МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР

# ВНИИСПТнефть



---

# ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОБРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ДЕЭМУЛЬГАТОРАМИ И ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ

РД 39 - 030 - 90

---

УФА

gost.e-ecolog.ru

Министерство нефтяной и газовой промышленности
ВНИИСПТнефть

УТВЕРЖДЕН
начальником отдела научно-
технического прогресса
Е.М.Довяком
2 октября 1990г.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

# ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОБРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ДЕЭМУЛЬГАТОРАМИ И ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ

РД 39-030-90

1990

Руководство разработано институтом ВНИИСПТнефть совместно с ПО "Башнефть" и предназначено для научно-исследовательских и проектных организаций, занимающихся вопросами подготовки нефти и защиты от коррозии нефтесборных систем, а также для инженерно-технических работников нефтегазодобывающих управлений при эксплуатации и обустройстве нефтяных месторождений.

Руководство позволяе повысить надежность работы нефтепромысловых систем сбора и подготовки нефти.

Работа выполнена под научным руководством зав. лабораторией, к.т.н., с.н.с. А.А.Емкова.

Разработчики от ВНИИСПТнефть: н.с. Исанбаев А.Г., м.н.с. Комлева Л.А., м.н.с. Солдатова и инженер Динуров Ф.С.; от Башнефть - зам. начальника отдела Калимуллин А.А.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

# Технология комплексной обработки нефтяных эмульсий деэмульгаторами и ингибиторами коррозии

РД 39-030-90

Вводится впервые

Срок введения с октября 1990 года

Руководящий документ является методическим пособием при проведении испытаний и внедрении технологии комплексной обработки нефтяных эмульсий деэмульгаторами и ингибиторами коррозии.

Технология основана на применении совместимых пар из деэмульгатора и ингибитора коррозии, не требует дополнительного оборудования и рассчитана на реагенты, допущенные к применению в отрасли.

Приведены технические требования к технологии, обеспечивающей эффективное разрушение эмульсии и защиту оборудования от коррозии и исключающей отрицательные побочные явления.

В РД уделено внимание контролю и управлению процессами разрушения эмульсии и защите оборудования от коррозии.

Отдельными разделами даны требования безопасности и влияние на окружающую среду, организация внедрения технологии.

Методики подбора совместимых и эффективных пар из деэмульгатора и ингибитора коррозии, определение содержания ингибитора в водной фазе даны в приложениях.

## I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

I.I. Настоящие методические указания являются руководящим документом для нефтедобывающих управлений, осуществляющих обработку нефтяных эмульсий в системе сбора нефти деэмульгаторами и ингиби-

биторами коррозии.

I.2. При внутрипромысловом транспорте обводненной нефти независимо друг от друга применяются технологии обработки нефтяной эмульсии деэмульгаторами и ингибиторами коррозии. В большинстве случаев совместное применение деэмульгатора и ингибитора коррозии без учета их взаимовлияния приводит к снижению защитного эффекта ингибитора и срыву технологического режима УПН.

Настоящая технология предназначена для эффективного разрушения водонефтяных эмульсий в процессе ее транспортировки и промысловой подготовки нефти при одновременной защите нефтесборных коллекторов обводненной нефти.

I.3. Областью применения технологии являются система сбора обводненной нефти, совместная перекачка нефти, воды и газа в эмульсионном режиме и процессы обезвоживания нефти, содержащей коррозионноопасные агенты.

I.4. Технология основана на выборе и применении совместимой пары деэмульгатора и ингибитора коррозии, устанавливает точки подачи реагентов, режимы дозирования, методы аналитического контроля технологического процесса, а также техники безопасности работ, связанных с применением процесса комплексной обработки нефтяных эмульсий.

## 2. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ ПРОЦЕССУ

2.I. Технологический процесс позволяет обеспечить разрушение водонефтяной эмульсии на узлах предварительного сброса воды на ДНС и УПН до норм, определенных общей технологией обезвоживания нефти; на ступенях глубокого обезвоживания (обессоливания) с получением нефти первой группы качества ГОСТ 9965-76.

2.2. Технология обеспечивает защитный эффект от коррозии сис-

тем сбора и транспорта обводненной нефти не менее 90 % при скорости потока жидкости в трубопроводе не менее 0,5 м/с и отсутствии застойных зон.

2.3. Технология предусматривает применение как отечественных, так и импортных деэмульгаторов и ингибиторов коррозии, совместимых в едином процессе обработки и разрушения нефтяных эмульсий.

2.4. В технологии используется только метод постоянной дозировки реагентов.

2.5. Технология не вызывает ухудшения качества дренируемых сточных вод, а также процессов сбора и сепарации нефти и газа.

## 3. ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА И МАТЕРИАЛЫ

3.1. В технологии используют деэмульгаторы и ингибиторы коррозии, допущенные к применению в отрасли.

3.2. Для дозирования реагентов применяются блочные установки БР-2,5 и БР-10 по ТУ 26-02-541-80 или дозировочные насосы типа НД по ОСТ 21-06-2003-77.

3.3. Система сбора должна быть оборудована пробоотборными устройствами и средствами измерения уровня защиты от коррозии.

## 4. ПОДБОР ДЕЭМУЛЬГАТОРА И ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ

4.1. Подбор деэмульгатора и ингибитора коррозии для каждого месторождения проводится индивидуально с учетом особенностей сбора и транспорта нефтяных эмульсий.

4.2. Выбор эффективного деэмульгатора для обработки конкретной нефтяной эмульсии производится по методике приложения 1.

4.3. Выбор ингибитора осуществляется из перечня реагентов, рекомендованных для защиты от коррозии оборудования в агрессивных

обводненных нефтях. Необходимым условием для включения ингибитора в программу исследований и последующих испытаний в технологии комплексной обработки является система защиты от коррозии этим реагентом согласно требованию п. 2.2.

Оценка производится по действующим РД и ГОСТ 9.506-87 (СТ СЭВ 5733-86) "Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах" (методы определения защитной способности).

4.4. Подбор совместимой пары из деэмульгатора и ингибитора коррозии производится по методике приложения I.

## 5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ДОЗИРОВАНИЯ

5.I. Технологическая схема дозирования деэмульгатора и ингибитора коррозии составляется из обвязанных друг с другом раздельных для каждого реагента мерников и дозировочных насосов, входящих в состав специальных блоков дозирования химреагентов типа БР (ТУ 26-02-541-80). Для тех же целей могут быть применены отдельные дозировочные насосы типа НД (ОСТ 26-06-2003-77) и типовая реагентная емкость или мерник (емкость I-I00 $м^3$), снабженные указателем уровня, механическими или гидравлическими средствами для перемешивания и дыхательным клапаном.

5.2. 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, 1976).

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

5.4. Диаметр реагентопроводов определяется графоаналитическим методом по расчетным расходам деэмульгатора и ингибитора коррозии. Скорость движения принимается I-2 м/с. Расчетная пропускная способность определяется с учетом формул (2) и (3) и возможности I,5-2,5-кратного увеличения установленной дозировки. Расчетный диаметр уточняется по сортаменту стальных труб (ГОСТ 8732-78).

