Министерство нефтяной промышленности

ВНИИСПТнефть

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

РД 39-I-I26I-85

1986

gost.e-ecolog.ru

Министерство нефтяной промышленности
ВНИИСПТнефть

УТВЕРЖДЕН
первым заместителем министра
В.И.Игревским
11 марта 1985 года

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
РД 39-I-I26I-85

1986

"Технологический регламент по применению деэмульгаторов в процессах подготовки нефти" разработан сотрудниками института ВНИИСПТнефть: заведующим сектором, к.т.н. Емковым А.А., с.н.с. Протасовой Л.А., с.н.с. Ворончихиной Д.П., с.н.с. Шагибековой М.М., с.н.с. Исанбаевым А.Г.

Регламент разработан на основании обобщения отраслевого опыта технологии применения деэмульгаторов в системах сбора и подготовки нефти на месторождениях Советского Союза.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Технологический регламент по применению деэмульгатора в процессах подготовки нефти

Методические указания
РД 39-I- I26I-85

Вводится впервые

Срок введения установлен с I986г.

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

I.I. В нефтяной промышленности на месторождениях Советского Союза при подготовке нефти применяется широкий ассортимент деэмульгаторов. Достижения научно-технического прогресса в химии деэмульгаторов привели к значительным изменениям технологии обезвоживания и обессоливания нефти. Однако отсутствие единого и достаточно полного руководящего документа по применению деэмульгаторов вызывает трудности в определении технологического обеспечения процессов подготовки нефти, приводит к перерасходу реагентов и затрудняет получение нефти высокого качества.

I.2. Руководящий документ составлен на основе обобщения рационального опыта, накопленного в отрасли в области технологии применения деэмульгаторов.

I.3. Руководящий документ распространяется на процесс исследования и разработки регламентов, внедрение технологии применения деэмульгаторов на конкретной термохимической или электрообессоливающей установках подготовки нефти. В нем устанавливаются основные положения технологии применения деэмульгаторов в процессах внутрипромыслового сбора и подготовки нефти: выбор марки реагента, определение способа подачи, точек ввода, условий применения деэмульгатора, методов контроля и техники безопасного ведения работ. Рекомендации могут быть использованы в разработке технологического регламента при проектировании новых установок подготовки нефти.

I.4. Методические указания являются руководящим документом для работников отраслевых и территориальных институтов, а также хорошо оснащенных ЦНИПРов нефтегазодобывающих предприятий, имеющих опыт в исследованиях по подбору деэмульгаторов и внедрении технологии их применения.

2. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

2.I. Под технологией применения деэмульгаторов при сборе и подготовке нефти следует понимать совокупность эффективных приемов работы и способов обработки нефтяной эмульсии с помощью химических реагентов.

2.2. Целью технологии применения деэмульгаторов является эффективное разрушение нефтяных эмульсий на пути движения от групповых пунктов сбора до товарных резервуаров нефтесборных парков.

2.3. Технология применения деэмульгаторов основывается на комплексе физических (растворение, диффузия, седиментация), физико-химических (адсорбционное взаимодействие на границах раздела фаз, коалесценция) и коллоидно-химических (смачивание, пептизация,

флокуляция и т.д.) явлений. В результате происходят глубокие качественные изменения в механизме стабилизации нефтяной эмульсии и последняя приобретает способность к разделению на исходные фазы.

2.4. На пути движения нефтяной эмульсии от скважины до товарных резервуаров может быть выделен ряд участков с определенными технологическими операциями, различающихся задачами и функциональными характеристиками. Протяженность и число операций принимается из условия выполнения за определенный период времени технологической функции при однократной обработке единицы объема нефтяной эмульсии деэмульгатором.

2.5. Степень разрушения нефтяной эмульсии на конкретном участке её движения предусматривается в зависимости от задачи, которая определена этому участку общей технологией подготовки нефти. При этом содержание воды в нефти может быть принято:

- при организации сброса воды на промежуточных пунктах сбора - максимальное отделение свободной воды;

- после предварительного обезвоживания нефти на УПН (ступень предварительного сброса воды) - не более 20 %;

- после глубокого обезвоживания или обессоливания - в соответствии с ГОСТ 9965-76, либо другим документом, регламентирующим качество подготовки нефти (ОСТ, ТУ).

2.6. Обработка нефтяной эмульсии деэмульгатором включает непрерывное его дозирование с помощью типовых дозирующих средств, диспергирование деэмульгаторов энергией сырьевого потока либо с помощью специальных устройств, массообмен распределенного деэмульгатора с веществом отабилизирующих оболочек глобул воды и разделение эмульсии на исходные фазы при отстаивании в динамических условиях.

2.7. Месторасположение точек ввода деэмульгатора определяется типом реагента, физико-химическими свойствами нефти и пластовой воды, теплового и гидродинамического режима потока. Правильно

определенный ввод деэмульгатора обеспечивает оптимальный уровень разрушения нефтяной эмульсии до аппарата разделения фаз.

2.8. При разработке и осуществлении технологии сброса воды на промежуточных пунктах сбора и на ступени предварительного сброса установок подготовки нефти используются принципы совмещенной технологии сбора и подготовки нефти (нейтрализация дисперги-рующего влияния трубопроводов, снижение гидравлического сопротивления трубопроводов, подготовка продукции к расслоению, улучшение работы сепарационных установок и ступени предварительного сброса воды). Это достигается подбором оптимального деэмульгатора и организацией раннего его ввода.

2.9. Аппаратурное оформление технологии подготовки нефти с применением деэмульгаторов осуществляется в соответствии с РД 39-I-I59-79 "Унифицированные технологические схемы комплексов сбора, подготовки нефти, газа и воды нефтегазодобывающих районов" (Куйбышев, Гипровостокнефть, I979).

2.I0. Аналитический контроль технологии применения деэмульгатора основан на определении изменений качества подготавливаемой эмульсии.

3. ТЕХНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАБАТЫВАЕМЫХ СРЕД И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.I. Характеристика нефти и нефтяной эмульсии

3.I.I. Нефтяные эмульсии месторождений Советского Союза отличаются физико-химическими свойствами, наличием твердых включений различной природы и обладают различной устойчивостью. Эти особенности в каждом конкретном случае требуют применения разнообразных технологических приемов и различного аппаратурного оформления процесса подготовки нефти.

3.I.2. На первом этапе разработки технологии применения деэмульгатора систематизируются или по мере необходимости определяются опытным путем физические свойства нефтяных эмульсий и климатические условия региона.

3.I.3. Для нефтяной эмульсии определяются следующие физические свойства:

температура в момент отбора пробы (термометром);

плотность по ГОСТ 3900-47;

содержание воды по ГОСТ 2477-65;

содержание хлористых солей по ГОСТ 21534-76;

содержание механических примесей и агрегативная устойчивость по РД 39-I-I000-84 "Методика совместного определения содержания механических примесей и агрегативной устойчивости нефтяных эмульсий"(Уфа, ВНИИСПТнефть, I984).

3.I.4. Отбор проб нефтяной эмульсии и товарной нефти не менее I0 л производится из отдельной скважины, групповой установки или общего пункта сбора по ГОСТ 2517-80. При назначении места отбора пробы руководствуются следующим:

- для исследования параметров предварительного обезвоживания содержание воды в пробе должно находиться в пределах от 20 до 50%;

- для определения параметров глубокого обезвоживания содержание воды не должно быть более 20%, а дисперсность не должна выходить за пределы 6-20 мкм.

3.I.5. Если месторождение находится в безводной стадии эксплуатации или месторождение достаточно отдалено, то исследования могут быть осуществлены на искусственных эмульсиях, приготовленных путем смешения безводной нефти и пластовой воды. Параметры искусственной эмульсии должны соответствовать п 3.I.4. В отдельных случаях (при исследовании параметров глубокого обезвоживания) искусственная эмульсия также может быть приготовлена из нефти, полученной после определения параметров предварительного сброса воды (см.п.II.4),

если содержание остаточной воды в ней не превышает 5 %.

3.I.6. У подготовленной (товарной) нефти определяются плотность (ГОСТ 3900-47), содержание воды (ГОСТ 2477-65), солей (ГОСТ 2I534-76), механических примесей (ГОСТ 6370-83) и давление насыщенных паров (ГОСТ I756-52).

3.I.7. Плотность воды, сопутствующей добываемой нефти, определяется по ГОСТ 3900-47.

3.I.8. Для приготовления искусственной эмульсии используют пластовую воду, отобранную из продуктивного пласта, типичного для данного месторождения, либо пластовую воду аналогичных геологических горизонтов других месторождений данного нефтяного района. Отобранная проба пластовой воды хранится в пластмассовом или стеклянном сосуде под слоем нефти. Срок хранения не должен превышать I месяц.

3.I.9. Пресная вода, используемая в технологии, должна соответствовать ГОСТ 2874-82. В её отсутствие - допускается применение технической или дренажной воды общей жесткостью не выше 7 мг-экв/л и плотностью не выше I0I0 кг/м^3.

3.I.I0. Климатические условия нефтяного региона определяются среднесезонными, а также абсолютными минимальными и максимальными температурами воздуха и грунта.

3.2. Общая характеристика деэмульгатора

3.2.I. Современные деэмульгаторы являются неионогенными поверхностноактивными веществами, которые получают присоединением окиси этилена и пропилена к органическим веществам с подвижным атомом водорода. При изменении числа молей окиси этилена и пропилена получаются химические соединения, определенным образом сбалансированные по гидрофобно-гидрофильным свойствам и обладающие высокой деэмульгирующей способностью по отношению к эмульсии конкретного нефтяного месторождения.

3.2.2. Деэмульгатор характеризуется рядом физических свойств, определяющих технологичность их применения:

агрегатное состояние и однородность (определяется визуально осмотром пробы, помещенной в пробирку по ГОСТ 23932-79Е;

содержание основного вещества в продукте (определяется по известной технической характеристике либо по методикам, помещенным в технических условиях на конкретный продукт);

плотность (ГОСТ 3900-47);

вязкость при минимальной температуре воздуха нефтяного региона (ГОСТ 33-82);

температура застывания (ГОСТ 20287-74);

температура вспышки (ГОСТ 6356-75).

3.2.3. Отбор проб деэмульгатора производится по ГОСТ 2517-80.

3.2.4. В товарном продукте содержится 50-80 % основного вещества и 20-50 %-растворителя. В качестве растворителя используются различные спирты (метиловый (изо)-пропиловый, (изо)-бутиловый и т.д.), ароматические и алкилароматические углеводороды (толуол, ксилол, этилбензол, метилстирол и т.д.), а также их смеси.

3.2.5. Современные деэмульгаторы представляют собой готовые к применению однородные вязкие жидкости (1,2-1,4 Па.с) с температурой вспышки от 5 до 100 °С и застывающие не ниже -30 °С. Общая характеристика ряда деэмульгаторов, нашедших широкое применение на месторождениях Советского Союза, приведена в приложении 1.

3.2.6. В зависимости от типа растворителя деэмульгаторы могут относиться к различным группам пожарной опасности и токсичности (см.п.10.2 и 10.3).

4. ВЫБОР ДЕЭМУЛЬГАТОРА

4.1. Выбор эффективного деэмульгатора и оценка его пригодности для процессов подготовки нефти производится на основании результатов лабораторных и опытно-промышленных испытаний.

В основу подбора деэмульгатора положена схема исследований (рис.I), которая содержит ряд последовательных определений наиболее характерных свойств реагента. Каждое из определений располагается на заданном уровне, характеризующем этапность поиска деэмульгатора. На каждом из уровней исследований используются известные из лабораторной практики методики (разд. II).
На верхних уровнях производится предварительное отсеивание или назначаются ограничительные приемы для дальнейшего использования деэмульгаторов, а на нижних уровнях - подробные исследования деэмульгаторов, оставшихся после отсеивания.

Такая стратегия позволяет разумно организовать громоздкий и трудоемкий процесс выбора небольшого числа эффективных деэмульгаторов из большого числа потенциально возможных.

4.2. Согласно предложенной схеме выбора деэмульгатора исследования начинаются с определения его внешнего вида, температуры застывания и реологических свойств (см.п.3.2.2.). Деэмульгатор должен быть однородной жидкостью без взвешенных и оседающих частиц, а по температуре застывания и реологическим свойствам должен соответствовать климатическим условиям нефтяного региона (п.п.3.I.I0, 3.2.2 и 3.2.5). Реагенты, удовлетворяющие этим требованиям, направляются на дальнейшие испытания, а не соответствующие направляются в блок принятия решения (см.п.4.4).

4.3. Качественная оценка деэмульгирующей способности производится на основании теплохимических опытов (п.II.2). Деэмульгаторы, показавшие достаточно высокое деэмульгирующее действие, направляются на следующую ступень исследований, а реагенты с низкими деэмульгирующими свойствами в блок принятия решения (см.п.4.4).

4.4. Блок принятия решений в схеме подбора деэмульгатора (см.рис.I) дает разрешение на дальнейшие испытания с указанием особых условий, в которых с наибольшей полнотой возможно раскрытие деэмульгирующих свойств реагента, либо отсеивает малоэффек-

СХЕМА ПОДБОРА ДЕЭМУЛЬГАТОРА

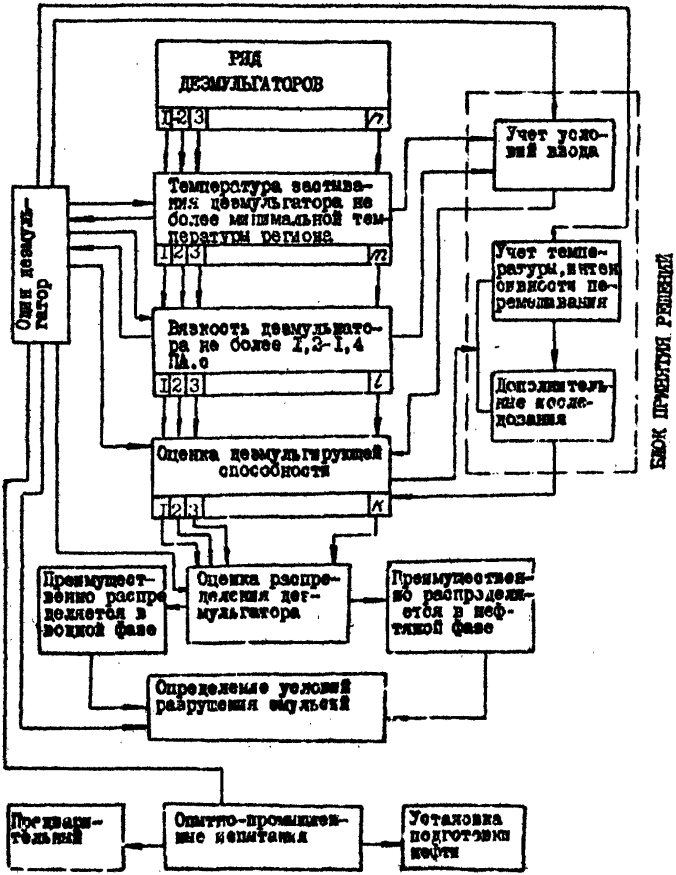


Рис. I

тивные реагенты непосредственно на верхних уровнях исследований. Так требования по низкой температуре застывания или реологическим свойствам (см.п.4.2) могут быть разрешены по характерным условиям реагентного блока конкретной установки подготовки нефти. Здесь же проводятся дополнительные испытания реагентов, направленных после выполнения п.4.2 в блок принятия решения. Испытания производятся по п.II.2.3.2 при более интенсивном перемешивании деэмульгатора с нефтяной эмульсией и выясняются температурные условия их применения. На основании полученных результатов принимается окончательное решение о дальнейших испытаниях деэмульгатора, либо нецелесообразности их проведения.

4.5. Далее деэмульгатор подбирается применительно к процессам подготовки нефти с учетом молекулярно-массового распределения в нефти и в воде (п.II.3) и требований пп.2.4 и 2.5. Деэмульгаторы с большим коэффициентом распределения в нефтяной фазе предпочтительнее применять для процессов сброса воды на дожимных насосных станциях и ступени предварительного сброса воды, а с меньшим коэффициентом - на установках подготовки нефти.

4.6. На нижних уровнях исследований определяются условия разрушения нефтяной эмульсии при обработке конкретным деэмульгатором по методике п.II.4. Полученные данные используются для определения удельного расхода деэмульгатора, расчета точки его подачи в сырьевой поток, выбора технологических параметров при опытно-промышленных испытаниях и организации технологического обеспечения подготовки нефти.

4.7. Опытно-промышленные испытания проводятся по методике раздела I2 при наличии на деэмульгатор соответствующего заключения организаций Минздрава и Миннефтепрома. Окончательный выбор деэмульгатора производится с учетом результата опытно-промышленных испытаний.

4.8. Полной схемой испытаний и подбора деэмульгатора следует руководствоваться при исследовании большого числа деэмульгаторов. В этом случае исследования проводятся по всем уровням схемы (оценка физического состояния и соответствия климатическим условиям региона, предварительное определение деэмульгирующего действия и распределения деэмульгатора в нефтяной и водной фазах, а также определение условий применения). Если деэмульгатор подбирается из небольшого числа исследуемых реагентов или если ряд его свойств известен, то испытания могут быть проведены с любого из указанных на схеме уровней.

5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ДОЗИРОВАНИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРА

5.I. Способы дозирования

5.I.I. Деэмульгатор вводится в нефтяную эмульсию в следующих формах:

- в концентрированном виде (подача в товарной форме);
- в виде раствора (дисперсии) в товарной (обезвоженной) нефти;
- в виде раствора в пресной или дренажной воде (подача в виде водного раствора);
- в составе эмульсионной системы типа вода-масло или масло-вода, где в качестве эмульгирующего агента применен деэмульгатор.

