

К ВОПРОСУ О ПОДГОТОВКЕ НЕФТИ К ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ

Логинов Д.А., Иванов И.И., Зырянова О.В.
научный руководитель д-р техн. наук Дубовиков О.А.
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

Нефть, поступающая на первичную переработку, неизменно проходит предварительную подготовку. Назначение предварительную подготовку устранить вредное влияние содержащихся в ней воды и солей. При этом сложилось мнение, что коррозия аппаратуры связана в основном с хлоридами магния и кальция, которые гидролизуются с образованием хлористоводородной кислоты. Авторы статьи, на основании термодинамических расчетов, приводят свою точку зрения на этот процесс и приводят методику, по которой можно контролировать процесс отмывки нефти.

Процесс добычи нефти на промысле сопровождается ее смешиванием с внутрискластовой водой и образованием эмульсии. Формированию эмульсии способствуют присутствующие в нефти природные эмульгаторы и диспергированные в ней механические примеси.

Внутрискластовая вода минерализована хлоридами, сульфатами, гидрокарбонатами. Минерализацию внутрискластовой воды определяют количеством сухого вещества после выпарки 1 дм³ воды, а соленость нефтей выражают в миллиграммах хлоридов, в пересчете на NaCl, находящихся в 1 дм³ нефти. Этот показатель для нефтей, поступающей на нефтеперерабатывающие заводы, не должен быть более 50 мг/дм³, а для нефтей, идущей на первичную переработку не более 5 мг/дм³. Количество воды в нефти не должно превышать соответственно 1% и 0,3%.

Наличие в нефти соледержащих вод оказывает вредное влияние на работу транспортного оборудования и аппаратуры нефтеперерабатывающих заводов. При этом сложилось мнение, что одним из главных источников коррозии нефтяной аппаратуры является хлористый магний, так как в присутствии воды он на 90% подвергается гидролизу с образованием свободной соляной кислоты [1, 2]. Для проверки этого предположения была проведена термодинамическая оценка возможности протекания вероятных реакций (таблица 1).

Таблица 1

Изменение энергии Гиббса в стандартных условиях реакций, протекающих в водной фазе нефтей

№ п/п	Реакция	ΔG, кДж/моль
1.	$2\text{Fe}_{(s)} + 2\text{H}^+ = 2\text{Fe}^+ + \text{H}_2$	-84,88
2.	$\text{Fe}_{(s)} + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{H}_2$	-72,60
3.	$\text{FeS} + 2\text{H}^+ = \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}$	-12,44
4.	$\text{Fe}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2$	-128,66
5.	$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{MgOH}^+ + \text{H}^+$	65,27
6.	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaOH}^+ + \text{H}^+$	79,21

7.	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	44,33
----	--	-------

Термодинамические расчёты подтверждают высокую вероятность протекания реакций 1-3 и особенно реакции 4, что свидетельствует о высокой активности растворённого в воде углекислого газа. Положительное значение термодинамического потенциала для реакций 5-6 свидетельствует о необходимости учёта активностей ионов участвующих в процессах. Процесс окисления железа может также ускорять, растворённый во внутрислоевой воде и, особенно, в воде подаваемой на обессоливание, кислород. Следует отметить, что присутствие хлорид-ионов сдвигает потенциал железа в отрицательную сторону и повышает скорость его коррозии.

Причиной активирующей способности ионов хлора является их высокая адсорбируемость на металле и высокая растворимость хлоридов металла. Ионы хлора вытесняют пассиваторы с поверхности металла, способствуя растворимости пассивирующих плёнок, и облегчают переход ионов металла в раствор. Особенно большое влияние ионы хлора оказывают на растворение железа, хрома, никеля и алюминия [3].

Не следует забывать, что образующийся хлорид железа, может, в свою очередь, гидролизаться: $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOHCl} + \text{HCl}$.

Основное количество воды и твердых частиц удаляют из нефти отстаиванием в промысловых и заводских емкостях. На ряде промыслов для обезвоживания и обессоливания нефти кроме отстойников применяют электродегидраторы, в которых водонефтяная эмульсия разрушается в переменном электрическом поле. Использование электрического поля для целей обезвоживания нефтей впервые было осуществлено в 1909 г., в наше время ни один крупный нефтепромысел, ни один нефтеперерабатывающий завод не обходится без электрообессоливающих установок (ЭЛОУ). Сущность процесса электрообессоливания нефти заключается в ее смешении с промывной воды и деэмульгатором с последующим отделением в электродегидраторах уже насыщенной солями воды, где под действием переменного электрического поля в сочетании с повышенной температурой водонефтяная эмульсия разрушается, происходит коалесценция капель воды, которые и осаждаются под действием гравитационного поля.