5.5. Перекачка деэмульгатора и ингибитора коррозии в мерник осуществляется отдельными насосами, включенными в состав блоков БР. Допускается слив реагентов из бочек и других емкостей в рабочую емкость самотеком, либо перекачкой компрессорным способом.

5.6. Блоки дозирования деэмульгатора располагаются на площади реагентного блока ДНС или УПН, либо в непосредственной близи от него. Реагентное хозяйство также предусматривает строительство ограждений крытой площадки для хранения бочкотары, расположенной не ближе 50 м от мерников и насосной (СН 245-71).

5.7. Насосы, мерники и блоки БР привязываются в соответствии с требованиями ВНТП 3-85 "Нормы технологического проектирования объектов сбора, транспорта, подготовки нефти, газа и воды нефтяных месторождений" (М., МНП, 1985).

5.8. Подача деэмульгаторов осуществляется в одной или нескольких точках.

В системе добычи и сбора - в затрубное пространство или выкидную линию скважины, на АГЗУ (ГЗУ); в пунктах утилизации попутного газа и промежуточного сброса пластовой воды - перед сепараторами, отстойниками или дожимными насосами; на УПН - перед системой сепарации газа и предварительного сброса воды, перед сырьевыми насосами или блоками нагрева.

5.9. В системе добычи и сбора нефти ингибитор коррозии подается в затрубное пространство или выкидную линию скважины, на АГЗУ (ГЗУ). При наличии системы промежуточного сброса пластовой воды -

на прием дожимного насоса.

5.10. Если деэмульгатор и ингибитор коррозии подаются не перед механическими перемещивающими устройствами (скважина, дожимные насосы), желательна установка специальных диспергаторов, конструкция которых выбирается в зависимости от гидродинамического режима потока системы и физико-химических характеристик подаваемых реагентов.

5.11. Недопустимо дозирование ингибиторов непосредственно перед сепараторами, отстойниками и резервуарами.

5.12. Деэмульгатор и ингибитор коррозии подаются по раздельным реагентопроводам и расстояние между точками их подачи должно быть не менее I м.

5.13. Подача реагентов должна соответствовать последовательности: первым - деэмульгатор, затем - ингибитор коррозии (по направлению потока). Подача ингибитора во всех случаях должна осуществляться в нижнюю образующую трубопровода.

5.14. При смешении реагентосодержащих потоков в сборных коллекторах не должны образоваться смеси эмульсий, содержащие несовместимые пары из деэмульгатора и ингибитора коррозии.

## 6. ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОБРАБОТКИ НЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

6.1. В технологии используется деэмульгатор, подобранный согласно разделу 4 и методике приложения I. Процесс обработки нефтяной эмульсии с помощью деэмульгатора осуществляется при установленном из лабораторных исследований расходе. Остальные параметры техпроцессов сбора и подготовки нефти выбираются исходя из аппаратурного оформления, технической оснащенности и стойкости нефтяной эмульсии. В технологии также может использоваться ранее применяемый деэмульгатор, если для него подобран совместный инги-

битор коррозии.

6.2. В выбранной точке дозирования производят подачу ранее применяемого деэмульгатора и осуществляют дозирование нового деэмульгатора в течение определенного времени, необходимого для прохождения нефти по функциональному участку технологической схемы. Этот период может быть определен из выражения:

$$\tau = \sum_{i=1}^{n} \frac{(V_{i,\varepsilon} + 3{,}14 K_i D_i^2 L_i)}{Q}, \qquad (1)$$

где $\tau$ – период насыщения нефти новым деэмульгатором, ч;

$V_{i,\varepsilon}$ – объем емкостной аппаратуры (резервуары, емкости, печи, теплообменники и т.д.), $м^3$;

$D_i$ и $L_i$ – диаметр и длина трубопроводов, м;

$K_i$ – коэффициент заполнения конкретного участка (при заполнении $K = 1$);

$Q$ – производительность, $м^3/ч$;

3,14 – число $\pi$.

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

$$П = q \frac{\rho_н}{\rho_{дэм}} (1 - 0{,}01W) Q \cdot 10^{-3}, \qquad (2)$$

где $П$ – расход деэмульгатора, л/ч;

$q$ – удельный расход деэмульгатора, г/т нефти;

$\rho_н$ – плотность нефти, $кг/м^3$;

$\rho_{дэм}$ – плотность деэмульгатора, $кг/м^3$;

$W$ – обводненность эмульсии, объемные %;

$Q$ – производительность трубы по жидкости, $м^3/ч$;

0,01 и $10^{-3}$ – пересчетные коэффициенты.

6.4. Выбранные параметры технологического процесса должны предусматривать достижение требуемой степени обезвоживания согласно п.2.1.

6.5. Основным параметром, зависящим от удельного расхода деэмульгатора, является агрегативная устойчивость нефтяной эмульсии и ее определение производится 1-2 раза в смену согласно РД 39-1-1000-84 "Методика совместного определения содержания механических примесей и агрегативной устойчивости нефтяных эмульсий" (ВНИИСПТнефть, утв. 01.03.1984).

6.6. При низкой агрегативной устойчивости (~ 0 %) через каждые 3 суток производится снижение удельного расхода деэмульгатора на 10 % и устанавливается согласно уравнению (2) подача насоса. Такое ступенчатое снижение расхода деэмульгатора производится до первого анализа, показывающего возрастание агрегативной устойчивости обрабатываемой нефтяной эмульсии и ухудшение качества обезвоживания. После этого восстанавливается предыдущий расход деэмульгатора.

6.7. Основными параметрами, влияющими на расход ингибитора коррозии, являются уровень защиты и распределение ингибитора между фазами эмульсии. Подача ингибитора дозировочным насосом производится в соответствии с формулой

$$П = C \cdot Q, \qquad (3)$$

где $П$ - расход ингибитора, л/ч;

$C$ - удельный расход ингибитора, г/м$^3$ эмульсии;

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

6.8. Удельный расход ингибитора (с) определяется из выражения

$$C = C_в^{защ} W (K_р + 1) \cdot 10^{-2}, \qquad (4)$$

где $C_в^{защ}$ - концентрация ингибитора коррозии в водной фазе, обеспечивающая не менее 90 % защиты от коррозии, м$^2$/л;

$W$ - обводненность эмульсии, %;

$K_р$ - коэффициент распределения ингибитора коррозии;

$10^{-2}$ - пересчетный коэффициент.

6.9 Защитная концентрация ингибитора коррозии в водной фазе,

при которой достигается уровень защиты не менее 90 %, является известной величиной для каждого ингибитора. Она обычно устанавливается общепринятыми методами (гравиметрическим или электрохимическим) по ГОСТ 9.506-87 "Методы определения защитной способности" (Издательство стандартов. М., 1988).

Для большинства ингибиторов коррозии $C_{\text{в}}^{\text{защ}}$ находится в пределах 15-25 мг/л. Для некоторых ингибиторов величина $C_{\text{в}}^{\text{защ}}$ может быть выбрана на основании следующей таблицы.

| Наименование ингибитора | Величина $C_{\text{в}}^{\text{защ}}$, мг/л |
|---|---|
| ГИПХ-3 | 15-20 |
| СК 378 | 15-20 |
| Корректсит 7755 | 20-25 |
| СНПХ 1003 | 15 |
| Корректсит 7798 | 10-15 |
| К-2175 | 10-12 |

6.10. Обводненность нефт. ой эмульсии определяется по ГОСТ 2477-65.

