УДК 625.6(7)

К ВОПРОСУ О ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКЕ НЕФТИ К ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ

Н.К.КОНДРАШЕВА, *д-р техн. наук, профессор, natalia_kondrasheva@mail.ru*
О.А.ДУБОВИКОВ, *д-р техн. наук, доцент, dubovikov_oa@mail.ru*
И.И.ИВАНОВ, *канд. техн. наук, доцент, ivan.ivanov.1943@mail.ru*
О.В.ЗЫРЯНОВА, *канд. техн. наук, доцент, zyryanova_ov@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

Нефть, поступающая на первичную переработку, неизменно проходит предварительную подготовку, назначение которой устранить вредное влияние содержащихся в нефти воды и солей. При этом сложилось мнение, что коррозия аппаратуры связана в основном с хлоридами магния и кальция, которые подвергаются гидролизу с образованием хлористоводородной кислоты. Под действием соляной кислоты происходит разрушение (коррозия) металла аппаратуры технологических установок, особенно конденсационно-холодильной и теплообменной аппаратуры, печей перегонных установок.

Авторы статьи на основании термодинамических расчетов приводят свою точку зрения на этот вопрос и дают методику, по которой можно контролировать и регулировать процесс предварительного обезвоживания и обессоливания нефти.

Выполненные для стандартных условий термодинамические расчеты, на основе справочных данных, подтверждают высокую вероятность протекания реакций взаимодействия железа с ионами водорода, сероводородом и особенно с углекислотой, что свидетельствует о высокой активности растворенного в воде углекислого газа и невозможности протекания гидролиза ионов магния, кальция и железа. Расчетами установлено, что с учетом ионного состава сопутствующей нефти водной фазы возможен гидролиз только хлорида магния.

Присутствие ионов хлора сдвигает потенциал железа в отрицательную сторону и повышает скорость коррозии нефтехимической аппаратуры. Решение данной проблемы кроется не только в разработке современных методов обезвоживания и обессоливания сырой нефти, но и в интенсификации процессов смешения водонефтяных эмульсий с промывной водой путем применения воздействия на них различных полей (например, ультразвука) и создания на их основе эффективных аппаратов смешения.

***Ключевые слова*:** нефть, первичная переработка, коррозия аппаратуры, хлориды магния, кальция, железа, гидролиз, хлористоводородная кислота, диссоциация хлоридов, процесс обезвоживания и обессоливания нефти, смешение, промывная вода, водонефтяные эмульсии, термодинамические расчеты.

Добываемая из скважин нефть всегда содержит в себе попутный газ, механические примеси и пластовую воду, в которой растворены различные соли, чаще всего хлориды натрия, кальция и магния, реже – карбонаты и сульфаты. Очевидно, что такую «грязную» и сырую нефть, содержащую кроме того легколетучие углеводороды (от метана до бутана) и неорганические (H_2S и CO_2) газовые компоненты, нельзя транспортировать и перерабатывать на НПЗ без тщательной промысловой подготовки [6, 8, 9]. Процесс добычи нефти на промысле сопровождается ее смешиванием с внутрипластовой водой и образованием эмульсии. Формированию эмульсии способствуют присутствующие в нефти природные эмульгаторы (асфальтены, смолы и твердые парафины) и диспергированные в ней механические примеси. При большом содержании механических примесей усиливается износ труб и образование отложений в нефтеаппаратах, что приводит к снижению коэффициента теплопередачи и производительности установок.

Присутствие пластовой воды в нефти существенно удорожает ее транспортировку по трубопроводам и переработку. Кроме этого, значительно возрастают энергозатраты на ее испарение и конденсацию, транспортные и эксплуатационные расходы из-за образования с пластовой водой стойкой эмульсии, которая стабилизируется механическими примесями нефти, состоящими из взвешенных в ней высокодисперсных частиц песка, глины, известняка и других сопутствующих пород.

