***Дашдиева Н.Дж.***

***к.т.н.***

***ведущий научный сотрудник***

***НИПИ Нефтехим SOCAR***

***Азербайджан, г. Баку***

*UDC**622.276.5*

**О РЕЗУЛЬТАТАХ ОПИ НАНОДЕСУСПЕНЗАТОРА НД-04/04** **и НАНОДЕЭМУЛЬГАТОРА НД-1/5М** **ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ТРУДНОРАЗРУШАЕМЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ СУСПЕНЗИЙ**

**Аннотация.** В статье представленыположительныерезультаты опытно-промышленных испытаний нанодесуспензатора НД-04/04 и нанодеэмульгатора НД-1/5М для подготовки трудноразрушаемых водонефтяных суспензий на основе нефтесодержащих донных отложений резервуаров ЦППН УПН и ПО АО «Озенмунайгаз» РК.

**Ключевые слова:** нанодесуспензатор, нанодеэмульгатор, трудноразрушаемые водонефтяные суспензии.

**Введение**

Трудноразрушаемая водонефтяная суспензия (ТРВНС) на основе нефтесодержащих донных отложений резервуаров ЦППН УПН и ПО АО «Озенмунайгаз» РК состоит из смеси нефтяных наноэмульсий; микроэмульсий, наносуспензий и микросуспензий. Указанные коллоиды принадлежат к сверхустойчивым дисперсным системам. Сверхстойкость часто выявляется для наноструктирированных трудноразрушаемых водонефтяных эмульсий и суспензий. Стойкость водонефтяным эмульсиям и суспензиям придает образование на поверхности частиц дисперсной фазы адсорбционно-сольватные слои, состоящие из молекул природных эмульгаторов и суспензаторов. В состав природных эмульгаторов и суспензаторов входят нафтеновые кислоты и их соли, низкомолекулярные и высокомолекулярные смолы, асфальтены и другие полярные компоненты нефти, а также наночастицы неорганического и органического происхождения. Основными физическими свойствами стойких нефтяных эмульсий и суспензий являются плотность, вязкость и дисперсность. При большом содержании дисперсной фазы, бронирующие оболочки на каплях и частицах оказывают влияние на объем дисперсной фазы и коагуляцию капель и частиц с образованием в результате их слипания определенных структурированных агрегатов. Сильно структурированные системы, особенно наноструктурированные системы могут формировать вязкоупругое состояние (ВУС). Присутствия микро- и наночастиц сульфида железа, бентонитовых глин и др. наночастиц обусловливают образованию не только трудноразрушаемые эмульсии и суспензии, а также ВУС. Поэтому на ЦППН УПН и ПО АО «Озенмунайгаз» существуют определенные серьезные проблемы с подготовкой нефти. В резервуарах накапливаются трудноразрушаемые дисперсные системы, в том числе ВУС. В связи с этим разработка и изыскание наиболее эффективных деэмульгаторов, десуспензаторов (термин «десуспензатор» впервые нами использован), ингибиторов и нейтрализаторов ВУС, применения новых способов обезвоживания и обессоливания сложных нефтяных дисперсий, является весьма актуальной задачей для многих месторождений, в том числе для месторождения «Узень» Республики Казахстан.

**Цель проведения ОПИ**

Максимальное извлечение нефтиизТРВНС на основе нефтесодержащих донных отложений резервуаров ЦППН УПН и ПО АО «Озенмунайгаз».СрокпроведенияОПИ:14.04.13 - 15.05.13

**ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ:**

**1.Источник образования ТРВНС:** нефтесодержащие донные отложения товарных и технологических резервуаров ЦППН УПН и ПО АО «Озенмунайгаз».

**2.Базовая технология подготовки ТРВНС:** бесконечная циркуляция через печи (~68оС) с применением ударной дозы Диссолван-4411. Действительно, для подготовки высоковязких нефтей требуются длительный контакт компонентов системы и высокая скорость перемешивания эмульсии с композицией реагентов [1].