6.11. Коэффициент распределения ингибитора коррозии определяется для конкретной нефтяной эмульсии согласно методикам приложений 3 и 2.

6.12. После подачи ингибитора коррозии производится определение содержания ингибитора в водной фазе отобранной пробы нефтяной эмульсии ($C_{\text{в}}$). Анализ выполняется согласно методике приложения 2.

6.13. Производится сопоставление результата анализа с величиной защитной концентрации и измеренной величиной уровня ингибирования и производится при необходимости коррекция дозировки ингибитора.

При $C_{\text{в}} > C_{\text{в}}^{\text{защ}}$

$$K \geq 90, \qquad A_y \approx 0$$

где $K$ – степень защиты от коррозии, %;

$A_y$ – агрегативная устойчивость системы, %

производят уменьшение дозировки ингибитора коррозии в соответствии с формулой

$$C = C_в W(K_р+1)\cdot 10^{-2} \qquad (5)$$
$$C_в < C_{в\,max}$$

При

$$K < 90, \qquad A_y \approx 0$$

производят повышение дозировки ингибитора коррозии согласно формуле (5).

6.I4. При необходимости производится дополнительная коррекция подачи деэмульгатора (п.5).

6.I5. Дальнейший процесс производят при установленных расходах деэмульгатора и ингибитора коррозии.

6.I6. Подача деэмульгатора в высокообводненную самопроизвольно расслаивающуюся эмульсию нецелесообразна, если дозировка не ведет к дополнительному снижению ее агрегативной устойчивости.

## 7. КОНТРОЛЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

7.I. Показатели технологии применения деэмульгатора и ингибитора коррозии в процессе сбора.

7.I.I. Для ведения технологического процесса с применением деэмульгатора и ингибитора коррозии выделяются точки, в которых осуществляется контроль скорости коррозии (мм/год) по образцам-свидетелям и агрегативная устойчивость эмульсии (%) при установленных расходах соответственно ингибитора коррозии (г/м$^3$ жидкости) и деэмульгатора (г/т нефти) для летних и зимних условий.

7.I.2. Контроль за дозированием деэмульгатора и ингибитора коррозии производится в точке их подачи по мерному стеклу (кг/сутки) и пересчитывается в г/м$^3$ жидкости для ингибитора и г/т для деэмульгатора.

7.I.3. Контроль скорости коррозии осуществляется по образцам-свидетелям в трех точках (начале, середине и конце) контролируемого коллектора.

7.I.4. Контроль за содержанием ингибитора в пластовой воде осуществляется в точках контроля за скоростью коррозии.

7.I.5. Контроль за агрегативной устойчивостью эмульсии в сборных коллекторах осуществляется в точках входа эмульсии в главный коллектор, в главном коллекторе – в точках входа эмульсии в аппарат предварительного сброса воды.

7.I.6. Для технологической карты расход ингибитора устанавливается в зависимости от содержания его в водной фазе, обеспечивающего защиту не ниже 90 % и определяемого из уравнения (4).

Расход деэмульгатора устанавливается по величине агрегативной устойчивости по п.6.6.

7.I.7. Расходы деэмульгатора и ингибитора устанавливаются как для летних, так и для зимних условий.

7.I.8. Для получения сопоставимых результатов в анализах содержания ингибитора и агрегат. ной устойчивости эмульсии время отбора проб в начале и конце длинных коллекторов назначается с учетом времени пребывания в трубопроводе в соответствии с п.6.2.

7.2. Показатели технологии применения деэмульгатора в процессе подготовки нефти

7.2.I. Разрабатывается технологическая карта параметров, регламентирующих ход процесса подготовки нефти. Параметры выбираются исходя из аппаратурного оформления, технической оснащенности производства, стойкости нефтяной эмульсии и установленных расходов деэмульгатора.

7.2.2. Для составления карты рекомендуется выбирать следующие параметры:

содержание воды в эмульсии после предварительного сброса,%;

уровень водяной подушки в резервуаре предварительного сброса,м

температура в резервуаре предварительного сброса, $^{o}C$;
удельный расход деэмульгатора, г/т;
температура нагрева эмульсии, $^{o}C$;
уровень водяной подушки в отстойниках, м;
давление в отстойниках, мПа;
производительность по товарной нефти, т/ч;
расход пресной воды, $м^3/ч$;
агрегативная устойчивость эмульсии, %;
содержание воды в товарной нефти, %;
содержание хлористых солей в товарной нефти, мг/л;
содержание механических примесей в товарной нефти, %;
содержание нефти в сточной воде, мг/л.

7.3. Аналитический контроль.

7.3.I. Общий расход деэмульгатора и ингибитора коррозии определяется по показаниям расходомеров на выкидах дозировочных насосов, либо по замерным стеклам мерных емкостей.

7.3.2. В период испытаний агрегативная устойчивость эмульсии определяется во всех сборных коллекторах ежесуточно и при необходимости два раза в сутки. После внедрения технологии - только в главных коллекторах на входе эмульсии в аппарат предварительного сброса воды.

7.3.3. Определение содержания ингибитора в водной фазе производится во время испытаний ежесуточно, после внедрения технологии - только при изменении обводненности эмульсия.

7.3.4. Раз в месяц (периодичность установки образцов-свидетелей) определяется степень защиты от коррозии по ГОСТ 9.506-87 "Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности". При необходимости производится коррекция расхода ингибитора согласно п.п.6.7 и 6.8. Для исключения эффекта гальванопары применяемые образцы-свидетели оснащаются переходником из изоляционного материала (текстолит, эбонит и др.), устанавливаемым между образцом-свидетелем и трубкой-держателем.

7.3.5. Качественные параметры подготовки нефти (содержание воды и солей по ступеням подготовки нефти и др.) определяются согласно установленному регламенту.

7.3.6. Организуется входной контроль качества новых партий ингибиторов коррозии и деэмульгаторов на соответствие их техническим условиям и действующим в отрасли инструкциям по их применению.

7.3.7. Разработанная карта согласуется главным технологом НГДУ и утверждается главным инженером НГДУ.

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

## 8. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ВЛИЯНИЕ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

8.I. При применении технологии следует руководствоваться:

"Правилами безопасности в нефтегазодобывающей промышленности", утвержденными Госгортехнадзором СССР I3 января I974 г. (М., Недра, I975);

"Правилами безопасности при эксплуатации установок подготовки нефти на предприятиях нефтяной промышленности", утвержденными Госгортехнадзором СССР I6 июля I976 г. (М., МНП, I976);

"Единой системой работ по созданию безопасности условий труда", утвержденной МНП и Президиумом ЦК профсоюза рабочих нефтяной и газовой промышленности за № 559/8, 2I октября I977 г. (М.. Недра, I975);

"Типовыми правилами пожарной безопасности для промышленных предприятий", утвержденными Главным управлением пожарной охраны МВД СССР 2I августа I975 г. (М., МНП, I975);

"Отраслевой инструкцией по безопасности работ при хранении, перевозке и применении деэмульгаторов для подготовки нефти" ЧБТВ-I-I2I-86 (Баку, 1986).

