

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL
of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

1 (65)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019

С. С. САТАЕВА, А. М. ДЖУБАНАЛИЕВА

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана,
Уральск, Республика Казахстан

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБЕССОЛИВАНИЯ И ОБЕЗВОЖИВАНИЯ НЕФТИ ЖАНАЖОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Аннотация. В работе рассмотрены методы обессоливания и обезвоживания нефти месторождения Жанажол. Предложены параметры технологического режима предварительной подготовки нефти. Рекомендована конструкция электродегидратора.

Ключевые слова: нефть, обезвоживание, обессоливание, деэмульгирование, гравитационное разделение, электродегидраторы.

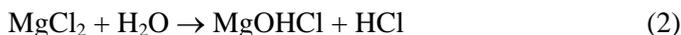
При добыче нефти неизбежный ее спутник - пластовая вода, которая, диспергируясь в нефти, образует с ней эмульсии типа «вода в нефти». Их формированию и стабилизации способствуют присутствующие в нефти природные эмульгаторы – асфальтены, нафтеновые кислоты, смолы и диспергированные механические примеси – частицы глины, песка, известняка, окалины металлов. Пластовая вода, как правило, в значительной степени минерализована хлоридами натрия, магния и кальция (до 2500 мг/л солей даже при наличии в нефти всего 1 % воды), а также сульфатами и гидрокарбонатами и содержит механические примеси.

Хранение, транспортировка и тем более переработка такой нефти без предварительной ее подготовки невозможна, так как приводит к интенсивной коррозии оборудования и трубопроводов, вследствие гидролиза хлористых солей щелочно-земельных металлов с образованием кислот. Отложение на стенках аппаратов и трубопроводов механических примесей, накипи, солей ведет, как следствие, к снижению коэффициента теплопередачи поверхностей нагрева и охлаждения, повышению давления в аппаратах и ухудшению четкости ректификации, эрозии внутренней поверхности аппаратов, насосов и трубопроводов, повышению зольности остатков нефтепереработки из-за накопления в них солей и механических примесей [1].

Эффективная технология подготовки нефти на ЭЛОУ – электрообессоливающей установке, обеспечивает максимальное удаление неорганических хлоридов и снижает до минимума попадание их в теплообменники и в змеевики печей нагрева сырой нефти в других технологических установках на промысле, что является крайне важным моментом для работы секций предварительного нагрева сырой нефти.

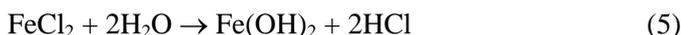
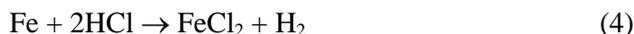
Соли, растворенные в присутствующей в нефти воде, представляют собой, главным образом, хлориды, которые могут подвергаться гидролизу с образованием хлорида водорода. Хлориды щелочно-земельных металлов,

таких как кальций и магний, подвергаются гидролизу при температурах, имеющих место на установках по переработке нефти:

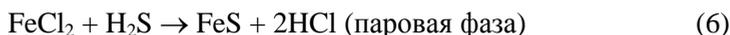


Гидролиз хлорида натрия, происходящий при значительно более высокой температуре (600-700°C), представляет меньшую угрозу.

Хлорид водорода, конденсируясь вместе с водой в шламовых потоках дистилляционных систем, образует соляную кислоту. Разбавленная соляная кислота особенно коррозионно активна: прореагировав с железом, она затем регенерируется в присутствии воды и может вызвать дальнейшую коррозию.



Соляная кислота также способствует отложению содержащихся в нефти асфальтенов. Эти нерастворимые соединения вызывают образование отложений в трубах теплообменников и печей. Снижение образования или, что предпочтительней, полное исключение соляной кислоты, уменьшает возможность образования отложений в технологическом оборудовании установок перегонки нефти [2]. В присутствии сероводорода происходят следующие реакции:



Обессоливание нефти на ЭЛОУ - одно из главных условий снижения коррозии аппаратуры. Однако следует иметь в виду, что даже при глубоком обессоливании коррозия полностью не устраняется, так как в первую очередь удаляются хлориды натрия, а более стабильные хлориды кальция и магния остаются в нефти.

Так как в процессе перегонки нефти гидролизуются в основном MgCl_2 и CaCl_2 с образованием HCl , их неполное удаление приводит к образованию относительно большого количества хлористого водорода. Гидролиз остаточных хлоридов магния и кальция может быть подавлен путем введения в обессоленную нефть щелочных реагентов (в частности, NaOH), которые переводят хлориды кальция и магния в слабогидролизуемый хлорид натрия.