**3.Основные физико-химические и коллоидно-химические процессы**, происходящие в системе ТРВНС (в РВС-12 2000м3) во время ОПИ, при наличии нанодесуспензатора НД-04/04 и нанодеэмульгатора НД-1/5М с применением пресной водяной подушки на основе наноколлоидного 0,03%-ного раствора НД-1/5М: взаиморастворение компонентов ТРВНС и добавляемых компонентов реагентов; снижения поверхностного и межфазного натяжения; адсорбция, абсорбция и десорбция некоторых компонентов коллоидных систем; улучшения реологических свойств ТРВНС (вязкость, текучесть, температура застывания, ингибирование формирования ВУС); мицеллообразование и солюбилизация; разрушение бронирующих оболочек; дезориентация молекул компонентов бронирующих оболочек; обращения (или инверсия) фаз нефтяных эмульсий; дегидратация из дисперсной фазы; обессоливание нефтяных эмульсий; десуспензация; деэмульсация; коалеценсия; флокуляция; осаждение; сгущение; коагуляция; флотация; седиментация; смачивающее действие десуспензаторов и деэмульгаторов; возможности формирования ВУС; ингибирование и нейтрализация ВУС; депрессирование товарной нефти.

**Теоретические предпосылки по стойкости ТРВНС:** Нами выдвинуты некоторые теоретические предпосылки по поводу ТРВНС с присутствием сульфида железа в большом количестве. Для сульфида железа существуют нано- и микропористая структура [2]. В наноструктуре сульфида железа имеется совместимость также наноструктуры (10-9м) с пикоструктурой (10-12м). В целом на наш взгляд поверхностные контуры наноструктуры включают пикоструктуры. В рассматриваемых вышеизложенных системах адсорбционные процессы происходят на границах раздела фаз: жидкость-газ; жидкость-жидкость; твердое тело-жидкость; твердое тело-газ. В нано- и микропористых структурах сульфида железа в нефтяной среде в момент его образования происходит адсорбция низкомолекулярных углеводородов по механизму капиллярной конденсации [3]. Процессы десорбции адсорбированных углеводородов ультрадисперсными частицами сульфида железа, при наличии нано- и микроструктуру представляет особую сложности, связанные с соответствующими молекулярными энергетическими барьерами сорбента. С другой стороны поверхность сульфида железа становиться гидрофобной. По этим и по другим причинам частицы сульфида железа, с отсутствием специальных функциональных реагентов практически не подвергаются в отстой в системах ТРВНС. Наноглобулы воды также замедляют процессы деэмульсации и седиментации. Существует также совместимость наноструктуры с пикоструктурой для бронирующей оболочки вокруг глобул воды, которая создает дополнительный молекулярный энергетический барьер против разрушения ТРВНС. Следует, также обратить внимание на наличие пикоструктуру на поверхности раздела фаз глобул воды-бронирующая оболочка за счет флуктуации многочисленных вакансий в зависимости от частоты изменения геометрического расположения молекул воды при освобождении и заполнении этих вакансий. Пикоструктура оболочек создает, также дополнительный молекулярный энергетический барьер против разрушения ТРВНС. Термодинамическая стойкость ТРВНС зависит также от агрегатного состояния бронирующих оболочек. Бронирующие оболочки, на наш взгляд, в соответствии с теориями молекулярной физики имеют разные агрегатные состояния: газообразные; газожидкостные; полужидкие; жидкие; жидкоаморфные; полуаморфные; аморфные; жидкокристаллические; полуаморфные-полукристаллические; полукристаллические; кристаллические (особенно в присутствии наночастиц сульфида железа). В зависимости от агрегатного состояния бронирующих оболочек, а также от степени дисперcности глобул дисперсной фазы, определяется уровень стойкости водонефтяных эмульсий. Следовательно, водонефтяные эмульсии, для которых агрегатные состояния бронирующих оболочек соответствуют кристаллическим состояниям, а дисперсность глобул дисперсной фазы имеют наноразмеры (≤20нм), должны обладать сверхстойкими свойствами. Бронирующие оболочки, в целом как локализованные наночастицы обладают свойствами бинарных дисперсионных сред. Исходя из этих соображений, для стойких эмульсий на наш взгляд существуют два вида дисперсной фазы: обычная дисперсная фаза, которая состоит или из глобул воды (для обратных эмульсий), или из глобул нефти (для прямых эмульсий), или из смеси глобул воды и глобул нефти (для множественных эмульсий); дисперсная фаза типа бронирующих оболочек.