8.2. При работе с деэмульгаторами и ингибиторами коррозии должны применяться средства индивидуальной защиты по ГОСТ I2.4.I03-83

8.3. При применении технологии должны приниматься меры по защите окружающей среды в случае аварийных разливов реагентов.

8.4. Для осуществления технологии должны допускаться лица, прошедшие инструктаж в соответствии с правилами, установленными на предприятиях Миннефтепрома.

## 9. ОРГАНИЗАЦИЯ ВНЕДРЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ

9.I. Проводится расчет затрат на ремонт и восстановление системы сбора за год, предшествующий внедрению технологии комплексной обработки нефтяных эмульсий.

9.2. Проводится предварительный расчет годовых затрат на внедрение разработанной технологии.

9.3. Производится предварительный годовой расчет экономической эффективности внедрения разработанной технологии.

9.3.I. Расчет годовой экономической эффективности внедрения технологии осуществляется с учетом затрат на ремонт и восстановление системы сбора и на химреагенты за предыдущий внедрению технологии год и годовых затрат на химреагенты во внедряемом году.

9.4. Производится расчет требуемого на один год выбранных деэмульгатора и ингибитора коррозии.

9.5. С учетом объема потоков жидкости определяются часовые, суточные и годовые расходы реагентов по каждой точке их дозирования.

9.6. Осуществляется доставка реагентов на пункты дозирования.

9.7. Проводится проверка работоспособности точек отбора проб эмульсии точек контроля за скоростью коррозии.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

## Методика исследования совместимости ингибитора коррозии с деэмульгатором в технологическом процессе обезвоживания нефти

Методика предназначена для выбора эффективных пар из деэмульгатора и ингибитора коррозии и определения их совместимости при обработке конкретных нефтей в системе промыслового сбора нефти.

I. Перечень лабораторного оборудования и материалов:

аппарат количественного определения содержания воды по ГОСТ I594-69Е;

микроскоп типа БИОЛАМ;

лабораторная лопастная мешалка с регулируемым числом оборотов;

термостатируемый сосуд мешалки объемом I00 мл;

тахометр;

весы аналитические, ГОСТ 24I04-88Е;

водяная баня;

стеклянные цилиндры на I00 мл, ГОСТ I770-74Е;

мерные колбы на I0С мл, ГОСТ I770-74Е;

пипетки 3-I-I, ГОСТ 20292-74Е;

пипетки 3-I-2, ГОСТ 20292-74Е;

пипетки 3-I-5, ГОСТ 20292-74Е;

толуол, ТУ 6-09-4305-76;

исследуемые деэмульгаторы,
ингибиторы коррозии и
нефтяная эмульсия

2. Подготовка к испытанию

2.I. Предварительно готовятся I %-ные толуольные растворы испытываемых деэмульгаторов и ингибиторов коррозии в мерных кол-

бах на 100 мл.

2.2. В нефтяной эмульсии, не обработанной ПАВ, определяется содержание воды по ГОСТ 2477-65 "Нефтепродукты. Метод определения содержания воды".

2.3. Под микроскопом визуально оцениваются размеры глобул эмульгированной воды в эмульсии и подбирается максимальное число оборотов мешалки, при котором дисперсность эмульсии остается неизменной в течение 10 минут перемешивания.

2.4. Исследования на совместимость ингибитора коррозии с деэмульгатором проводятся на конкретной нефти из системы промыслового сбора нефти.

3. Термохимическое обезвоживание

3.1. Проба нефтяной эмульсии (100 мл) помещается в сосуд с мешалкой, где она термостатируется при температуре опыта (температура в системе сбора) и включается мешалка с числом оборотов, определенныхпо п.2.3. В перемешиваемую эмульсию по каплям вносится расчетное количество деэмульгатора (0; 10; 20; 30; 40; 60; 80 и 100 мг/л).

3.2. После 5 мин. перемешивания обработанные деэмульгатором эмульсии переносятся в стеклянный цилиндр объемом 100 мл и помещаются в водяную баню с температурой, равной температуре продукции скважин в коллекторе системы сбора нефти.

3.3. Количество выделившейся воды отмечается через 15 мин, 30 мин, 1 час, 2 часа, 4 часа, 6 часов. Далее строятся графики кинетики выделения воды из эмульсии.

3.4. За оптимальный удельный расход принимается расход, при котором основное количество воды (65-70 %) выделяется за первые 1,5-2 часа, а к концу опыта остаточное содержание воды в эмульсии

не превышает 5-6 %. При необходимости делается пересчет из размерности мг/л эмульсий в г/т нефти.

4. Определение совместимости реагентов

4.1. При исследовании совместимости деэмульгатора и ингибитора коррозии может возрастать деэмульгирующая способность пары реагентов по сравнению с применением одного деэмульгатора. В этом случае удельный расход выбранного по п.3.4 деэмульгатора следует принять на один шаг ниже указанного ряда дозировок по п.3.1.

Например, если мы нашли, что оптимальному соответствует удельный расход 80 мг/л, то нужно установить удельный расход в 60 мг/л.

4.2. Выбор ингибитора коррозии осуществляется из применяемого ассортимента, обеспечивающего 90 % защиту от коррозии оборудования в агрессивных обводненных нефтях.

Для дальнейших опытов на совместимость с деэмульгатором удельный расход ингибитора коррозии принимается не более 50 мг/л эмульсии.

4.3. В сосуд с мешалкой заливаются эмульсии (100 мл) после набора оборотов, установленных п.2.3, по каплям вносится деэмульгатор в количестве, определенном п.3.4 и 50 мг/л ингибитора коррозии. Содержимое перемешивается в течение 10 мин (5 мин с деэмульгатором, 5 мин - с ингибитором коррозии). Затем мешалка выключается, проба переливается в стеклянный мерный цилиндр и ставится в водяную баню с температурой, равной температуре продукции скважин в коллекторе системы сбора нефти.

Количество выделившейся воды отмечается по времени через 0,5 часа, 1 час, 1,5 часа, 2 часа, 2,5 часа. Данные опытов заносим в таблицу 1.

4.4. По данным таблицы строятся кривые кинетики выделения

Таблица I

Количество выделившейся воды при совместимости реагентов

| Наименование реагентов | Процент отделившейся воды и соответствующий ранг | | | | | | | | | | $K_r$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,5ч | $r_1$ | I ч | $r_2$ | I,5 ч | $r_3$ | 2 ч | $r_4$ | 2,5ч | $r_5$ | | |
| Деэмульгатор | 50,0 | I | 62,0 | I | 66,5 | 2 | 67,0 | 4 | 68;0 | 4 | 48 | 2 |
| Деэмульгатор+ингибитор коррозии I | 20,0 | 3 | 47,0 | 4 | 55,5 | 5 | 60,0 | 5 | 63,0 | 5 | 88 | 5 |
| Деэмульгатор+ингибитор коррозии 2 | 7,0 | 5 | 40,0 | 5 | 63,0 | 3 | 76,0 | 2 | 80,0 | I | 64 | 3 |
| Деэмульгатор+ингибитор коррозии 3 | 8,0 | 4 | 48,5 | 3 | 57,5 | 4 | 68,5 | 3 | 72,0 | 3 | 68 | 4 |
| Деэмульгатор+ингибитор коррозии 4 | 20,I | 2 | 60,0 | 2 | 7I,0 | I | 77,5 | I | 78,0 | 2 | 32 | I |

воды из эмульсии. По взаиморасположению кривых рисунка выносится заключение об эффективности применяемой пары деэмульгатор-ингибитор коррозии.

