диаметр, чтобы посадка на нее капилляра была скользящей. Микрометр обеспечивает точное определение объема выдавливаемой капли жидкости V, который составляет произведение площади поперечного сечения поршня шприца сталагмометра и

|  |
| --- |
| *Рис. 3. Сталагмометр для определения поверхностного натяжения на границе жидкость – жидкость:*  *1-микрометр; 2-пружина; 3-поршень; 4-шприц; 5-игла; 6-капилляр; 7-сосуд с раствором ПАВ; 8-скоба; 9-втулка; 10-винт;*  *11-штатив* |

длины его хода:

V = , (5)

где R – радиус поршня;

l – длина хода поршня (определяется микрометром с точностью до 0,001 см).

Капля углеводородной жидкости отрывается от капилляра в тот момент, когда подъемная сила, действующая на каплю, будет превышать силу поверхностного натяжения, удерживающего ее. Подъемная сила P определяется по формуле

P =  (6)

где ρb – плотность воды или водного раствора ПАВ;

ρh – плотность углеводородной жидкости;

g – ускорение силы тяжести.

Исходя из условий равновесия сил, можно записать:

, (7)

где σ – поверхностное натяжение;

r – радиус капилляра;

V – объем капли.

Подставляя значение объема капли из уравнения (5) в уравнение (7) и решая его относительно σ, получаем:

. (8)

Выразим l через n (число делений Лимба). Тогда:

. (9)

Для прибора (при данных радиусах капилляра и поршня) величина  постоянная. Выразим ее через постоянную К прибора. Тогда величина поверхностного натяжения может быть представлена в виде формулы:

. (10)

Для определения постоянной прибора К используют справочные данные поверхностного натяжения, которое для н-октана на границе с дистиллированной водой равно 50,9 дин/см (при t = 200С).

Тогда К данного прибора равна:

, (11)

где n – ход поршня.

Лимб вращают с таким расчетом, чтобы время образования капли до ее отрыва от капилляра составляло 1 мин (время засекают секундомером).

Постоянную прибора определяют следующим образом. В градуированный стаканчик наливают до определенной метки дистиллированную воду, в шприц – н-октан. Поверхность капилляра и капилляр должны быть тщательно вымыты хромовой смесью и дистиллированной водой. Изогнутый капилляр погружают в жидкость и поворотом лимба выдавливают каплю (время формирования капли 1 минута). Фиксируется число делений лимба при выдавливании капли. Всего выдавливают 8 – 10 капель, каждый раз замеряют число делений лимба. В формулу расчета подставляют среднее значение из десяти определений. Определив величину К прибора, находят величину поверхностного натяжения на границе с исследуемой жидкостью. Ход определения такой же, как и при расчете константы прибора. Только в этом случае в стаканчик наливают водный раствор ПАВ заданной концентрации и определяют число делений лимба (на основе 8 – 10 опытов).

Поверхностное натяжение на границе с н-октаном определяют по формуле (10).

***Определение ККМ по поверхностному натяжению****.* Готовят 8 **–** 10 растворов ПАВ различной концентрации с тем расчетом, чтобы ожидаемая ККМ приходилась примерно на середину охватываемого интервала концентрации. Обычно используют следующие концентрации ПАВ в дистиллированной воде: 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,7; 0,1; 0,15; 0,25% масс. Для этого сначала готовят 500 г 0,25%-го водного раствора исследуемого ПАВ, а затем из него, используя «правило креста», готовят нужные растворы. Например, необходимо получить 0,15%-ный из 0,25%-ного раствора. По «правилу креста» записывают следующим образом:

в левой части пишут исходные концентрации вещества (0 и 0,25% масс. – концентрации ПАВ в применяемом растворителе и в исходном растворе соответственно), в середине – концентрацию раствора, которую необходимо получить. В правой части по разнице в диагоналях находим необходимое количество исходных раствора и воды: в данном примере 15 частей раствора и 10 частей воды. Исследуемый раствор обычно готовят в количестве 100 см3, поэтому 0,25 раствора необходимо 15 · 4 = 60 см3, воды – 10 · 4 = 40 см3. Итого 100 см3. При приготовлении растворов большого разбавления исходные растворы следует брать пипеткой. Растворы готовят в склянках с притертыми пробками. Измеряют поверхностное натяжение растворов сталагмометрическим методом. Строят график зависимости:

0,25

0

0,15

0,15

0,1

 и .

По резкому излому кривой определяют концентрацию, которой соответствует ККМ.

***Определение адсорбции ПАВ в статических условиях.*** Изучение адсорбции ПАВ в статических условиях дает возможность получить изотерму адсорбции А = f(σ) при достижении равновесного распределения между поверхностью породы и раствором и сопоставить адсорбционную способность различных ПАВ.

Определяют количество ПАВ, адсорбированного поверхностью молотого кварцевого песка при достижении равновесия. Из кварцевого песка удаляют оксиды железа и глинистые частицы путем обработки его 10-15%-ной HCl в течение суток при периодическом помешивании, затем песок промывают водой до нейтральной реакции, высушивают и размалывают в шаровой мельнице с фарфоровым барабаном и шарами в течение 8 часов.

Помол освобождают от пыли, высушивают и рассеивают по фракциям на ситах с размерами отверстий 0,5; 0,25; 0,10; 0,06 мм. Из полученных фракций составляют смесь, которая должна иметь следующий гранулометрический состав.

|  |  |
| --- | --- |
| Размер зерен, мм | Массовое содержание в смеси, % |
| 0,50 – 0,25 | 3 |
| 0,25 – 0,10 | 57 |
| 0,10 – 0,06 | 24,5 |
| 0,06 | 15,5 |

Удельная поверхность такого песка равна 1 м2/г. Можно применять песок другого фракционного состава, если известна его удельная поверхность.

Для определения адсорбции берут навеску песка 15 г (точность до 0,01 г) и помещают в колбу с пробкой, куда затем заливают с помощью пипетки или бюретки по 45 мл раствора из исследуемого вещества, приготовленного для определения поверхностной активности. Для достижения адсорбционного равновесия колбы с раствором ПАВ и песком встряхивают в течение 2 часов на лабораторном встряхивателе с частотой 120 – 140 колебаний в минуту или выдерживают в течение 2 суток при периодическом встряхивании в течение 3 мин дважды в сутки. Затем растворы декантируют. Равновесную концентрацию ПАВ в растворе после адсорбции определяют по его поверхностному натяжению с использованием графика σ = f(С), полученного при определении поверхностного натяжения вещества. Рассчитывают количество адсорбированного вещества по формуле.

, (12)

где А – адсорбция, мг/г;

С1 и С2 – концентрация раствора ПАВ до и после контакта с песком, %;

Р – навеска песка, г;

V – объем раствора ПАВ, мл.

По полученным данным строят график изотермы адсорбции А= f(c), из которого определяют величину предельной адсорбции А∞. Продукт считают выдержавшим испытание, если величина А не превышает 0,6 мг/г.

**Определение деэмульгирующей способности ПАВ**

**Теоретическая часть**

В процессе добычи нефти и совместного движения ее с пластовой водой образуются устойчивые нефтяные эмульсии с широким пределом содержания в ней воды. Причиной образования нефтяных эмульсий является эффективное перемешивание нефти с пластовой водой в стволе скважины при подъеме ее на поверхность земли и при дальнейшем движении по промысловым коммуникациям.

Эмульсия – это гетерогенная система, состоящая из двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых диспергирована в другой в виде мелких капелек (глобул). Жидкость, в которой содержатся мелкие капли другой жидкости, называют дисперсионной средой (внешней, сплошной), а капли жидкости в дисперсной среде называют дисперсной фазой (внутренней, разобщенной). Добываемая эмульсия является эмульсией обратного типа, то есть «вода в нефти».

Нефтяные эмульсии относятся к полидисперсным системам, то есть к системам, содержащим глобулы воды самых разных размеров – от 0,1 до 100 и более мкм (10-5 – 10-2 см). Это зависит от неравномерной пульсации нефтяного потока в турбулентном режиме движения. Одним из основных показателей нефтяных эмульсий является их устойчивость, то есть способность в течение длительного времени не разрушаться и не разделяться на две несмешивающие фазы.