**Проблемы ВУС при подготовке ТРВНС:** некоторые наноколлоидно-химические и физические процессы, происходящие при десуспензации (термин «десуспензация» впервые нами использован) ТРВНС значительно замедляются; происходит поглощения воды при промывке эмульсии и суспензии с горячей пресной водой; возникают технологические и технические осложнения (резкое повышение вязкости) при циркуляции и транспортировке ВУС.

**Сущность технологии ОПИ:** трехэтапная обработка ТРВНС: Обработка ТРВНС с нанодесуспензатором НД-04/04 с удельным расходом 400г/т; Обработка ТРВНС с нанодеэмульгатором НД-1/5М с удельным расходом 300г/т; создания пресной горячей водяной подушки (Н=3,5м) на основе наноколлоидного 0,03%-ного раствора НД-1/5М для внутренней циркуляции обработанной ТРВНС:

**Подготовительные работы до ОПИ:**

1. Опорожнение РВС 12 (2000м3) от содержания некоторых жидких и твердых компонентов для проведения ОПИ и определение высоты остаток твердых донных отложений;

2. Проведения наладочных работ дозировочной системы для дозировки нанодесуспензатора НД-04/04 и нанодеэмульгатора НД-1/5М.

3.Проведения технологического мониторинга в системе ОПИ, при необходимости устранить обнаруженные технические недостатки.

**Условия проведения ОПИ:**

1.При проведении ОПИ не должен планироваться и проводиться ремонт насосов, печей, задвижек и самих резервуаров№12 и 11 в системе ОПИ на ЦППН.

2. Максимальное извлечение нефтиизТРВНС на основе нефтесодержащих донных отложений резервуаров ЦППН УПН и ПО АО «Озенмунайгаз».

3. Тип и объем резервуара для проведения ОПИ: РВС№12 (2000м3);

4. Способ подготовки ТРВНС: Термохимический (при 68-70оС), с внутренней циркуляцией;

5. Источником ТРВНС для перекачки в РВС-12 являлась масса на основе донных отложений накопленных в РВС-2 (20000м3);

6. Объем обрабатываемой массы ТРВНС около 1000 т.

7. Уровень ТРВНС в РВС-2: 10,57м;

**Технологические операции, выполненные при реализации ОПИ:**

1. Заполнение РВС-12 с ТРВНС (1000 тонны) из РВС-2 (13.04.2013);

2. Дозировка десуспензатора НД-04/04 (удельный расход 400 г/т) с циркуляцией через печи №10 с нагревом жидкости до 68-70оС (14.04.2013-17.04.2013);

3. Дозировка деэмульгатора НД-1/5М (удельный расход 300 г/т) с циркуляцией через печи №10 с нагревом жидкости до 68-70оС (17.04.2013-18.04.2013). Взлив нефти в РВС-12 составлял 7,36м;

4. Применение горячей пресной водяной подушки на ~3,5м. При этом ТРВНС следует циркулировать через печи (для поддержки температуры отстоя) и горячей водяной подушки. При необходимости остановили печи (19.04.2013-26.04.2013).

5. Подача необходимого объема пресной воды с дозировкой НД-1/5М в РВС-12 (26-27.04.2013).

6. Нагрев воды до 75-80оС. Взлив нефти в РВС-12 составлял 10,71м (28.04.2013).