4.5. При разнице опытных данных близлежащих кривых не более 5 % считается, что по эффективности деэмульгирующего действия исследуемые пары из деэмульгатора и ингибитора коррозии близки к деэмульгирующему действию деэмульгатора, т.е. реагентные пары совместимы.

4.6. При разнице опытных данных более 5 % возможны следующие случаи:

если деэмульгирующая способность исследуемой пары выше деэмульгирующей способности одного деэмульгатора, то считается, что реагенты в паре совместимы;

если деэмульгирующая способность исследуемой пары ниже деэмульгирующей способности одного деэмульгатора, то считается, что реагенты в паре несовместимы.

4.7. Если кинетики имеют более сложный вид (например, см.рис.), то производится ранжирование опытных данных в каждом столбце таблицы (см. п.4.3). Для этого присваивают для каждого результата соответствующий номер (ранг) $r_i$, где $i = 1, 2, 3, \ldots, m$

Первый ранг ($r_1$) присваивается той строке таблицы, в которой за одно и то же время отделилось наибольшее количество воды. Далее вводится второй ранг ($r_2$) и т.д. до $m$ - количества строк в таблице.

Рассчитывается ранговый коэффициент ($K_p$) по каждой строке таблицы:

$$K_p = \frac{\sum r_i \cdot 100}{m\,n},$$

где $K_p$ - ранговый коэффициент;

$r_i$ - ранг;

$n$ - количество столбцов;

$m$ - количество строк.

Ранговые коэффициенты занесятся в соответствующие строки столбца $K_r$ табл.

В столбце $R$ производится окончательная ранжировка по ранговым коэффициентам ( $K_r$ ). Наименьшему ранговому коэффициенту присваивается первый ранг, за ним следующему - второй ранг и т.д.

Полученные ранги ( $R$ ) сравниваются друг с другом. Для $R_{пары1} < R_{пары2}$ принимается решение о совместимости пар, при $R_{пары1} > R_{пары2}$ - несовместимости.

4.8. Пример. Проведены эксперименты по деэмульгирующей способности пар деэмульгатора проксами 385-50 и ряда ингибиторов коррозии (СНПХ 6302, СНПХ 630 2Б, СНПХ 1004, Нефтехим I, Коррексит 7798 и Викор) на Ижарланской нефти при расходах компонентов 50:50 мг/л. Процентные данные отделения воды от нефти занесены в табл. 2. Соответствующим столбцам таблицы были присвоены ранги и рассчитаны ранговые коэффициенты, которые занесены в отдельный столбец. Присвоив каждому столбцу таблицы соответствующий ранг, приходим к выводу, что совместимыми в технологическом процессе парами с проксамином 385-50 являются СНПХ 1004 и Викор.

Таблица 2

Количество отделившейся воды при взаимодействии ингибиторов (50 г/т) с деэмульгатором проксамин - 385-50 (50 г/т)

| Наименование реагентов | Процент отделившейся воды | | | | | | | | | | $K_z$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,5ч | $\tau_1$ | 1 ч | $\tau_2$ | 2 ч | $\tau_3$ | 4 ч | $\tau_4$ | 6 ч | $\tau_5$ | | |
| П-385-50 | 58 | I | 6I,8 | I | 69,I | 3 | 70,9 | 5 | 74,5 | 5 | 43 | 3 |
| СНПХ-6302А+П-385-50 | 0 | - | 35,0 | 4 | 6I,I | 6 | 68,5 | 7 | 70,4 | 7 | 86 | 6 |
| СНПХ-6302Б+П-385-50 | 0 | - | 3I,5 | 7 | 59,3 | 7 | 70,4 | 6 | 70,4 | 6 | 96 | 7 |
| СНПХ-I004+П-385-50 | 0 | - | 55,6 | 2 | 77,8 | I | 8I,5 | 2 | 85,2 | I | 2I | I |
| Нефтехим+П-385-50 | 0 | - | 33,3 | 5 | 70,4 | 4 | 74,I | 4 | 77,8 | 4 | 6I | 5 |
| Коррексит 7798+П-385-50 | 9 | 2 | 3I,5 | 6 | 68,4 | 5 | 77,8 | 3 | 8I,5 | 3 | 54 | 4 |
| Викор+П-385-50 | 0 | - | 37,0 | 3 | 75,9 | 2 | 83,3 | I | 85,2 | 2 | 29 | 2 |

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

# Экстракционно-фотометрический метод определения содержания катионных ПАВ (ингибиторов коррозии) в нефтепромысловых водах

## I. ВВЕДЕНИЕ

Ингибиторы коррозии состоят из смесей катионных поверхностно-активных веществ, основной частью которых могут быть: первичные и четвертичные алкиламины, имидазолины, соли пиридиния, ацетилированные полиамины и др.

Для обеспечения эффективной защиты от коррозии, а также подбора оптимальной концентрации ингибитора в воде необходимо иметь аналитические методы контроля этих веществ в воде.

Экстракционно-фотометрические методы контроля ингибиторов коррозии в воде не являются специфическими, поэтому необходимо, чтобы в нефтепромысловой воде присутствовал только один реагент.

Катионные ПАВ при взаимодействии в кислом водном растворе с кислотно-основным индикатором образуют окрашенные ассоциаты КПАВ - индикатор, нерастворимые в воде и растворимые в органических растворителях. Интенсивность окраски экстрактов ассоциатов прямо пропорциональна концентрации ингибитора и определяется на фотоэлектроколориметре.

Ниже приведены две методики определени. концентрации ингибиторов коррозии с индикаторами: бромкрезоловым зеленым и тропеолином 00.

С помощью индикатора бромкрезолового зеленого можно определить концентрации следующих ингибиторов: ГИПХ-3, Викор I, Корректит 7798, СНПХ 1003.

Наибольшую чувствительность показали ингибиторы: ГИПХ-3,

СНПХ 1003.

Индикатором тропеолином 00 определяются ингибиторы ГИПХ-3, Викор I, Коррексит 7798, СНПХ 1003, ДОН-52, Контол 2175.

Продолжительность анализа не более 15 минут, чувствительность метода 05-2 мг/л.

## 2. ПОДГОТОВКА НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ВОДЫ К АНАЛИЗУ

Анализ должен быть выполнен после отбора пробы по возможности скорее, т.к. происходит адсорбция катионного ПАВ на поверхности сосуда, изменение солевого состава и pH воды.

При наличии в воде сероводорода и сульфидов, их следует удалить. Для удаления сероводорода и сульфидов к 200 мл нефтепромысловой воды приливают 2 мл перекиси водорода, воду доводят до кипения и охлаждают.