Присутствующие в нефти органические хлориды при традиционной технологии электрообессоливания практически не удаляются. При щелочной обработке нефти частично переводятся в NaCl и попадают в колонны вместе со следами неорганических хлоридов и, таким образом, не исключается возможность возникновения коррозии.

Стойкость эмульсий «вода в нефти» зависит от физико-химических свойств нефти, степени дисперсности (размера частиц), температуры и времени существования эмульсии. Наиболее стойкие эмульсии образуют нефти, богатые нафтеновыми кислотами и смолами. Чем выше плотность нефти и степень дисперсности, тем устойчивее эмульсии.

Сущность всех применяемых способов обессоливания и обезвоживания заключается в промывании нефти водой и разрушении образованной нефтяной эмульсии. Известны такие способы разрушения нефтяных эмульсий, как механические (фильтрация, центрифугирование, обработка ультразвуком и др.), термические (подогрев и отстаивание при атмосферном давлении и под избыточным давлением; промывка нефти горячей водой), электрические (обработка в электрическом поле переменного или постоянного тока), химические (обработка эмульсий различными реагентами – деэмульгаторами), среди которых электрический метод является наиболее эффективным. В настоящее время данный метод применяется практически на всех нефтеперерабатывающих заводах при обессоливании нефти на ЭЛОУ (электроочистительных установках), а также при очистке нефтепродуктов от водных растворов щелочей и кислот (электрофайнинг).

Электрический способ обезвоживания и обессоливания также широко применяется на промыслах. Электрический способ обессоливания включает две операции:

1) введение в частично обезвоженную нефть горячей воды для растворения солей и превращения нефти в эмульсию (расход воды на промывку эмульсии 10-15% от объема нефти);

2) разрушение образовавшейся эмульсии в электрическом поле. При этом вода, выделяющаяся из эмульсии, уносит с собой соли. Обычно при использовании этого способа остаточное содержание воды в нефти 0-2,5 %; количество удаляемых из неё солей – 95 % и более.

В промышленности наиболее широкое распространение получил термоэлектрохимический способ разрушения нефтяных эмульсий, сочетающий в себе три метода: гравитационное разделение при повышенных температурах; химический - разрушение эмульсий с помощью реагентов; электрический - разрушение эмульсий с помощью электрического поля.

Гравитационное разделение - это осаждение эмульсий в процессе отстаивания вследствие разности плотностей нефти и воды.

Одним из важнейших факторов глубины обезвоживания и обессоливания нефти, при этом, являются температура и размер частиц воды. С повышением температуры уменьшается прочность адсорбционной пленки на капельках воды. Вследствие повышения растворимости эмульгатора в нефти значительно снижается вязкость нефти и увеличивается разность плотностей воды и нефти, что способствует более быстрому отстою воды. Оптимальная температура процесса зависит от состава нефти.

Нефть Жанажольского месторождения содержит 23-46 отн. % меркаптанов. В нефтях и дистиллятных фракциях обнаружены гомологические

серии циклических и алифатических меркаптанов и дисульфидов, установлено их комплексное содержание и распределение в дистиллятах. В нефтях содержание меркаптанов составляет 0,22-1,10 %, в бензиновых фракциях - 0,08-0,93 %, в дизельных фракциях - 0,32-0,83 %. В бензиновых дистиллятах обнаружены меркаптаны и дисульфиды изостроения. В различных пробах Жанажольской нефти содержание циклических меркаптанов составляет 20-38 %, легких C_1-C_4 4,1-15,8 %, тяжелых C_{10} и выше 13,6-60,7 отн. %, максимум содержания приходится на меркаптаны C_7-C_9 . При депарафинизации фракции 240-350⁰С Жанажольской нефти получены 15,4 % (на фракцию или 2,9 % на нефть) жидких парафинов. В результате температура застывания снижена от минус 15 ⁰С до минус 59⁰С. Остатки Жанажольской нефти имеют высокую коксуемость. Остатки выше 350 и 400⁰С соответствуют мазуту марки 100.

Разность плотностей воды и нефти можно увеличить не только путем уменьшения плотности нефти, достигаемого повышением температуры, но также увеличением плотности воды, что достигается подачей дренажных вод последней ступени обессоливания на первую ступень.

Важную роль при гравитационном разделении играет конструкция дегидраторов. Условия осаждения воды из нефти тем лучше, чем меньше скорость движения эмульсии в нем.