Внутрипластовая вода минерализована хлоридами, сульфатами, гидрокарбонатами. Минерализацию внутрипластовой воды определяют количеством сухого вещества после выпарки 1 дм^3 воды, а соленость нефтей выражают в миллиграммах хлоридов, в пересчете на NaCl, находящихся в 1 дм^3 нефти. Для оценки товарных качеств подготовленных на промыслах нефтей в 2002 г. был разработан применительно к международным стандартам и принят новый ГОСТ России Р 51858-2002. Этот показатель для нефтей, поступающих на нефтеперерабатывающие заводы, не должен быть более 50-100 мг/дм^3, а для нефтей, идущих на первичную переработку, не более 5 мг/дм^3. Количество воды в нефти не должно превышать соответственно 1 и 0,5 %. Подготовленную на промыслах нефть далее на НПЗ подвергают вторичной более глубокой очистке до содержания солей менее 5 мг/л и воды менее 0,1 % по массе [4; 7].

Наличие в нефти солесодержащих вод оказывает вредное влияние на работу транспортного оборудования и аппаратуры нефтеперерабатывающих заводов. При этом сложилось мнение, что одним из главных источников коррозии нефтяной аппаратуры являются хлориды магния и кальция, так как в присутствии воды они подвергаются гидролизу с образованием свободной соляной кислоты даже при низких температурах [4, 7, 11]. Под действием соляной кислоты происходит разрушение (коррозия) металла аппаратуры технологических установок, особенно конденсационно-холодильной аппаратуры перегонных установок. Кроме того, соли, накапливаясь в остаточных нефтепродуктах – мазуте, гудроне и коксе, ухудшают их качество.

Таким образом, процесс добычи нефти на промысле сопровождается ее смешиванием с внутрипластовой водой и образованием эмульсии. Формированию эмульсии способствуют присутствующие в нефти природные эмульгаторы (асфальтены, смолы и твердые парафины) и диспергированные в ней механические примеси [10].

Для проверки этого предположения была проведена термодинамическая оценка возможности протекания вероятных реакций в водонефтяных эмульсиях по величине изменения энергии Гиббса в стандартных условиях ($\Delta_r G^0_{298}$). Результаты расчетов приведены в табл.1.

Таблица 1

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

№ п/п	Реакция	$\Delta_r G^0_{298}$, кДж/моль
1	$Fe_{(s)} + 2H^+_{(ag)} = Fe^{2+}_{(ag)} + H_{2(g)}$	−84,88
2	$Fe_{(s)} + H_2S_{(ag)} = FeS_{(s)} + H_{2(g)}$	−72,60
3	$Fe_{(s)} + 2H_2CO_{3(ag)} = Fe^{2+}_{(ag)} + 2HCO^{1-}_{3(ag)} + H_{2(g)}$	−128,66
4	$FeS_{(s)} + 2H^{1+}_{(ag)} = Fe^{2+}_{(ag)} + H_2S_{(ag)}$	−12,24
5	$Mg^{2+}_{(ag)} + H_2O_{(l)} = MgOH^{1+}_{(ag)} + H^{1+}_{(ag)}$	+65,27
6	$Ca^{2+}_{(ag)} + H_2O_{(l)} = CaOH^{1+}_{(ag)} + H^{1+}_{(ag)}$	+79,21
7	$Fe^{2+}_{(ag)} + H_2O_{(l)} = FeOH^{1+}_{(ag)} + H^{1+}_{(ag)}$	+44,33

Выполненные для стандартных условий термодинамические расчеты подтверждают высокую вероятность протекания первых трех реакций и особенно реакции 3, что свидетельствует о высокой активности растворенного в воде углекислого газа, и невозможность протекания гидролиза – реакции 5-7. Однако в литературе [1, 4] приводится иное суждение. Положительное значение термодинамического потенциала для реакций гидролиза свидетельствует о необходимости учета в расчетах химического сродства активностей ионов, участвующих в процессах, и расчет необходимо проводить с учетом ионной силы водной фазы нефти.

В табл.2 приведен ионный состав внутрипластовой воды в нефти Ромашинского месторождения.

Таблица 2

Ионный состав нефти Ромашинского месторождения

Ион	C_i, (мг-экв)/100 г H_2O	C_i, моль/кг H_2O
Ca^{2+}	74,00	0,370
Mg^{2+}	22,85	0,114
Na^+, K^+	219,58	2,200
Cl^-	316,36	3,160

Ионная сила раствора (моль/кг$_{H_2O}$) рассчитывается по формуле

$$I = \frac{1}{2}\sum c_i z_i{}^2 = \frac{1}{2}\left([Ca^{2+}]2^2 + [Mg^{2+}]2^2 + [Na^+]1^2 + [Cl^-]1^2\right); \quad (1)$$

$$I = \frac{1}{2}\left(0{,}37\cdot 4 + 0{,}114\cdot 4 + 2{,}2\cdot 1 + 3{,}16\cdot 1\right) = 3{,}648.$$

Ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} двухзарядные и имеют примерно равные коэффициенты активности. Согласно приближению Дэвис логарифм активности этих ионов

$$\lg\gamma_{Mg^{2+}} = -0{,}51\cdot z_i^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}2I\right); \quad (2)$$

$$\lg\gamma_{Mg^{2+}} = -0{,}51\cdot 4\left(\frac{\sqrt{3{,}648}}{1+\sqrt{3{,}648}} - 0{,}2\cdot 3{,}648\right) = 0{,}15.$$

Следовательно, активности ионов магния и кальция $\gamma_{Mg^{2+}} = \gamma_{Ca^{2+}} = 1{,}41$ кг/моль, а логарифм активности ионов натрия $\lg\gamma_{Na^+} = 0{,}036$.

Таким образом, $\gamma_{Na^+} = \gamma_{K^+} = \gamma_{H^+} = 1{,}086$ кг/моль.

Согласно табл.1 для процесса гидролиза иона Mg^{2+} по первой ступени уравнение константы гидролиза имеет вид

$$K_{h,1} = \frac{a_{MgOH^+}a_{H^+}}{a_{Mg^{2+}}} = \frac{m_{MgOH^+}m_{H^+}}{m_{Mg^{2+}}}\Pi_\gamma; \quad (3)$$

$$\Pi_\gamma = \frac{\gamma_{MgOH^+}\gamma_{H^+}}{\gamma_{Mg^{2+}}} = \frac{\gamma^2_{H^+}}{\gamma_{Mg^{2+}}} = \frac{1{,}086^2}{1{,}41} = 0{,}836. \quad (4)$$

Если моляльная концентрация ионов Mg^{2+} в равновесном растворе $m_{Mg^{2+}} = 0{,}114$ моль/кг H_2O, то при степени гидролиза, равной, согласно литературным данным, 90 %, исходная концентрация Mg^{2+} равняется 1,14 моль/кг H_2O. В таком случае равновесная концентрация протонов и ионов гидроксомагния

$$[H^+] = [MgOH^+] = 1{,}14 \cdot 0{,}9 = 1{,}026 \text{ моль/кг } H_2O.$$

Следовательно, константа гидролиза Mg^{2+} по первой ступени

$$K_{h,1} = \frac{1{,}026^2}{0{,}114} 0{,}836 = 7{,}72,$$

а изменение энергии Гиббса с использованием уравнения

$$\Delta_r G^0_{298} = -RT \ln K_{h,1}$$

составит $\Delta_r G^0_{298} = -8{,}31 \cdot 298 \ln 7{,}72 = -5061 \text{Дж} = -5{,}06 \text{ кДж}$.

Гидролиз хлорида кальция, согласно литературным данным, достигает 10 %. Следовательно, при равновесном содержании Ca^{2+}, равном 0,37 моль/кг H_2O, концентрация гидроксид-ионов и ионов гидроксокальция должна составлять 0,04 моль/кг.

В таком случае константа гидролиза Ca^{2+} будет равна:

$$K_{h,1} = \frac{a_{CaOH^+} a_{H^+}}{a_{Ca^{2+}}} = \frac{m_{CaOH^+} m_{H^+}}{m_{Ca^{2+}}} \Pi_\gamma; \qquad (5)$$

$$K_{h,1} = \frac{0{,}04^2}{0{,}37} \cdot 0{,}836 = 0{,}0036,$$

а изменение энергии Гиббса соответственно

$$\Delta_r G^0_{298} = -8{,}31 \cdot 298 \ln 0{,}0036 = +13934 \text{Дж} = +13{,}93 \text{ кДж}.$$

Образующаяся при гидролизе соляная кислота вызывает коррозию железа. Если принять, что концентрация Fe^{2+} должна быть в 2 раза меньше концентрации протонов, образующихся при гидролизе Mg^{2+}, т.е. 0,513 моль/кг, то степень гидролиза β можно рассчитать по уравнению

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{h,1}}{m_{Fe^{2+}} \Pi_\gamma}}, \qquad (6)$$

где $K_{h,1} = \frac{K_w}{K_{\alpha,II}} = \frac{10^{-14}}{1{,}3 \cdot 10^{-4}} = 0{,}77 \cdot 10^{-10}$.