Основными показателями эффективности обессоливания нефтей являются: степень обессоливания нефти и содержание хлоридов в нефти после обессоливания.

Для их расчета предложены формулы [2]. Для степени обессоливания нефти:

$$\delta = \frac{S_{\text{ВХ}} - S_{\text{ВЫХ}}}{S_{\text{ВХ}}} \cdot 100\% \quad \text{и} \quad (1)$$

и для доли, не смешавшейся с промывной водой пластовой воды:

$$\Delta = \left[\frac{S_{\text{ВЫХ}} (W_{\text{ВХ}} + W_{\text{пр}})}{S_{\text{ВХ}} W_{\text{ВЫХ}}} - 1 \right] \cdot \frac{W_{\text{ВХ}} \cdot W_{\text{ВЫХ}}}{W_{\text{пр}}}, \quad \text{где:} \quad (2)$$

$S_{\text{ВХ}}$ и $S_{\text{ВЫХ}}$ – содержание хлоридов в нефти до и после электродегидратора, мг/дм³;

$W_{\text{ВХ}}$ и $W_{\text{ВЫХ}}$ – содержание воды в нефти до и после электродегидратора, %об;

$W_{\text{пр}}$ – расход промывной воды, %об.

Поскольку в априорной информации отсутствовал сам вывод, то нами была сделана попытка вывести эти формулы. С формулой (1), в виду ее простоты выведения, мы согласились. Для вывода формулы (2) ввели следующие обозначения:

$C_{\text{вх}}^{\text{Cl}^-}$ и $C_{\text{вых}}^{\text{Cl}^-}$ – содержание хлор-иона в нефти до и после электрогидрататора, мг - ион/дм³_{неф};

$W_{\text{вх}}$ и $W_{\text{вых}}$ – содержание воды в нефти до и после электродегидрататора, дм³_{H₂O}/дм³_{неф}

$W_{\text{пр}}$ – расход промывной воды, дм³_{H₂O}/дм³_{неф}.

W_x – доля пластовой воды, не смешавшейся с промывной водой, дм³_{H₂O}/дм³_{неф}

Составим баланс по хлор-иону на один литр перерабатываемой нефти:

$$\frac{C_{\text{вх}}^{\text{Cl}^-}}{W_{\text{вх}} + W_{\text{вых}}} \cdot (W_{\text{вых}} - W_x) + \frac{C_{\text{вх}}^{\text{Cl}^-}}{W_{\text{вх}}} \cdot W_x = C_{\text{вых}}^{\text{Cl}^-} \quad (3)$$

Выполнив преобразования уравнения (3), получим уравнение (4) для доли пластовой воды, не смешавшейся с промывной водой:

$$W_x = \left[\frac{C_{\text{вых}}^{\text{Cl}^-} (W_{\text{вх}} + W_{\text{пр}})}{C_{\text{вх}}^{\text{Cl}^-} W_{\text{вых}}} - 1 \right] \cdot \frac{W_{\text{вх}} \cdot W_{\text{вых}}}{W_{\text{пр}}} \quad (4)$$

ВЫВОДЫ

Присутствие в сырой нефти хлор-иона представляет собой проблему, результатом которой является усугубление коррозии и большое количество поломок оборудования, а также затруднение некоторых химических и физических реакций. Так как хлор-ион, присутствующий в нефти, содержится в водной фазе, удаление его и воды одновременно при помощи электростатического обезвоживания нефти представляет собой простое решение. Однако так как всю воду удалить невозможно, некоторое количество хлор-иона останется. Где зафиксирована высокая концентрация хлор-иона в водной фазе эмульсии, необходимо разбавить ее свежей водой с тем, чтобы снизить концентрацию, прежде чем удалять воду.

Для интенсификации обезвоживания и обессоливания нефти используют следующие технологические процессы:

1. Подогрев нефтяной эмульсии;
2. Химическая обработка;
3. Применение электрического поля;
4. Отстой нефти в гравитационном поле, которое можно заменить на центробежное.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ахметов А.Ф., Кондрашова Н.К., Герасимова Е.В.* Основы нефтепереработки: Учебное пособие. Т. 4. СПб.: Недра, 2012. 280 с.
2. *Баннов П.Г.* Процессы переработки нефти: Учебно-методическое пособие.– 2-е изд., перераб. и доп. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009. 368 с.
3. *Чухарева Н.В, Абрамова Р.Н., Болсуновская Л.М.* Коррозионные повреждения при транспорте скважинной продукции. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. 64 с.