Химический способ разрушения эмульсий заключается в применении поверхностно-активных веществ - деэмульгаторов. Деэмульгаторы, обладая большой поверхностной активностью, вытесняют с поверхностного слоя капельки воды природные эмульгирующие вещества и образуют гидрофильный (растворимый в воде) адсорбционный слой, в результате чего капельки воды при столкновении сливаются в более крупные капли и оседают.

Эффективность действия деэмульгатора значительно возрастает при воздействии электрического поля.

Для интенсификации деэмульгирования процесс проводят в электрическом поле переменного тока высокого напряжения (16-44 кВ). Капли воды под действием этого поля за счёт поляризации принимают вытянутую форму, ориентируясь по направлениям к электродам. При этом на концах капли возникают заряды, противоположные по знаку зарядам на электродах, а между каплями-глобулами воды возникают электрические силы притяжения, способные преодолеть сопротивление стабилизирующих слоёв глобул воды. Происходит столкновение глобул и разрушение образовавшихся вокруг них плёнок, способствующих их коалесценции (слиянию) в крупные капли, которые отделяются от нефти под действием силы тяжести.

Основными параметрами, влияющими на процесс при постоянном составе нефти, являются температура, количество промывной воды, напряжённость электрического поля, эффективность применяемого деэмульгатора или его расход [3]. Увеличение вводимого в нефть деэмульгатора оправдано до оптимального предела, обычно не более 60 г на тонну нефти, дальнейшее

увеличение подачи его в нефть оказывает незначительное влияние на качество подготовки нефти.

Если отнести вышеперечисленные факторы и параметры к процессу обезвоживания и обессоливания нефти месторождения Жанажол, то следует обратить внимание на физико-химические характеристики Жанажольской нефти (таблица 1). Физико-химические характеристики нефти Жанажольского месторождения определены согласно ГОСТ Р 51858 – 2002. Нефть. Общие технические условия (с изменениями № 1, 2) [4].

Таблица 1 – Физико-химические характеристики Жанажольской нефти

№	Показатели	Единицы измерения	Значения
1	Плотность при 20 ⁰ С	кг/м ³	829,4
2	Кинематическая вязкость при 10 ⁰ С 50 ⁰ С	мм ² /с	7,90
		мм ² /с	3,36
3	Сера общая	% масс.	0,58
4	Сероводород	ppm	60
5	Сера меркаптановая	% масс.	0,23
		ppm	530
6	Температура застывания	⁰ С	минус 14
7	Кислотность	мг КОН/г	0,021

Для удобства обсуждения рассмотрим зависимость параметров технологического процесса обессоливания и обезвоживания Жанажольской нефти (таблица 2).

Отдельно стоит отметить конструктивные особенности трехэлектродных горизонтальных электродегидраторов.

Электродегидратор – горизонтальный резервуар с определенными объемом и диаметром, оборудованный тремя электродами, одним распределителем-маточником и одним трансформатором.

Рабочее давление до 16 кгс/см². Максимальная рабочая температура до 160 ⁰С. Расстояние между электродами не регулируется. Электроды питаются током высокого напряжения от трансформаторов.

Распределитель-маточник обеспечивает поступление эмульсионной нефти в виде тонкой веерообразной струи под слой воды и далее между электродами. В результате эмульсионная нефть попадает в электрическое поле, где и происходит разрушение эмульсии и слияние глобул в более крупные капли. Крупные капли под действием силы тяжести стекают вниз, а обезвоженная нефть двигается вверх.

Также следует отметить еще один немаловажный факт – это организация ввода нефти в электродегидратор. В зависимости от плотности и обводненности нефти различают нижнюю подэлектродную подачу для

Таблица 2 – Технологические параметры обессоливания и обезвоживания
Жаназольской нефти