Степень гидролиза $\beta = \sqrt{\frac{0{,}77 \cdot 10^{-10}}{0{,}513 \cdot 0.836}} = 1{,}33 \cdot 10^{-5}$.

Полученные значения степени гидролиза позволяют не учитывать данный процесс.

Расчет изменения энергии Гиббса по величине константы гидролиза составил:

$$\Delta_r G^0_{298} = -8{,}31 \cdot 298 \ln 0{,}77 \cdot 10^{-10} = 57{,}66 \text{ кДж}.$$

Эти данные приведены в табл.3. Они довольно близки к ранее полученным значениям. Из таблицы видно, что с учетом приведенного ионного состава сопутствующей нефти водной фазы возможен гидролиз только хлорида магния.

Таблица 3

Изменение энергии Гиббса (кДж/моль) реакций гидролиза

№ п/п	Реакция	$\Delta_r G^0_{298}$	$\Delta_r G_{298}$
1	$Mg^{2+}_{(ag)} + H_2O_{(l)} = MgOH^{1+}_{(ag)} + H^{1+}_{(ag)}$	+65,27	−5,06
2	$Ca^{2+}_{(ag)} + H_2O_{(l)} = CaOH^{1+}_{(ag)} + H^{1+}_{(ag)}$	+79,21	+13,93
3	$Fe^{2+}_{(ag)} + H_2O_{(l)} = FeOH^{1+}_{(ag)} + H^{1+}_{(ag)}$	+44,33	+57,66

Следует отметить, что присутствие ионов хлора сдвигает потенциал железа в отрицательную сторону и повышает скорость его коррозии. Причиной активирующей способности ионов хлора, образующихся при диссоциации хлоридов натрия и калия, является их высокая адсорбируемость на металле и высокая растворимость хлоридов металла. Ионы хлора вытесняют пассиваторы с поверхности металла, способствуя растворимости пассивирующих пленок, и облегчают переход ионов металла в раствор. Особенно большое влияние ионы хлора оказывают на растворение основных конструкционных материалов нефтехимической аппаратуры (железа, хрома, никеля, алюминия) [11].

Процесс окисления железа может также ускорять кислород, растворенный во внутрипластовой воде и, особенно в воде, подаваемой на обессоливание.

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

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

Для их расчета предложены формулы [2, 3]:

• для степени обессоливания нефти

$$\delta = \frac{S_{вх} - S_{вых}}{S_{вх}} 100\%; \qquad (7)$$

• для доли пластовой воды, не смешавшейся с промывной водой,

$$\Delta = \left[\frac{S_{вых}(W_{вх} + W_{пр})}{S_{вх} W_{вых}} - 1 \right] \frac{W_{вх} W_{вых}}{W_{пр}}, \qquad (8)$$

где $S_{вх}$ и $S_{вых}$ – содержание хлоридов в нефти до и после электродегидратора, мг/дм^3; $W_{вх}$ и $W_{вых}$ – содержание воды в нефти до и после электродегидратора, % по объему; $W_{пр}$ – расход промывной воды, % по объему.

Поскольку в априорной информации отсутствовал вывод применительно к работе электродегидратора, то нами была сделана попытка вывести эти формулы на основании работы тангенциального смесителя (рис.1).