7. 4-х суточная циркуляция ТРВНС через водяной подушки с необходимыми нагревами (28.04.2013-02.05.2013).

8. Остановка РВС-12 на отстой (02.05.2013-15.05.2013).

**Результаты аналитического мониторинга во время отстоя РВС-12 без водяной подушки (19.04.2013-25.04.2013):** В связи с большими содержаниями механических примесей на основе нано- и микропористого ультрадисперсного сульфида железа термоотстой без применения водяной подушки оказался совсем менее эффективным (таблица 1):

**Таблица 1.** Результаты аналитического мониторинга без применения водяной подушки

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Дата | Времяотстоя, ч | Содержание воды (в%) по высоте РВС-12 |
| 7,3 м | 6,5 м | 6 м | 5 м | 4 м | 3 м | 2 м | 1 м |
| 23.04.13 | 26,5 | 28,6 | 28,4 | 28,0 | 25,4 | 27,6 | 30,0 | 30,6 | 30,2 |
| 25.04.13 | 70,0 | 27,2 | 26,1 | 23,8 | 29,4 | 30,7 | 29,9 | 28,6 | 29,1 |

В таблице 2 приведены результаты аналитического мониторинга во время отстоя РВС-12 с применением горячей пресной водяной подушки (02.05.2013-17.05.2013). Результаты оказались весьма приемлемыми для подготовки ТРВНС.

**Таблица 2.** Результаты аналитического мониторинга во время отстоя РВС-12 с применением горячей пресной водяной подушки (02.05.2013-17.05.2013)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Уровень отбора проб с РВС-12м | Количество остаточной воды% | Содержание хлор. солеймг/л | Содержание мех. примесей% |
| 1 | 10,6 | 0 | 126 | 0,02 |
| 2 | 10,0 | 0 | 210 | 0,05 |
| 3 | 9,7 | 0,4 | 221 | 0,06 |
| 4 | 9,5 | 0,6 | 228 | 0,07 |
| 5 | 9,3 | 0,7 | 234 | 0,07 |
| 6 | 9,2 | 1,4 | 273 | 0,10 |

Результаты реологических исследований нефти, соответственно из РВС-12 (10,6 м) в сравнении с реологическими свойствами товарной нефти из РВС-4 (9,1м) представлены в таблице 3.

**Таблица 3.** Сравнительные результаты реологических исследований нефти из РВС-12 и товарной нефти из РВС-4

|  |  |
| --- | --- |
| Температура нефти, 0С | Кинематическая вязкость нефти, мм2/с |
| РВС-12 (10.6м)  | РВС-4 (9.1 м) |
| 15 | 234.4 | не текучая |
| 22 | 56.4 | не текучая |
| 24 | 41.9 | 1435 |
| 25 | 37.6 | 125 |
| 27 | 19.4 | 50,2 |
| 34 | 11.6 | 15,7 |

Температура застывания нефти РВС-12 и РВС-4 составляют соответственно 80С и 180С. По результатам реологических исследований можно сделать вывод о том, что реагенты НД-04/04 и НД-1/5М проявляют свойствами депрессатора товарной нефти. С другой стороны известно, что водонефтяные эмульсии, т.е. нефть со связанной водой имеют сравнительно высокие значения величины вязкости, чем соответствующая нефть без связанной воды, т.е. свободная вода не влияет на реологические свойства нефти. Поэтому вода в незначительном количестве (0,6-1,4%) в пробах из уровня 9,5-9,2 м РВС-12 не должна быть в связанном состоянии. Действительно, после часового отстоя проб из глубин 9,5-9,2 м было подтверждено данное предположение. Содержания воды по результатам Дина-Старка оказались менее 0,5%. Следовательно, свободная вода в верхних толщинах РВС-12, обогащенные с нефтью вместе с так называемой сажей (сульфидом железа) при небольшой концентрации находится во взвешенном состоянии. Поэтому, продукция подготовки ТРВНС после сдачи в технологический цикл, начиная с установки дополнительного отстоя первичной подготовки нефти должна освободиться от незначительного количества свободной воды, мехпримеси, солей и нефть по всем нормам будет соответствовать требованиям товарной нефти. Это также подтвердился результатами ОПИ.