## 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ С ПОМОЩЬЮ ИНДИКАТОРА БРОМКРЕЗОЛОВОГО ЗЕЛЕНОГО

3.I. Индикатор бромкрезоловый зеленый известен под названием тетрабром-М-крезол-сульфофталеин или 3.3, 5.5 - тетрабром-М-крезолсульфофталеин. Его формула $C_{21}H_{14}O_5Br_4S$.

Молекулярная масса равна 698 у.е. Температура плавления кристаллов 218-219 °С.

При приготовлении растворов индикатора его растворяют в 20 % этиловом спирте.

### 3.2. Оборудование, материалы, реактивы

Фотоэлектроколориметр КФК-2 ТУ 2-2-1766-82 или аналогичный прибор того же класса;

pH метр РрН-673,ТУ 25-05-II8I-76, либо иономер универсальный типа ЭВ-74;

весы аналитические лабораторные, 2 класс точности типа ВЛАО-200Г, ГОСТ 24104-88;

весы квадрантные типа ВЛТК-500;

секундомер по ГОСТ 5072-79Е;

колба мерная 2-50-2 - 10 шт, ГОСТ 1770-74Е;

колба мерная 2-100-2 - 10 шт, ГОСТ 1770-74Е;

цилиндр на 25 мл - 10 шт, ГОСТ 1770-74Е;

воронка делительная ВД-1-250хС, ГОСТ 25331-82Е;

воронка А-36-80хС, ГОСТ 25336-82Е;

пипетка 3-1-1, ГОСТ 2029[illegible]-74Е;

пипетка 3-1-2, ГОСТ 20292-74Е;

пипетка 2-1-5, ГОСТ 20292-74Е;

пипетка 3-1-10, ГОСТ 20292-74Е;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72;

кислота уксусная, ГОСТ 61-75,Х4;

спирт этиловый ректификационный технический, ГОСТ 18300-87;

четыреххлористый углерод, ГОСТ 20288-74;

бромкрезоловый зеленый, индикатор, ТУ 6-09-1409-76;

изопропиловый спирт, ГОСТ9805-84, Х4.

3.3. Подготовка к анализу

3.3.1. Приготовление 3н раствора уксусной кислоты.

В мерную колбу на 1 л налить 162,3 мл уксусной кислоты и довить до метки дистиллированной водой.

3.3.2. Приготовление 0,2 % раствора индикатора бромкрезолового зеленого.

Навеску индикатора 0,2 г, взвешенную с точностью 0,001 г, растворяют в 20 мл этилового спирта в мерной колбе на 100 мл и

доливают до 100 мл, содержимое тщательно перемешивают.

3.3.3. Приготовление рабочего раствора индикатора

В 250 мл 3н раствора уксусной кислоты растворяют 50 г хлорида калия и 25 мл 0,2 % раствора индикатора, смесь тщательно перемешивают.

3.3.4. Приготовление 0,2 % раствора ингибитора

Навеску водорастворимого ингибитора 0,2 г, взвешенную с точностью 0,001 г, вносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Навеску 0,2 г водомаслодиспергируемого ингибитора коррозии растворяют в изопропиловом спирте.

3.4. Определение концентрации ингибитора

3.4.1. Построение калибровочного графика

3.4.1.1. Катионактивные вещества сильно адсорбируются на стекле, поэтому для построения калибровочного графика необходимо пользоваться только свежеприготовленными растворами.

3.4.1.2. В мерные колбы вместимостью 100 мл помещают 0,25; 0,75; 0,9; 1,0 мл 0,2 % раствора ингибитора, приготовленного согласно пункту 3.3.4. Объем доводят до метки нефтепромысловой водой, не содержащей ингибитор, или ее синтетической моделью, соответствующей минерализации; тщательно перемешивают. Концентрации стандартных растворов соответствуют 5, 10, 15, 18, 20 мг/л.

3.4.1.3. Из каждого раствора, приготовленного по п.3.4.1.2., в делительные воронки отбирают по 50 мл и приливают по 10 мл рабочего раствора индикатора, приготовленного по п.3.3.3. Содержимое воронок тщательно перемешивают в течение 1 минуты. Затем добавляют по 0,2 мл этилацетата при определении ингибиторов ГИПХ-3, СНПХ 1002 и 3 капли бутилового спирта при определении ингибиторов ДОН-62, Коррексит 7798 и Викор-1.

3.4.I.4. Смеси экстрагируют I5 мл четыреххлористого углерода, встряхивая содержимое воронок в течение 3-х минут. Затем I0 минут дают смеси расслоиться на водную и органическую части.

Экстракт сливают в колбочки, перемешивают.

3.4.I.5. Для приготовления фонового экстракта используют ту же воду, что при приготовлении стандартных растворов. В делительную воронку наливают I0 мл нефтепромысловой воды без ингибитора или ее синтетическую модель, добавляют I0 мл 3Н уксусной кислоты и I5 мл экстрагента, приготовленных по п.п. 3.3.I и 3.4.I.4 соответственно. Экстрагирование проводят в течение 3 минут с последующим отстаиванием смеси в течение 5 минут. Экстракт сливают в колбочку, перемешивают.

3.4.I.6. В кюветодержателе фотоэлектроколориметра с одной стороны устанавливают кювету с фоновым экстрактом, с другой - стандартным экстрактом.

При длине волны 400 нм по фоновому раствору устанавливают "0" по шкале "оптическая плотность", переводят кюветодержатель на стандартный раствор и измеряют его оптическую плотность.

Полученные результаты наносят на калибровочный график, где ось ординат - оптическая плотность, приведенная к единице толщины кюветы ($l$), ось абсцисс - концентрация стандартных растворов, С мг/л.

3.4.I.7. Если график $D/l = f(C)$ проходит через начало координат, вместо калибровочного графика для расчета концентрации ($C$) применяют соотношение

$$C = K \cdot D/l,$$

где $K$ - коэффициент пропорциональности, зависящий от длины волны и природы вещества;

$D$ - оптическая плотность раствора.

Коэффициент пропорциональности $K$ рассчитывают по зависимости

$$K = \frac{C_i \cdot \ell}{D_i},$$

где $C_i$ – концентрация ингибитора в эталонном растворе, мг/л;

$\ell$ – толщина слоя экстракта в кювете, см.

3.4.2. Ход определения

3.4.2.1. Определение концентрации ингибитора в нефтепромысловой воде проводится следующим образом.

Пипеткой отбирают 50 мл воды, приготовленной по п.2, приливают 10 мл рабочего раствора индикатора, перемешивают. Затем добавляют 0,2 мл этилацетата при определении ГИПХ-3 и СНПХ 1002 и 3 капли бутилового спирта при определении ингибиторов Дон-52, Коррексит 7798 и Викор-1.

3.4.2.2. Смесь экстрагируют 15 мл четыреххлористого углерода. Экстрагирование проводится в течение 3-х минут и после 10-минутного расслаивания экстракт сливают в чистую колбочку, перемешивают и измеряют оптическую плотность.

3.4.2.3. Фоном служит экстракт, полученный по п.3.4.1.5.

3.4.2.4. Для каждой пробы нефтепромысловой воды проводится 2-3 *параллельных анализа* по п.п. 3.4.2.1. и 3.4.2.2.