5.I.2. Первая форма подачи деэмульгатора в водонефтяную эмульсию получила распространение в процессах как внутрипромыслового сбора нефти, так и её подготовки в нефтесборных парках. Следующие 2 формы применяются исключительно на установках подготовки нефти. Способ подачи деэмульгатора в составе эмульсионной системы масло/вода находится в стадии промышленной апробации.

5.I.3. Четких разграничений в выборе формы подачи деэмульгатора не найдено. Поэтому при выборе необходимого способа обычно исходят из описания гидродинамической и дисперсионной характерис-

тики нефтяного потока, наличия соответствующего дозировочного оборудования и его обслуживания на установке подготовки нефти. При прочих равных условиях предпочтение отдается способу, предусматривающему разбавление деэмульгатора. Применение разбавленных растворов обеспечивает лучшее распределение деэмульгатора в обрабатываемой нефтяной среде, уменьшает время массообмена деэмульгатора с веществом адсорбционного слоя на глобулах эмульгированной пластовой воды и в ряде случаев приводит к снижению расхода деэмульгатора на I5-20 %.

5 2. Способ дозирования деэмульгатора в товарной форме

5.2.I. Технологическая схема дозирования деэмульгатора в товарной форме составляется из обвязанных друг с другом мерника, насоса для закачки деэмульгатора в мерник и дозировочного насоса (рис.2). Для той же цели в промышленном исполнении выпускаются специальные блоки дозирования химреагентов типа БР (см.п.6.I).

5.2.2. Подача деэмульгатора дозировочным насосом осуществляется по количеству обрабатываемой эмульсионной нефти, содержанию воды в эмульсии и удельному расходу деэмульгатора в соответствии с формулой

$$П_1 = Q \cdot q \frac{\rho_{эм}}{\rho_{деэм}} (1 - 0{,}01 W) \cdot 10^{-3}, \qquad (I)$$

где $П_1$ - расход концентрированного деэмульгатора, л/ч;

Q - расход нефтяной эмульсии, $м^3/ч$;

q - удельный расход деэмульгатора, г/т;

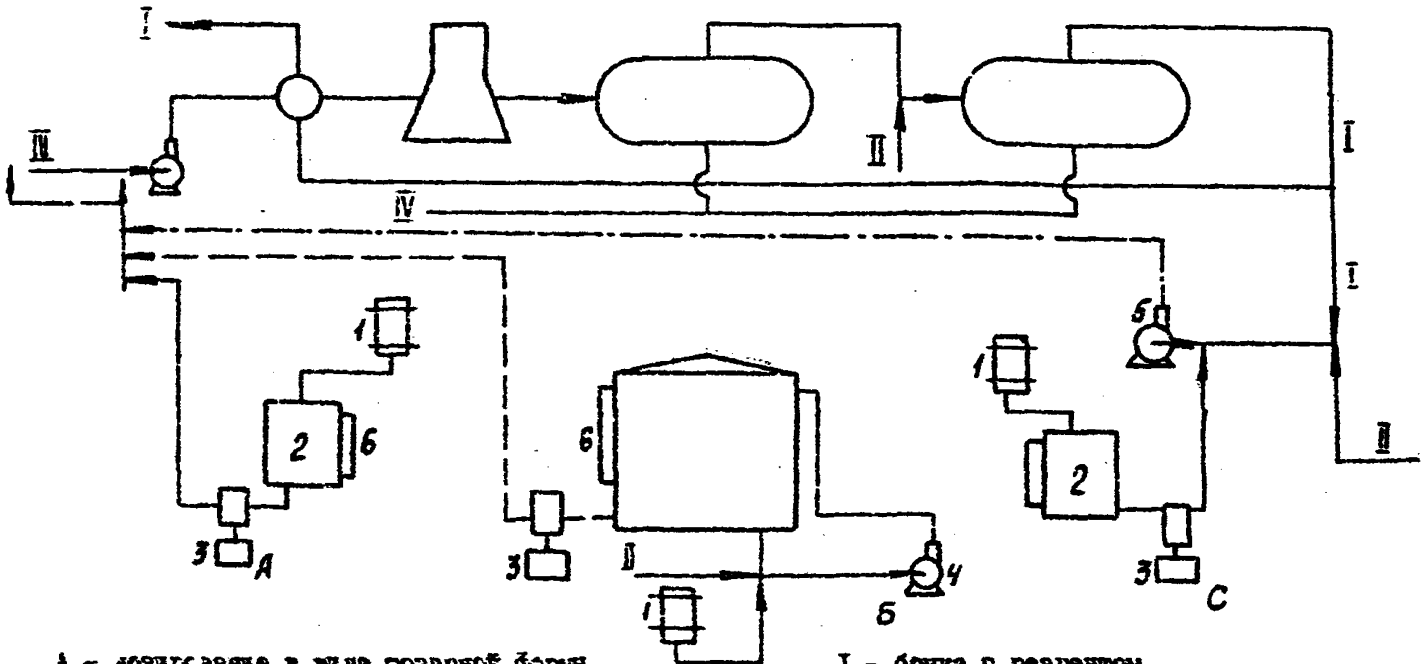
$\rho_{эм}$ - плотность нефтяной эмульсии, $кг/м^3$;

$\rho_{деэм}$ - плотность деэмульгатора, $кг/м^3$;

W - содержание воды в эмульсии, %;

0,0I и $I0^{-3}$ - пересчетные коэффициенты.

Варианты дозирования реагента-деэмульгатора на УПН



А, Б, С - дозирование в виде товарной формы
А, Б, С - дозирование в виде водного раствора
А, Б, С - дозирование в виде эмульсии в товарной нефти или в виде эмульсии в водонефтяной эмульсии
I - товарная нефть
II - пресная (или сточная) вода
III - сырая нефть, IV - пресная вода

I - бочка с реагентом
2 - емкость-мерник
3 - дозировочный насос
4 - циркуляционный насос
5 - насос для перемешивания деэмульгатора с носителем
6 - замерное стекло

Рис.2

5.2.3. Расчетное значение расхода деэмульгатора устанавливается и контролируется по указателю изменения уровня реагента в мерной емкости.

5.3. Способ приготовления и дозирования деэмульгатора в виде раствора (дисперсии) в нефти

5.3.I. Для приготовления рабочего раствора или дисперсии деэмульгатора в углеводороде целесообразно использовать в качестве растворителя товарную нефть по ГОСТ 9965-76. Допускается к применению для тех же целей предварительно обезвоженная нефть с содержанием воды не более 5 %.

5.3.2. При подаче деэмульгатора в нефтяном растворе (дисперсии в нефти) применяется поточная схема института СибНИИНП, предложенная в РД 39-I-40I-80 "Руководство по применению реагентов деэмульгаторов при деэмульсации нефти на месторождениях Западной Сибири", (Тюмень, СибНИИНП, 1980). Необходимое оборудование выбирается в соответствии с разделом 6.

5.3.3. Деэмульгатор закачивается в мерник, запускаются центробежные насосы узла смешения с подачей нефти по п.5.3.I, и на прием этих насосов подается в необходимых количествах деэмульгатор дозировочными насосами или с помощью блока БР. Раствор циркулируется в насосе через байпас в объемном соотношении от 0,5:I до I:I и тем же насосом дозируется в нужную точку технологической цепи в соответствии с разделом 7. Регулирование насоса производится комбинированием дроссельного перепуска жидкости по байпасу с легким дросселированием в нагнетательной линии.

5.3.4. Расход рабочего раствора (дисперсии) деэмульгатора, дозируемого в нефтяную эмульсию, устанавливается из расхода эмульсии, обводненности, величины рабочей концентрации и удельного рас-

хода реагента в соответствии с формулой

$$П_2 = Qq \frac{\rho_{эм}}{\rho_{деэм}} (1-0{,}01W) \cdot 10^{-4}, \qquad (2)$$

где $П_2$ – расход рабочего раствора деэмульгатора, м^3/ч;

C – концентрация рабочего раствора деэмульгатора, %;

$\rho_{рост.}$ – плотность рабочего раствора (дисперсии) деэмульгатора, кг/м^3;

0,1 и 10^{-4} – пересчетные коэффициенты.

5.3.5. Общий расход рабочего раствора, циркулирующего через насос и смесительное устройство рассчитывается по формуле

$$П_з = К \cdot П_2, \qquad (3)$$

где К – коэффициент, учитывающий расход раствора в байпасной линии смесительного устройства (К=1,5–2,0);

$П_з$ – производительность насоса в смесительном устройстве, м^3/ч.

5.3.6. Оптимальная концентрация рабочего раствора деэмульгатора в товарной нефти для месторождений Западной Сибири рекомендуется в пределах 0,2–0,5 %. Для нефтей, содержащих свыше 10 % ароматических углеводородов концентрация может быть повышена в 1,5–2,0 раза.

5.4. Способ приготовления и дозирования деэмульгатора в виде водного раствора

5.4.1. Для приготовления рабочего раствора деэмульгатора используется вода (см.п.3.19).

5.4.2. Деэмульгатор, применяемый для приготовления рабочего раствора, должен иметь коэффициент распределения, сдвинутый в сторону водной фазы (см.п.4.5).

5.4.3. Температура воды должна быть не менее чем на 5 °С-

ниже области температур помутнения рабочего раствора деэмульгатора.

5.4.4. Процесс приготовления рабочего раствора деэмульгатора в воде может осуществляться двумя путями:

- согласно поточной схеме, описанной в п.5.3;

- непосредственно в мерных емкостях.

При стационарном способе деэмульгатор закачивается в заполненную водой мкость и перемешивается в течение 5-10 минут известным способом (насос, сжатый воздух).

5.4.5. На основании промыслового опыта концентрация водного раствора принимается в зависимости от вида деэмульгатора в пределах 0,2-5 %.

5.5. Способ дозирования деэмульгатора в виде нефтеводореагентной эмульсии

5.5.1. Для приготовления реагентной эмульсии используется оборудование согласно разделу 6.

5.5.2. Эмульсия готовится следующим образом:
на прием центробежного насоса по п.6.5 подается обезвоженная с установки нефть (содержание воды до 1 % и температурой не выше 50 °С) с предварительно введенным деэмульгатором. В смесь вводится вода по п.3.19. Технология приготовления и дозирования такой эмульсии осуществляется согласно РД 39-1-976-83 и"Технология дозирования деэмульгаторов в виде тонкодисперсной эмульсии на месторождениях Западной Сибири" (Тюмень, СибНИИНП, 1983).

5.5.3. Состав нефтеводореагентной эмульсии: нефть - 70-80 % не более, вода - 20-30 % не более, деэмульгатор - 0,1-0,2 % не более для высокоэмульсионных нефтей и отечественных деэмульгаторов, 0,2-0,5 % - для остальных нефтей и деэмульгаторов.

6. ОБОРУДОВАНИЕ РЕАГЕНТНОГО БЛОКА УСТАНОВОК ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО СБРОСА ВОДЫ И ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

6.I. Для дозирования деэмульгатора используется следующее оборудование:

- дозировочный насос типа НД (ОСТ 26-06-2003-77);

- типовая реагентная емкость или мерник (емкость I-I00 $м^3$), снабженная указателем уровня, механическими или гидравлическими средствами для перемешивания и дыхательным клапаном;

- блоки дозирования химреагентов - БР-2,5, БР-I0, БР-25 и НДУ (I0/I0) (ОСТ 26-02-376-78).

6.2. Допускается к применению оборудование для дозирования химреагентов, изготовленное силами организаций в соответствии с требованиями "Правил безопасности при эксплуатации установок подготовки нефти на предприятиях нефтяной промышленности" (М., МНП, I976) и РД 39-22-20I-79 "Типовая инструкция по безопасности работ с применением поверхностно-активных веществ" (Уфа, ВостНИТБ, I979).

6.3. Насосы и мерники для деэмульгатора привязываются в соответствии с требованиями ВНП 3-84 "Нормы технологического проектирования объектов сбора, транспорта, подготовки нефти, газа и воды нефтяных месторождений"(М., МНП, I984).

6.4. Выбор дозировочного насоса или блока дозирования (БР) осуществляется по максимальной подаче деэмульгатора с учетом I,5-2,5 кратного увеличения его удельного расхода по сравнению с установленной нормой.

6.5. При поточном способе приготовления рабочих растворов деэмульгаторов используется смесительное устройство, представляющее собой насос, оборудованный байпасной линией. Рекомендуется применять центробежный (ТУ 26-02-455-72), либо шестеренчатый

(ТУ 26-06-911-75 или ТУ 26-06-1087-77) насос с высоким коэффициентом быстроходности. Насос должен обеспечивать расход, рассчитываемый по формулам (1,2).

6.6. Диаметр реагентопровода определяется графоаналитическим методом по расчетному расходу деэмульгатора. Скорость движения рабочего раствора деэмульгатора принимается в 1-2 м/с. Расчетная пропускная способность определяется в зависимости от способа подачи по формулам 1 и 3 с учетом возможности 1,5-2,5 кратного увеличения установленной дозировки деэмульгатора. Расчетный диаметр уточняется по сортаменту стальных труб (ГОСТ 8732-78).

6.7. Перекачка деэмульгатора из тары в мерник осуществляется отдельным насосом. Такой насос включен в состав оборудования блоков БР. Допускается слив деэмульгатора из бочек в рабочую емкость самотеком либо перекачкой компрессорным способом.

6.8. Реагентное хозяйство также предусматривает строительство огражденной крытой площадки для хранения бочкотары с деэмульгатором и располагаемой не ближе 50 м от мерников или насосной (СН245-71).

7. ПУНКТЫ ПОДАЧИ ДЕЭМУЛЬГАТОРА

7.1. Особенности подачи деэмульгатора при промежуточном сбросе воды на месторождении

7.1.1. Основными пунктами подачи деэмульгатора являются: забой скважины; газовая линия высокого давления газлифтных скважин, выкидные линии ГЗНУ, ГЗУ, распределительный коллектор на дожимной насосной станции, перед сепараторами первой ступени и т.д. В каждом конкретном случае выбор пункта подачи определяется технико-экономической целесообразностью его организации и возможностью обслуживания.

7.I.2. Технически оправданным является применение деэмульгаторов, обеспечивающих переход основного количества массы реагента в нефтяную среду (см.п.4.4 и II.3). Это связано с дальнейшим рациональным использованием деэмульгатора и необходимостью получения без дополнительной сложной очистки высокого качества отделяемых от нефти вод для утилизации в системе поддержания пластового давления. Как правило, более чистая вода на ступени предварительного сброса воды получается с применением деэмульгатора, у которого в качестве растворителя использованы не низшие спирты, а изобутанол или ароматические углеводороды. Такой деэмульгатор легче распределяется во внешней фазе обратной эмульсии воды в нефти и требует менее интенсивного перемешивания с нефтяной эмульсией для достижения его гомогенного распределения во внешней фазе эмульсии.

7.I.3. Расход деэмульгатора с лучшим массовым распределением в сторону нефтяной фазы определяется согласно п.4.5 и II.3. Приближенная оценка расхода деэмульгатора может быть принята из рекомендаций института Гипровостокнефть: 20-50 г/т-для легких и средних нефтей и 50-I00 г/т-для тяжелых высоковязких нефтей. При этом должен быть достигнут эффект разрушения эмульсии в соответствии с п.2.5.

7.I.4. Деэмульгатор вводится в трубопровод на определенном расстоянии от аппаратов сброса воды как в системе сбора, так и на УПН. Это расстояние может быть определено по формуле, полученной из предположения идентичности условий устойчивости дисперсных систем в мешалке и трубопроводе

$$L = \gamma t = 0{,}0523 \cdot n \cdot d \cdot \left(1 - \frac{a}{2d_c}\right) \cdot t, \qquad (4)$$

где γ - скорость движения эмульсий в трубопроводе 2), 1,5 м/сек;

n - число оборотов мешалки, об/мин.;

d - диаметр лопасти мешалки, м;

d_c - диаметр сосуда мешалки, м;

t - время перемешивания, с.

Для вычисления используются данные, полученные по методике п.II.4. Согласно промысловому опыту местоположение точки ввода деэмульгатора до ближайшего места сброса воды находится в пределах от 60 до 500 м.

7.I.5. Деэмульгатор подается в поток водонефтяной эмульсии, как правило, в товарной форме.

7.I.6. Для лучшего распределения деэмульгатора в потоке нефтяной эмульсии, последний дозируется либо на прием центробежного насоса через специальные устройства (диспергатор) соответствующими дозировочными насосами типа НД, либо с помощью специального агрегата НДУ I0/IC.

7.2. Особенности дозирования деэмульгатора на одноступенчатой УПН

7.2.I. Деэмульгатор вводится в трубопровод на определенном расстоянии до ступени сепарации в соответствии с п.7.I.4. перед подачей горячих дренажных вод с применением диспергирующих устройств.

7.2.2. В качестве деэмульгатора рекомендуется использовать реагент, имеющий преимущественное распределение в нефтяной фазе (см.п.4).

7.2.3. При дозировании может быть использована как товарная форма деэмульгатора согласно п.5.2, так и его нефтяные растворы согласно п.5.3.

7.2.4. В отдельных случаях для достижения качества подготовки нефти деэмульгатор может дополнительно подаваться также перед товарными резервуарами.

7.3. Дозирование деэмульгатора на многоступенчатой УПН

7.3.1. Деэмульгатор вводится в сырьевой поток нефтяной эмульсии перед её подогревом до температуры технологического процесса конкретной ступени подготовки нефти.

