



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 33660
C10G 33/00 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2018/0043.1

(22) 11.01.2018

(45) 07.06.2019, бюл. № 23

(72) Сармурзина Раушан Гайсиевна; Бойко Галина Ильясовна; Любченко Нина Павловна; Байгазиев Мейржан Талантович; Карабалин Узакбай Сулейменович; Акчулаков Болат Уралович; Козырев Денис Вениаминович

(73) Некоммерческое акционерное общество "Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева"

(56) RU 2047647 C1, 10.11.1995

EA 200000421 A1, 31.10.2000

SU 535364, 15.11.1976

С.П. Мунтян, Г.Ф. Володина, Д.З. Грабко, В.Ф. Житарь «Алюминиевый сплав для генерирования водорода из воды» Электронная обработка материалов, 2009, №4, С. 108–112.

(54) СПОСОБ РАЗРУШЕНИЯ НЕФТЕШЛАМА

(57) Изобретение относится к области нефтедобывающей промышленности, в частности, к

способам разрушения стойких водонефтяных эмульсий или нефтяных шламов. Способ включает разбавление шлама органическим растворителем, перемешивание, последовательное добавление воды и реагента. Согласно предлагаемому способу, нагретую предпочтительно до 60°C, воду вводят методом дождевания поверхности нефтяного шлама, а в качестве реагента используют сплав на основе алюминия, причем сплав вводят в водный слой смеси, при этом расслоившуюся систему разделяют декантацией или фильтрацией под давлением. Сплав на основе алюминия используют в виде порошка, содержащего (мас.%) индия 0,1 - 5, галлия 0,1 - 5, олова от 0,1 - 5, остальное алюминий. Сплав применяют в количестве 10-13кг на тонну шлама при весовом отношении нефтяной шлам: вода =1:34. Способ упрощает разрушение нефтяного шлама и позволяет увеличить полноту извлечения нефти из нефтяного шлама на 25-40%.

(19) KZ (13) B (11) 33660

Изобретение относится к области нефтедобывающей промышленности, в частности, к способам разрушения стойких водонефтяных эмульсий или нефтяных шламов, образующихся на объектах сбора и подготовки нефти, накапливающихся в нефтеловушках, резервуарах и отстойниках.

Нефтяные шламы - это устойчивая, многокомпонентная система. Она состоит из нефтепродуктов, воды и минеральных примесей. Образование шламов при подготовке нефти - некондиционной продукции, приводит к тому, что нефтяная промышленность теряет до 5% ценного углеводородного сырья. Разрушение нефтяного шлама является важным процессом при добыче, сборе и транспортировке товарной нефти для ее последующей переработки.

Химический способ разрушения нефтяных шламов включает использование реагентов - деэмульгаторов. Деэмульгаторы - это поверхностно-активные вещества дифильной структуры. Благодаря свойству дифильности деэмульгаторы адсорбируются на межфазных граничных поверхностных слоях частиц дисперсной фазы, за счет чего в частицах водонефтяных эмульсий происходит снижение межфазного натяжения и разрушение защитного слоя природных стабилизаторов (асфальтены, парафины, смолы и др.) (Позднышев Г.П., Емков А.А. Современные достижения в области подготовки нефти. М.: Наука. 1979. 253 с.) Деэмульгаторы - это неионогенные вещества, синтезированные на основе окисей этилена и пропилена производства ФРГ (дисолван 4411, дисолван 4490, сепарол WF-41), США (оксайд-А, доуфакс-70), Япония (R-11, X-2647), РФ (дипроксамин 157-65, проксамин 385-65, проксанол 305-65, СНПХ-44 и др.) и др. Расход реагентов в зависимости от устойчивости эмульсии и температуры деэмульсации колеблется от 15-20 до 100-150 г/т.

Известен способ разрушения водонефтяной эмульсии путем подачи в него периодически 2%-ного раствора деэмульгатора в пресной воде (АС СССР N 468946, 1972). Недостатком способа является длительность процесса, высокий расход деэмульгатора и малая эффективность очистки стойкой эмульсии от механических примесей. Известен способ разрушения промежуточного эмульсионного слоя в процессах подготовки нефти путем добавления к промежуточному слою промывочной воды с добавлением деэмульгатора и доведением содержания водной фазы в системе до 70-75% с последующим подогревом системы до 50-80°C и перемешиванием в турбулентном режиме в течение 1-5 мин. (АС СССР №701136, 1977).