3.4.3. Обработка результатов

3.4.3.1. Содержание ингибитора коррозии в пробе определяется по калибровочному графику $D/\ell - C$ (см. п.3.4.1.6 или п.3.4.1.7) и найденной по п.3.4.2.2 оптической плотности экстракта.

3.4.3.2. Расхождение в определении допускается в пределах 0,5 %. За результат принимается среднее значение.

## 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ С ПОМОЩЬЮ ИНДИКАТОРА ТРОПЕОЛИНА 00

4.I. Индикатор тропеолин 00 - натриевая соль 4 фениламиноизобензол-4-сульфокислоты дифениламиновый оранжевый, оранжевый GS, оранжевый N . Его формула $C_{I8}H_{I4}N_3O_3SNa$ . Молекулярная масса 375,4 к.е.

Раствор индикатора готовят в 50 % этиловом спирте.

4.2. Реактивы

кислота соляная, ГОСТ 3II8-77, х/ч.;

хлорид калия, ГОСТ 4234-77, х.ч.;

спирт этиловый ректификационный технический, ГОСТ I8300-72;

четыреххлористый углерод, ГОСТ 20288

тропеолин 00 индикатор, ТУ 6-09-4I2I-75;

изопропиловый спирт, ГОСТ 9805-84, х.ч.;

серная кислота - ГОСТ 4204-77, х.ч.;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72;

остальное - по п.3.2.

4.3. Подготовка к анализу

4.3.I. Приготовление 0,2 н раствора соляной кислоты.

В мерной колбе на 0,5 л разводят фиксанал 0,I г-экв соляной кислоты, объем доводят до метки дистиллированной водой.

4.3.2. Приготовление 0,2 н раствора хлорида калия.

I4,8 г хлорида калия растворяют в I литре воды, тщательно перемешивают.

4.3.4. Приготовление рабочего раствора в индикаторе

В мерную колбу на 200 мл наливают 40,6 мл 0,2 н соляной кислоты, 50 мл 0,2 н раствора хлорида калия и 40 мл 0,2 % раствора индикатора по п.4.3.3.

Объем доводят до метки дистиллированной водой и хорошо пере-

мешивают.

4.3.5. Приготовление раствора 2 % серной кислоты

2 мл серной кислоты с удельным весом I,84 помещают в мерную колбу на I00 мл., объем доводят до метки изопропиловым спиртом, перемешивают.

4.3.6. Приготовление 0,2 % раствора ингибитора

Навеску водорастворимого ингибитора 0,2 г взвешивают с точностью 0,00I г, вносят в мерную колбу емкостью I00 мл, доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. При приготовлении 0,2 % раствора водомаслорастворимого ингибитора навеску растворяют в изопроиловом спирте.

4.3.7. Приготовление буферного раствора

В мерную колбу на 200 мл наливают 40,6 мл 0,2 н соляной кислоты, 50 мл 0,2 н раствора хлорида калия. Объем доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают.

4.4. Определение концентрации

4.4.I. Построение калибровочного графика

4.4.I.I. Для построения калибровочного графика необходимо пользоваться только свежеприготовленными растворами.

4.4.I.2. В мерные колбы емкостью I00 мл помещают 0,25; 0,5; 0,75 0,9; I,0 мл 0,2 % раствора ингибитора, приготовленного по п.4.3.4. Объем доводят до метки нефтепромысловой водой без ингибитора или ее синтетической моделью соответствующей минерализации, тщательно перемешивают. Концентрация эталонных растворов соответствует 5, I0, I5, I8, 20 мг/л.

4.4.I.3. Затем отбирают по 50 мл этих растворов в 6 делительных воронок и приливают I0 мл индикаторного раствора. Содержимое воронок перемешивают в течение I минуты.

4.4.I.4. Смеси экстрагируют, приливая по I5 мл четыреххлористого углерода в каждую делительную воронку и встряхивая их в течение 3-х минут. Смесям дают отстояться I0 минут. Экстракты собирают в колбочки и туда же добавляют 2 мл 2% серной кислоты, растворенной в изопропиловом спирте, содержимое колбочки перемешивают и через 3 минуты фотометрируют при длине волны $\lambda$ 540 нм. Фоном служит экстракт, полученный по п.4.4.I.5.

4.4.I.5.Для приготовления фонового экстракта используют ту же воду, что и для приготовления стандартного раствора ингибитора. В делительную воронку наливают 50 мл нефтепромысловой воды или ее синтетической модели, I0 мл буферного раствора. Экстрагирование проводят по п. 4.4.I.4.

4.4.I.6. По полученным результатам строят график, ось ординат-оптическая плотность, приведенная к единице толщины кюветы ($D/\ell$ ). Ось абсцисс - концентрация эталонных растворов, С мг/л.

4.4.I.7. Величина pH пластовой воды при всех случаях определения содержания ингибитора должна быть постоянна.

4.5. Ход определения

4.5.I. Пипеткой отбирают 50 мл нефтепромысловой воды, обработанной по п.2, в делительную воронку, приливают I0 мл индикаторного раствора, перемешивают I минуту.

4.5.2. Затем добавляют I5 мл четыреххлористого углерода и встряхивают содержимое воронки в течение 2-х минут. Смеси дают отстояться в течение I0 минут для разделения на фазы. Экстракт сливают в колбочку и добавляют 2 мл 2 % серной кислоты. Через 3 минуты фотометрируют. Экстракт, полученный по п.4.4.I.5, служит фоновым.

4.5.3. Содержание ингибитора в нефтепромысловой воде определяется по калибровочному графику по п.3.4.3.

4,5.4. Величина pH пластовой воды, в которой определяется содержание ингибитора, должна быть равной pH раствора ингибитора, приготовленного для построения калибровочного графика. Величина pH измеряется перед помещением пластовой воды в кювету. В случае несовпадения pH регулируют растворами 0,I н соляной кислоты или I,0 н гидроокиси натрия с точностью до 0,0I pH.

Приложение 3

## Методика определения распределения ингибитора коррозии в нефтяной и водной фазах

### I. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

При определении применяются следующие аппаратура, реактивы и материалы:

колбы мерные вместимостью 100 мл, ГОСТ 1770-74;

пипетки на 1-2 мл, ГОСТ 20292-74;

делительные воронки ВД-1-250, ГОСТ 25336-82Е;

цилиндры мерные на 25 и 100 мл, ГОСТ 1770-74Е;

центрифуга лабораторная любого типа с числом оборотов 6000 в мин;

нефть безводная;

нефтепромысловая вода;

ингибитор коррозии.

### 2. ПОДГОТОВКА К ИСПЫТАНИЮ

2.1. Для приготовления эмульсии используется безводная нефть и нефтепромысловая вода с исследуемого нефтепромысла.

2.2. При отсутствии безводной нефти последняя перед использованием должна обезвоживаться одним из способов без применения реагентов.

### 3. ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЙ

3.1. В сосуд с мешалкой последовательно вносится 20 % нефти и 80 % воды (объемные части), затем включается мешалка со скоростью 750 об/мин при комнатной температуре.

3.2. Через минуту после начала перемешивания приливается раствор исследуемого ингибитора, приготовленного по пп. 3.3. и 3.4. приложения 2, из расчета 20, 40, 50...100 мг/л ингибитора на объем эмульсии и перемешивается в течение 30 мин.