7.3.2. На многоступенчатой установке деэмульгатор подается одновременно перед ступенью предварительного сброса воды или непосредственно на сырьевой насос (при насосном варианте технологической схемы УПН), либо перед блоком нагрева (при байпасном варианте схемы).

7.3.3. Местоположение точки подачи деэмульгатора перед ступенью предварительного сброса воды определяется в соответствии с п.7.1.4. Деэмульгатор подается не менее чем за 10 м от точки рециркуляции горячей дренажной воды.

Целесообразность организации подачи деэмульгатора перед ступенью предварительного сброса воды определяется степенью разрушения (агрегативной устойчивостью нефтяной эмульсии). В случае низкой агрегативной устойчивости нефтяной эмульсии подача деэмульгатора перед ступенью предварительного сброса воды не производится.

7.3.4. На многоступенчатой установке может быть использован деэмульгатор, специально подобранный в соответствии с разделом 4 и п.II.4. Однако технически оправданным является применение реагентов, обеспечивающих переход основного количества деэмульгатора в водную фазу (определяется по методике п.II.3), что связано с его дальнейшим рациональным использованием, а также необходимостью утилизации тепла дренажных вод со ступеней обезвоживания и обессоливания путем их рециркуляции в поток сырой нефти в соответствии с п.2.9.

7.3.5. На установке может быть использована любая из известных форм подачи деэмульгатора (см.п.5).

Если деэмульгатор применяется в виде водного раствора, то температура нефтяной эмульсии в точке ввода не должна превышать температуры помутнения водного раствора (температура дегидратации оксиэтиленовых звеньев). После смешения деэмульгатора с нефтяной эмульсией последняя может быть нагрета до температуры деэмульсации.

7.3.6. Расход деэмульгатора между ступенями УПН принимается в соответствии с экспериментальными данными по п.7.3 и распределяется в соответствии с соотношением

$$\frac{П^{(I)}}{П^{(2)}} = 0{,}3 \div 0{,}5,$$

где $П^{(I)}$ и $П^{(2)}$ – расходы деэмульгатора в точках (I) и (2), л/ч.

Общий расход деэмульгатора П соответствует сумме расходов на каждую ступень подготовки нефти

$$П = П^{(I)} + П^{(2)} = (I{,}3 \div I{,}5)\, П^{(2)}.$$

В дальнейшем соотношение расходов деэмульгатора на каждую ступень установки уточняется экспериментально.

8. КОНТРОЛЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОДГОТОВКИ НЕФТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

8.I. Показатели технологического режима подготовки нефти (технологическая карта)

8.I.I. Для ведения технологического процесса подготовки нефти с применением деэмульгатора на каждой установке выделяются точки, в которых осуществляется контроль того или иного параметра. Рекомендуемые точки для контроля параметров приведены на схеме типовой установки подготовки нефти (рис.3).

8.I.2. Для каждой установки разрабатывается технологическая карта параметров, регламентирующих ход процесса подготовки нефти. Основные виды регулируемых и контролируемых параметров подготовки нефти в каждой из выбранных точек схемы приведены в табл.I.

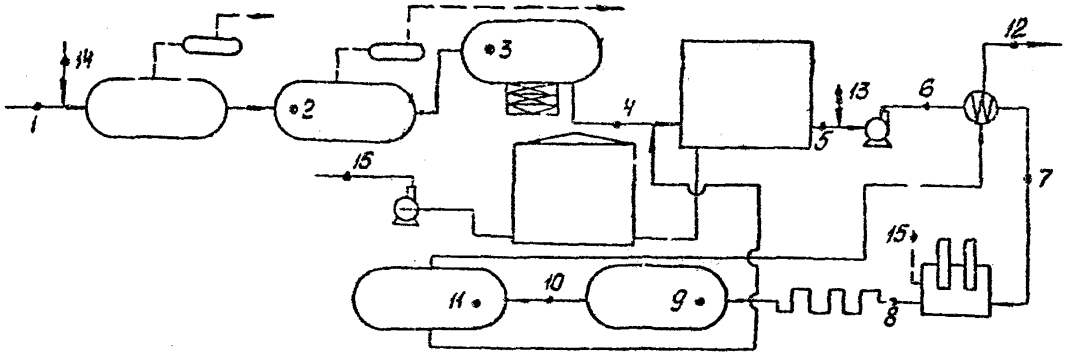
8.I.3. Параметры технологического процесса подготовки нефти выбираются исходя из аппаратурного оформления, технической оснащенности производства и стойкости нефтяной эмульсии. Выбранные параметры технологического процесса должны предусматривать получение товарной нефти по ГОСТ 9965-76.

8.I.4. Разработанная карта согласуется главным технологом НГДУ и утверждается главным инженером НГДУ.

8.I.5. Несоблюдение технологической карты фиксируется старшим оператором в операторном журнале, указываются причины несоблюдения технологической карты. Если несоблюдение технологической карты приводит к выходу некондиционной товарной нефти или выходу из строя оборудования, случай расценивается как авария и разбирается на аварийной комиссии.

8.I.6. Технологическая карта разрабатывается сроком на I год. При необходимости внесения технических и технологических изменений издается соответствующее распоряжение за подписью главного инженера НГДУ.

Типовая схема установки подготовки нефти и точки отбора проб



Точки отбора проб для анализов

1 - сырая нефть
2 - в сепараторе II ступени
3 - в сепараторе III ступени
4 - перед предварительным сбросом
5 - после предварительного сброса
6 - после сырьевых насосов
7 - после теплообменников
8 - после печи
9 - в отстойниках I ступени
10 - после обезвоживания
11 - в отстойниках II ступени
12 - товарная нефть
13, 14 - точки подачи деэмульгатора
15 - вода на КНС

Рис.3

Таблица I.

Параметры технологической карты и точки их контроля по технологической схеме

Наименование параметров	Ед. изм	Нефть	Сепараторы			Сырьевой резервуар	Подача дезэмульгатора	Выкид сырьевого насоса	После теплообменников	После печи	Отстойники	Вода на КНС	Топливный газ	Нефть после отстойников	Товарная нефть
			I ст	II ст	конечная										
Производительность	м³/ч				3			6						10	
Обводненность	%	1						6			9				
Расход реагента	г/т	14					15								
Давление	кгс/см²	1		2	3			6	7	8	9		7	11	
Уровень раздела фаз	м			2	3	5									
Содержание солей	мг/л	1						6			10			11	12
Содержание воды	%	1				5		6			10			11	12
Содержание мехпримесей	%	1						6			10			11	12
Агрегативная устойчивость	%	1				5		6			10				
Давление насыщенных паров	мм рт.ст.														12
Содержание нефти	мг/л											15			
Температура	°С	1		2	3	4			7						12
Расход газа	м³/ч			2	3								7		

Примечание: Заштрихованные ячейки означают контролируемый параметр, цифра в ячейке – точка аналитического контроля на схеме.

8.2. Аналитический контроль технологического процесса

8.2.I. Параметры контроля приведены в табл.2.

Таблица 2.

Наименование стадии процесса, место отбора проб	Что контролируется	Частота контроля	Методы испытаний
Нефть на входе на установку	Содержание воды, агрегативная устойчивость	4 раза в смену, периодически по мере необходимости	п.3.I.3.
Нефть на выходе из блока предварительного сброса воды.	Содержание воды, агрегативная устойчивость	2 раза в смену периодически по мере необходимости	п.3.I.3.
Обезвоженная нефть после отстойников	Содержание воды, содержание солей, агрегативная устойчивость	2 раза в смену по мере необход. -"-	п.3.I.3.
Обессоленная нефть после отстойников ступени обессоливания (электродегидраторов)	Содержание солей, содержание воды, содержание механпримесей	4 раза в смену -"- по мере необход.	п.3.I.3.
Товарная нефть из резервуара (на пункте приема-сдачи)	Содержание воды, содержание солей, содержание механпримесей	по накопительной пробе I раз в смену I раз в декаду	п.3.I.6
	плотность	по мере сдачи	п.3.I.3.
	температура	-"-	
	давление насыщенных паров	I раз в месяц	
Блок приготовления и дозирования деэмульгатора	Физические показатели	По мере поступления новых партий	п.3.2.2 и технические условия на реагент
	Содержание деэмульгатора в рабочем растворе	Периодически	по п.8.2.4

8.2.2. Общий расход деэмульгатора определяется по показаниям расходомера на выкиде дозировочного насоса либо по замерному стеклу мерной емкости.

8.2.3. Качество раствора деэмульгатора определяется по внешнему виду пробы, отобранной из реагентопровода в мерный цилиндр емкостью 100-200 мл. В момент отбора пробы нефтяного раствора (дисперсии) на дне цилиндра не должно быть отдельных крупных капель деэмульгатора. Водный же раствор деэмульгатора должен быть однородным и прозрачным.

8.2.4. Контроль концентрации рабочих растворов деэмульгатора осуществляется методом понижения поверхностного натяжения границы раздела нефть-вода в присутствии деэмульгатора согласно РД 39-I-40I-80 "Руководство по применению реагентов-деэмульгаторов при деэмульсации нефти на месторождениях Западной Сибири" (Тюмень, СибНИИНП, 1980).

8.2.5. Качественная оценка степени перемешивания нефтяной эмульсии с деэмульгатором производится по рекомендации ПермНИПИнефть: если проба эмульсии, взятая из коллектора, разрушается без дополнительного встряхивания, то перемешивание реагента произошло полное и место подачи его в поток выбрано правильно. Если же для достижения видимого разрушения необходимо встряхивание, то это указывает на необходимость переноса точки ввода реагента дальше от установки либо на принятие мер по более интенсивному перемешиванию.

8.3. Возможные неполадки технологического процесса и способы их устранения

8.3.1. В процессе работы могут возникнуть следующие неполадки:

повышение или снижение давления в системе коммуникаций дозиро-

вания деэмульгатора;

повышение или снижение давления и температуры в нагревательных и отстойных аппаратах;

резкое изменение уровней жидкости или границ раздела фаз жидкость-газ, нефть-вода в аппаратах;

отключение электроэнергии;

неполадки в аппаратах КИП и А.

8.3.2. Если возникающие неполадки не приводят к получению нефти нетоварной кондиции, расширению зоны аварийной ситуации, изменению пожароопасности или нарушению техники безопасности, то они устраняются вахтовым персоналом.

Если неполадки приведят к временному изменению режима, но не вызывают последствий, решение может принять старший по вахте, доложив об этом дежурному диспетчеру НГДУ, предварительно приняв меры по их локализации и устранению.

8.3.3. Если возникшие неполадки не могут быть немедленно устранены и влекут за собой остановку скважин, повышают пожароопасность, расширяют зону опасности, то по решению старшего по вахте принимаются меры к временной остановке установки до устранения неполадок (внезапное прекращение откачки нефти, выход из строя оборудования, без которого нельзя продолжить работу установки; порыв нефтепровода; повышение давления в аппарате сверх допустимого; отключение электроэнергии, взрывы и пожары в товарном или сырьевом парке, насосных или других аппаратах установки подготовки нефти). В этом случае действия персонала должны быть предусмотрены "Планом ликвидации аварий на установке", утвержденным главным инженером НГДУ.

8.3.4. Кроме аварийных случаев, установка может быть остановлена на текущий или капитальный ремонт при отсутствии свободных емкостей или резервуаров в парке подготовки нефти и других конкретных ситуациях.

8.3.5. В плане пуска и остановки конкретно указываются аппараты, задвижки, насосы, перемычки и т.д., согласно описанию технологической схемы. В зимнее время простоя установки необходимо перечислить мероприятия по предотвращению размораживания реагентных линий, насосов, аппаратов и коммуникаций.

8.3.6. После выполнения работ по плану при остановке установки разрешение на пуск ее дает начальник цеха. Запуск производится под руководством начальника установки по утвержденному главным инженером НГДУ плану пуска.

8.4. Совместное применение деэмульгатора с ингибиторами коррозии и солеотложений

8.4.1. Ситуация одновременного применения нескольких реагентов может возникнуть при эксплуатации систем сбора. В этом случае осуществляются комплексные исследования: для деэмульгаторов и ингибиторов коррозии в соответствии с РД 39-30-574-81 "Методика определения коррозионной агрессивности и оценки совместимости с ингибиторами коррозии химреагентов, применяемых в нефтедобыче" (Уфа, ВНИИСПТнефть, 1982); для деэмульгаторов и ингибиторов солеотложений в соответствии с РД 39-I-641-81 "Методика подбора ингибиторов отложения солей для технологических процессов подготовки нефти" (Уфа, ВНИИСПТнефть, 1982).

8.4.2. Во избежание снижения показателей назначения либо получения не поддающейся дозировке вязкой массы в результате их химического взаимодействия организуется подача реагентов в поток нефтяной эмульсии отдельными насосами в соответствии с требованиями руководств на дозируемые химические соединения.

8.4.3. Контроль совместного применения реагентов осуществляется в соответствии с требованиями основного технологического процесса (см.п.5) и показателями назначения дополнительного реагента (ингибитора солеотложения и коррозии).

9. ТРАНСПОРТИРОВКА И ХРАНЕНИЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРА

9.1. Деэмульгаторы затариваются в железнодорожные цистерны, автоцистерны и чистые сухие стальные бочки вместимостью 100-200 л. Бочки герметично закрываются навинчивающимися пробками с прокладками из маслобензолостойкого материала.

9.2. Маркировка тары производится в соответствии с общими требованиями ГОСТ 14192-77.

9.3. На каждой бочке должна быть водостойкая надпись, содержащая:

наименование продукта;

наименование изготовителя или его товарный знак;

масса брутто и нетто;

дата изготовления;

номер партии;

предупредительная надпись о ядовитости продукта;

предупредительный знак № 2 (ГОСТ 14192-77) о недопустимости нагрева;

предупредительный знак № 7 (ГОСТ 14192-77 о необходимости герметичного закрытия при транспортировании и хранении.

9.4. Для деэмульгаторов, содержащих метанол, надпись о ядовитости продукта включает:

продукт содержит... % метанола;

яд 2ой категории;

растворитель I-й группы опасности;

очень опасен для здоровья.

9.5. Деэмульгатор транспортируется всеми видами транспорта с учетом предупредительных знаков и установленных правил перевозки опасных грузов на данном виде транспорта.

9.6. На установках должен быть налажен строгий учет поступления и расхода деэмульгатора.

9.7. Деэмульгатор хранится в закрытом неотапливаемом помещении или на имеющих навес огражденных площадках, закрываемых на замок и расположенных в соответствии с СН-245-71, а в холодное время года одно- двухсуточный запас-в отапливаемом помещении.

9.8. При хранении деэмульгатора в бочках последние устанавливаются пробками вверх. Реагент хранится при температурах не выше 50 °С.

9.9. Места хранения должны иметь предупреждающие знаки "Огнеопасно", "Яд" по ГОСТ 12.4.026-76 ССБТ "Цвета сигнальные и знаки безопасности".

10. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОГО ВЕДЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА

10.1. Общие нормативные документы

10.1.1. При применении деэмульгаторов в процессах подготовки нефти необходимо руководствоваться:

"Правилами безопасности при эксплуатации установок подготовки нефти на предприятиях нефтяной промышленности", утвержденными Госгортехнадзором СССР 16 июля 1976 г. (М.,МНП,1976);

"Правилами безопасности в нефтегазодобывающей промышленности", утвержденными Госгортехнадзором СССР 13 января 1974 г. (М.,Недра,1975);

"Единой системой работ по созданию безопасных условий труда," утвержденной МНП и Президиумом ЦК профсоюза рабочих нефтяной и газовой промышленности за № 559/8 от 21 октября 1977 г (М.,Недра,1975);

"Типовыми правилами пожарной безопасности для промышленных предприятий", утвержденными Главным управлением пожарной охраны МВД СССР 21 августа 1975 г. (М.,МНП,1975);

"Типовой инструкцией по безопасности работ с применением поверхностно-активных веществ"(РД 39-22-201-79) (Уфа, ВостНИИТЬ,1979).

I0.2. Опасные факторы промысловой подготовки нефти с применением деэмульгаторов

I0.2.I. Пожароопасные и токсические свойства деэмульгаторов, связанные с наличием в их составе ароматических и алкилароматических углеводородов (толуола, ксилола, этилбензола, с-, р-, м-ксилола), метанола, фракций низших спиртов, гликолей и их смесей. Температура вспышки в пределах 8-40 °С. По степени воздействия на организм человека деэмульгаторы относятся к третьему классу опасности (умеренно опасные) по ГОСТ I2.I.007-76.

I0.2.2. Наличие легковоспламеняющихся жидкостей (нефти), паров легких углеводородов и газов, способных образовывать с воздухом взрывоопасные смеси. Температура вспышки нефти 35 °С. Область взрываемости (по бензину и керосину) I,2-75 % объемных.

I0.2.3. Отравляющее воздействие нефтей и газообразных нефтепродуктов на организм человека. Предельно допустимая концентрация (ПДК) паров нефти в воздухе производственных помещений - 300 мг/м^3.

I0.2.4. Для сероводородсодержащих нефтей - наличие в газах и парах сероводорода. ПДК сероводорода в воздухе рабочей зоны 0,0I мг/л, а в смеси с углеводородами - 0,003 мг/л.

I0.2.5. Наличие огневых нагревателей, факельного хозяйства и электрооборудования.

I0.2.6. Способность нефтей образовывать пирофорные самовоспламеняющиеся на воздухе соединения, а также создавать заряд статического электричества на поверхности оборудования.

I0.2.7. Возможность коррозионного разрушения емкостей, арматуры и трубных коммуникаций.