Причиной высокой устойчивости нефтяных эмульсий является образование на поверхности капель воды со стороны нефтяной фазы защитных слоев из содержащихся в нефти природных стабилизаторов – нефтяных эмульгаторов. Эти слои обладают повышенной вязкостью, упругостью, они препятствуют слиянию сталкивающихся капель эмульгированной воды. В процессе формирования неструктурированных адсорбционных слоев принимают участие компоненты нефти с высокой поверхностной активностью, имеющие дифильное строение – нафтеновые и жирные кислоты, смолы, вещества с низкими поверхностно-активными свойствами – асфальтены. Кроме того, в формировании адсорбционно-сольватных слоев принимают участие твердые сильнодиспергированные вещества органического и минерального происхождения, не проявляющие поверхностной активности, но значительно увеличивающие вязкость защитной пленки: высокомолекулярные парафины, церезины, порфирины, минеральные вещества. Эта оболочка из нефтяных ПАВ на глобулах воды представляет собой достаточно объемные слои толщиной порядка 200-500А, и количество слоев бывает от 2 до 10 и более.

Считают, что устойчивость эмульсий зависит не столько от концентрации эмульгаторов нефти, сколько от коллоидно-дисперсного состояния их, которое определяется содержанием в нефти парафиновых и ароматических углеводородов и наличием в них веществ, обладающих дефлокулирующим действием.

Адсорбция эмульгаторов и стабилизаторов происходит во времени, поэтому слой гелеобразной пленки утолщается, повышается его прочность и возрастает устойчивость эмульсии, происходит процесс «старения» эмульсии. При столкновении глобул воды коалесценция их не происходит, так как этому препятствует прочная гидрофобная пленка.

Большинство природных эмульгаторов имеют в своем составе полярные и неполярные группы, т.е. являются дифильными веществами. Дифильные молекулы эмульгатора ориентированы на межфазной границе так, что углеводородные участки направлены в дисперсионную среду, а полярные гидратированные группы в воду – в дисперсную фазу.

Для разрушения прочного межфазного адсорбционного слоя, который представляет собой либо концентрированный гель, либо кристаллоподобное образование, необходимо преодоление энергетического барьера активации процесса разрушения. Понижение энергии активации и уменьшение времени, необходимого для разрушения адсорбционного слоя, достигается каким-либо воздействием на такие системы, которое нарушило бы равновесие между двумя фазами.

На сегодняшний день существует несколько основных методов предварительной подготовки нефти: физический, химический и комбинированный. Эти процессы осуществляются с использованием многочисленных приемов: нагрев, «промывка» через слой воды, гравитационный отстой, центрифугирование, перемешивание, вибрация, фильтрация, воздействие ультразвуком, химическими реагентами, обработка в электрическом поле.

В промышленности наибольшее распространение нашли комбинированные способы разрушения нефтяных эмульсий, в них методы двух первых групп применяются в различном сочетании. Наиболее доступным и дешевым является термохимический метод.

Нагревание способствует расплавлению и растворению микрокристаллов парафина, что приводит к резкому снижению эмульгирующих свойств нефтей, для которых парафины составляют иногда основу стабилизирующего слоя.

При температуре ниже 30°С энергия активации процесса разрушения структуры межфазного слоя высока, а при температуре выше 30°С – уменьшается почти на порядок. В защитной пленке происходит уменьшение плотности упаковки молекул, снижение энергии межмолекулярных взаимодействий, в результате чего снижается поверхностное натяжение на межфазных границах, т.е. повышение температуры значительно понижает энергию активации процесса разрушения эмульсии и заметно влияет на изменение состояния адсорбционного слоя.

Химические методы разрушения водонефтяных эмульсий подразумевают использование синтетических поверхностно-активных веществ в качестве реагентов-деэмульгаторов.

Для этой цели применяются реагенты-деэмульгаторы, роль которых сводится к превращению эмульсии из агрегативно-устойчивого мелкодисперсного состояния в кинетически неустойчивую крупнодисперсную расслаивающую систему.

Несмотря на широкое применение реагентов-деэмульгаторов, единого мнения о механизме их действия на сегодняшний день не существует. Известны несколько теорий, объясняющих механизм действия реагентов.

По гипотезе акад. Ребиндера П.А. деэмульгатор изменяет поверхность раздела между непрерывной и дисперсной фазами, в результате чего понижается поверхностное натяжение и происходит вытеснение природных стабилизаторов нефти с границы раздела фаз.

По второй гипотезе реагенты-деэмульгаторы снимают электрические поля с глобул воды, помогая тем самым слиянию капель. По теории Де Грота деэмульгатор способствует образованию комплексных соединений из гидрофобных стабилизаторов и гидрофильных ПАВ-деэмульгаторов, в результате чего стабилизаторы теряют способность эмульгировать воду.

Согласно гипотезе Неймана Р.Э., разрушение эмульсии является коллоидно-физическим процессом, поэтому решающую роль играет не химическая структура деэмульгатора, а его коллоидные свойства.

Некоторые исследователи считают, что при разрушении эмульсии деэмульгатором происходит обращение фаз, поэтому деэмульгаторами являются ПАВ, способные образовывать эмульсию обратного типа (инверсионные деэмульгаторы) по отношению к той, которую образуют эмульгаторы.

Наибольшее распространение получил принцип, изложенный П.А. Ребиндером относительно стабилизации и разрушения концентрированных эмульсий типа В/М. Его теория как бы объединяет гипотические предположения нескольких исследователей, но все же не охватывает всех сторон этого сложного процесса. Основываясь на теории образования и устойчивости эмульсий, а также на опытных данных, он считает, что, обладая большей поверхностной активностью, чем эмульгаторы, деэмульгатор вытесняет их из поверхностного слоя глобул воды, т.е. наибольшую эффективность должны проявлять ПАВ с высокой поверхностной активностью и растворимые преимущественно в нефтяной фазе. Деэмульгатор, адсорбируясь на межфазной поверхности, способствует коллоидному растворению механически прочного гелеобразного слоя и формированию гидрофильной поверхности, характеризующейся слабой структурно-механической прочностью. Такие эмульсии затем легко коалесцируют в крупные глобулы воды и осаждаются из дисперсионной среды. В случае эмульсий, стабилизированных механическими примесями, для перевода этих частиц вглубь дисперсионной среды деэмульгатор должен обладать также высокой смачивающей способностью.

Создание деэмульгаторов, как правило, осуществляется путем компаудирования активной основы неионогенного ПАВ и растворителя. В качестве растворителя используют низкомолекулярные спирты, в основном метанол, и различные ароматические углеводороды, их смеси, часто отходы нефтехимических производств. Содержание растворителя в товарной форме реагента различно, обычно 30-50% масс.

Различные группы реагентов-деэмульгаторов имеют не только ряд положительных свойств, но и проявляют некоторые недостатки. Так, некоторые реагенты обеспечивают отделение чистой воды, но эмульсии разрушаются недостаточно быстро. Другие реагенты способствуют быстрому разрушению эмульсии, но дренажные воды содержат много нефтепродуктов. Многие из реагентов недостаточно эффективно отделяют механические примеси.

Поэтому в последние десятилетия стали разрабатываться композиции, в составе которых несколько индивидуальных соединений, в смеси проявляющих синергетический эффект. Качественный и количественный состав композиций определяется эмпирическим методом. Такой подход обеспечивает получение деэмульгаторов, эффективных для большего числа эмульсий. В состав композиции могут быть включены ПАВ со свойствами смачивателя, диспергатора, коагулянта. Новым направлением в создании деэмульгаторов в последние годы является использование композиций, в которых все большее место занимают катионактивные ПАВ. Повышение эффективности деэмульгаторов может быть достигнуто и при совместном применении их с высокомолекулярными полиэлектролитами, которые увеличивают растворимость в воде солей кальция, магния, взаимодействуют с микрокристаллами солей и механическими примесями, объединяя их в крупные агрегаты и облегчая тем самым удаление их из нефти. Полиэлектролитами являются полимеры с молекулярной массой от 5000 до нескольких миллионов.

На основе большого ассортимента предлагаемых деэмульгаторов не создан универсальный реагент. Это связано со свойствами добываемой нефти (состав, физико-химические и коллоидно-химические свойства нефти, минерализация пластовой воды, состав и количество механических примесей, обводненность нефти, температура), с разнообразием технологий ее добычи. Все это предполагает специфические для каждого региона требования к реагенту-деэмульгатору и не позволяет осуществить обезвоживание нефти с помощью универсального для всех регионов реагента-деэмульгатора, тем более, что многие факторы переменны не только при переходе от одного месторождения к другому, но и во времени в пределах конкретного объекта.

До сих пор не определен принцип подбора компонентов в композицию для каждой конкретной нефтяной эмульсии. Нет четко разработанных методик составления композиций – все осуществляется эмпирическим методом.