№	Параметр процесса	Рекомендуемые значения	Обоснование
1	2	3	4
1	Температура, °С	60-120	<p>Рабочую температуру подбирают для снижения вязкости нефти, что ускоряет как столкновение и слияние, так и осаждение капель воды. С увеличением температуры снижается расход деэмульгатора. Однако при повышении температуры выше 120⁰С вязкость нефти изменяется мало, поэтому эффект действия деэмульгаторов увеличивается незначительно. Также при повышенных температурах сильно увеличивается электропроводность нефти и повышается расход электроэнергии в электродегидраторах, ухудшаются условия работы проходных и подвесных изоляторов. Температуру повышают до достижения вязкости 2-4 мм²/с. Определив вязкости нефти при 20 и 50⁰С, по номограмме Семенидо можно определить температуру, при которой вязкость нефти будет в пределах 2-4 мм²/с. Значение вязкости, приведенное в таблице 1, при 50⁰С составляет 3,36 мм²/с, что уже укладывается в значения требуемых 2-4 мм²/с. Таким образом, можно заключить, что температурный интервал может быть принят в пределах 50-60⁰С.</p>
2	Давление, МПа (кгс/см ²)	1,6	<p>В процессе обессоливания давление в электродегидраторах определяется давлением насыщенных паров нефти, перепадом на каждой ступени ЭЛОУ и гидравлическим сопротивлением участков технологической схемы после блока ЭЛОУ. Оно не должно превышать давления, на которое рассчитаны электродегидраторы.</p>
3	Расход и схема подачи промывной воды	–	<p>При двухступенчатом электрообессоливании применяют две схемы подачи промывной воды – последовательную и противоточную. По первой схеме часть воды подается перед I ступенью электрообессоливания, а остальное количество – перед II ступенью. По второй схеме промывная вода подается только перед II ступенью, а дренажная вода II ступени подается на I ступень.</p> <p>Для двухступенчатой схемы обессоливания расход воды составит:</p> $V_1 = V_2 = V,$ $2V = 2 \cdot 0,5 \sqrt{K}$ <p>где V₁, V₂ – количества подаваемой воды на I и II ступени, % об., K – соотношение содержания солей в исходной и обессоленной нефти, 0,5 – количество оставшейся в нефти воды, об. %</p> <p>Данные значения определяются на текущий момент обессоливания и фактически сложившуюся ситуацию в цеху.</p>

<i>Продолжение таблицы 2</i>			
1	2	3	4
4	Требования к промывной воде	–	<p>Температура промывной воды 65-70⁰С. Содержание хлоридов – не более 300 мг/дм³. Суммарное содержание сульфатов и карбонатов - не выше 300 мг/дм³. Содержание сероводорода – отсутствие, либо не выше 20 мг/дм³. Суммарное содержание фенолов и аммиака – не выше 50 мг/дм³. Среда – нейтральная, либо слабощелочная. В процессе промывки нефти большое значение имеет качество промывной воды, особенно на последней ступени обессоливания. Промывная вода, применяемая для глубокого обессоливания нефти, не должна содержать веществ, загрязняющих нефть и способных вызывать коррозию оборудования при перегонке нефти и последующих стадиях ее переработки.</p>
5	Расход деэмульгаторов, г/т	5-10	<p>Расход деэмульгатора подбирается опытным путем. Нефте-растворимые деэмульгаторы подают в нефть на всасывание сырьевого насоса. Водорастворимые деэмульгаторы подают на каждую ступень перед смесительным клапаном в виде 1-2 % водных растворов. Применение нефте-растворимых деэмульгаторов намного выгоднее в виду их малой растворимости в воде и соответственно малой потерей с дренажной водой. Рекомендуется применять нефте-растворимый деэмульгатор Сондем 4310. Количество дозирования определяется текущими условиями процесса, но не должно превышать 60 г/т. В противном случае необходимо заменить деэмульгатор на более эффективный агент.</p>
6	Влияние кислотности водной фазы эмульсии и подача щелочи на процесс	–	<p>Оптимальной рН средой воды, дренируемой из электродегидраторов, являются значения 6,5-8,0. При рН<6 вымывание солей из тяжелых нефтей происходит хуже, чем при нейтральной или слабощелочной реакции. Повышение рН среды воды выше 8 способствуют загрязнению нефтепродуктами сточной воды из электродегидратора. Подача щелочи необходима для подавления сероводородной коррозии и нейтрализации неорганических кислот, попадающих в нефть при обработке скважин кислотными растворами. Расход щелочи для повышения рН дренажной воды на единицу составляет 10 г/т. Учитывая наличие сероводорода в добываемой нефти, необходимо воспользоваться рекомендацией по применению щелочи, контролируя рН дренажной воды для предотвращения потери нефти со сточными водами. Это контролируется опытным путем до достижения рН=8. Следует отметить, что при рН>8 идет загрязнение нефти.</p>