I0.2.8. Наличие опасных факторов при исполнении техники замера показателей технологического процесса, ремонтах оборудования и реагентного хозяйства.

I0.3. Требования безопасного ведения работ с деэмульгаторами

I0.3.I. Правила и нормы по технике безопасности должны учитывать действие опасных факторов (см.п.I0.2), общие требования (см.п.I0.I) и требования, изложенные в руководствах по применению конкретного деэмульгатора, утвержденные Миннефтепромом.

I0.3.2. Наибольшая опасность, связанная с применением деэмульгатора, заключается в недостаточном уровне знаний свойств деэмульгатора и их использовании. Поэтому все рабочие и инженерно-технический персонал, работающие с деэмульгаторами, должны пройти обучение, инструктаж и быть аттестованными согласно требованиям "Единой системы работ по созданию безопасных условий труда" и других существующих положений.

I0.3.3. Люди моложе I8 лет к работе с применением деэмульгаторов не допускаются.

I0.3.4. Помещения и насосные для подачи деэмульгатора должны быть оборудованы в соответствии с действующими строительными нормами и правилами общеобменной вентиляцией с 8-кратным обменом воздуха в час (СН-245-7I). Электрооборудование в этих помещениях должно быть во взрывобезопасном исполнении.

I0.3.5. Производственные объекты и процессы с применением ПАВ по пожаро-взрывобезопасности должны отвечать требованиям ГОСТ I2.I-004-76 и ГОСТ I2.I.0I0-76. Нефтяная насосная и насосная подачи реагента должны соответствовать классам взрывоопасности В-Iа и В-Iб, по группам взрывобезопасности-Т3 и Т1 и по категории взрывобезопасной смеси - ПА.

I0.3.6. Деэмульгатор относится к легковоспламеняющимся веществам. В помещении, где производится работа с деэмульгаторами применение открытого пламени запрещается.

I0.3.7. При загорании деэмульгатора следует применять тонкораспыленную воду, воздушно-механическую или химическую пену или

углекислый газ, а при небольших очагах пожара – ручные огнетушители ОП-5, ОП-10, асбестовые одеяла, песок.

10.3.8. Следить за герметизацией оборудования, емкостей для хранения и за процессами слива и налива деэмульгатора. В аварийных ситуациях при работах с применением деэмульгаторов (разрыв трубопровода, резкое изменение давления в нем и др.) следует прекратить работу, и известить руководителя работ, службу безопасности и принять срочные меры по оказанию доврачебной помощи пострадавшим и приступить к устранению аварии.

10.3.9. Следует избегать длительного воздействия деэмульгатора на кожу, вдыхания их паров и попадания в глаза.

10.3.10. При значительных разливах деэмульгатора работу следует проводить в противогазах, соответствующих виду примененного в реагенте растворителя.

10.3.11. Бочки *после опорожнения* деэмульгатора должны быть промыты большим количеством воды. Вопрос об уничтожении или возврате тары из-под деэмульгатора должен быть согласован с местными органами Государственного санитарного надзора.

10.3.12. Должен быть налажен контроль за содержанием допустимых концентраций деэмульгатора в воде и в воздухе рабочей зоны в соответствии с СН 245-71 "Правилами охраны поверхностных вод от загрязнений сточными водами", "Сборником нормативных актов по охране природы", утвержденными Минмелиоводхозом СССР и главным санитарным врачом СССР от 16 мая 1974г. (М., Юридическая литература, 1978).

10.4. Требования промсанитарии

10.4.1. Деэмульгаторы предназначены только для технических целей, использование их в быту запрещено. Запрещается всасывать деэмульгаторы в сифоны и пипетки ртом, а также применять их для

мытья рук и одежды.

10.4.2. При работе с деэмульгатором необходимо соблюдать личную гигиену, пользоваться специальной одеждой, обувью и предохранительным приспособлением, выдаваемым в соответствии с "Типовыми отраслевыми нормами бесплатной выдачи спецодежды, спецобуви и предохранительных приспособлений" (М.Профиздат, 1969, 3 вып.), а также защитными пастами и мазями.

10.4.3. В помещении при работе с деэмульгаторами производится ежемесячная влажная уборка.

10.4.4. Хранение, приготовление и прием пищи на рабочих местах, где используется деэмульгатор, не допускается. Прием пищи должен производиться в специальных помещениях.

10.4.5. Обслуживающий персонал, имеющий непосредственный контакт с деэмульгаторами, должен подвергаться периодическим медицинским обследованиям (приказ Минздрава СССР № 40 от 30 мая 1969г.)

10.5. Охрана окружающей среды

10.5.1. Предусматривается обеспечение герметичности систем приготовления и дозировки деэмульгатора.

10.5.2. Обваловывается площадка, где производится разбавление, слив и закачка деэмульгатора, с целью локализации очага в случае аварийного разлива.

10.5.3. Пролитый деэмульгатор засыпается песком . Загрязненный песок убирается.

10.5.4. Сточные воды, содержащие деэмульгатор, подлежат обязательной закачке в пласт. Вопрос о возможности сброса сточных вод в поглощающие скважины или колодцы в каждом отдельном случае должен согласовываться с территориальными геологическими управлениями в соответствии с требованиями "Положения о порядке использования и охраны подземных вод на территории СССР", утвержденного

Министерством геологии и охраны недр СССР № СТ-2292/23 от 18 апреля 1960 г. и главным государственным санитарным инспектором СССР № 324-60 от 6 апреля 1960 г.

10.5.5. Слив деэмульгатора в канализационные системы, ведущие на сооружения биологической очистки, без предварительной очистки физико-химическими методами не допускается.

10.6. Первая (доврачебная) помощь при работе с деэмульгаторами

10.6.1. *Деэмульгаторы относятся к токсичным веществам* (см.п.10.2.1). При длительном воздействии его паров или случайном попадании внутрь возможно отравление. Признаками отравления считаются головная боль, тошнота, рвота, головокружение, сонливость, шум в ушах, жидкий стул, общая слабость и т.д.

10.6.2. При первых признаках отравления пострадавшему следует обеспечить доступ чистого воздуха, при необходимости сделать искусственное дыхание и непрямой массаж сердца. При всех случаях отравления одновременно с оказанием доврачебной помощи вызвать скорую помощь.

10.6.3. При попадании деэмульгатора в глаза следует немедленно промыть их водой до исчезновения явления раздражения. При попадании на кожу промыть это место обильным количеством воды.

10.6.4. При попадании деэмульгатора внутрь, пострадавшему дать питьевую воду и вызвать рвоту. В случае, когда неприятные ощущения сохраняются длительное время, необходимо обратиться к врачу.

II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

II.I. Входной контроль качества

Для каждой партии деэмульгатора производится входной контроль качества на соответствие показателям назначения (однородность, содержание основного вещества, плотность, вязкость, температура застывания и вспышки (см.п.3.2.2). При организации работ руководствоваться указаниями по п.3.2. Численные значения показателей должны соответствовать значениям, указанным в технических условиях на конкретный продукт.

II.2. Исследование эффективности действия деэмульгаторов

Исследования основаны на определении деэмульгирующего действия реагентов термохимическим методом.

II.2.I. Оборудование, материалы, реактивы.

Аппарат универсальный для встряхивания жидкости в колбах и пробирках ARV-I МРТУ 42 2451-64.

Шкаф сушильный СНОЛ-ГУ I6-53I-639-78.

Аппарат для определения содержания остаточной воды в нефти и нефтепродуктах ГОСТ I594-69.

Мерные цилиндры на I00 мл ГОСТ I770-74 Е.

Пипетки на I,2 и 5 мл ГОСТ 20292-74Е.

Колбы с притертыми пробками на I00-250 мл ГОСТ I770-74Е.

Нефтеотстойники системы Лысенко с притертыми пробками на I00 мл ГОСТ 2252С-77или делительные воронки на I00мл ГОСТ 23932-72Е

Мешалка типа LR-I0.

Весы аналитические типа ВЛТ-I0, класс точности 2 по ГОСТ 24I04-80.

Термометр ГОСТ 400-80.
Толуол ГОСТ 5789-78.
Дистиллированная вода ГОСТ 6709-72.
Нефть конкретного месторождения.

II.2.2. Ход определения

II.2.2.I. Проба нефтяной эмульсии отбирается с отдельной скважины, с групповой установки либо перед установкой подготовки нефти не более чем за 2 часа до проведения исследований по ГОСТ 25[illegible]-80.

II.2.2.2. В пробе исследуемой нефтяной эмульсии определяется содержание воды ($W_{исх.}$) по ГОСТ 2477-65.

II.2.2.3. Приготавливаются растворы исследуемых деэмульгаторов в воде или толуоле концентрации I0 г/л.

II.2.2.4. Отобранная по п.II.2.2.I нефтяная эмульсия тщательно перемешивается и помещается по I00 мл её в каждый из $(2n+2)$ нумерованных сосудов (отстойники Лысенко или делительные воронки), где n - количество исследуемых деэмульгаторов, а 2 сосуда предназначены для холостых опытов. В $2n$ сосудов с нефтяной эмульсией добавляется заданное количество приготовленного по п.II.2.2.3 раствора деэмульгатора, перемешивается в течение I0 мин. на мешалке со скоростью 500 об/мин. и ставится на отстой в течение I часа: для легких и средних нефтей при комнатной температуре, для тяжелых - при 60 °С в сушильном шкафу или в водяной бане. Деэмульгатор дозируется из расчета 50 мг/л (0,5 мл раствора) для легких и средних нефтей и I00 мг/л (1,0 мл раствора) для тяжелых нефтей.

II.2.2.5. Вычисляется количество остаточной воды (W_{ki}) в пробах нефтяной эмульсии, как разность между исходным её содержанием ($W_{исх.}$) в пробе нефтяной эмульсии и отделившимся при отстое количеством воды.

II.2.3. Обработка результатов

II.2.3.I. Все значения остаточного содержания воды в пробах нефтяных эмульсий без деэмульгатора (W_0) и с деэмульгатором (W_{ki}) заносятся в табл.3.

Таблица 3.

Влияние деэмульгирующего действия реагента на разделение эмульсий

k	Остаточное содержание воды (W), мл/I00 мл пробы					
	0	I	2	3	... i ...	n
1	W_{10}	W_{11}	W_{12}	W_{13}	W_{1i}	W_{1n}
2	W_{20}	W_{21}	W_{22}	W_{23}	W_{2i}	W_{2n}
$\lvert\Delta W_i\rvert$	$\lvert\Delta W_0\rvert$	$\lvert\Delta W_1\rvert$	$\lvert\Delta W_2\rvert$	$\lvert\Delta W_3\rvert$	$\lvert\Delta W_i\rvert$	$\lvert\Delta W_n\rvert$
$\bar{W}_i$	$\bar{W}_0$	$\bar{W}_1$	$\bar{W}_2$	$\bar{W}_3$	$\bar{W}_i$	$\bar{W}_n$
$\frac{\lvert\Delta W_{max}\rvert}{\bar{W}_0-\bar{W}_i}$ %						

Индекс k обозначает номер опыта; i - номер испытуемого деэмульгатора; $\lvert\Delta W_i\rvert$ - отклонение от среднего значения W_{ki}, рассчитываемое по формуле

$$\lvert\Delta W_i\rvert = W_{ki} - \bar{W}_i$$

Далее выбирается максимальное из всей серии значений $\lvert\Delta W_i\rvert$ и обозначается через $\lvert\Delta W_{max}\rvert$, вычисляется отношение $\lvert\Delta W_{max}\rvert$ к разности между значениями остаточного содержания воды в пробе без деэмульгатора и с деэмульгатором по формуле

$$\frac{\lvert\Delta W_{max}\rvert}{\bar{W}_0 - \bar{W}_i} \cdot 100\ \% \qquad (5)$$

Если $\frac{\lvert\Delta W_{max}\rvert}{\bar{W}_0 - \bar{W}_i} \cdot 100\ \% \leqslant 15\ \%$, переходим к п.II.2.3.3.

Если $\frac{\lvert\Delta W_{max}\rvert}{\bar{W}_0 - \bar{W}_i} \cdot 100\ \% > 15\ \%$, то переходим к п.II.2.3.2 в блок принятия решения (см.раздел 4).

II.2.3.2. Для деэмульгаторов, направленных на блок принятия решения, используется п.II.2.2 с той лишь разницей, что отстой проводится при повышенной температуре (40,50 или 60 °С). В данном случае количество остаточной воды в пробе обозначается W_{hi}^{t} .

Если $\frac{\Delta W_{max}}{W_o - W_i^t} \cdot 100\ \% \leq 15\ \%$, переходим к п.II.2.3.3.

Если $\frac{\Delta W_{max}}{W_o - W_i^t} \cdot 100\ \% > 15\ \%$, то исследования повторяются при более высокой степени интенсивности перемешивания при вводе реагента в нефтяную пробу (500 об/мин.) в течение 10 мин. Количество остаточного содержания воды при этом обозначают через W_{hi}^{tv} .

Если $\frac{\Delta W_{max}}{W_o - W_i^{tv}} \cdot 100\ \% \leq 15\ \%$, переходим к п.II.2.3.3.

Если $\frac{\Delta W_{max}}{W_o - W_i^{tv}} \cdot 100\ \% > 15\ \%$, то применяемые при этом реагенты отсеиваются и в дальнейших испытаниях не участвуют.

II.2.3.3. Значения W_{hi}, W_{hi}^{t} и W_{hi}^{tv} , полученные в предыдущих пунктах, заносятся в табл.4.

Таблица 4.

Данные эксперимента и результаты исследований

h	Остаточное содержание воды, мл/100 мл пробы									
	1		2		3			K		
	W_1	$\hat{W}_1$	W_2	$\hat{W}_2$	W_3	$\hat{W}_3$	...	W_K	$\hat{W}_K$	...
1	W_{11}	$\hat{W}_{11}$	W_{12}	$\hat{W}_{12}$	W_{13}	$\hat{W}_{13}$	...	W_{1K}	$\hat{W}_{1K}$	
2	W_{12}	$\hat{W}_{12}$	W_{22}	$\hat{W}_{22}$	W_{23}	$\hat{W}_{23}$	...	W_{2K}	$\hat{W}_{2K}$	
$\sum_{h=1}^{2} \hat{W}_{hj}$	—		—		—		...	—		$\sum_{j=1}^{K} \sum_{h=1}^{2} \hat{W}_{hj}$
$\sum_{h=1}^{2} \hat{W}_{hj}^2$	—		—		—		...	—		$\sum_{j=1}^{K} \sum_{h=1}^{2} \hat{W}_{hj}^2$
$\left(\sum_{h=1}^{2} \hat{W}_{hj}\right)^2$	—		—		—		...	—		$\sum_{j=1}^{K} \left(\sum_{h=1}^{2} \hat{W}_{hj}\right)^2$

Индексу i присваивается индекс j, где $j = 1,2,3\ldots к$ при $к \leqslant n$. $\hat{W}_{hj}$ – рассеяние результатов измерений W_{hj} внутри каждого столбца от $W_{исх.}$, рассчитываемое по формуле

$$\hat{W}_{hj} = W_{исх.} - W_{hj} \qquad (6)$$

и заносятся в соответствующие столбцы табл.4. С помощью $\hat{W}_{hj}$ производятся расчеты и заполняются клетки табл.4.

На основании результатов, приведенных в последнем столбце табл.4, рассчитываются:

общая сумма отклонений значений W_{hj} от $W_{исх.}$ (SS)

$$SS = \sum_{j=1}^{к} \sum_{h=1}^{z} \hat{W}_{hj}^{2} - \frac{\left(\sum_{j=1}^{к} \sum_{h=1}^{z} \hat{W}_{hj}\right)^2}{2к}; \qquad (7)$$

сумма квадратов отклонений между столбцами $SS_к$, характеризующая рассеяние за счет использования различных реагентов

$$SS_к = \frac{\sum_{j=1}^{к} \left(\sum_{h=1}^{z} \hat{W}_{hj}\right)^2}{к} - \frac{\left(\sum_{j=1}^{к} \sum_{h=1}^{z} \hat{W}_{hj}\right)^2}{2к}; \qquad (8)$$

сумма квадратов отклонений внутри столбцов ($SS_к$), характеризующая расхождение измеренных значений W_{hj} от средних арифметических для каждого столбца $\bar{W}_{hj}$.

$$SS_h = SS - SS_к . \qquad (9)$$

Результаты расчета сумм заносятся в табл.5 и рассчитываются дисперсии S^2

Таблица 5.

Результаты дисперсионного анализа

Источник изменчивости	Сумма квадратов	Число степеней свободы	Дисперсия	Экспериментальный F -критерий
	SS	f	S^2	
Между столбцами	$SS_к$	$f_к = к - 1$	$S^2_к = \frac{SS_к}{f_к}$	—
Внутри столбцов	SS_h	$f_h = \sum_{j=1}^{к} h_j - к$	$S^2_h = \frac{SS_h}{f_h}$	—
Общий	$SS_к + SS_h$	$f_к + f_h$	—	$\frac{S^2_к}{S^2_h} = F_{эксп.}$

Из табл.5 видно, что экспериментальный F -критерий рассчитывается как отношение дисперсии между столбцами $S^2_к$ к дисперсии внутри столбцов S^2_h . Экспериментальный F -критерий сравнивается с табличным при 5 % уровне значимости и со степенями свободы: $f_к = к - 1$ и $f_h = \sum_{j=1}^{к} h_j - к$ (Л.Н.Большев, Н.В.Смирнов. Таблицы математической статистики. М., Наука, 1965).