3.3. Для каждой концентрации ингибитора готовится не менее 5 проб эмульсии.

3.4. Приготовленная таким образом эмульсия переносится в центрифужные пробирки для разделения на водную и нефтяную фазы.

3.5. Центрифугирование проводится в течение 30 мин. со скоростью 5000 об/мин.

3.6. После центрифугирования отбирается вода из каждой центрифужной пробирки, переносится в отдельные колбочки и определяется содержание ингибитора в воде, $C_в$ согласно приложению 2.

## 4. РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ

4.1. Расчет распределения ингибитора коррозии по фазам эмульсии производится на основании уравнения

$$C_в = \frac{CV}{V_в(K_р+1)}, \qquad (1)$$

где $C_в$ - содержание ингибитора в водной фазе, мг/л;

$C$ - содержание ингибитора в нефтяной эмульсии, мг/л;

$V$ и $V_в$ - объем эмульсии и водной фазы соответственно, л;

$K_р$ - коэффициент распределения ингибитора.

4.2. Отношение $\frac{V}{V_в(K_р+1)}$ является постоянной величиной для условий опыта и представляет собой коэффициент регрессии указанной выше корреляционной зависимости $C_в = f(C)$, т.е.

$$\beta = \frac{V}{V_в(K_р+1)} = const \qquad (2)$$

4.3. Коэффициент регрессии находится на основании следующих формул:

$$C = \frac{\sum_{i=1}^{k} C_i \cdot n_{ci}}{\sum_{i=1}^{k} n_{ci}}$$ – групповое среднее переменной $C$; (3)

$$\bar{C}_f = \frac{\sum_{j=1}^{l} C_{fj} n_{cfj}}{\sum_{j=1}^{l} n_{cfj}}$$ – групповое среднее переменной $C_f$; (4)

$$S_c^2 = \frac{\sum_{i=1}^{k} C_i^2 n_{ci}}{\sum_{i=1}^{k} n_{ci}} - \bar{C}^2$$ – дисперсия переменной $C$ относительно $\bar{C}$; (5)

$$S_{cf}^2 = \frac{\sum_{j=1}^{l} C_{fj}^2 n_{cfj}}{\sum_{j=1}^{l} n_{cfj}} - \bar{C}_f^2$$ – дисперсия переменной $C$ относительно $\bar{C}_f$) (6)

$$\overline{C \cdot C_f} = \frac{\sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{l} C_i \cdot C_{fj} n_{ij}}{\sum_{i=1}^{k} n_{ij}}$$ – среднее арифметическое произведения $C_i C_{fj}$ (7)

$$\beta = \frac{\overline{C \cdot C_f} - \bar{C} \cdot \bar{C}_f}{S_c^2}$$ – коэффициент регрессии уравнения (I) (8)

4.5. Распределение ингибитора рассчитывается из формулы (2):

$$K_p = \frac{V}{V_f \cdot \beta} - 1 \quad (9)$$

## 5. ПРИМЕР РАСЧЕТА

Найти распределение ингибитора коррозии между нефтяной и водной фазой эмульсии по следующим экспериментальным данным таблицы 3.

Таблица 3

Зависимость содержания ингибитора коррозии в водной фазе от дозировки в систему с обводненностью 70 %

| Содержание ингибитора в эмульсии, мг/л | Содержание ингибитора в водной фазе в параллельных измерениях, мг/л | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 3,4; | 4,2; | 2,7; | 3,0; | 5,0 |
| 50 | I6,0; | I5,0; | I5,5; | I4,5; | I5,5 |
| I00 | 33,0; | 3I,0; | 29,0; | 33,0; | 30,0 |

5.I. Составим корреляционную таблицу, произведя следующую группировку по интервалам

| $C_i$ | $C_j$ 5 | I0 | I5 | 20 | 25 | 30 | 35 | Итого |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 5 | - | - | - | - | - | - | 5 |
| 50 | - | - | 3 | 2 | - | - | - | 5 |
| I00 | - | - | - | - | - | 2 | 3 | 5 |
| Итого: | 5 | - | 3 | 2 | - | 2 | 3 | I5 |

5.2. Рассчитаем $\bar{C}$ и $S_c^2$ по формулам (3) и (5). Для облегчения расчетов расположим данные в табл.

| $C_i$ | $n_{ci}$ | $C \cdot n_{ci}$ | $C^2 n_{ci}$ |
|---|---|---|---|
| 20 | 5 | I00 | 2000 |
| 50 | 5 | 250 | I0500 |
| I00 | 5 | 500 | 50000 |
| Итого: | I5 | 850 | 62500 |

$$\bar{C} = \frac{850}{15} = 56,7$$

$$S_c^2 = \frac{62500}{15} - 56,7^2 = 961,78$$

5.3. Рассчитаем $\overline{C_f}$ и $S^2_{c_f}$ по формулам (4) и (6).

Для облегчения расчетов вспомогательные результаты поместим в табл.

| $C_{fj}$ | $n_{cfj}$ | $C_{fj}\, n_{cfj}$ | $C^2_{fj}\, n_{cfj}$ |
|---|---|---|---|
| 5 | 5 | 25 | I25 |
| I0 | - | - | - |
| I5 | 3 | 45 | 675 |
| 20 | 2 | 40 | 800 |
| 25 | - | - | - |
| 30 | 2 | 60 | I800 |
| 35 | 3 | I05 | 3625 |
| Итого: | I5 | 275 | 7025 |

$$\overline{C_f} = \frac{275}{I5} = I8{,}3$$

$$S^2_{c_f} = \frac{7025}{I5} - I8{,}3^2 = I36{,}78$$

5.4. Для упрощения расчетов $\overline{C \cdot C_f}$ по формуле (7) поместим вычисления в табл.

| $C_j$ | $C_{fj}$ 5 | I0 | I5 | 20 | 25 | 30 | 35 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | $5_{I00}$ | - | - | - | - | - | - |
| 50 | - | - | $3_{I50}$ | $2_{I000}$ | - | - | - |
| I00 | - | - | - | - | - | $2_{3000}$ | $3_{3500}$ |
| Итого: | 500 | - | 2250 | 2000 | | 6000 | I0500 |

где 5; 3; 2; 2 и 3 - частоты $C_{fj}$ коэффициента I00; 750 и т.д. есть произведения $C_j \cdot C_{fj}$

$$\overline{C \cdot C_f} = \frac{500+2250+2000+6000+I0500}{I5} = I4I6{,}67$$

5.5. Рассчитаем коэффициент регрессии уравнения (I) по формуле (8)

$$\rho = \frac{1416,67 - 54,7 \cdot 18,3}{361,78} = 0,396$$

5.6. Распределение ингибитора определяется по формуле (10)

$$K_\rho = \frac{I}{0,7 \cdot 0,396} - I = 2,59$$

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

# ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОБРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ДЕЭМУЛЬГАТОРАМИ И ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ

РД 39-030-90

Издание ВНИИСПТнефти
450055, г.Уфа, пр.Октября, 144/3

30.10.90г. Уч.-изд.л. 2,0. Тираж 200 экз. Заказ 399
Ротапринт ВНИИСПТнефти

gost.e-ecolog.ru