<i>Окончание таблицы 2</i>			
1	2	3	4
7	Напряжение между электродами, кВ	16-44	Повышение напряжения между электродами сверх допустимого (16-44 кВт) нежелательно, так как это вызывает обратный эффект – диспергирование капелек воды и увеличение стойкости эмульсии. На практике используют переменный электрический ток частотой 50 Гц.
8	Напряженность электрического поля, кВ/см	0,8-2,0	<p>Расстояние между электродами l составляет 10-40 см. При увеличении l объем обрабатываемой эмульсии увеличивается, но напряженность поля падает. Расстояние между электродами может быть изменено путем передвижения одного из электродов на тягах.</p> <p>Напряженность поля E (кВ/см) в межэлектродном пространстве равна:</p> $E = U/l,$ <p>где U – напряжение, кВ; l – расстояние между электродами, см.</p> <p>В случае увеличения напряженности капли воды вытягиваются и при достижении критического значения происходит диспергирование на множество мельчайших капелек. В электродегидраторе должно выполняться условие $E < E_{кр}$. В противном случае необходимо либо уменьшить напряжение на электродах, либо увеличить расстояние между ними.</p> <p>Учитывая прогресс в развитии нефтяного машиностроения прогрессивным будет применение трехэлектродных электродегидраторов для исключения самостоятельного изменения расстояния между электродами, так как применение подобного рода аппаратов позволяет в априори обрабатывать наибольший из возможных объемов нефтяной эмульсии.</p>

легких и средних по плотности и малообводненных нефтей, межэлектродную подачу для высокообводненных нефтей средней плотности и с двумя вводами в подэлектродную и межэлектродную области - для высоковязких нефтей. Подача с двумя вводами является универсальной.

Плотность Жанажольской нефти равна 829,4 кг/м³ согласно классификации СТ РК 1347-2005 «Нефть. Технические условия» данную нефть можно отнести к нулевому типу, т.е. к особо легким нефтям. Однако учитывая тот факт, что обводненность нефти на промысле может варьироваться в широких пределах, предпочтительным является вариант с двумя вводами обрабатываемой среды.

При выборе конструкции электродегидратора в зависимости от формы резервуара – шарообразный, вертикальный или горизонтальный, предпочтение следует отдать горизонтальному электродегидратору ввиду его повышенной устойчивости к давлению и температуре, а также высокой производительности по нефти.

В зависимости от глубины обессоливания нефть может быть отнесена к одной из трех групп по СТ РК 1347-2005 «Нефть. Технические условия».

Таким образом, в статье проанализированы возможные варианты обессоливания и обезвоживания нефти месторождения Жанажол, рекомендованы наиболее приемлемые параметры технологического режима в зависимости от физико-химических свойств нефти, рекомендована конструкция электродегидратора.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. – 912 с.
[2] Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа – Л.: Химия, 1985. – 336 с.
[3] Химия нефти и газа / Под ред. В. А. Проскурякова. – СПб.: Химия, 1995. – 446 с.
[4] ГОСТ Р 51858 – 2002. Нефть. Общие технические условия (с изменениями № 1, 2). – Введ. 2002-01-08. – М.: Стандартинформ, 2006. – 15 с.

REFERENCES

- [1] Potehin V.M., Potehin V.V. Osnovy teorii himicheskikh processov tehnologii organicheskikh veshhestv i neftepererabotki. SPb.: HIMIZDAT, 2005. 912 p.
[2] Jerih V.N., Rasina M.G., Rudin M.G. Himija i tehnologija nefti i gaza. L.: Himija, 1985. 336 p.
[3] Himija nefti i gaza / Pod red. V. A. Proskurjakova. SPb.: Himija, 1995. 446 p.
[4] GOST R 51858 – 2002. Neft'. Obshhie tehnicheckie uslovija (s izmenenijami № 1, 2). Vved. 2002-01-08. M.: Standartinform, 2006. 15 z.

Резюме

С. С. Сатаева, А. М. Джубаналиева

ЖАҢАЖОЛ КЕН ОРНЫНДАҒЫ МҰНАЙДЫ ТҰЗСЫЗДАНДЫРУ ЖӘНЕ СУСЫЗДАНДЫРУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖЕТІЛДІРУ

Жұмыста Жанажол кен орнындағы мұнайды тұзсыздандыру және сусыздандыру әдістері қарастырылған. Мұнайды алдын ала дайындаудың технологиялық режимінің параметрлері берілді. Электродегидратордың құрылымы ұсынылды.

Түйін сөздер: мұнай, сусыздандыру, тұзсыздандыру, деэмульгирлеу, гравитациялық бөлу, электродегидраторлар.

Summary

S. S. Satayeva, A. M. Jubanaliyeva

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF DESALTING AND DEHYDRATION OF OIL

The article deals with methods of desalting and dehydration of oil field Zhanazhol. The parameters of the technological mode of pretreatment of oil are proposed. The design of the electric dehydrator is recommended.

Key words: oil, dehydration, desalting, demulsibility, gravity separation, electrode-siccation.