Если $F_{эксп.} \leq F_{табл.}$, то следовательно существенных различий в эффективности деэмульгирующего действия реагентов нет и любой из них в равной степени может быть направлен на дальнейшие испытания.

Если $F_{эксп.} > F_{табл.}$, то существует значимое различие в величинах W_{h_j} . В этом случае реагенты-деэмульгаторы могут быть расположены в ряд по их эффективности. Находящиеся в начале ряда наиболее эффективные деэмульгаторы направляются на дальнейшие испытания.

II.3. Исследование распределения деэмульгатора в нефтяной и водной фазах

Содержание реагента в нефтяной и водной фазах определяется по величине коэффициента распределения его в каждой из этих фаз. Коэффициент распределения рассчитывается по межфазному натяжению водной фазы, с помощью которой производилась экстракция деэмульгатора из нефтяной фазы.

II.3.I. Межфазное натяжение определяется по методике приложения I7 РД 39-I-967-83 "Технология дозирования деэмульгаторов в виде тонкодисперсных эмульсий при подготовке нефти на месторождениях Западной Сибири" (Тюмень, СибНИИНП, 1983) по формуле

$$\sigma = K\left[d_в - d_ж\right] V_{ср} \quad , \qquad (10)$$

где σ - межфазное натяжение, мН/м;

K - постоянная прибора;

$d_в$ - плотность воды, кг/м^3;

$d_ж$ - плотность углеводородной жидкости (керосина), кг/м^3;

$V_{ср}$ - средний объем капли, выраженный числом делений микровинта микрометра.

II.3.2. По формуле п.II.3.I определяется межфазное натяжение на границе керосин-пластовая вода ($\sigma_{пл.в.-к.}$).

II.3.3. Пробу обводненной нефти конкретного месторождения помещают в центрифужные пробирки и очищают от механпримесей и эмульгированной воды центрифугированием в закрытых пробирках при 6000 об/мин. в течение 30 мин. Полученный нефтяной слой осторожно сливают.

II.3.4. Приготавливают I00 мл 0,2 % (мас.) раствора деэмульгатора в обезвоженной по п.II.3.3 нефти. Для этого в стакан объемом 500 мл помещают I00 мл нефти, вводят деэмульгатор и перемешивают при 500 об/мин. в течение I0 мин.

II.3.5. Приготовленный по п.II.3.4 раствор деэмульгатора в нефти экстрагируют пластовой водой (в соотношении I:I) при тех же условиях (n = 500 об/мин. в течение I0 мин.), переносят в делительную воронку и отделяют водную фазу после отстаивания смеси при комнатной температуре в течение 30 мин.

II.3.6. Соблюдая технику измерений по п.II.3.I определяют межфазное натяжение керосин-экстракт деэмульгатора в пластовой воде ($\sigma_{к-д}$).

II.3.7. Результаты по п.II.3.6 сравнивают с результатами п.II.3.2.

Если разница в значениях межфазных натяжений в пределах точности метода измерения поверхностного натяжения ($\sigma_{к-пл.в} - \sigma_{к-д}$) = = I,2 мН/м, то принимается, что деэмульгатор преимущественно распределяется в нефтяной фазе.

II.3.8. Если разница в значениях межфазного натяжения более I,2 мН/м, то производят определение концентрации деэмульгатора в водном растворе по приложению I6 РД 39-I-967-83 "Технология дозирования деэмульгаторов в виде тонкодисперсных эмульсий при подготовке нефти на месторождениях Западной Сибири", (Тюмень, СибНИИНП, 1983).

II.3.9. Содержание деэмульгатора в воде ($P_в$) рассчитывают по формулам, учитывающим разбавление раствора деэмульгатора пластовой водой в соответствии с методикой СибНИИНП (см.Приложение I).

$$P_в = \frac{C_в V_в}{100} ; \quad (II) \qquad P_в = \frac{C_р (V_в + V_р)}{100} , \quad (I2)$$

где $C_в$ и $C_р$ - концентрация деэмульгатора в водной вытяжке и разбавленной вытяжке соответственно, % мас.;

$V_в$ и $V_р$ - объемы водной вытяжки деэмульгатора и пластовой воды для разбавления, мл.

II.3.I0. Коэффициент распределения деэмульгатора в нефтяной и водной фазе определяется по формуле:

$$K = \frac{P_{исх.} - P_в}{P_в} = \frac{P_к}{P_в}, \qquad (I3)$$

где $P_{исх.}$ и $P_к$ - исходное и конечное содержание деэмульгатора в нефтяной фазе, г.

При К=0 - деэмульгатор целиком переходит в водную фазу.

При К=I - деэмульгатор равномерно распределяется в нефтяной и водной фазах.

При К>I - деэмульгатор имеет преимущественное распределение в нефтяной фазе.

II.4. Определение условий разрушения нефтяных эмульсий с применением деэмульгатора

Методика предназначена для определения эффективности действия реагента-деэмульгатора и условий его применения в процессе разрушения нефтяных эмульсий.

Методика позволяет получить информацию для составления технологической схемы обезвоживания нефти, а также исследовать ряд параметров, необходимых для технологических расчетов при проектировании обустройства месторождения. В основу методики положено планирование многофакторного экстремального эксперимента.

II.4.I. Планирование эксперимента

II.4.I.I. Планирование экстремального эксперимента заключается в выборе минимального количества опытов, необходимых для отыскания наилучших условий применения деэмульгатора. Математической моделью процесса обезвоживания служит алгебраический полином.

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^{k} b_j x_j + \sum_{\substack{j,u=1 \\ j \neq u}}^{k} b_{ju} x_j x_u + \ldots + \sum_{j=1}^{k} b_{jj} x_j^2; \qquad (I4)$$

связывающий критерий оптимизации и факторы, непосредственно воздействующие на него (k -число факторов).

II.4.I.2. В качестве критерия, по которому судят об эффективности действия деэмульгатора, принимается остаточное содержание воды в нефти (y). Численная величина критерия оптимизации определяется постановкой задачи обеспечения необходимого качества (см. пункт 2.5).

II.4.I.3. При планировании эксперимента прежде всего необходимо определить начальную точку (центр плана), в области которой будут производиться исследования. За центр плана достаточно принять такие условия опыта (уровни факторов), при которых количество отделившейся воды составляет не менее I0 % от исходного содержания ее в нефтяной эмульсии. Уровни факторов в центре плана выбирают из априорной информации и предварительных опытов разрушения нефтяной эмульсии конкретного месторождения с данным реагентом-деэмульгатором (см. п.7 и II.3).

II.4.I.4. Наименование, количество и уровни управляемых факторов зависят от поставленной задачи и будут различными для процессов предварительного и глубокого обезвоживания нефти.

Управляемые факторы, воздействующие на критерий оптимизации процесса предварительного обезвоживания нефти, приведены в табл.7, а управляемые факторы для глубокого обезвоживания - в табл.8. Численные величины уровней факторов приведены в качестве примера для иллюстрации правил заполнения таблиц. Нулевой столбец соответствует центру плана. X_j - натуральное значение факторов.

II.4.I.5. Уровни факторов поддерживаются постоянными в течение всего опыта или меняются по заданной программе (матрицы экспериментов соответствующих табл.9 и I0).

В матрицах строки соответствуют различным опытам, а столбцы - значениям уровней варьируемых факторов, уровни x_j - кодированные значения факторов (+I - верхний, -I - нижний).

Таблица 7.

Факторы предварительного обезвоживания

Факторы	Размерность	Кодированные значения факторов			J**
		- *	0	+ *	
X_1 - расход деэмульгатора	г/т	I0	30	50	20
X_2 - время контакта реагента с эмульсией	мин.	30	45	60	I5
X_3 - интенсивность перемешивания	об/мин.	1000	2000	3000	I000

Примечание: Данные приведены для иллюстрации правила заполнения таблицы.

Таблица 8

Факторы глубокого обезвоживания нефти

Факторы	Размерность	Кодированные значения факторов			J**
		- *	0	+ *	
X_1 - расход деэмульгатора	г/т	I0***	30	50	20
X_2 - температура отстаивания	°С	I7	3I	45	I4
X_3 - время контакта реагента с эмульсией	мин.	3	I8	33	I5
X_4 - интенсивность перемешивания	об/мин.	700	II00	I500	400
X_5 - температура при перемешивании	°С	I7	23,5	40	I7,5

Примечание:

* - единицы при знаках "-" и "+" упущены для упрощения записи;

** - J-интервал варьирования;

*** - данные из примера (см.приложение 2).

Таблица 9.

Матрица планирования эксперимента при предварительном обезвоживании

N	X_1	X_2	X_3	y_i*
1	+	+	+	y_1
2	-	+	-	y_2
3	+	-	-	y_3
4	-	-	+	y_4

Таблица 10.

Матрица планирования эксперимента при глубоком обезвоживании нефти

N	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	y_i*
1	+	+	+	+	+	y_1
2	-	+	+	-	+	y_2
3	+	-	+	-	-	y_3
4	-	-	+	+	-	y_4
5	+	+	-	-	-	y_5
6	-	+	-	+	-	y_6
7	+	-	-	+	+	y_7
8	-	-	-	-	+	y_8

*i = 1,2,3,..., N – число опытов в матрице

II.4.2. Оборудование

Мешалка типа LR-I0.

Термостат типа U -8 или U -I0.

Сосуд для перемешивания(по РД 39-I-9I2-83 "Методика расчета норм расхода деэмульгаторов на подготовку нефти в нефтедобыче" (Куйбышев, Гипровостокнефть, I983).

Сушильный шкаф СНОЛ ТУ I6-53I-639-78.

Весы аналитические по ГОСТ 24I04-80Е.

Тахометр СК тип 75I.

Мензурки на I00 мл по ГОСТ I770-74Е.

Колбы мерные (с одной меткой и со шлифом) на I00 мл по ГОСТ I770-74Е

Пипетки на 0,5 мл; I мл и 2 мл по ГОСТ 20292-74Е.

Цилиндры измерительные на I00 мл, 250 мл по ГОСТ I770-64Е.

Воронка химическая номер 5 по ГОСТ 23932-79Е.

Воронки делительные цилиндрические на 250 мл, 500 мл по ГОСТ 23932-72Е.

Нефтяная эмульсия конкретного месторождения с обводненность 20-60 %.

Деэмульгаторы.

II.4.3. Ход эксперимента

II.4.3.I. Составляются рабочие матрицы экспериментов (табл.II или I2). Опыты проводятся в порядке номеров в столбцах случайной реализации опытов. Например, при глубоком обезвоживании третий опыт проделывается первым (см.табл.II), а шестой опыт- вторым. Первый опыт делается восьмым.

В связи с необходимостью определения ошибки эксперимента далее предусматриваются параллельные опыты.

При проведении параллельных опытов вначале проделываются все N опытов один раз в случайном порядке реализации, а затем повторяются в другом порядке, для чего табл.II и I2 дополняются соответствующими столбцами. При необходимости число параллельных опытов

Таблица II.

Рабочая матрица эксперимента для предварительного обезвоживания

N	Порядок реализации опытов					Натуральные значения факторов в опытах			Данные в параллельных опытах					$\bar{y}_i$	S_i^2
	I	2	3	$\sum q$	n	X_1	X_2	X_3	y_1	y_2	y_3	... y_q ...	y_n		
I	4	3	4		2										
2	I	I	3		4										
3	2	2	I		3										
4	3	4	2		I										

Таблица I2.

Рабочая матрица эксперимента для глубокого обезвоживания

N	Порядок реализации опытов				Натуральные значения факторов в опытах					Значения в параллельных опытах						
	I	2	3	q...n	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	y_1	y_2	y_3	... y_g ...	y_n	$\bar{y}_i$	S_i^2
I	8	3	4	2	50	45	33	I500	40							
2	4	I	3	I	I0	45	33	700	40							
3	I	5	6	6	50	I7	33	700	I7							
4	6	7	8	7	I0	I7	33	I500	I7							
5	7	2	I	4	50	45	3	700	I7							
6	2	4	5	5	I0	45	3	I500	I7							
7	5	8	2	8	50	I7	3	I500	40							
8	3	6	7	3	I0	I7	3	700	40							

в каждой из строк матрицы может быть неодинаковым: в каждой из строк матрицы число опытов не менее 2, а в центре плана или в одной из строк матрицы число опытов должно быть не менее 3.

II.4.3.2. При предварительном обезвоживании пробу нефтяной эмульсии помещают в сосуд мешалки и производят перемешивание при заданной интенсивности (фактор X_3) (см.табл.7 и II). После включения мешалки через отверстие в крышке сосуда вводят реагент (фактор X_1). Продолжительность контакта деэмульгатора с эмульсией при смешении определяет фактор X_2. При прекращении перемешивания водонефтяная смесь переносится в делительную воронку на I час. Через определенные промежутки времени: I0,20, 30...60 и т.д. минут отделившийся водяной слой сливается в мерный цилиндр. Содержимое делительной воронки тщательно встряхивается, после чего из неё берется средняя проба на определение остаточного содержания воды по ГОСТ 2477-65.

II.4.3.3. При глубоком обезвоживании (см.табл.8 и I2) пробу нефтяной эмульсии помещают в термостатируемый сосуд мешалки и выдерживают при определенной температуре в течение I5 мин. (фактор X_5). Далее производится перемешивание при заданной интенсивности (фактор X_4). После включения мешалки через отверстие в крышке вводят реагент (фактор X_1). Продолжительность контакта деэмульгатора с эмульсией определяет фактор X_3. При прекращении перемешивания водонефтяная смесь переносится в делительную воронку и помещается в сушильный шкаф при определенной температуре на час (или 2 часа) (фактор X_2). Через определенные промежутки времени: I0,20, 30,40,50,60 минут выделившийся нижний водный слой сливается в мерный цилиндр. Содержимое делительной воронки тщательно встряхивается через I ч., после чего из неё берется средняя проба на определение остаточного содержания воды по ГОСТ 2477-65.

II.4.3.4. Все данные опытов (y_i) заносятся в соответствующие столбцы рабочих матриц экспериментов (табл.II и I2).

II.4.4. Обработка результатов эксперимента

II.4.4.I. В параллельных опытах рассчитывается среднеарифметическое значение

$$\bar{y} = \frac{\sum_{q=1}^{n} y_q}{n}, \qquad (I5)$$

где $q = 1,2,3,\ldots n$;

n – число параллельных опытов;

дисперсия

$$S^2 = \frac{\sum_{q=1}^{n} (y_q - \bar{y})^2}{f_1}, \qquad (I6)$$

где $f_1 = n - 1$;

стандарт

$$S = \sqrt{S^2} \qquad (I7)$$

При одинаковом числе параллельных опытов в каждой строке матрицы II или I2, т.е. $n_1 = n_2 = n_3 = \ldots = n_N$ переходят к пункту II.4.4.2. При различном числе параллельных опытов в каждой строке матрицы II или I2 переходят к пункту II.4.4.5.

Когда параллельные опыты проделываются лишь в одной из строчек матрицы или в центре плана (см. табл.7 и 8 нулевые столбцы), то расчет величин $\bar{y}$ и S^2 производится лишь в этих опытах, дисперсия S^2 приравнивается к дисперсии эксперимента $S^2_{\{y\}}$ и в данном случае переходят к пункту II.4.4.6.

Когда S^2 известна из априорной информации или экспериментально определена из предварительных опытов, то в этом случае она приравнивается также к дисперсии эксперимента $S^2_{\{y\}}$ и дальнейший расчет производится по пункту II.4.4.6.

II.4.4.2. При одинаковом числе параллельных опытов в каждой строке матрицы II и I2 производится проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена (Кочрена). Из всех перечисленных по п.II.4.4.I дисперсий выделяется наибольшая по величине S^2_{max}, которая делится на сумму всех дисперсий:

$$G_{экс.} = \frac{S^2_{max}}{\sum_{i=1}^{N} S_i^2} \leq G_{табл.} \qquad (I8)$$

$G_{табл.}$ находят из таблиц "Критерий Кохрена" при уровне значимости $\alpha = 0{,}05$ или 0,I с числом степеней свободы $f_1 = n - l$, и $f_2 = \alpha$.

Если $G_{экс.} \leq G_{табл.}$, то дисперсии однородны. В данном случае переходят к п. II.4.4.5.

Если $G_{экс.} > G_{табл.}$, то в i строке матрицы (см.табл.II и I2), соответствующей S^2_{max}, выделяется то значение функции отклика y, которое наиболее отличается от других в этой строке и обозначается через $y_{брак}$

II.4.4.3. Для проверки брака вновь производят расчеты по формулам в п.II.4.4.I без учета $y_{брак}$ и вычисляют относительное отклонение $y_{брак}$ от $\bar{y}$ по формуле

$$r_{экс.} = \frac{|y_{брак} - \bar{y}|}{S\sqrt{\frac{n-1}{n}}} \leq r_{табл.} \qquad (I9)$$

$r_{табл.}$ находят из таблицы "Процентные точки наибольшего по абсолютной величине нормированного выборочного отклонения $\frac{1}{S}(\eta, S^*) = max\,|n - \bar{n}|/S^*$" (Л.Н.Большев и Н.В.Смирнов. Таблицы математической статистики. М., Наука ,I965) при уровне значимости $\alpha = 0{,}05$ или 0,I с числом степеней свободы $f_1 = n - 2$.

Таблица "Критерий Кохрена" и все последующие таблицы, используемые в разделе II.4, взяты из книги Л.Н.Большева и Н.В.Смирнова "Таблицы математической статистики"-М.; Наука ,I965.