До недавнего времени на промыслах страны в качестве деэмульгаторов использовали широкий ассортимент импортных реагентов и продукцию Казанского ОАО «Оргсинтез» – блоксополимеры на основе этилендиамина и гликолей – Дипроксамин 157-65М,   
Реапон-4В. Последние по эффективности, как правило, уступают импортным деэмульгаторам: удельный расход выше, не всегда эффективны при путевой деэмульгации, малоэффективны при обработке ловушечных нефтей и эмульсий с повышенным содержанием механических примесей, при обработке нефтешламов. В связи с этим ряд фирм стали формировать ассортимент высокоэффективных отечественных деэмульгаторов.

В настоящее время используют нижеследующие реагенты-деэмульгаторы.

**Импортные**

Диссолваны - фирма Клариат (Германия)

Сепаролы - фирма Бейкер (США)

Деэмульферы - фирма Тохо (Япония)

Прогалиты - фирма Буна (Германия)

Дауфакс - фирма Дау Кемикал (Япония)

Кемеликс - фирма Ай-Си-Ай (Великобритания)

Кродакс - фирма Комикро (Хорватия)

**Отечественные**

СНПХ – НИИнефтепромхим (Казань)

Реапон - «Макромер» (Владимир)

Девон - «Икар» (Уфа)

НефтенолД - «Химеко - ГАНГ» **(**Москва)

ИКАП - Химпром (Уфа)

Реапон ИФ, ИП, ИК - «Напор» (Казань)

ДИНы - «Протон» (Казань)

СОНДЕМы - Уфимский опытный завод (Уфа)

Рекод, Интекс - «Химтехно» (Казань)

**Исследование деэмульгирующей способности реагентов**

Метод основан на сравнении динамики отстоя воды от нефти в присутствии реагентов – деэмульгаторов и без них (контрольный опыт).

Подбор реагента для каждой эмульсии проводят эмпирически и в зависимости от устойчивости эмульсий, которая определяется составом нефти.

Для исследования используют естественную или искусственно приготовленную (модельную) эмульсию с известным содержанием воды в ней (ГОСТ 2477). Для приготовления искусственной эмульсии нельзя использовать товарную нефть, т.к. в ней содержится реагент, который был использован в процессе подготовки нефти. Для этой цели можно использовать нефть со скважин, с узлов замера продукции скважин до ввода в поток реагента – деэмульгатора на путевую деэмульсацию. Проба естественной эмульсии также не должна содержать реагентов.

Модельную эмульсию готовят путем эффективного перемешивания образца нефти и воды в требуемом соотношении. Для этого используют пластовую или приготовленную минерализованную воду с соответствующим содержанием в ней ассортимента солей. Пробы эмульсий визуально проверяют на стабильность в течение нескольких часов (12 – 48 часов). В случае отделения свободной воды ее удаляют и работу проводят на эмульсии. Перед обработкой реагентом пробу нефтяной эмульсии перемешивают для равномерного распределения воды в объеме нефти.

В градуированные отстойники (мерные цилиндры) помещают по 50 или 100 мл эмульсии и дозируют заданное количество реагента. Если реагент вводится в товарной форме, то используют микрошприц. Можно использовать 1 – 10%-ные растворы реагентов в воде, изопропиловом спирте, толуоле, ксилоле или смешанном растворителе спирт-толуол в соотношении 1:3.

После введения реагента эмульсию перемешивают либо в аппарате для встряхивания проб, либо ручным эффективным встряхиванием в течение 2 – 3 минут. Затем отстойники помещают в термостат с заданной температурой. Выбор температуры зависит от задачи исследования (путевая деэмульсация, глубокое обезвоживание). В соответствии с этим температурный режим может быть 5-80С; 200С; 45-600С. Параллельно с опытами по обезвоживанию проводят контрольный опыт без реагента.

Через заданные промежутки времени (10, 20, 30 минут) измеряют количество отделившейся воды, оценивают чистоту дренажной воды, наличие промежуточного слоя. После окончания опыта при необходимости определяют количество остаточной воды в нефти по ГОСТ 2477 во всех отстойниках или выборочно. По экспериментальным данным рассчитывают степень обезвоживания нефти Д. Это процентное отношение объема выделившейся воды VЭ к общему содержанию воды в эмульсии VН:

. (13)

В ходе эксперимента ставят серию опытов с различным количеством реагента или испытывают определенный ассортимент реагентов при равном расходе. Обычно в каждом опыте используют и стандартные образцы реагентов (эталонные). Этот метод является критерием качества новых реагентов.

Данные эксперимента заносят в табл. 1.

*Таблица 1 –* ***Результаты деэмульгирования нефтей***

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Номер отс-тойника | Реагент (название) | Расход  реагента | | Выделение воды, мл, за время, час | | | | | | Степень обезвоживания нефти, % | Остаточная вода в нефти, % мас. |
| г/т | мл | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 |  |  |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |

**Определение эффективности ингибиторов солеотложения**

**Теоретическая часть**

Отложение минеральных осадков отмечается на оборудовании добывающих скважин, в системах сбора, транспорта и подготовки нефти и воды. Эти осадки представлены гипсом (CaSO4⋅2H2O), ангидритом (CaSO4), карбонатом кальция (CaCO3), баритом (BaSO4), хлористым натрием (NaCl). Наиболее часто встречаются отложения гипса и карбоната кальция. Отложения каждого типа осадка связаны со следующими факторами:

* геологическими условиями пласта, составом пластовых вод;
* применением высокосульфатных вод для поддержания пластового давления;
* применением химических соединений для повышения нефтеотдачи пласта;
* смешиванием вод различных горизонтов.

Основное условие солеотложения – это образование пересыщенных растворов попутно добываемой воды за счет испарения, смешения несовместимых вод, растворения горных пород и газов, изменения термобарических условий, дегазации воды, изменения общей минерализации воды.

Все неорганические осадки в нефтепромысловом оборудовании, независимо от содержания и состава основного компонента, имеют четко выраженную кристаллическую структуру. При появлении пересыщенных водных растворов какой-то соли начинается образование центров кристаллизации, которые вырастают до кристаллов макроскопических размеров. Значительное влияние на рост кристаллов оказывает степень перенасыщения, природа кристаллизующегося вещества, состояние растущей поверхности, наличие различных примесей.

Одним из методов предотвращения отложения неорганических солей в оборудовании является применение ингибиторов солеобразования – ИС.

ИС неорганических солей по характеру и механизму действия на пересыщенные растворы подразделяются на реагенты:

* «порогового» действия;
* хелатообразователи;
* комплексообразователи.

Механизм действия реагентов «порогового» действия заключается в «обволакивании» ультрамикрозародышей кристаллов и гидрофилизации их поверхности, препятствующей дальнейшему росту. В основе механизма действия ИС «порогового» действия лежат адсорбционные процессы. Ингибиторы сорбируются на кристаллах карбоната кальция или гипса с образованием ассоциатов, при этом подавляется рост кристаллов, изменяются форма и геометрические размеры кристаллов, предотвращается прилипание кристаллов друг к другу. Мелкие кристаллы-ассоциаты удерживаются в потоке во взвешенном состоянии.

Хелаты и комплексообразователи – вещества, способные связывать ионы кальция, бария, железа и препятствовать их реакции с ионами сульфата и карбоната. Механизм действия «хелата» заключается в присоединении катиона к двум и более донорным атомам одной комплексообразующей молекулы за счет проявления их координационной связи с металлами. Образуются циклические соединения с ионами металла. Комплексообразователи с катионами щелочноземельных металлов образуют анионные комплексы.

|  |  |
| --- | --- |
| **Количество осадка** | Концентрация ИС |
| *Рис. 4. Влияние концентрации ингибитора (С) на количество осадка (Р)* | |

Независимо от механизма действия ИС, количество осадка неорганических солей уменьшается. В общем виде зависимость количества образующегося осадка от концентрации ингибитора представлена в виде кривой (рис. 4).

При концентрации ИС больше некоторого предела количество осадка уменьшается (область I). В области II осадок не образуется. Массовое соотношение ИС и осадкообразующего иона меньше стехиометрического, вычисляемого по химическим реакциям. Эту область концентрации принято называть пороговой областью, то есть той, при которой достигается 100%-ное предотвращение солеотложения. Мольное соотношение ИС и осадкообразующего катиона в пороговой области составляет от 1:25 до 1:10000. Пороговая концентрация ингибитора определяет экономичность его применения. С дальнейшим ростом концентрации для ряда применяемых ингибиторов возможно образование осадка, что связано с возникновением труднорастворимых соединений минералов ИС с осадкообразующим катионом (Са2+, Ва2+, Mg2+). Ингибиторы солеобразования классифицируются по химическому строению и подразделяются на две большие группы:

1. однокомпонентные;
2. многокомпонентные.