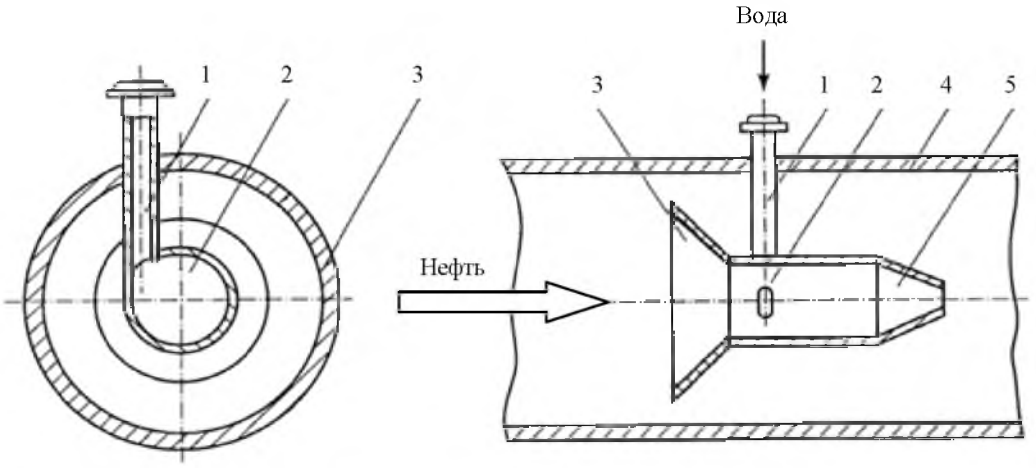


Рис.1. Тангенциальный смеситель

1 – коллектор для ввода воды; 2 – смесительная камера; 3, 5 – конфузоры; 4 – труба

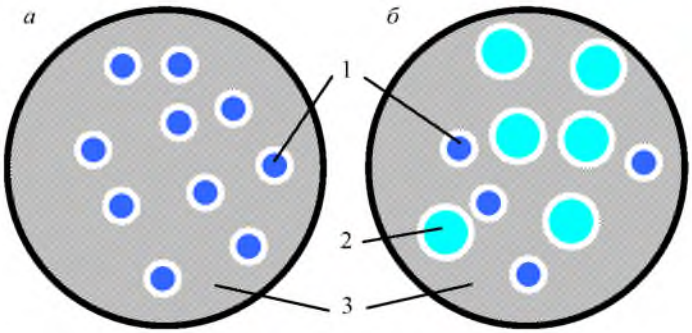


Рис.2. Состав нефти до (*а*) и после (*б*) смешения с промывной водой

1 – капли внутрипластовой воды; 2 – капли внутрипластовой воды, смешавшейся с промывной водой; 3 – нефть

Формула (7) не требует уточнения. Для корректировки формулы (8) введем следующие обозначения: $C^{Cl-}_{вх}$ и $C^{Cl-}_{вых}$ – содержание хлор-иона в нефти до и после смесителя, мг-ион/дм$^3_{неф}$; $W_{вх}$ и $W_{вых}$ – содержание воды в нефти до и после смесителя, дм$^3_{H_2O}$/дм$^3_{неф}$; $W_{пр}$ – расход промывной воды, дм$^3_{H_2O}$/дм$^3_{неф}$; W_x – доля пластовой воды, не смешавшейся с промывной водой, дм$^3_{H_2O}$/дм$^3_{неф}$.

Процесс смешения внутрипластовой воды с промывной водой в смесителе представлен на рис.2.

Составим баланс по хлор-иону на 1 л перерабатываемой нефти:

$$\frac{C^{Cl^-}_{вх}}{W_{вх}+W_{пр}}(W_{вых}-W_x)+\frac{C^{Cl^-}_{вх}}{W_{вх}}W_x=C^{Cl^-}_{вых}. \qquad (9)$$

Преобразовав уравнение (9), долю пластовой воды, не смешавшейся с промывной водой, рассчитаем по формуле

$$W_x = \left[\frac{C_{\text{вых}}^{Cl^-} \left(W_{\text{вх}} + W_{\text{пр}} \right)}{C_{\text{вх}}^{Cl^-} W_{\text{вых}}} - 1 \right] \frac{W_{\text{вх}} W_{\text{вых}}}{W_{\text{пр}}}. \quad (10)$$

Таким образом, хлор-ион, присутствующий в нефти, содержится в водной фазе; удаление его и воды одновременно при помощи электростатического обезвоживания нефти представляет собой простое решение. Однако всю воду из нефти удалить невозможно и с ней останется некоторое количество хлор-иона в нефти. Следовательно, необходимо обеспечить хорошее смешение промывной воды с солесодержащей водой нефти. Для интенсификации обезвоживания нефти необходимо использовать следующие технологические процессы: подогрев нефтяной эмульсии; химическую обработку; применение электрического поля; отстой нефти в гравитационном поле, которое целесообразно заменить на центробежное, а также смешение водонефтяной эмульсии с промывной водой с применением, например, ультразвука и всевозможных современных аппаратов смешения.

Выводы

Присутствие в сырой нефти хлор-иона представляет собой большую проблему, результатом которой является усиление коррозии и большое количество поломок нефтезаводского оборудования (труб, конденсаторов-холодильников, теплообменников, печей и др.)