II.4.4.4. При одинаковом числе параллельных опытов в каждой строке матрицы ($n_1=n_2=n_3=\dots n_N$) дисперсия критерия оптимизации определяется по формуле

$$S^2_{\{y\}}=\frac{\sum_{i=1}^{N}\sum_{q=1}^{n}(y_{iq}-y_i)^2}{N(n-1)}, \qquad (20)$$

где $q = 1,2,3,\dots\ n$;

n – число параллельных опытов;

$i = 1,2,3,\dots\ ; N$

N – число строк в матрице.

$f_3 = N(n-1)$.

Далее переходим к пункту II.4.4.6.

II.4.4.5. Если число параллельных опытов в каждой строке матрицы разное, то проверку однородности дисперсий производят по критерию Бартлетта. Подсчитывается дисперсия критерия оптимизации по формуле

$$S^2_{\{y\}}=\frac{\sum_{i=1}^{N}(n_i-1)S_i^2}{\sum_{i=1}^{N}(n-1)}. \qquad (21)$$

Вычисляется величина

$$\chi^2_{экс.}=\frac{1}{C}\left\{\sum_{i=1}^{N}(n_i-1)\left[\lg S^2_{\{y\}}\right]-\sum_{i=1}^{N}(n-1)\lg S_i^2\right\}\leq\chi^2_{табл.}, \qquad (22)$$

где

$$C=0{,}4343\left[1+\frac{1}{3(N-1)}\cdot\left(\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{n_i-1}-\frac{1}{\sum_{i=1}^{N}(n-1)}\right)\right];$$

$$f_4=\sum_{i=1}^{N}(n_i-1).$$

χ^2 находят из таблиц "Процентные точки распределения χ^2" при уровне значимости $\alpha=0{,}05$ или $0{,}1$ и степени свободы f_4.

При $\chi_{экс.}\leq\chi_{табл.}$ дисперсии однородны и в данном случае переходят к пункту II.4.4.6.

При $\chi^2 > \chi^2_{табл.}$ дисперсии неоднородны и тогда переходим к пункту II.4.4.3. для поиска брака.

II.4.4.6. Рассчитываются коэффициенты регрессии (I4) первого порядка с помощью расчетных табл.I3 или I4 по формулам

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^{N} y_i}{N} ; \qquad (23)$$

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^{N} y_i x_i}{N} , \text{ где } j = 1,2,3,\dots,K ; \qquad (24)$$

$$b_{uj} = \frac{\sum_{i=1}^{N} y_i x_{ui} x_{ji}}{N} , \text{ где } u,j = 1,2,3,\dots,K \quad \text{при } u \neq j \qquad (25)$$

II.4.4.7. Вычисляется дисперсия коэффициентов

$$S^2_{\{b_j\}} = \frac{S^2\{y\}}{\sum_{i=1}^{N}(n-1)} . \qquad (26)$$

II.4.4.8. Производится проверка значимости коэффициентов по критерию Стьюдента

$$t_{экс} = \frac{|b_i|}{\sqrt{S^2_{\{b_j\}}}} \geq t_{табл.} \qquad (27)$$

$t_{табл.}$ находят из таблицы "Процентные точки распределения Стьюдента" при уровне значимости $\alpha = 0{,}05$ или $0{,}1$ с числом степеней свободы f_3 или f_4 .

Если $t_{экс} \geq t_{табл.}$ 0,05 или $t_{экс} \geq t_{табл.}$ (0,1), то коэффициенты значимы и переходим к пункту II.4.4.I0.

Если $t_{экс.} < t_{табл.}$; (0,1), то коэффициенты незначимы и исключаются из дальнейших расчетов.

II.4.4.9. Линейная часть уравнения регрессии (I4) выписывается с учетом значимых коэффициентов (α_0):

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^{\alpha} b_j x_j + \sum_{\substack{u=1 \\ j \neq u}}^{\alpha_0} b_{ju} x_j x_u + \dots \qquad (28)$$

Таблица I3.

Расчетная матрица для предварительного обезвоживания

N	x_0	x_1	x_2	x_3	$\bar{y}_i$	y_i	$(\bar{y}_i - y_i)^2$
I	+	+	+	+	y_1		
2	+	-	+	-	$\bar{y}_2$		
3	+	+	-	-	$\bar{y}_3$		
4	+	-	-	+	$\bar{y}_4$		
B_j	B_0	B_1	B_2	B_3	$\sum_{i=1}^{N} y_i$		

Таблица 14.

Расчетная матрица
при глубоком сбеззоливании

N	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_1x_2	x_1x_3	$\bar{y}_i$	$\tilde{y}_i$	$(\bar{y}_i-\tilde{y}_i)^2$
I	+	+	+	+	+	+	+	+	$\bar{y}_1$		
2	+	-	+	+	-	-	-	-	$\bar{y}_2$		
3	+	+	-	+	-	-	-	+	$\bar{y}_3$		
4	+	-	-	+	+	-	+	-	$\bar{y}_4$		
5	+	+	+	-	-	-	+	-	$\bar{y}_5$		
6	+	-	+	-	+	-	-	+	$\bar{y}_6$		
7	+	+	-	-	+	+	-	-	$\bar{y}_7$		
8	+	-	-	-	-	+	+	+	$\bar{y}_8$		
b_j	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_{12}	b_{13}	$\sum_{i=1}^{8} \bar{y}_i$		

II.4.4.I0. Вычисляется дисперсия адекватности подстановкой в уравнение (28) кодированных уровней значимых факторов по матрицам планирования (см.табл.I3 или I4) и рассчитываются значения функции отклика $\bar{y}_i$ и квадраты разности $(\bar{y}_i - \bar{\bar{y}}_i)^2$, которые заносятся в соответствующие столбцы таблиц I3 или I4.

С помощью этих таблиц вычисляются дисперсии адекватности:

$$S^2_{ad} = \frac{\sum_{i=1}^{N} (\bar{y}_i - \bar{\bar{y}}_i)^2}{N(d_0+1)}, \qquad (29)$$

где $f_5 = N-(d_0+i)$;

d_c – число значимых коэффициентов в уравнении (28)

II.4.4.II. Проверка адекватности модели производится с помощью критерия Фишера

$$F_{экс.} = \frac{S^2_{ad}}{S^2_{\{y\}}} \leq F_{табл.}$$

$F_{табл.}$ находят из таблицы "Процентные точки F -распределения при уровне значимости $\alpha = 0{,}05$ или 0,I и числе степеней свободы числителя f_5 и знаменателя f_3 или f_4.

Если $F_{экс.} \leq F_{0{,}05}$ или $\varphi_1(f_5, f_3$ или $f_4)$, то линейную часть модели следует считать адекватной в исследуемой области постановки задачи, а модель описывает процесс разрушения эмульсии.

Отсюда, если хотя бы в одном из проведенных опытов по матрице табл.II или I2 достигнут оптимум ($\bar{y}_i \to 0$), то эксперимент заканчивается.

Если оптимум за время эксперимента не был достигнут, то переходят к выполнению метода "крутого восхождения". (см.пункт II.4.5) или к достройке плана эксперимента до плана второго порядка (см. пункт II.4.6).

Если $F_{экс.} > F_{01}(f_5, f_3$ или $f_4)$, то линейная часть модели (28) неадекватна и тогда надо отыскать оптимум внутри

(или на границе) области эксперимента , либо вновь спланировать эксперимент. Можно при этом изменить порядок расположения факторов, влияющих на критерий оптимизации (y) или изменить (расширить, уменьшить) интервалы варьирования.

II.4.5. Метод крутого восхождения

II.4.5.I. После проведения эксперимента и оценки коэффициентов регрессии уравнения (28) определяются условия проведения процесса обезвоживания нефти с применением деэмульгатора. Для этого производится расчет крутого восхождения. Расчет сводится к тому, чтобы выбрать шаг движения (Δ) по одному из факторов (например, по j = I или 2) и рассчитывать шаги других факторов пропорционально произведениям коэффициентов регрессии (с учетом знака) на интервалы варьирования по формулам, например, $\frac{b_1 \cdot J_1}{\Delta x_1} = \frac{b_2 \cdot J_2}{\Delta x_2}$.

II.4.5.2. Следующий этап расчета заключается в последующем прибавлении составляющих градиента ($\pm \Delta j$) к основному уровню (нулевой столбец табл. 7 и 8). Отсюда получаются серии крутого восхождения: $N+1$; $N+2$; $N+3$; ... $N+l$, где l зависит от достижения оптимума.

II.4.5.3. Далее рассчитываются ожидаемые значения критерия оптимизации ($\hat{y}_i$). Для этого вычисляют кодированные значения (x_j)

$$x_j = \frac{x_j - x_{jo}}{J_j} \qquad (30)$$

и подставляют в уравнение (28).

Расчет прекращается по достижению заданного качества подготавливаемой нефти согласно поставленной задаче (см.п.2.5). При этом считается, что требуемый оптимум функции отклика достигнут.

II.4.5.4. Далее производится проверка ожидаемого оптимума путем проведения дополнительных экспериментов. Если модель адекватна,

Таблица 15.

Расчет
крутого восхождения для предварительного
обезвоживания

Факторы / Уровни	X_1	X_2	X_3	$\hat{y}$
Основной (нулевой) т.е. X_{j0}				
$\bar{z}_j$				
δ_j				
$\delta_j \cdot z_j$				
$Шаг(\Delta)$ по x_j				
Дополнительные опыты / номер опыта				
$N+1$				$\hat{y}_{N+1}$
$N+2$				$\hat{y}_{N+2}$
$N+3$				$\hat{y}_{N+3}$
⋮				
$N+l$				$\hat{y}_{N+l}$

Таблица 16.

Расчет крутого восхождения при глубоком обезвоживании

Факторы / Уровни	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	$\hat{y}$
Основной (нулевой)						
J_j						
b_j						
$z_j \cdot J_j$						
Шаг (Δ) по x_j						
Дополнительные опыты / номер опыта						
$N+1$						$\hat{y}_{N+1}$
$N+2$						$\hat{y}_{N+2}$
$N+3$						$\hat{y}_{N+3}$
⋮						⋮
$N+l$						y_{N+l}

то условия для дополнительных экспериментов выбираются из табл.I5 и I6, таким образом, чтобы хотя бы один из факторов табл.I5 выходил за область эксперимента согласно табл.7 (либо I6 и 8).

II.4.5.5. Для адекватной модели начинают реализацию с тех опытов y_i, условия которых выходят за область эксперимента хотя бы по одному из факторов (см.табл.I5,I6 и Приложение 2). Для неадекватной модели начинать реализацию надо с $(N+1)$ опыта и проделывать все опыты подряд.

II.4.5.6. Условия опыта, в котором достигается определение качества нефти в соответствии с поставленной задачей по п.2.5, принимаются за оптимальные.

II.4.5.7. Если оптимум не достигнут, то выбирается опыт, который показывает лучший результат по сравнению с опытом, приведенным в матрицах эксперимента (табл.II или I2), и он принимается за центр плана нового эксперимента согласно пп.II.4.I-II.4.5.6.

II.4.5.8. Если в результате экспериментальной проверки оптимума попадаем в почти стационарную область, то необходимо перейти к планированию эксперимента второго порядка по п.II.4.6.

II.4.6. Ортогональное центрально-композиционное планирование (ОЦКП)

II.4.6.I. Стационарная область описывается полиномами второго порядка. Для получения регрессионной модели в виде полинома второй степени (I) предназначены планы второго порядка. Эти планы применяются также, когда планирование первого порядка (см.разделы II.4.I-II.4.4) не позволило получить адекватную модель.

В настоящее время известно много разновидностей планов второго порядка, отличающихся критериями оптимальности и методами их получения. Наиболее широкое распространение получил ортогональный центрально-композиционный план.

II.4.6.2. Ортогональный центральнс-композиционный план состоит из трех частей (см.табл.I7 и I8). Первая часть - основа или ядро - это полный факторный эксперимент (ПФЭ) или дробный факторный эксперимент (ДФЭ). Так как для получения квадратичной зависимости каждый из факторов должен изменяться на трех уровнях, то соответственно возрастает и минимально необходимое количество точек в плане. Такими дополнительными точками плана являются так называемые "звездные" точки, расположенные на координатных осях на расстоянии $\pm\alpha$ от центра эксперимента, - вторая часть ОЦК плана. Третья часть ОЦК плана - опыт в центре плана.

II.4.6.3. При предварительном обезвоживании ДФЭ 2^{3-I} табл.9 достраивается до ПФЭ 2^3 (см.первую часть ОЦК плана табл.I7), дополняется опытами со "звездными" точками (2κ) и опытом в центре плана. "Звездное"плечо (α) рассчитывается при ПФЭ по формуле

$$\alpha=\left(2^{\frac{\kappa-\rho}{2}}N^{1/2}-2^{\kappa-1}\right)^{1/2}, \qquad (3I)$$

где $N=2^\kappa+2\kappa+1$. Для ОЦКП 2^3 $\alpha=\pm1{,}215$.

Опыты реализуются с учетом рандомизации (случайного порядка реализации) в области спектра плана табл.I7, начиная с 5 по I4 опыт. Опыты с I по 4 и в центре плана реализованы в пункте II.4.3 табл.II и пункте II.4.I.3 и участвуют лишь в дальнейших расчетах.

II.4.6.4. При глубоком обезвоживании ДФЭ 2^{5-2} табл.I0 достраивается до ДФЭ 2^{5-I} (см.первую часть ОЦК плана, табл.I8), дополняется опытами со "звездными" точками (2к) и опытом в центре плана. "Звездное" плечо (α) рассчитывается при ДФЭ по формуле

$$\alpha=\left(2^{\frac{\kappa-\rho-2}{2}}\cdot N^{1/2}-2^{\kappa-\rho-1}\right)^{1/2}, \qquad (32)$$

где $N=2^{\kappa-\rho}+2\kappa+1$

$\rho=1,2,3\ldots n$ и $\rho\neq\kappa$

При ρ=I в ОЦКП 2^{5-I} $\alpha=\pm1{,}547$.

Таблица I7.

ОЦКП при предварительном обезвоживании

Основные части ОЦКП	N	Спектр плана x_0	x_1	x_2	x_3	x_1^2	x_2^2	x_3^2	x_1^*	x_2^*	x_3^*	Матрица эффектов взаимодействия x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y_i
ПФЭ 2^3	I	+	+	+	+	+	+	+	0,270	0,270	0,270	+	+	+	+	
	2	+	-	+	-	+	+	+	0,270	0,270	0,270	-	+	-	+	
	3	+	+	-	-	+	+	+	0,270	0,270	0,270	-	-	+	+	
	4	+	-	-	+	+	+	+	0,270	0,270	0,270	+	-	-	+	
	5	+	+	+	-	+	+	+	0,270	0,270	0,270	+	-	-	-	
	6	+	-	+	+	+	+	+	0,270	0,270	0,270	-	-	+	-	
	7	+	+	-	+	+	+	+	0,270	0,270	0,270	-	+	-	-	
	8	+	-	-	-	+	+	+	0,270	0,270	0,270	+	+	+	-	
"Звездные точки"	9	+	+1,215	0	0	1,476	0	0	0,746	0,730	0,730	0	0	0	0	
	I0	+	-1,215	0	0	1,476	0	0	0,746	0,730	0,730	0	0	0	0	
	II	+	0	+1,215	0	0	1,476	0	0,730	0,746	0,730	0	0	0	0	
	I2	+	0	-1,215	0	0	1,476	0	0,730	0,746	0,730	0	0	0	0	
	I3	+	0	0	+1,215	0	0	1,476	0,730	0,730	0,746	0	0	0	0	
	I4	+	0	0	-1,215	0	0	1,476	0,730	0,730	0,746	0	0	0	0	
центр плана	I5	+	0	0	0	0	0	0	0,730	0,730	0,730	0	0	0	0	

Таблица I8.

ОЦКП при глубоком обезвоживании

Основные части ОЦКП	N	Спектр плана x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_1^2	x_2^2	x_3^2	x_4^2	x_5^2	x_1^*	x_2^*	x_3^*	x_4^*	x_5^*	y_i
ДЭ 2^{5-1}	1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0,293	0,293	0,293	0,293	0,293	
	2	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+	0,293	0,293	0,293	0,293	0,293	
	3	+	-	+	-	-	+	+	+	+	+	0,293	0,293	0,293	0,293	0,293	
	4	-	-	+	+	-	+	+	+	+	+	0,293	0,293	0,293	0,293	0,293	
	5	+	+	-	-	-	+	+	+	+	+	0,293	0,293	0,293	0,293	0,293	
	6	-	+	-	+	-	+	+	+	+	+	0,293	0,293	0,293	0,293	0,293	
	7	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	0,293	0,293	0,293	0,293	0,293	
	8	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	0,293	0,293	0,293	0,293	0,293	
	9	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	0,293	0,293	0,293	0,293	0,293	
	I0	-	+	+	-	-	+	+	+	+	+	0,293	0,293	0,293	0,293	0,293	
	II	+	-	+	-	+	+	+	+	+	+	0,293	0,293	0,293	0,293	0,293	
	I2	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	0,293	0,293	0,293	0,293	0,293	
	I3	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	0,293	0,293	0,293	0,293	0,293	
	I4	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	0,293	0,293	0,293	0,293	0,293	
	I5	+	-	-	+	-	+	+	+	+	+	0,293	0,293	0,293	0,293	0,293	
	I6	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	0,293	0,293	0,293	0,293	0,293	

Продолжение табл.I8.