Однокомпонентные, в свою очередь, делятся на анионные (производные карбоновых кислот, сульфокислот и фосфорпроизводные) и катионные (моно- и полиамины, их соли). Многокомпонентные ИС – это смеси различных ингибиторов.

**Испытание ингибиторов солеотложения**

Основной состав неорганических отложений в оборудовании нефтепромыслов – это карбонат кальция (СаСО3) и гипс (CaSO4·2H2O). Для исследования эффективности ингибиторов солеобразования готовят раствор А, содержащий осадкообразующий катион (Са++), и раствор Б, содержащий осадкообразующий анион (НСО- или SO4-). Концентрация катиона и аниона в этих растворах должна быть достаточно велика, чтобы при смешении равных объемов этих растворов образовался перенасыщенный раствор осадкообразующей соли (CaSO4·H2O или CaCO3).

При оценке эффективности ингибиторов солеотложений (ИС) для конкретного нефтяного месторождения сначала определяют состав попутно добываемых вод и моделируют их для проведения испытаний реагентов.

В более упрощенном виде растворы могут содержать следующие соли, г/л:

раствор А – CaCl2 – 10

раствор Б1 – Na2SO4 – 10

раствор Б2 – NaHCO3 – 10

ИС могут испытываться на ингибирование отложений гипса (А+ Б1) или на отложения карбоната кальция (А+ Б2).

Готовят растворы А, Б1, Б2 в количестве 100 мл. В две колбы Эрленмейра наливают по 50 мл раствора А и приливают раствор ингибитора солеобразования (1%-ный раствор) в количестве, рассчитанном исходя из заданной дозировки реагента (5-200 мг/л). В контрольные колбы раствор ингибитора не добавляют.

Если делается несколько опытов с разной дозировкой реагента, то во все пробы нужно добавить дистиллированную воду до того объема, в котором содержится наибольшее количество ингибитора. В контрольную пробу в этом же объеме добавляют дистиллированную воду. Затем в одну колбу приливают 50 мл раствора Б1, в другую - Б2, закрывают стеклом и ставят в термостат при температуре 800С на 4 – 6 часов. Образовавшийся за это время осадок отфильтровывают, растворяют в 10%-ной HCl в мерной колбе на 100 мл. Из раствора, полученного после растворения осадка, отбирают 10 мл раствора в колбу Эрленмейра. Пробу нейтрализуют 10%-ной NaOH до pН = 7. Затем титруют раствор 0,025 Н раствором трилона Б в присутствии индикатора Мурексида. При этом нейтральный раствор из розового цвета переходит в фиолетовый цвет, устойчивый в течение 3 минут. В исследуемой пробе определяют содержание ионов Ca++, которое рассчитывается по формуле

, мг/л, (14)

где Х – содержание ионов кальция, Са2+ мг/л;

V1 – объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, мл;

N – нормальность раствора Б (0,025Н);

20,04 – эквивалентный вес кальция;

V – объем исследуемой воды, мл.

Для оценки эффективности ингибитора используют формулу:

, (15)

где Сконтр. – содержание осадкообразующего катиона в контрольной пробе, мг/л;

Сиссл. – содержание осадкообразующего катиона в исследуемой пробе, мг/л.

Результаты эксперимента заносят в таблицу (табл.2) или представляют в виде графика (эффективность реагента в зависимости от его расхода).

*Таблица 2 –* ***Результаты испытания ингибитора солеотложения***

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| №  колбы | Вид осадка | Название реагента | Дозировка реагента | | Расход трилона Б, мл | Эффективность ингибитора, % |
| г/т | мл  раствора |

**Определение защитного действия ингибиторов коррозии**

**Теоретическая часть**

Большинство нефтяных месторождений страны находится на поздней стадии разработки, которая характеризуется сильным обводнением добываемой продукции и необходимостью утилизации огромных объемов сточных вод. Попутно добываемые пластовые и, в особенности, сточные воды обладают высокой коррозионной активностью. По этой причине нефтепромысловое оборудование, контактирующее с этими водами, преждевременно выходит из строя.

Коррозионные процессы протекают на границе металл - внешняя среда. При этом внешняя среда называется коррозионной. Установлено, что возможность коррозии и изменение ее скорости определяются совокупностью внутренних и внешних факторов. Внутренние факторы связаны с природой (составом) и состоянием металла, в частности, с его термической и механической обработкой. Внешние факторы коррозии определяют состав и состояние коррозионной среды, ее температуру, скорость перемещения относительно поверхности металла и другие факторы, могущие значительно изменить скорость коррозии, ее локализацию и даже механизм. Коррозия металла в газоводонефтяной смеси (эмульсии) может начаться лишь с того момента, когда из нее выделится вода в качестве отдельной фазы, происходит инверсия смачиваемости металла в сторону лучшего смачивания его водой. Отделение воды от нефти, скопление ее в нижней части трубопроводов и емкостей создает реальные возможности для коррозионного процесса, интенсивность которого зависит от наличия в среде агрессивных агентов – сероводорода, кислорода, CO2 и других коррозионных стимуляторов.

По механизму процесса различают химическую и электрохимическую коррозию металлов.

***Химическая коррозия.*** В пластовой воде содержится большое количество хлоридов и при повышении температуры происходит их интенсивный гидролиз. При этом выделяется сильно корродирующий агент – хлористый водород. Наиболее легко гидролизуется хлористый магний, за ним следует хлористый кальций и труднее всех гидролизуется хлористый натрий.

Гидролиз хлоридов идет согласно следующим уравнениям:

MgCl2 + 2H2O → Mg(OH)2 + 2HCl;

MgCl2 + H2O → MgOHCl + HCl.

Коррозионные процессы усиливаются, если в среде есть сероводород. Сероводород, реагируя с железом, образует нерастворимый в воде сульфид железа (FeS), который покрывает тонкой пленкой стенки аппаратов и таким образом защищает их от дальнейшего действия коррозионных агентов. Выделившийся при гидролизе хлористый водород разлагает защитную пленку сульфида железа, при этом выделяются новые порции коррозионного H2S и образуется растворимое в воде хлористое железо по реакции:

H2S + Fe → FeS;

FeS + 2HCl → FeCl2 + H2S.

В результате обнажается поверхность металла и протекает интенсивная сопряженная коррозия H2S и HCl.

Одновременно с химической коррозией минерализованная вода вызывает и электрохимическую коррозию, которая интенсивно протекает уже при обычных температурах.

***Электрохимическая коррозия.*** Этот вид коррозии возникает в растворах электролитов (минерализованной воде), причем ей сопутствуют протекающие на поверхности металла электрохимические процессы: окислительный – растворение металла и восстановительный – электрохимическое восстановление компонентов среды. На скорость электрохимической коррозии влияют особенности как самого металла (вид, структура, неоднородности, наличие пленок и покрытий), так и электролитическая среда (состав, концентрация, температура, кислотность). В результате коррозии на поверхности металла появляются язвы, трещины или равномерный слой продуктов коррозии.

Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух сопряжено протекающих реакций.

1. Анодная – переход поверхностных атомов металла в раствор в виде ионов с оставлением эквивалентного количества электронов в металле: Fe → Fe2+ + 2е (окисление металла).

В общей форме реакция выглядит так:

Ме → Меn+ + ne,

где Ме – металл.

2. Катодная – поглощение появившихся в металле избыточных электронов с помощью так называемых деполяризаторов, которыми могут являться атомы, молекулы, ионы раствора, подвергающиеся восстановлению на всей поверхности металла или отдельных ее участках.

Примерами катодных реакций могут служить следующие:

* восстановление ионов водорода в кислой среде

2Н+ + 2е → 2Н → Н2;

* восстановление растворенного кислорода в кислой среде

О2 + 4Н+ + 4е → 2Н2О;

* восстановление растворенного кислорода в нейтральной или щелочной среде

О2 + 2Н2О + 4е → 4ОН– .

В общей формуле уравнение катодной реакции выглядит так:

Д + Zе → [ДZе],

где Д – деполяризатор (окислитель), присоединяющий к себе Z электронов, освобождающихся в результате анодной реакции (ионизации металла).

На анодных участках идет процесс растворения металла, а на катодных – процесс потребления деполяризатора. Поэтому потеря массы металла, т.е. коррозия сосредоточена на анодных участках. В кислых средах катодная реакция разряда ионов водорода проходит быстро. Поэтому и процесс растворения железа идет с большой скоростью. Напротив, в щелочных и нейтральных средах катодная реакция протекает значительно медленнее, в этих условиях железо корродирует с меньшей скоростью.