Выполненные для стандартных условий термодинамические расчеты, на основе справочных данных, подтверждают высокую вероятность протекания реакций взаимодействия железа с ионами водорода, сероводородом и особенно с углекислотой, что свидетельствует о высокой активности растворенного в воде углекислого газа и невозможности протекания гидролиза ионов магния, кальция и железа. Однако в литературе приводится иное суждение. Положительное значение термодинамического потенциала для реакций гидролиза свидетельствует о необходимости учитывать в расчетах химического сродства активность ионов, участвующих в процессах, а также проводить расчет с учетом ионной силы водной фазы нефти. Расчетами установлено, что с учетом ионного состава сопутствующей нефти водной фазы возможен гидролиз только хлорида магния.

Следует отметить, что присутствие ионов хлора сдвигает потенциал железа в отрицательную сторону и повышает скорость его коррозии. Причиной активирующей способности ионов хлора, образующихся при диссоциации хлоридов натрия и калия, является их высокая адсорбируемость на металле и высокая растворимость хлоридов металла. Ионы хлора вытесняют пассиваторы с поверхности металла, способствуя растворимости пассивирующих пленок, и облегчают переход ионов металла в раствор. Особенно большое влияние ионы хлора оказывают на растворение основных конструкционных материалов нефтехимической аппаратуры (железа, хрома, никеля, алюминия). Процесс окисления железа может также ускорять кислород, растворенный во внутрипластовой воде, и особенно в воде, подаваемой на обессоливание.

Решение данной проблемы кроется не только в разработке современных методов обезвоживания и обессоливания сырой нефти, но и в интенсификации процессов смешения водонефтяных эмульсий с промывной водой путем применения воздействия на них различных полей (например, ультразвука) и создания на их основе эффективных аппаратов смешения. Перспективным, на наш взгляд, является смесительно-отстойный экстрактор с центробежным разделением фаз. Его применение позволит интенсифицировать процессы смешения промывной воды с внутрипластовой водой нефти и разделения водной фазы и нефти благодаря замене гравитационного поля на центробежное [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ахметов А.Ф.* Основы нефтепереработки: Учеб. пособие / А.Ф.Ахметов, Н.К.Кондрашева, Е.В.Герасимова. СПб: Недра, 2012. Т.4. 280 с.

2. *Ахметов А.Ф.* Технология глубокой переработки нефти и газа: Учеб. пособие для вузов. СПб: Недра, 2013. 544 с.

3. *Баннов П.Г.* Процессы переработки нефти: Учеб.-метод. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. СПб: Химиздат, 2009. 368 с.

4. *Баннов П.Г.* Процессы переработки нефти. М.: КНИИТЭнефтехим, 2000. 224 с.

5. *Берестовой А.М.* Жидкостные экстракторы / А.М.Берестовой, И.Н.Белоглазов. Л.: Химия, 1982. 208 с.

6. *Крюков В.А.* Глубокое обезвоживание нефти и очистка пластовой воды / В.А.Крюков, А.Н.Аминов, Е.В.Виноградов // Нефтегазовое хозяйство. 1999. № 3. С.36-39.

7. *Мановян А.К.* Технология первичной переработки нефти и природного газа: Учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 2001. 568 с.

8. *Никитин Ю.М.* Диагностика предварительного обезвоживания нефти / Ю.М.Никитин, М.Н.Персиянцев, И.И.Редькин // Нефтяное хозяйство. 1995. № 8. С.13-17.

9. *Сюняев З.И.* Нефтяные дисперсные системы / З.И.Сюняев, Р.З.Сафиева, Р.З.Сюняев. М.: Химия, 1990. 226 с.

10. *Тронов В.П.* Промысловая подготовка нефти. Казань: Изд-во Фэн, 2000. 418 с.

11. *Чухарева Н.В.* Коррозионные повреждения при транспорте скважинной продукции / Н.В.Чухарева, Р.Н.Абрамова, Л.М.Болсуновская. Томск: Изд-во Томского политех. ун-та, 2009. 64 с.

REFERENCES

1. *Ahmetov A.F., Kondrasheva N.K., Gerasimova E.V.* Osnovy neftepererabotki (*Oil refining*): St Petersburg: Nedra, 2012. Vol.4, p.280.