I		2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8
		I7	+I,547	0	0	0	0	2,393	0	0	0	0	,686	0,707	0,707	0,707	0,707	
		I8	-I,547	0	0	0	0	2.393	0	0	0	0	I,686	0,707	0,707	0,707	0,707	
"Звездные" точки		I9	0	+I,547	0	0	0	0	2,393	0	0	0	0,707	I,686	0,707	0,707	0,707	
		20	0	-I.547	0	0	0	0	2,393	0	0	0	0,707	I,686	0,707	0,707	0,707	
		2I	0	0	+I,547	0	0	0	0	2,393	0	0	0,707	0,707	I,686	0,707	0,707	
		22	0	0	-I,547	0	0	0	0	2,393	0	0	0,707	0,707	I,686	0,707	0,707	
		23	0	0	0	+I,547	0	0	0	0	2,393	0	0,707	0,707	0,707	I,686	0,707	
		24	0	0	0	-1,547	0	0	0	0	2,393		0,707	0,707	0,707	I,686	0.707	
		25	0	0	0	0	+I,547	0	0	0	0	2,393	0,707	0,707	0,707	0,707	I,686	
		2ɔ	0	0	0	0	-I,547	0	0	0	0	2,393	0,707	0,707	0,707	0,707	I,686	
Центр плана		27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,707	0,707	0,707	0,707	0,707	

Опыты реализуются с учетом рандомизации в области спектра плана табл.I8, начиная с 9 по 26. Опыты с I по 8 и в центре плана реализованы в пункте II.4.3 табл.I2 и пункте II.4.I.3 и участвуют лишь в дальнейших расчетах.

II.4.6.5. Подобные планы табл.I7 и I8 реализуются полностью, если известно, что процессы обезвоживания обладают нелинейными свойствами.

II.4.6.6. Все данные опытов заносятся в соответствующие столбцы табл.I7 и I8.

II.4.7. Обработка результатов эксперимента второго порядка

II.4.7.I. Обработку экспериментальных данных производят по пунктам II.4.4.I - II.4.4.5.

II.4.7.2. Рассчитываются коэффициенты регрессии (I4) по формулам

$$b_0 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} y_i \; ; \qquad (33)$$

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_{ij} y_i}{2^{k-p}+2\alpha^2}, \text{ где } j \neq 0 \qquad (34)$$

$$b_{ju} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_{ij} x_{iu} y_i}{2^{k-p}}, \text{ где } j \neq \kappa \qquad (35)$$

$$b_{jj} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x^{*}_{ij} \cdot y_j}{2\alpha^4}; \qquad (36)$$

$$b_0 = b_0^{*} - \frac{b_{11}}{N}\sum_{i=1}^{N} x_{i1}^2 - \ldots - \frac{b_{kk}}{N}\sum_{i=1}^{N} x_{ik}^2 \; . \qquad (37)$$

II.4.7.3. Рассчитываются дисперсии коэффициентов по формулам:

$$S^2_{\{b_0\}} = \frac{S^2_{\{y\}}}{N}; \qquad (38)$$

$$S^2_{\{b_0\}} S^2_{\{b^*\}} + \frac{\kappa S^2_{\{b_{jj}\}}}{N} \sum_{i=1}^{N} x^2_{ij}; \qquad (39)$$

$$S^2_{\{b_j\}} = \frac{S^2_{\{y\}}}{2^{\kappa-p}+2\alpha^2}, \text{ где } f_7 = 2^{\kappa-p}+2\alpha^2; \qquad (40)$$

$$S^2_{\{b_{ju}\}} = \frac{S^2_{\{y\}}}{2^{\kappa-p}}, \text{ где } f_8 = 2^{\kappa-p}; \qquad (41)$$

$$S^2_{\{b_{jj}\}} = \frac{S^2_{\{y\}}}{2\alpha^4}, \text{ где } f_9 = 2\alpha^4. \qquad (42)$$

II.4.7.4. Производится проверка значимости коэффициентов регрессии (I4) по критерию Стьюдента

$$t_{экс.} = \frac{|B|}{\sqrt{S^2_{\{B\}}}} \geq t_{табл.} \qquad (43)$$

$t_{табл.}$ находят из таблицы "Процентные точки распределения Стьюдента" (Л.Н.Большев, Н.В.Смирнов. Таблицы математической статистики. - М.: Наука ,1965) при уровне значимости α =0,05 или 0,I с соответствующим числом степеней свободы N, f_7, f_8, f_9 .

Если $t_{экс.} \geq t_{табл.}(\alpha)$, то коэффициенты значимы и переходим к пункту II.4.7.5.

Если $t_{экс.} < t_{табл.}$, то коэффициенты незначимы и исключаются из дальнейших расчетов.

II.4.7.5. Уравнение регрессии (I4) в виде полинома второй степени переписывается с учетом значимых коэффициентов (d')

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^{d} b_j x_j + \sum_{\substack{j,u=1 \\ j \neq u}}^{d} b_{ju} x_j x_u + \ldots + \sum_{j=1}^{d} b_{jj} x_j^2. \qquad (44)$$

II.4.7.6. Вычисляется дисперсия адекватности подстановкой в уравнение (44) кодированных уровней значимых факторов по матрицам планирования (см.табл.I9 и 20) и рассчитываются значения функций $\hat{y}_i$ и квадраты разности $(\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2$, которые заносятся в соответствующие столбцы таблиц I2 и 20. С помощью тех же таблиц вычисляются дисперсии адекватности

$$S^2_{ад} = \frac{\sum_{i=1}^{N} (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{N-(d+1)}, \qquad (45)$$

где $f_{10} = N-(d+1)$

II.4.7.7. Проверка адекватности модели производится с помощью критерия Фишера

$$F_{экс.} = \frac{S^2_{ад}}{S^2_{\{y\}}} \leq F_{табл.} \qquad (46)$$

$F_{табл.}$ находят из таблицы "Процентные точки F -распределения" при уровне значимости $\alpha = 0{,}05$ или $0{,}I$ и степенях свободы числителя f_{10} и знаменателя f_3' или f_4' (см.пункт II.4.7.I).

Если $F_{экс.} \leq F_{табл.}\,\alpha\,(\ f_{10}, f_3' \text{ или } f_4'\ )$, то уравнение регрессии считается адекватно описывающим процесс разрушения эмульсии в изучаемой области постановки задачи. В этом случае переходят к следующему пункту.

Если $F_{экс.} > F_{табл.}$, то модель (I4) в пункте II.4.7.5 признается неадекватной и эксперимент надо перепланировать вновь или попытаться преобразовать критерий оптимизации (y) для получения адекватной модели.

II.4.7.8. Определяются условия разрушения при предварительном и глубоком обезвоживании конкретной эмульсии в экстремальной точке решением систем нелинейных уравнений:

Таблица 19.

Расчет остаточной суммы квадратов при предварительном сбезвоживании

N	Кодированные уровни факторов			$\bar{y}_i$	$\hat{y}_i$	$(\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2$
	x_1	x_2	x_3			
I	+	+	+			
2	-	+	-			
3	+	-	-			
4	-	-	+			
5	+	+	-			
6	-	+	+			
7	+	-	+			
8	-	-	-			
9	I,2I5	0	0			
I0	-I,2I5	0	0			
II	0	I,2I5	0			
I2	0	-I,2I5	0			
I3	0	0	I,2I5			
I4	0	0	-I,2I5			
I5	0	0	0			

Таблица 20.

Расчет остаточной суммы квадратов при глубоком обезвоживании

N	Кодированные уровни факторов					$\bar{y}_i$	Q_i	$(\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2$
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5			
I	+	+	+	+	+			
2	-	+	+	-	+			
3	+	-	+	-	-			
4	-	-	+	+	-			
5	+	+	-	-	-			
6	-	+	-	+	-			
7	+	-	-	+	+			
8	-	-	-	-	+			
9	+	+	+	+	-			
I0	-	+	+	-	-			
II	+	-	+	-	+			
I2	-	-	+	+	+			
I3	+	+	-	-	+			
I4	-	+	-	+	+			

Продолжение табл.20.

I	2	3	4	5	6	7	8	9
I5	+	-	-	+	-			
I6	-	-	-	-	-			
I7	I,547	0	0	0	0			
I8	-I,547	0	0	0	0			
I9	0	I,547	0	0	0			
20	0	-I,547	0	0	0			
2I	0	0	I,547	0	0			
22	0	0	-I,547	0	0			
23	0	0	0	I,547	0			
24	0	0	0	-I,547	0			
25	0	0	0	0	I,547			
26	0	0	0	0	-I,547			
27	0	0	0	0	0			

Для предварительного обезвоживания

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0;$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0;$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0;$$

Для глубокого обезвоживания

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0;$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0;$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0;$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_4} = 0;$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_5} = 0;$$

Найденные значения x подставляют в адекватные уравнения (44) и подсчитывают минимумы значений y, что будет соответствовать *наилучшим условиям разрушения данной нефтяной эмульсии.*

II.4.8. Во ВНИИСПТнефть имеется программа на ЕС ЭВМ на алгоритмическом языке PL/1 под названием "Планирование эксперимента для решения интерполяционных и экстремальных задач методом крутого восхождения и достройки плана ортогонального центрально-композиционного планирования (ОЦКП)".

I2. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРА

I2.I. Опытно-промышленные испытания проводятся:

с целью отработки технологии применения деэмульгатора на конкретных узлах комплексов подготовки нефти (отработка параметров технологии, например, при изменении сырьевых потоков в товарном парке, смене деэмульгатора и т.д.);

для повышения технико-экономических показателей подготовки нефти (повышение производительности или качества подготовки нефти, снижение расхода деэмульгатора или энергетических затрат на нагрев

и т.д.);

для устранения дефицита деэмульгатора путем замены одного реагента другим

и достижения комбинации указанных факторов.

I2.2. С учетом поставленной цели составляется программа и методика испытаний по ГОСТ I5.00I-73 "Разработка и постановка продукции на производство", М., "Стандарты", I985г.

I2.3. На испытания принимается деэмульгатор, подобранный согласно разделу 4. Способ его подачи и точки дозирования выбираются в соответствии с разделами 6 и 7. Начальный расход нового деэмульгатора устанавливается в 2-3 раза выше определенного по методике п.II.4, либо корректируется по расходам ранее применяемых деэмульгаторов.

I2.4. После прекращения подачи ранее применяемого деэмульгатора организуется испытание нового реагента. Новый деэмульгатор подается при установленном расходе в течение определенного периода времени, характеризующего прохождение нефти, обработанной исследуемым реагентом через исследуемую установку. Этот период может быть определен по формуле

$$\tau = \frac{\sum_{i=1}^{n} (V_{iE} + \pi K_i D_i^2 L_i)}{Q}, \qquad (47)$$

где τ – период насыщения нефти новым деэмульгатором, сутки;

V_{iE} – объем аппаратуры исследуемой ступени или установки (резервуары, емкости, печи, теплообменники и т.д.), м^3;

Q – производительность, м^3/сутки;

$D_i L_i$ – диаметр и длина конкретных коммуникаций, м;

K_i – коэффициент заполнения конкретного участка трубопроводных коммуникаций (при полном заполнении $K_i = I$).

Далее при том же расходе деэмульгатора производится испытание, в процессе которого контролируется работа по ступеням (см. раздел 7).

При устойчивых показателях технологического процесса производится смена режима подачи деэмульгатора. Для этого каждый раз на 20-30 % снижается расход деэмульгатора и пробеги повторяются.

I2.5. При ухудшении качественных показателей подготавливаемой нефти на какой-либо из стадий испытаний производится анализ причин, вызвавших выход из режима, и корректировка режима. Если будет установлено, что причины выхода конкретной ступени или установки из режима связаны с применяемым деэмульгатором, то восстанавливается предыдущий его расход. По возможности также производится дополнительная корректировка режима с использованием факторов полноты смешения деэмульгатора с нефтяной эмульсией (увеличение продолжительности и интенсивности перемешивания), изменения способа подачи деэмульгатора или температурного режима процесса и т.д.

I2.6. При полной замене во всей системе сбора и подготовки нефти ранее применяемых деэмульгаторов переход на новый реагент производится по пп. I2.4 и I2.5 путем последовательной их замены во всех точках дозирования системы сбора нефти, на промежуточных сборных пунктах или ДНС, ступенях предварительного сброса воды и далее на УПН. При этом, если предусматривается снижение расхода деэмульгатора, подаваемого перед блоком сепарации газа, то последующие этапы программы назначаются при условии, что агрегативная устойчивость нефтяной эмульсии на входе в сырьевой резервуар (либо напорный отстойник) близка к нулю, а качество на выходе из него не превышает установленных норм технологического процесса.

I2.7. Этап принятия решения

Для обработки результатов испытаний устанавливают, по какой преимущественно группе качества (согласно ГОСТ 9965-76) готовится нефть на данной установке и делаются выборки величин содержания солей в нефти по соответствующей группе качества до и во время

испытаний нового деэмульгатора. Данные заносятся в табл.21.

Таблица 21

Данные выборки

Порядковый номер выборки	Расход деэмульгатора, г/т	Содержание солей, мг/л		Знак разности
		со старым деэмульгатором	с новым деэмульгатором	
I				
2				
3				
⋮				
n				
средн. арифм.				

По таблице определяется среднее арифметическое значение содержания солей в нефти с применением старого деэмульгатора и вновь испытываемого. Для оценки значимости полученной разницы по содержанию солей подготавливаемой нефти со старым и новым деэмульгатором данные обрабатываются следующим образом.

Подсчитывается знак разности путем вычитания чисел из столбца со старым деэмульгатором чисел из столбца с новым деэмульгатором. Далее подсчитывается число минусов K_n (-) и плюсов K_n (+), где n - объем выборки. При явном преимуществе числа плюсов K_n (+), когда они располагаются друг за другом и составляют примерно 2/3 лучшим деэмульгатором будет новый испытуемый деэмульгатор.

Если этого преимущества не видно, т.е. знаки + и - равномерно чередуются друг за другом, то поступают следующим образом. Выбирается уровень значимости (5,10,25 %), т.е. возможная ошибка по однородности распределения выборок. При выборе уровня значимости исхо-

Таблица 22.

Критические значения m_n

Объем выборки,	Уровни значимости, %				Объем выборки,	Уровни значимости, %			
	I	5	I0	25		I	5	I0	25
I					32	8	9	I0	I2
2					33	8	I0	II	I2
3				0	34	9	I0	II	I3
4				0	35	9	II	I2	I3
5			0	0	36	9	II	I2	I4
6		0	0	I	37	I0	I2	I3	I4
7	0	0	0	I	38	I0	I2	I3	I4
8	0	0	I	I	39	II	I2	I3	I4
9	0	I	I	2	40	II	I3	I4	I5
I0	0	I	I	2	4I	II	I3	I4	I6
II	0	I	2	3	42	I2	I4	I5	I6
I2	I	2	2	3	43	I2	I4	I5	I7
I3	I	2	3	3	44	I3	I5	I6	I7
I4	I	2	3	4	45	I3	I5	I6	I8
I5	2	3	3	4	46	I3	I5	I6	I8
I6	2	3	4	5	47	I4	I6	I7	I9
I7	2	4	4	5	48	I4	I6	I7	I9
I8	3	4	5	6	49	I5	I7	I8	I9
I9	3	4	5	6	50	I5	I7	I8	20
20	3	5	5	6	5I	I5	I8	I9	20
2I	4	5	6	7	52	I6	I8	I9	2I
22	4	5	6	7	53	I6	I8	20	2I
23	4	6	7	8	54	I7	I9	20	22
24	5	6	7	8	55	I7	I9	20	22
25	5	7	7	9	56	I7	20	2I	23
26	6	7	8	9	57	I8	20	2I	23
27	5	7	8	I0	58	I8	2I	22	24
28	6	8	9	I0	59	I9	2I	22	24
29	7	8	9	I0	60	I9	2I	23	25
30	7	9	I0	II	6I	20	22	23	25
3I	7	9	I0	II	62	20	22	24	25

* – Таблица взята из книги Н.В.Смирнова и И.В.Дунин-Барковского "Курс теории вероятностей и математической статистики". Наука, М., 1969.

дят из величины разброса получаемого качества подготавливаемой нефти. При больших разбросах уровень значимости берется 10 или 25. %.

По табл.22 по объему выборки минус I находят критическое значение меньшего из чисел положительных и отрицательных знаков разностей между значениями содержания солей с применением старого и нового деэмульгаторов (m_n). Найденное значение m_n сравнивают с наименьшим из чисел K_n (-) или K_n (+).

Если наименьшее из чисел K_n (-) или K_n (+) меньше табличного значения m_n, то считаем, что новый деэмульгатор отличается по своему деэмульгирующему действию от ранее применяемого деэмульгатора. В этом случае по среднему эрифметическому значению содержания солей в нефти определяется лучший деэмульгатор.

Если наименьшее из чисел K_n (-) или K_n (+) больше табличного значения m_n, то считаем, что действия реагентов не различаются значимо, т.е. влияние их на процесс подготовки нефти на установке одинаково.

I3. РЕКОМЕНДУЕМЫЙ СОСТАВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА ПО ПРИМЕНЕНИЮ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

Раздел I. Общие сведения о процессе. Даются технические требования и краткая характеристика процесса, исходя из поставленной задачи. Указывается задание, на основании которого разрабатывается регламент.

Раздел 2. Техническая характеристика нефтяной эмульсии и вспомогательных материалов. Указывается характеристика нефтяных эмульсий и вспомогательных материалов (вода, воздух на технологические нужды), а также основные свойства исследуемых деэмульгаторов с указанием ТУ, ГОСТов и других нормативных документов, регламентирующих качество.

Даются характеристики товарной нефти и сточных вод с указанием документов, регламентирующих их качество.

Раздел 3. Научно-исследовательские и опытные работы, положенные в основу технологического регламента.