Одним из активных и доступных способов защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии является ввод в систему ингибиторов коррозии. Эти вещества, введенные в небольшом количестве в коррозионную среду, частично уменьшают или полностью устраняют агрессивное воздействие этой среды на металл оборудования. Универсальных ингибиторов коррозии не существует. Для каждого конкретного случая, учитывая условия коррозии и основные факторы, контролирующие коррозионный процесс, следует подбирать соответствующие ингибиторы и их концентрации.

В нефтяной промышленности в качестве ингибиторов коррозии (ИК) применяют высокомолекулярные поверхностно-активные вещества. Наиболее эффективными из них считаются азот-, кислород-, фосфор-, серосодержащие соединения. Это производные жирных кислот, неионогенные ПАВ и их производные, производные пиридина, анионные ПАВ, различные смеси.

Защитное действие ИК связано с изменением в состоянии поверхности защищаемого металла и в кинетике реакций, лежащих в основе коррозионного процесса.

ИК делятся на три группы:

* дезактивирующие или связывающие коррозионные агенты;
* ингибиторы анодного и катодного действия;
* ингибиторы пленочного действия.

Защитное действие ингибиторов второй и третьей группы осуществляется за счет адсорбции. Для ингибиторов второй группы имеет значение величина заряда поверхности металла. Если поверхность данного металла в условиях коррозии заряжена отрицательно, то адсорбируются ингибиторы, относящиеся к катионным ПАВ. Это ИК анодного типа. Анодные ингибиторы замедляют коррозионные процессы за счет снижения скорости анодного процесса путем смещения потенциала коррозирующего металла в положительную сторону с переводом металла в устойчивое пассивное состояние и за счет образования на его анодных участках кроющих защитных пленок. Анодные ингибиторы, добавленные в агрессивную среду в концентрации ниже минимальной, могут вызвать питтинговую коррозию, т.е. в виде отдельных точечных поражений.

Катодные ингибиторы снижают скорость растворения металла за счет повышения перенапряжения катодного процесса. Катодными реакциями при коррозии являются реакции выделения водорода, восстановления кислорода или какого-либо другого деполяризатора. Торможение ингибитором катодных реакций может происходить либо в результате уменьшения концентрации деполяризатора вследствие взаимодействия с ним, либо за счет затруднения доступа деполяризатора к поверхности металла. Для проявления второго эффекта применяются анионные ПАВ, которые называются катодными ингибиторами. В отличие от анодных ингибиторов, катодные ИК при малых концентрациях не вызывают усиления коррозии.

Механизм защитного действия ингибиторов пленочного действия в основном заключается в образовании на поверхности металла защитных пленок, с помощью которых осуществляется разделение агрессивной среды и металла. Адсорбция на металле осуществляется за счет полярных групп ИК, а гидрофобная углеводородная часть обращена в сторону раствора. На этой гидрофобной части может происходить адсорбция второго слоя молекул углеводородов. Ингибиторы пленочного действия – это в основном неионогенные ПАВ. Образование защитной ингибиторной пленки на поверхности металла определяется двумя факторами: силой адсорбции и конфигурацией углеводородной цепи молекул ингибитора.

**Испытания ингибиторов коррозии**

Оценку и сравнение эффективности ингибиторов производят по их защитному действию. Эта операция сводится к сравнению скорости коррозии металлических образцов в коррозионной среде без ингибитора со скоростью коррозии в той же среде при наличии в ней определенной концентрации ингибитора.

1. Приготовление агрессивной среды:

|  |  |
| --- | --- |
| CaSO4·2H2O | 0,14 г |
| CaCl безв. | 15,4 г |
| NaCl | 163 г |
| MgCl2·6H2O | 17 г |
| бензин | 100 мг |
| ПАВ (водорастворимый) | 25 мг/л |

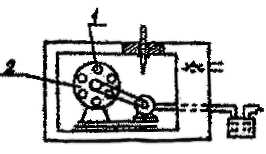
Составляющие компоненты растворяют в дистиллированной воде и фильтруют.

2. Приготовление раствора ингибитора. Для испытания реагента на ингибирующую способность в мерной колбе готовят 1%-ные растворы в воде (если ингибитор водорастворим) или в керосине (если углеводородрастворим).

3. Подготовка контрольных пластинок. Пронумерованные стальные пластинки СТ-3 очищают канцелярской резинкой, обезжиривают спиртом, замеряют их размеры штангенциркулем и взвешивают на аналитических весах. После обезжиривания пластинку разрешается брать только с помощью пинцета или фильтровальной бумаги.

Определение защитного эффекта осуществляется в непрерывно вращающихся стеклянных бутылочках емкостью 200 мл со вставленными в них металлическими пластинами СТ-3 (рис. 5). Вращающийся агрегат установлен в термошкафу.

|  |
| --- |
| *Рис. 5. Установка испытания ингибиторов коррозии:*  *1– пузырьки с агрессивной средой и стальными пластинами;*  *2 – вращающийся диск* |

В стеклянные пронумеро-ванные сосуды наливают агрессивную среду (по 175 см3), вставляют металлические пластины, закрывают пробкой и устанавливают в диск прибора. При испытании ингибитора коррозии в сосуды добавляют расчетное количество раствора ингибитора коррозии. Агрегат помещают в шкаф, проверяют сосуды на герметичность и осторожно включают мотор, вращающий диск со склянками. Число оборотов диска в минуту должно быть 60. Температура опыта 20 – 300С. Опыт проводится в течение 6 часов. После опыта пластины вынимают из агрессивной среды, осматривают и определяют характер коррозии (общая, локальная, язвенная). Для определения потери массы образцов после испытания их поверхность должна быть полностью очищена от продуктов коррозии в следующей последовательности.

Удаляют продукты коррозии деревянным шпателем со специальным раствором травления следующего состава (г/л):

|  |  |
| --- | --- |
| Серная кислот(98%) | 84 |
| лимоннокислый аммоний | 100 |
| тиомочевина | 10 |
| дистиллированная вода | 800 |

Затем образцы зачищают карандашной резинкой, протирают ацетоном и взвешивают на аналитических весах.

Расчет скорости коррозии по контрольным образцам производится по формуле.

, (16)

где Р – скорость коррозии, г/м2·ч;

m1 – масса образца до испытания;

m2 – масса образца после испытания, г;

S – площадь поверхности образца, см2;

τ – продолжительность опыта, ч.

Защитное действие ингибиторов коррозии определяется по формуле.

, (17)

где Z – защитное действие, %;

Р0 – скорость коррозии образцов в отсутствие ингибиторов, г/м2·ч;

Р – скорость коррозии в присутствии ингибитора, г/м2·ч.

Скорость коррозии (Р и Р0) рассчитывается для каждой пластинки, а в формулу расчета защитного действия подставляется среднее арифметическое значение двух параллельных определений. Допускаемое расхождение между параллельными определениями скорости коррозии не должно превышать для Р – 0,2 г/м2·ч, для Р0 –   
0,6 г/м2·ч.

Для упрощенных расчетов защитное действие ингибиторов коррозии (в %) можно рассчитать по следующей формуле:

, (18)

где П1 – потеря массы металлического образца после испытания в неингибированной среде, г;

П2 – потеря массы металлического образца после испытания в ингибированной среде, г.

Защитное действие ингибитора в коррозионной среде вычисляют как среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений потери массы металлических образцов. Результаты испытаний записывают в табл. 3.

*Таблица* 3 – ***Испытание ингибиторов коррозии***

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Номер образца | Наз-вание ингибитора | Дозировка | | Размер образца, мм | Поверхность образца, см2 | Вес образца, г | | Потеря в весе, г | Скорость коррозии образца, г/м2·ч | Защитный эффект Z, % |
| г/т | мл |  | до испытания | после испытания |

***Примечание***. Агрегат имеет 8 стеклянных сосудов, при проведении опыта использовать для холостого опыта 2 сосуда, остальные 6 – по указанию преподавателя. Можно изменить количество ингибитора коррозии или проверить разные реагенты.

**Асфальто-смоло-парафиновые отложения (АСПО),**

**их удаление и предотвращение таких отложений**

**Теоретическая часть**

В процессе эксплуатации нефтедобывающих скважин при понижении температуры и давления потока нарушается равновесие системы вода – нефть – газ. Выделяется попутный газ, вследствие чего ухудшается растворимость в нефти асфальтенов, смол и парафинов и они выпадают в осадок. Накопление АСПО на поверхности нефтепромыслового оборудования идет за счет возникновения и роста кристаллов парафина непосредственно на поверхности оборудования или в результате сцепления с поверхностью уже готовых, образовавшихся в потоке частиц.

Центром кристаллизации являются высокомолекулярные парафины, на которые адсорбируются асфальтены, а смолы являются связующим агентом, который скрепляет отдельные агломераты твердых парафинов как между собой, так и с поверхностью оборудования.