**Научная новизна работы:**

1.На практике первичной подготовки нефти, впервые обнаружены формирования ВУС, которые в системе ЦППН сопровождается некоторыми негативными явлениями в процессах подготовки нефти: поглощение промывочных вод; ухудшения практически всех вышеперечисленных основных физико-химических и коллоидно-химических процессов, происходящие при первичной подготовки нефти;

2.Впервые высказано мнение о том, что существует совместимость наноструктуры с пикоструктурой для бронирующей оболочки вокруг глобул воды.

3.Впервые установлено, что термодинамическая стойкость ТРВНС и ТРВНЭ зависит также от агрегатного состояния бронирующих оболочек. Бронирующие оболочки, на наш взгляд, в соответствии с молекулярной физики имеют разные агрегатные состояния, начиная от газообразного до кристаллического (особенно в присутствии наночастиц сульфида железа) состояния. В зависимости от агрегатного состояния бронирующих оболочек, а также от степени дисперcности глобул дисперсной фазы определяется уровень стойкости водонефтяных эмульсий.

5. Впервые изложены теоретические предпосылки по стойкости ТРВНС и предложен новый механизм десуспензации ТРВНС с помощью наноструктурированных десуспензаторов;

6.Выявлены свойства депрессатора для реагентов НД-04/04, нанодеэмульгатора НД-1/5М, а также впервые установлены свойства нейтрализатора и ингибитора ВУС для нанодесуспензаторов и нанодеэмульгаторов.

**Выводы и рекомендации**

В соответствии с поставленной целью и результатами применяемой трехэтапной технологии ОПИ, впервые было достигнуто максимальное извлечение нефти из ТРВНС на основе донных отложений резервуаров, около 214,3 тонны нефти, т.е. примерно 89,3 % относительно от первоначального содержания, что в денежном выражении составляет примерно 19 715 600 тенге. Удельный суммарный расход реагентов составляет 700 г/т (НД-04/04,- 400г/т; НД-1/5М, - 300 г/т). Для испытуемых десуспензатора и деэмульгатора обнаружены свойства депрессатора, нейтрализатора и ингибитора ВУС. В целом, результатов ОПИ можно считать успешными.

Рекомендовано в дальнейшем рассмотреть возможности применения одинаковых деэмульгаторов для первичной подготовки нефти, а также для подготовки ТРВНС на основе донных отложений резервуаров на ЦППН УПН и ПО АО «Озенмунайгаз».

**ABOUT THE RESULTS OF EIT NANODESUSPENSIFIER ND-04/04 and NANODEMULSIFIER ND-1/5M FOR PREPARATION OF HARDLY-TO-DESTROY WATER-OIL SUSPENSIONS**

**Annotation.** The article presents the positive results of experimental-industrial tests of the nanodesuspensifier ND-04/04 and nanodemulsifier ND-1/5M for preparing hardly-to-destroy water-oil suspensions based on oil-containing bottom sediments of the tanks at the shop primary preparation of oil of JSC "Ozenmunaygaz" RK.

**Key words:** nanodesuspensifier, nanodemulsifier, hardly-to-destroy water-oil suspensions.

**Список использованных источников:**

 1. Хамидуллин Р. Ф. Физико-химические основы и технология подготовки высоковязких нефтей //Автореферат докторской диссертации. Казань, 2002 – 46 с.

 2. Старчиков С.С. Магнитные, структурные и электронные свойства наночастиц сульфидов и оксидов железа с различной кристаллической структурой // Автореферат кандидатской диссертации. Москва, 2015 – 17 с.

 3. Толмачев А.М. Адсорбция газов, паров и растворов Монография. – М., Издательская группа «Граница», 2012 - 241 с.