Приводятся основные результаты лабораторных и опытных работ, характеризующих эффективность выбранного деэмульгатора, способа его дозирования, точек дозирования и условий применения.

Раздел 4. Принципиальная технологическая схема применения деэмульгаторов. Приводится технологическая схема применения деэмульгатора для решения конкретной задачи общей технологии подготовки нефти (см.п.2-5) и краткое описание соответствующего технологического узла (предварительного сброса воды, ступени глубокого обезвоживания и т.д.) с указанием протяженности и диаметра сборных коллекторов, их производительности; объемы концевых сепараторов, резервуаров, отстойных аппаратов, оборудования подогрева нефти; наличие, объемы дозаторов и мерников для приготовления и дозирования растворов деэмульгаторов и их технологическая обвязка. Обосновывается точка подачи деэмульгатора.

Раздел 5. Технологические условия приготовления и дозирования деэмульгатора Указывается область регулирования расхода деэмульгатора, а при подаче в виде растворов- концентрация и расход рабочего раствора, режим работы смесительного устройства, температура растворителя, регламентируются расходные показатели при дозировании деэмульгатора в нескольких точках.

Раздел 6, Основное технологическое оборудование для приготовления и дозирования растворов деэмульгаторов. Указываются марки мерных емкостей, насосов для перекачки деэмульгатора при

сливо-наливных операциях, дозаторов (дозировочных насосов), либо марки блоков дозирования химических реагентов.

Раздел 7. Контроль технологического процесса.

Разрабатывается технологическая карта параметров, регламентирующих ход технологического процесса подготовки нефти или отдельных его стадий(см.п.8.I), определяются точки отбора проб и объем аналитического контроля и трудоемкость мероприятий. Указывается перечень ГОСТов и инструкций по контролю.

Раздел 8. Транспорт и хранение деэмульгатора.

Особые условия транспорта и хранения согласно инструкции на конкретный деэмульгатор.

Раздел 9. Мероприятия по технике безопасности,промсанитарии и противопожарной профилактике.

Указываются особые условия сбращения с новыми деэмульгаторами, рекомендации по наиболее опасным отклонениям от нормального технологического режима, применению индивидуальных средств защиты и промсанитарии, ликвидации аварийных разливов деэмульгатора.

Приложение I.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

I. Аппаратура, реактивы и материалы

I.I. При определении концентрации реагента в водном растворе применяются следующие аппаратура, реактивы и материалы:

сталагмометр конструкции Уфимского научно-исследовательского института нефтяной промышленности (УфНИИНП);

весы аналитические типа ВЛА-200, класс точности 3, ГОСТ 24104-80Е;

колбы мерные вместимостью 100 и 500 мл ГОСТ 1770-74;

бюкс стеклянный с внутренним диаметром 33-37 мм и высотой 35 мм ГОСТ 23932-79 Е;

пипетки с делениями вместимостью 1-2 мл ГОСТ 20292-74Е;

бутыль стеклянная из темного стекла вместимостью 3-5 л;

шкаф сушильный на нагрев при температуре 150 °С;

колонка (трубка) стеклянная диаметром 25-30 мм и длиной 1000-1200 мм;

ступа с пестиком фарфоровая № 4-5 ГОСТ 9147-80Е;

сито на 100-120 меш (ячейка 0,14 мм) и на 150 меш (ячейка 0,1 мм);

палочка стеклянная диаметром 2-3 мм и длиной 150-200 мм;

силикагель марки АСМ или КСМ;

бумага лакмусовая или фенолфталеин;

керосин технический;

кальций хлористый, прокаленный;
кислота серная техническая ГОСТ 2184-77;
едкий натр 10 %-ной концентрации;
вода дистиллированная ГОСТ 6709-72;
реагент-деэмульгатор.

2. Подготовка к испытанию

2.1. Керосин, применяемый в испытаниях, очищается следующим образом.

Керосин пропускается через колонку с активированным углем, затем через колонку с силикагелем, предварительно просушенным около двух часов при 150 °С, измельченным и просеянным (фракция 100-150 меш.).

После этого керосин 3-4 раза встряхивается по 5-10 минут с концентрированной серной кислотой (на 1,5 л керосина по 25-30 мл серной кислоты). Последняя порция кислоты должна иметь бледно-желтый цвет. Обработанный кислотой керосин промывается водой, затем 10 %-ной щелочью (50 мл) и водой до нейтральной реакции.

Керосин осушивают сухим силикагелем, насыпая 3-4 раза силикагель в бутыль с керосином и каждый раз переливая керосин в сухую склянку.

Хранится керосин в темной, хорошо закупоренной бутыли в темном месте над прокаленным хлористым кальцием.

Межфазное поверхностное натяжение ($\sigma_к$) очищенного керосина на границе с дистиллированной водой должно быть в пределах (46 -49) $\cdot 10^{-3}$ Н/м (46-49 эрг/см^2).

2.2. Приготавливаются водные растворы деэмульгатора с концентрациями: 0,0005; 0,001; 0,0015; 0,002 %. Для этого на аналитических весах с точностью до 0,0001 г взвешивается в боксе 0,5 г деэмуль-

гатора. Навеска растворяется в дистиллированной воде, количественно переносится в мерную колбу на 500 мл, в которую затем доливается дистиллированная вода до метки и раствор перемешивается.

Из полученного 0,I %-ного раствора приготавливаются растворы реагента 0,0005; 0,001; 0,0015; 0,002 %-ной концентрации путем разбавления дистиллированной водой в мерных колбах на I00 мл соответственно 0,5; I,0; I,5; и 2,0 мл 0,I %-ного раствора.

3. Проведение испытаний и подсчет результатов

3.I. Определяется поверхностное натяжение при 20 °С по приложению I7 на границе раздела фаз: приготовленные по п.2.2 водные растворы реагентов – очищенный керосин.

Строится калибровочная кривая зависимости поверхностного натяжения от концентрации реагента.

3.2. Определяется концентрация реагента в рабочем водном растворе. Для этого отбирается проба рабочего раствора в количестве I00-200 мл в сухую чистую склянку с выкида центробежного насоса. Готовится раствор с предполагаемой концентрацией более 0,0005 %, не менее 0,0015 %, для чего пипеткой на 2 мл в мерную колбу на 500 мл дозируется 0,5-2,0 мл анализируемого раствора. Затем в колбу наливается до метки дистиллированная вода.

3.3. У приготовленного раствора определяется поверхностное натяжение и по калибровочной кривой устанавливается концентрация разбавленного водного раствора реагента. В случае непопадания в нужную область концентрации (0,0005-0,0015 %) разбавление изменяется и определения повторяются.

По концентрации разбавленного раствора с учетом разбавления рассчитывается концентрация рабочего раствора.

Приложение 2.

П Р И М Е Р

планирования эксперимента по определению условий применения деэмульгатора в процессе разрушения эмульсии сергеевской нефти

Цель исследования. Определение условий применения дисольвана 4411 при разрушении эмульсии сергеевской нефти.

За критерий оптимизации принимается остаточное содержание воды в сергеевской нефти (y).

Факторы, определяющие процесс разрушения эмульсии и уровни варьирования занесены в табл I (см. п.II.4, табл.II.4.2).

В табл. 2 приведена рабочая матрица планирования эксперимента, с учетом рандомизации опытов по времени (см.п.II.4,табл.II.4.2).

Параллельные опыты проделывались в центре плана (см.табл.I и 2).

Из табл.3 видно, что в среднем отделилось 11,1 % воды от исходного содержания воды в нефти.

Данные эксперимента занесены в табл.4.

При обработке результатов эксперимента (см. п.II.4.4) определенное значение дисперсии в центре плана $S^2 = 3{,}63$ (см.табл.3) приравниваем к дисперсии эксперимента $S^2_{\{y\}}$ из-за отсутствия параллельных опытов в матрице эксперимента.

Коэффициенты b_j , рассчитанные с помощью расчетной табл.2 и п.II.4.4.6, занесены в последнюю строчку табл.2.

Дисперсия коэффициентов (см.п.II.4.4.7) равна

$$S^2_{\{b_j\}} = \frac{S^2_{\{y\}}}{N} = \frac{3{,}63}{8} = 0{,}45;$$

Проверка значимости коэффициентов регрессии (см.п.II.4.4.7) производилась в сравнении

Таблица I.

Варьируемые факторы и их уровни

Факторы	Размерность	Уровни			Интервал варьирования (J)
		-	центр плана	+	
X_1 - расход деэмульгатора дисольвана 4411	г/т	I0	30	50	20
X_2 - интенсивность смешивания	об/мин.	700	II00	I500	400
X_3 - температура при смешивании деэмульгатора с эмульсией	°С	I7	3I	45	I4
X_4 - время контакта реагента с эмульсией	мин.	3	I8	33	I5
X_5 - температура при отстое эмульсии	°С	I7	28,5	40	II,5

Таблица 2.

Расчетная матрица

N	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_1X_2	X_1X_3	y_i
I	+	+	+	+	+	+	+	+	I,7
2	+	-	+	+	+	-	-	-	I00,0
3	+	+	-	+	-	-	-	+	23,3
4	+	-	-	+	-	+	+	-	29,3
5	+	+	+	-	-	-	+	-	36,7
6	+	-	+	-	-	+	-	+	53,3
7	+	+	-	-	+	+	-	-	I3,3
8	+	-	-	-	+	-	+	+	80,0
β_j	42,20	-23,45	+5,6I	-3,5I	+6,66	-I7,69	-5,I6	-2,5I	337,60

Таблица 3.

Дисперсионный анализ данных опытов в центре плана

n	y_0	Δy	$(\Delta y)^2$	S^2
I	I0,0	I,I	I,2I	
2	I0,0	I,I	I,2I	3,63
3	I3,3	2,2	4,84	
$\sum_{i=1}^{3} y_0$	33,3	-	7,26	-
$\bar{y}$	II,I	-	-	-

$$t_{эксп} = \frac{|b_j|}{\sqrt{S^2_{\{b_j\}}}} > t_{0{,}05;8} = 2{,}306$$

и показала, что все коэффициенты значимы, т.е. $d_0 = 7$.

Отсюда, записываем уравнение регрессии (I4) (см.п.II.4.4.9) со значимыми коэффициентами

$$y = 42{,}20 - 23{,}45X_1 + 5{,}61X_2 - 3{,}51X_3 + 6{,}36X_4 -$$

$$- 17{,}69X_5 - 5{,}16X_1X_2 - 2{,}51X_1X_3$$

По силе влияния на критерий оптимизации (y) факторы располагаются в следующий ряд:

$$X_1 \rightarrow X_5 \rightarrow X_4 \rightarrow X_2 \rightarrow X_3$$

Далее производим проверку адекватности уравнения регрессии (см.п.II.4.4.I0 и II.4.4.II), для чего рассчитываем дисперсию адекватности с помощью табл.4.

$$S^2_{ад} = \frac{0{,}6168}{8-(5+1)} = 0{,}3084;$$

$$F_{эксп} = \frac{0{,}3084}{3{,}63} = 0{,}0850 < F_{0{,}05;8;2} = 4{,}4590.$$

Так как $F_{эксп} < F_{табл}$, то приведенное выше уравнение адекватно описывает процесс разрушения эмульсии сергеевской нефти (см.табл.I). За время эксперимента оптимум не был достигнут (см.табл.4), поэтому переходим к "крутому восхождению" (см.табл.5).

При движении по градиенту был выбран шаг по первому фактору, т.е. $\Delta X_1 = 3$. Шаг для второго фактора определяли из соотношения (см.п.II.4.5.I) и табл.5):

$$\frac{469}{3} = \frac{-2244}{\Delta X_2}, \text{ откуда } \Delta X_2 = -I4 \text{ и т.д.}$$

Таблица 4

Расчет остаточной суммы квадратов

N	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_1x_2	x_1x_3	y_i	$\hat{y}_i$	$(y_i-\hat{y}_i)^2$
1	+	+	+	+	+	+	+	1,7	2,15	0,2025
2	-	+	+	+	-	-	-	100,0	99,77	0,0529
3	+	-	+	-	-	-	+	23,3	23,31	0,0001
4	-	-	+	-	+	+	-	29,3	29,53	0,0529
5	+	+	-	-	-	-	-	36,7	36,25	0,2025
6	-	+	-	-	+	-	+	53,3	53,07	0,0529
7	+	-	-	+	+	-	-	13,3	13,29	0,0001
8	-	-	-	+	-	+	+	80,0	80,23	0,0529

Таблица 5.

Расчет крутого восхождения

Факторы / Уровни	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	$\tilde{y}_i$
Основной (нулевой)	30	I000	3I	I8	28,5	
$\mathcal{J}_j$	20	400	I4	I5	II,5	
β_j	+23,45	-6,6I	3,5I	-6,66	I7,69	
$\beta_j \cdot \mathcal{J}_j$	466,00	-2244,00	49,I4	-99,90	203,44	
Шаг по X_1	3,0	-I4,0	0,3	-0,6	I,3	
Дополнительные опыты: 9	33	I086	3I,3	I7,4	29,8	-
I0	36	I072	3I,6	I6,8	3I,I	+30,I8
II	39	I058	3I,9	I6,2	32,4	-
I2	42	I044	32,2	I5,6	33,7	+I8,57
I3	45	I030	32,5	I5,0	35,0	-
I4	48	I0I6	32,8	I4,4	36,3	+7,I4
I5	5I	I002	33,I	I3,2	37,6	+I,57
I6	54	988	33,4	I3,2	38,9	-3,92
I7	57	974	33,7	I2,6	49,2	-

Рассчитанные шаги затем прибавляли к основному уровню с учетом знака. Преобразуя натуральные значения факторов, полученных путем движения по градиенту, в кодированные (см.п.II.4.5.2), вычисляют предсказанные функции отклика по уравнению $\hat{y}_i$ в дополнительных опытах и заносят в последний столбец табл.5. В процессе расчета знак У предсказанной функции отклика $\hat{y}_i$ в I6 опыте изменился на обратный. Это значит, что в области I6 опыта находится оптимум. Для подтверждения расчетов в области предполагаемого оптимума, начиная с I5 опыта, где по первому фактору (X_I) вышли за верхнюю границу исследуемой области (50г/т), были проделаны 6 дополнительных опытов, которые показали, что оптимальными условиями наиболее эффективного действия деэмульгатора дисолвана 4411 при разрушении эмульсии сергеевской нефти являются: расход дисолвана 4411 - 52 г/т нефтяной эмульсии, режим смешения - I000 об/мин., температура перемешивания деэмульгатора с эмульсией-33 °С, продолжительность перемешивания - I5 мин. При температуре отстоя 40 °С за 40 минут отделяется вся вода.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
I. Общие положения	3
2. Технические требования к технологии применения деэмульгаторов	4
3. Техническая характеристика обрабатываемых сред и вспомогательных материалов	6
3.I. Характеристика нефти и нефтяной эмульсии	6
3.2. Общая характеристика деэмульгатора	8
4. Выбор деэмульгатора	9
5. Технологические схемы дозирования деэмульгатора	I3
5.I. Способы дозирования	I3
5.2. Способ дозирования деэмульгатора в товарной форме	I4
5.3. Способ приготовления и дозирования деэмульгатора в виде раствора (дисперсии) в нефти	I6
5.4. Способ приготовления и дозирования деэмульгатора в виде водного раствора	I7
5.5. Способ дозирования деэмульгатора в виде нефтеводореагентной эмульсии	I8
6. Оборудование реагентного блока установок предварительного сброса воды и подготовки нефти	I9
7. Пункты подачи деэмульгатора	20
7.I. Особенности подачи деэмульгатора при промежуточном сбросе воды на месторождении	20
7.2. Особенности дозирования деэмульгатора на одноступенчатой УПН	22
7.3. Дозирование деэмульгатора на многоступенчатой УПН	23
8. Контроль технологического процесса подготовки нефти с применением деэмульгаторов	25

8.I. Показатели технологического режима подготовки нефти (технологическая карта) 25
8.2. Аналитический контроль технологического процесса 28
8.3. Возможные неполадки технологического процесса и способы их устранения 29
8.4. Совместное применение деэмульгатора с ингибиторами коррозии и солеотложений 3I
9. Транспортировка и хранение деэмульгатора 32
I0. Основные правила безопасного ведения технологического режима 33
I0.I. Общие нормативные документы 33
I0.2. Опасные факторы промысловой подготовки нефти с применением деэмульгаторов 34
I0.3. Требования безопасного ведения работ с деэмульгаторами 35
I0.4. Требования промсанитарии 36
I0.5. Охрана окружающей среды 37
I0.6. Первая (доврачебная) помощь при работе с деэмульгаторами 38
II. Методы исследования деэмульгаторов 39
II.I. Входной контроль качества 39
II.2. Исследование эффективности действия деэмульгаторов 39
II.3. Исследование распределения деэмульгатора в нефтяной и водной фазах 45
II.4. Определение условий разрушения нефтяных эмульсий с применением деэмульгатора 47
I2. Опытно-промышленные испытания деэмульгатора 76
I3. Рекомендуемый состав технологического регламента по применению деэмульгаторов в процессах подготовки нефти 8I

Приложение I. Метод определения концентрации реагента в водном растворе 84

Приложение 2. Пример планирования эксперимента по определению условий применения деэмульгатора в процессе разрушения эмульсии сергеевской нефти 87

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
РД 39-I-I26I-85

Издание ВНИИСПТнефти
450055, г.Уфа, пр.Октября,I44/3

Подписано к печати 20.03.86г. П04I72
Формат 90х60/I6. Уч.-изд.л. 4.9. Тираж I50 экз.
Заказ 73
Ротапринт ВНИИСПТнефти

gost.e-ecolog.ru