Твердые парафины охватывают ряд углеводородов от С17Н36 до С71Н144, это высокомолекулярные соединения, которые подразделяют на парафины и церезины.

Смолы представляют собой полициклические соединения, молекулы которых, кроме углерода и водорода, содержат атомы кислорода, серы, азота. Смолы хорошо растворимы в нефтяных дистиллятах, в бензоле, хлороформе, сероуглероде, а также в кислотах и щелочах. Это полужидкие вещества, относительная плотность которых примерно равна единице.

Асфальтены представляют собой темные, маловязкие, полутвердые и твердые аморфные соединения, имеющие сложную циклическую структуру. Молекулярная масса асфальтенов в пределах 12000-140000 условных единиц. Как поверхностно-активные вещества асфальтены в восемь раз активнее смол.

Наличие в нефти частиц песка, глины, продуктов коррозии способствует связыванию мягких кристаллов парафина, асфальтенов и смол в агломераты и их осаждению на стенках оборудования.

По высоте скважины и сечении труб происходит относительное разделение АСПО, так что с удалением от забоя и стенок труб содержание асфальтенов и смол преимущественно уменьшается, а парафина – увеличивается.

Промысловые парафиновые отложения представляют собой темно-коричневую или черную густую мазеобразную массу высокой вязкости. По составу это сложная поликомпонентная композиция, состоящая в химическом отношении из минеральной и органической частей, а в агрегатном – из твердой и жидкой фаз. Основная масса промысловых парафиновых отложений представлена твердыми углеводородами (парафинами и асфальтенами), а также жидкими углеводородами (смолами и связанной нефтью). В АСПО содержание парафинов составляет 10 – 75%, асфальтенов 2 – 50%, смол 11 – 30% и связанной нефти до 60%.

Состав АСПО зависит от свойств и состава исходной нефти и условий образования. Точное значение состава АСПО имеет практическое значение для определения оптимальных методов борьбы с ними, в частности, для выбора химических реагентов. При определении типа АСПО используют классификацию, основанную на содержании в них асфальтенов, смол, парафинов и механических примесей. Тип отложений представлен в табл. 4.

*Таблица 4* – ***Тип асфальто-смоло-парафиновых отложений***

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Тип АСПО | П/С+А | Вид | Содержание механических примесей, % |
| Асфальтеновый (А) | <1 | А1  А2  А3 | 0 – 0,2  0,2 – 0,5  >0,5 |
| Смешанный (С) | =1 | С1  С2  С3 | 0 – 0,2  0,2 – 0,5  >0,5 |
| Парафиновый (П) | >1 | П1  П2  П3 | 0 – 0,2  0,2 – 0,5  >0,5 |

Таким образом, зная тип и вид АСПО, можно, исходя из общей теории растворимости, заранее определить эффективные удалители из имеющегося ассортимента. Выбираются растворители исходя из химического состава – с большим содержанием ароматических или алифатических углеводородов. Применяются многокомпонентные растворители, в состав которых входят ароматические углеводороды, которые растворяют смолы, но не растворяют асфальтены и парафины. Могут входить парафиновые углеводороды для растворения парафинов и церезинов, нафтеновые и непредельные углеводороды с высокой температурой кипения, которые растворяют смолы и парафины.

Растворитель действует следующим образом: он растворяет связующий агент (смолу), в результате образуются отдельные агломераты асфальтенов и парафинов, дальнейшее растворение их зависит от состава растворителя. Поэтому очень важно для правильного подбора растворителя определить количественный состав отложения. Основной состав растворителя – это бензин или керосин на ароматической основе. В состав растворителя иногда вводят небольшое количество (1-3% масс.) низкомолекулярных многоатомных спиртов, их эфиров, а также различные поверхностно-активные вещества. Последние проявляют высокие смачивающие свойства для АСПО парафинового типа или пептизирующие и дефлокулирующие свойства для АСПО асфальтенового типа. ПАВ адсорбируются на поверхности АСПО, вследствие чего уменьшается поверхностное натяжение и сцепление между отдельными его агломератами.

После растворения АСПО в растворителе полученный раствор вводят в нефть. Поэтому растворитель должен быть родственным по составу к нефти.

Традиционный способ предотвращения или замедления образования АСПО – введение в нефтяной поток специальных веществ, называемых ингибиторами парафиноотложений (ИП). В основе действия их лежат адсорбционные процессы, происходящие на границе раздела «жидкость – твердое тело». Применение ИП приводит к уменьшению адсорбции АСПО на стенках оборудования.

По механизму действия ИП подразделяются на:

– смачивающие агенты;

– депрессаторы;

– модификаторы.

Действие смачивающих агентов заключается в создании на поверхности нефтепромыслового оборудования защитной пленки гидрофильного характера, препятствующей прилипанию кристаллов парафина, образованию слоя отложений, прочно скрепленного с поверхностью металла. Благодаря этому выделившийся из нефти парафин даже в случае его осаждения на стенке трубы легко смывается потоком нефти.

Механизм действия депрессорных присадок определяется их способностью адсорбироваться на возникающих из раствора кристаллах парафина и препятствовать образованию плотной кристаллической решетки. Вследствие этого дальнейший рост кристаллов парафина затрудняется, уменьшается их способность к агрегации и образованию отложений. Может происходить совместная кристаллизация ингибитора и парафина, что также способствует разрыхлению кристаллической структуры.

Молекулы модификатора по своему строению должны быть подобны молекулам парафина, они взаимодействуют с кристаллом парафина в момент его фазового перехода из жидкого в твердое состояние. Ингибитор парафиноотложения внедряется в растущий кристалл парафина, в результате образуется новая структура, не способная срастаться с другими кристаллами или прилипать к стенкам оборудования. ИП поддерживает парафин во взвешенном состоянии на всем пути движения нефти от забоя скважин до перерабатывающего завода. ИП добавляют в нефть при температуре выше температуры помутнения раствора.

В последние десятилетия большое внимание уделяют получению ингибиторов парафиноотложений комплексного действия.

Ингибиторы вводят на забой скважин через межтрубное пространство специальными дозировочными установками.

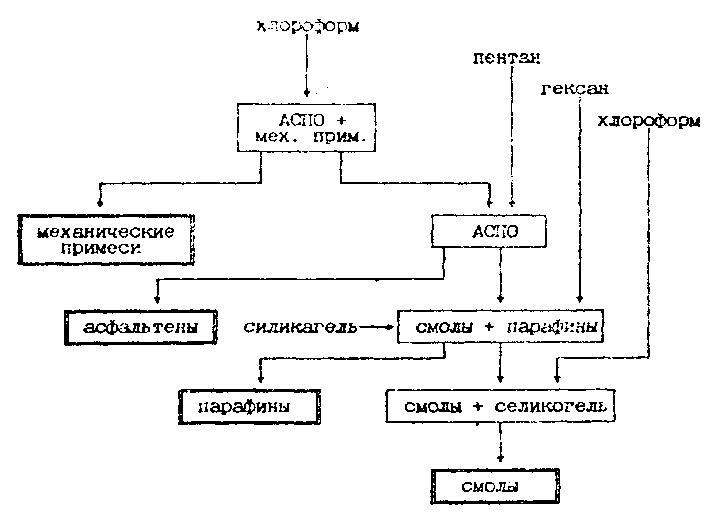
В промышленности используют промысловые критерии определения эффективности ИП, которые зависят от способа добычи и интенсивности образования АСПО в нефтепромысловом оборудовании. Это такие критерии как уменьшение скорости отложения парафина, увеличение межочистного периода работы скважин, уменьшение нагрузки на головку балансира при добыче нефти станком – качалкой.

В лабораторных условиях эффективность ИП определяют визуально на диспергирование, замазывание, налипание и методом «холодного стержня».

**Определение состава асфальто-смоло-парафиновых**

**отложений**

Методика основана на различной растворимости компонентов АСПО в различных растворителях и различной их сорбционной способности к силикагелю. Схема разделения АСПО на составные группы



***Определение содержания минеральной части.*** Перед определением образец АСПО расплавляется и перемешивается для достижения его однородности. Проба АСПО в количестве 5 – 10 г взвешивается с точностью до второго знака после запятой и помещается в патрон из нескольких слоев фильтровальной бумаги. Взвешивается патрон с навеской с такой же точностью и помещается в аппарат Сокслетта. Проводят экстракцию органической части АСПО хлороформом до появления бесцветного растворителя. Далее патрон с минеральной частью высушивается при температуре 1000С и снова взвешивается. Содержание минеральной части АСПО mмин.части (% масс.) определяется по формуле.

mмин.части = , (19)

где m1 – масса патрона с минеральной частью, г;

m2 – масса патрона, г;

mаспо – масса образца АСПО, г.