2. *Ahmetov A.F.* Tehnologija glubokoj pererabotki nefti i gaza (*Technology of deep oil and gas refining*). St Petersburg: Nedra, 2013, p.544.

3. *Bannov P.G.* Processy pererabotki nefti (*Oil refining processes*). St Petersburg: Himizdat, 2009, p.368.

4. *Bannov P.G.* Processy pererabotki nefti (*Oil refining processes*). Moscow: KNIITJeneftehim, 2000, p.224.

5. *Berestovoj A.M., Beloglazov I.N.* Zhidkostnye jekstraktory (*Liquid extractors*). Leningrad: Himija, 1982, p.208.

6. *Krjukov V.A., Aminov A.N., Vinogradov E.V.* Glubokoe obezvozhivanie nefti i ochistka plastovoj vody (*Deep dehydration of oil and purification of reservoir water*). Neftegazovoe hozjajstvo. 1999. N 3, p.36-39.

7. *Manovjan A.K.* Tehnologija pervichnoj pererabotki nefti i prirodnogo gaza (*Technology of primary oil refining and gas processing*): Ucheb. posobie dlja vuzov. Moscow: Himija, 2001, p.568.

8. *Nikitin Iu.M., Persijancev M.N., Red'kin I.I.* Diagnostika predvaritel'nogo obezvozhivanija nefti (*Diagnostics of preliminary dehydration of oil*). Neftjanoe hozjajstvo. 1995. N 8, p.13-17.

9. *Sjunjaev Z.I., Safieva R.Z., Sjunjaev R.Z.* Neftjanye dispersnye sistemy (*Oil dispersal systems*). Moscow: Himija, 1990, p.226.

10. *Tronov V.P.* Promyslovaja podgotovka nefti (*Oil preparation at oil fields*). Kazan: Izd-vo Fjen, 2000, p.418.

11. *Chuhareva N.V., Abramova R.N., Bolsunovskaja L.M.* Korrozionnye povrezhdenija pri transporte skvazhinnoj produkcii (*Corrosion damages during the transport of oil well products*). Tomsk: Izd-vo Tomskogo politeh. un-ta, 2009, p.64.

PRELIMINARY PREPARATION OF OIL FOR PRIMARY PROCESSING

N.K.KONDRASHEVA, *Dr. of Engineering Sciences, Professor, natalia_kondrasheva@mail.ru*
O.A.DUBOVIKOV, *Dr. of Engineering Sciences, Associate Professor, dubovikov_oa@mail.ru*
I.I.IVANOV, *PhD in Engineering Sciences, Associate Professor, ivan.ivanov.1943@mail.ru*
O.V.ZYRYANOVA, *PhD in Engineering Sciences, Associate Professor, zyryanova_ov@mail.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), St Petersburg, Russia

Oil supplied for primary processing always undergoes preliminary preparation, the purpose of which is to eliminate the harmful effect of water and salt contained in the oil. It is thought that corrosion of the equipment is connected mainly with chlorides of magnesium and calcium, which are subjected to hydrolysis with the formation of hydrochloric acid.

Under the influence of hydrochloric acid the destruction (corrosion) of metal equipment at technological plants occurs (especially refrigerating-condensing and heat-exchange equipment, furnaces of rectification units etc.).

The authors of the article, on the basis of thermodynamic calculations, provide their point of view on this process and give a methodology by which the process of preliminary oil dehydration and desalting can be controlled.

The thermodynamic calculations executed for standard conditions on the basis of referenced data confirm a high probability of chemical interaction of iron with hydrogen ions, hydrogen sulphide and especially with carbonic acid. This testifies to high activity of the carbon dioxide dissolved in water and the impossibility of hydrolysis of ions of magnesium, calcium and iron. The calculations show that only the hydrolysis of magnesium chloride is possible taking into account the ionic composition of the water phase in the oil.

It should be noted that the presence of ions of chlorine shifts the iron potential in a negative direction and increases the speed of corrosion of petrochemical equipment. The solution of this problem is in the development of modern methods of crude oil dehydration and desalting. It is also, however, in an intensification of the processes of mixing water-oil emulsions with washing water by using various physical fields (for example, ultrasound) and creating new effective mixing devices on the basis of them.

Key words: oil, primary processing, equipment corrosion, magnesium and calcium chlorides, hydrolysis, dissociation of chlorides, process of oil dehydration and desalting, physical fields, mixing devices, water-oil emulsions.