***Определение содержания асфальтенов.*** Раствор органической части АСПО в хлороформе перегоняют до полной отгонки хлороформа, и определяется масса органической части АСПО. Далее органическая часть АСПО заливается пентаном в объемном соотношении 1:40, эффективно перемешивается и ставится на 15 – 16 часов в темное место. В пентане растворяются углеводороды и смолы и осаждаются асфальтены, которые отделяются от пентанового раствора путем фильтрования под вакуумом через заранее взвешенный фильтр. Оставшиеся в колбе асфальтены смываются на фильтр свежей порцией пентана. Асфальтены на фильтре промываются пентаном в количестве 100 мл. Фильтр с асфальтенами сушится при 800С до постоянного веса. Определяется процентное содержание асфальтенов по отношению к массе образца АСПО на основе данных массы фильтра с асфальтенами и массы исходного фильтра.

***Определение содержания смол и углеводородов.*** От пентанового раствора отгоняется растворитель. Оставшиеся углеводороды и смолы смешивают с силикагелем (размер частиц 0,1 – 0,25 мм) в соотношении 1:8 (масс.). Эту смесь выдерживают в течение 6 – 8 часов для лучшей адсорбции. Смесь в патроне из фильтровальной бумаги загружают в аппарат Сокслетта. Углеводороды экстрагируют гексаном до появления бесцветного растворителя. Далее экстракцию смол с силикагелем продолжают хлороформом. От растворов углеводородов и смол отгоняют растворители. Колбы с органическими остатками доводят до постоянного веса в сушильном шкафу и определяют их содержание по разности масс колбы с остатками и пустой колбы. Массу каждого остатка относят к массе образца АСПО и определяют его содержание (% масс.)

Результаты по определению состава АСПО заносят в табл. 5 и делают вывод.

*Таблица 5 –* ***Состав АСПО***

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименования образца | Состав (% мас.) | | | | |
| мин. часть | асфальтены | смолы | углеводороды | потери |
|  |  |  |  |  |  |

**Определение эффективности ингибиторов парафиноотложений**

Роль ингибиторов парафиноотложений заключается в физическом, поверхностном взаимодействии ингибитора с нефтью, водой, отложениями, стенкой оборудования, что приводит к диспергированию и смыву отложений потоком нефти или пластовой воды.

При испытании определяют: совместимость реагента с пластовой водой, дисперсность частиц (в мм); налипание частиц на поверхность (в %); замазывание стенок колбы (в %).

***Проведение испытания.*** С помощью мерного цилиндра отмеряют 25 мл пластовой воды и заливают в коническую колбу, дозируют в нее с помощью пипетки 0,25 мл 1%-го раствора реагента. При этом фиксируют совместимость реагента с пластовой водой. Обычно более эффективны реагенты, которые дают эмульсию с пластовой водой. В эту же колбу помещают отложения асфальтосмолопарафинов (АСПО) весом приблизительно 0,25 г. Содержимое колбы нагревают на плитке до полного плавления отложений, осторожно перемешивая содержимое вращением колбы.

Затем смесь охлаждают под струей водопроводной воды, встряхивая ее круговыми движениями. При этом фиксируют диспергирование парафиновых отложений, налипание и замазывание стенок колбы.

*Диспергирование:* результаты считаются отличными при величине частиц парафина 0,1-3 мм (100%), хорошими – 0,1-5 мм (100%), удовлетворительными – 0,1-7 мм (100%), выше 7 мм – неудовлетворительными.

*Налипание парафина на стенки стеклянной конической колбы* (в % от рабочей поверхности): результат отличный, если налипание составляет до 5%, хороший – до 10%, удовлетворительный – до 40%, неудовлетворительный – выше 40%.

*Замазывание* стенок колбы (в % от рабочей поверхности): результат отличный, если замазывание не более 5%, хороший – до 20%, удовлетворительный – до 50%, неудовлетворительный – более 50%.

Полученные результаты заносят в табл. 6.

*Таблица 6 –* ***Результаты испытаний ингибиторов АСПО***

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Реагент | Дозировка реагента | | Дисперсность, % | | | | Замазывание, % | Налипание, % |
| г/т | мл р-та | 0,1-3 мм | 0,1-5 мм | 0,1-7 мм | 7 мм |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |

***Определение эффективности растворителя***

***(или его смеси с ПАВ)***

***по отношению к нефтяным отложениям***

Исследование эффективности растворяющей смеси при растворении нефтяных отложений (парафины и асфальтосмолистые вещества) проводят в статических условиях весовым методом. Установка для проведения исследований состоит из водяной бани с автоматическим регулированием температуры, в которую помещают стаканы с растворяющейся смесью и мелкосетчатыми металлическими корзинами с образцами отложений. Расплавленные нефтяные отложения разливают в специальные кольца и после остывания получают образцы отложений в виде таблеток с одинаковой площадью поверхности и примерно равного веса (около 1 – 2 г). В стаканы емкостью 200 мл наливают 50 мл растворителя и дозируют в них раствор испытуемого ПАВ. Дозировку изучают в пределах 0,01 – 2%. Один стакан с растворителем является контрольным, и в него не добавляют реагента. При достижении в водяной бане заданной температуры опыта (30 – 600С) в нее помещают стаканы с растворителем и термостатируют их 15 минут. Взвешенный на аналитических весах образец нефтяного отложения помещают в металлическую корзину и подвешивают ее в растворитель на перекладину, не допуская погружения на дно стакана. Опыт проводят в течение 1 – 3 часов. После окончания опыта корзинки с остатками отложений вынимают из растворителя на поддон и высушивают их в течение суток при комнатной температуре. По разности двух взвешиваний таблеток отложений до и после опыта определяют абсолютную растворимую часть образца. Отношение разницы масс таблетки до и после опыта к ее массе до опыта дает долю растворимого вещества. По данным опытов определяют эффективность применения ПАВ:

, (20)

где Z – эффективность растворения, %;

П1 – вес образца до опыта, г;

П2 – вес образца после опыта, г.

Результаты исследований заносят в табл. 7.

*Таблица 7 –* ***Эффективность растворителя, его композиции***

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Растворитель или композиция | Дозировка реагента | | Вес образца отложений до опыта, г | Вес образца отложений после опыта, г | Эффективность, % мас. |
| мл раствора | % |

**Определение эффективности действия растворов ПАВ**

**в процессе нефтевытеснения**

**Теоретическая часть**

Нефтяная залежь – это осадочная порода, в пустотах которой находится нефть.

Осадочная порода по химическому составу может быть терригенной (оксиды кремния – кварц), карбонатной (кальциевые, магниевые соли угольной кислоты – известняки, доломиты) и смешанной. Размер частиц породы составляет 1-0,001мм и менее. Нефтяной пласт называют коллектором, который обладает способностью вмещать нефть, газ и фильтровать их при наличии перепада давления. Коллектор характеризуют пористостью, т.е. объемом пустот между зернами породы – поровым объемом Vпор. Пустоты с диаметром больше 0,5 мм называют сверхкапиллярами, с диаметром 0,5–0,0002 мм – капиллярами. В пласте встречаются трещины и каверны. В этих пустотах находятся нефть, газ и остаточная вода, поэтому нефтяные пласты характеризуют нефте-, газо-, водонасыщенностью с помощью соответствующих коэффициентов.

На основании различной нефте-, водо- и газонасыщенности пласты характеризуются:

коэффициентом нефтенасыщенности

; (21)

коэффициентом водонасыщенности

; (22)

коэффициентом газонасыщенности

, (23)

где Vпор – поровый объем образца пласта,

Vн, Vв, Vг – объем нефти, воды, газа в образце.

Кроме того, коллекторские свойства пласта еще определяются такими показателями как удельная поверхность горных пород и проницаемость. Удельная поверхность – это суммарная поверхность частиц или поровых каналов, содержащихся в единице объема вещества. Удельная поверхность зависит от степени дисперсности частиц, из которых она слагается. Вследствие малых частиц зерен, большой плотности их упаковки поверхность порового пространства может достигать огромных размеров (38000-200000м2/м3).

Проницаемость – это фильтрационный параметр горной породы, характеризующий способность пород пропускать через свои поры и трещины жидкости или газ при наличии перепада давления. Для характеристики проницаемости нефтесодержащих пород введены понятия абсолютной (физической), эффективной (фазовой) и относительной проницаемости К.

По закону Дарси проницаемость равна

, м2, (24)

где Q – объемный расход фильтруемой жидкости, м3/с,

F – площадь фильтрации, м2,

µ - динамическая вязкость жидкость, Па·с,

ΔР – перепад давления на длине участка породы, Н/м2,

Δl – длина участка породы, м.

Проницаемость характеризует площадь сечения каналов пористой среды, по которым в основном происходит фильтрация.

Размерность проницаемости – м2, величина, меньшая ее в 1012 раз, называется дарси (Д). Тысячная доля дарси – миллидарси (мД). По проницаемости коллектора делятся на:

|  |  |
| --- | --- |
| ● очень хорошо проницаемые | ; |
| ● хорошо проницаемые | ; |
| ● средние | ; |
| ● слабопроницаемые | ; |
| ● непроницаемые | . |

Нефтяная залежь находится под воздействием множества уравновешенных больших и малых, внешних и внутренних сил. При вскрытии пласта и снижении давления начинается сложнейшее проявление этих сил. Это приводит к движению жидкости, газа к забою скважины. Характер проявления сил, движущих нефть в коллекторе, называют той или иной энергией пласта (режимом работы залежи). Но естественная энергия пласта недолговечна, и за счет нее невозможно обеспечить высокие коэффициенты извлечения нефти. Для повышения коэффициента нефтеотдачи (КНО) применяют методы поддержания пластового давления. Это достигается путем нагнетания в пласт воды или газа – создается искусственный жесткий водонапорный или газонапорный режим. Предпочтение отдается нагнетанию воды в пласт через специальные нагнетательные скважины. Этот процесс называется заводнением пласта (внутриконтурное и законтурное).

Но и при такой системе разработки в пласте остается большое количество нефти – капиллярноудерживаемой, пленочной, обойденной. Для большего извлечения нефти в нагнетаемую воду добавляют различные реагенты, повышающие нефтеотмывающие свойства или увеличивающие ее вязкость.

В данной работе изучается процесс извлечения нефти за счет вытеснения ее из модели пласта водой и водным раствором ПАВ.

Водный раствор ПАВ замеряется оторочками – это объем раствора по отношению к поровому объему модели пласта.

Исследования проводят в две стадии:

1. Подготовка модели пласта.
2. Вытеснение нефти из модели пласта двумя методами:
   1. доотмыв пласта оторочкой раствора ПАВ после максимально возможного вытеснения нефти водой. В этом случае применяется более концентрированный раствор ПАВ (1 – 3%) при небольшой оторочке (15 – 30% от порового объема).
   2. метод первичного вытеснения раствором ПАВ слабой концентрации (0,05 – 0,1%), но большой оторочкой  
      (1 – 2 поровых объема).

В любом случае после оторочек раствора ПАВ модель пласта промывается водой до максимально возможного нефтеизвлечения (до чистой воды, выходящей из модели).

**Определение нефтевытесняющей способности ПАВ**

Установка для определения нефтевытесняющей способности ПАВ состоит из шкафа, в котором установлены модели пласта, цилиндры для замера выделившейся жидкости, переходники между ними. Система работает под вакуумом, остаточное давление замеряется по моновакуумметру. Принцип работы установки заключается в вытеснении нефти из модели пласта жидкостью (водой, раствором ПАВ, оторочкой ПАВ), заливаемой в модель пласта.

1. Подготовка модели пласта. Модели пласта представляют собой стеклянные трубки длиной 70 см и диаметром 15 – 18 мм, заполненные кварцевым песком различного помола. Заполняют 3/4 объема стеклянной трубки молотым кварцевым песком путем постукивания по боковым стенкам модели в течение 10-15 минут до постоянного уровня в трубке. На нижнем конце модели пласта устанавливают фильтр из 1-2 слоев металлической сетки. После подготовки модели помещают вертикально в гнезда установки, соединяют с переходниками и мерными цилиндрами, при необходимости измеряют проницаемость пласта.

Далее пропитывают модель пласта пластовой водой (или ее моделью). Вода должна иметь известные характеристики – минерализацию (мг/л) и плотность. Для пропитки песка водой установку подключают к системе вакуумирования и через модель пласта пропускают 50 мл минерализованной воды. Поры пласта заполняются водой, а излишек воды собирается и измеряется в цилиндре (Vвыд). Поровой объем (Vпор, мл) модели пласта определяется по формуле

Vпор = 50 - Vвыд. (25)

Затем производят насыщение приготовленной модели нефтью. Для этого можно использовать нефть вязкостью до 10 – 12 сСт, возможно разбавлять исходную нефть до 15 – 25% об. керосином, замерив при этом вязкость разбавленной нефти.

Определенный объем подготовленной нефти (2Vпор) пропускают через модель пласта (система работает под вакуумом). Нефть частично вытесняет воду из пор пласта, часть пор заполняется нефтью. В результате модель пласта имеет определенную нефте- и водонасыщенность. В мензурках, где собирается вытесненная жидкость (вода и нефть), тщательно замеряют объем вытесненной воды и нефти и рассчитывают исходную нефтенасыщенность пласта как разницу между поданной в пласт нефтью и замеренной в мензурках – Vнефт. Рассчитывают остаточную водонасыщенность модели пласта как разницу между Vпор и объем воды в мензурке Vн2о. В итоге устанавливают следующие начальные параметры модели пласта:

Vпор – паровой объем пласта,

Vнефт. – объем нефтемодели,

Vн2о – объем воды в модели.

2. Нефтевытеснение из модели пласта можно проводить или первичным методом, или методом доотмыва. В случае первичного нефтевытеснения в модель пласта заливается определенное количество ПАВ в виде оторочки (в концентрированном виде или водном растворе), которая после полного вхождения в пласт далее продвигается водой. Вытеснение нефти водой осуществляется до максимально возможного нефтевытеснения (извлечения нефти) – до 100%-ной обводненности жидкостного потока, собираемого в мензурках. Объем вытесненной в мензурку нефти замеряется и определяется коэффициент нефтеизвлечения (КНО, %):

, (26)

где V1 – количество вытесненной нефти, мл;

Vнефт. – нефтенасыщенность модели пласта, мл.

В случае вторичного нефтевытеснения сначала через пласт пропускают воду до тех пор, пока обводненность жидкостного потока из пласта не достигает 100%. По объему вытесненной нефти V1 определяют КНО (%).

Далее через пласт пропускают оторочку реагента (объем реагента в зависимости от порового объема пласта).

Продвижение оторочки по пласту и дальнейший отмыв нефти осуществляется водой также до полного обводнения жидкостного потока, собираемого в мензурках. Вытесненная нефть при доотмывке пласта замеряется и определяется прирост КНО:

, (27)

где V2 – количество вытесненной нефти при доотмыве пласта, мл;

Vнефт. – исходная нефтенасыщенность пласта, мл.

Результаты исследований заносят в табл. 8.

***Примечание.*** Разделы табл. 8 применимы в случае доотмыва пласта оторочкой ПАВ. В случае применения раствора ПАВ при первичном нефтеизвлечении заполнить необходимые разделы таблицы.

При проведении опытов тщательно подготовить внутреннюю поверхность мензурок. Она должна быть гидрофильной, чтобы нефть не адсорбировалась на ее стенках. Для этого мензурки промывают содой, моющими препаратами, хромовой смесью.

*Таблица 8 –* ***Результаты опытов по нефтеизвлечению***

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № опы-тов | Проница-емость модели пласта, Д | Поровый объем модели пласта, VПОР,мл | Исходная характеристика пласта | | | | Объем вытесняющей воды, мл | Количество выделившейся нефти | | Остаточная нефтенасыщенность, % |
| водонасыщенность | | нефтенасыщен-ность | |
| мл | % | мл | % | мл | КНО, % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Название реагента | Концентрация реагента, % | Объем оторочки реагента VПОР, % | Количество выделившейся нефти | | Суммарный КНО, % | Извлечение остаточной нефти, % | Примечание |
| мл | ΔКНО, % |
| 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |

**Библиографический список**

1. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза - М.: Химия, 1985. – 606 с.
2. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена – М.: Химия, 1982. – 748 с.
3. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Худякова А.Д. и др. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения – М.: Химия, 1967. – 199 с.
4. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения – М.: Недра, 1976.
5. Кащавцев В.С., Гаттенбергер Ю.Т. Предупреждение солеобразования при добыче нефти –М.: Недра, 1985. – 216 с.
6. Сургучев М.Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов – М.: Недра, 1985. – 307 с.
7. Шерстнев Н.М., Гурвич Л.М., Булина И.Г. др. Применение композиций ПАВ при эксплуатации скважин – М.: Недра, 1988. – 184 с.
8. Ибрагимов Г.З., Фазлутдинов К.С., Хисамутдинов Н.И. Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти – М.: Недра, 1991. – 382 с.