Известен способ разрушения стойкой нефтяной эмульсии (пат.РФ 2047647, публ.1995), согласно которому стойкую водонефтяную эмульсию подают на отстой в отстойный аппарат, сверху которого дождеванием подают в эмульсию нагретую воду. Снизу отстойного аппарата выводят неразрушенную эмульсию с концентрацией нефтяной фазы 10-25% на дополнительную обработку, которую проводят

перемешиванием в присутствии деэмульгатора марки Дисолван 4411. Перед введением воды вводят легкий растворитель или нефть. Способ осуществляют в двух емкостях - отстойном аппарате и емкости для обработки деэмульгатором. Недостатком способа является его недостаточная эффективность и длительность процесса разрушения эмульсии.

Известен способ извлечения тяжелой нефти из стойкой эмульсии, образовавшейся при нефтепереработке, включающий следующие стадии: смешивание низкокипящего углеводородного разбавителя низкой вязкости со стойкой эмульсией с получением смеси эмульсии с углеводородным разбавителем; нагрев смеси эмульсии с углеводородным разбавителем под давлением с целью создания условий для отпарки смеси эмульсии с углеводородным разбавителем; отпаривание упомянутой смеси эмульсии с углеводородным разбавителем под давлением, достаточным для испарения, по крайней мере, приблизительно 5% жидкостей, содержащихся в смеси эмульсии с углеводородным разбавителем, разрушения эмульсий в смеси эмульсии с углеводородным разбавителем с получением не содержащей эмульсий смеси, содержащей тяжелую нефть, углеводородный разбавитель, воду и твердые компоненты; и разделение компонентов упомянутой смеси, не содержащей эмульсий. (Патент ЕА № 001513, публ. 2000г.) Согласно способу отпаривание разбавленной эмульсии производят под давлением выше или ниже атмосферного. Перед отпариванием смеси эмульсии с углеводородным разбавителем вводят деэмульгаторы и флокулянты, а также хелатообразующих агентов для удаления тяжелых металлов. Недостатком указанного способа является сложность его реализации, обусловленная необходимостью нагрева разбавленной эмульсии, использование высокого или низкого давления и различных реагентов- эмульгаторов, флокулянтов и др.

Наиболее близким способом по технической сути к заявляемому, является способ разрушения стойких нефтяных эмульсий путем введения в эмульсию деэмульгатора типа блок-сополимера окисей этилена и пропилена в смеси с реагентом, а также воды с последующим нагреванием до 60°C и перемешиванием. Введение воды в эмульсию проводят перед введением деэмульгатора. В качестве неионогенного деэмульгатора используют Дисолван 4490, а в качестве реагента - α -(1-оксо-9-октадеценил)- ω - гидроксиполи(окси-1,2-этандил). Дополнительно вводят тринатрийфосфат - Na_3PO_4 . Соотношение мас. % соответственно 1:1,5:3,0. (пат.РФ № 2198200, публ.2003г.) Недостатком способа является не полное отделение механических примесей из нефтяной фазы и длительность процесса отстаивания в течение 2 часов.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка способа с высокой эффективностью разрушения нефтяных шламов.

Техническим результатом является повышение глубины разрушения нефтяного шлама, упрощения способа разрушения и снижение его энергоемкости.

Технический результат достигается способом разрушения нефтяного шлама, включающий разбавление шлама органическим растворителем, перемешивание, последовательное добавление воды и реагента. Согласно предлагаемому способу, воду, нагретую предпочтительно до 60°C, вводят методом дождевания поверхности нефтяного шлама, а в качестве реагента используют сплав на основе алюминия, причем сплав вводят в водный слой смеси, при этом расслоившуюся систему разделяют декантацией или фильтрацией под давлением. Согласно способу, сплав на основе алюминия используют в виде порошка, содержащего (мас.%) индия 0,1 - 5, галлия 0,1 - 5, олова от 0,1 - 5, остальное алюминий. Количество сплава на основе алюминия, вводимого в водный слой нефтяного шлама, составляет 10-13кг на тонну шлама. В качестве органического растворителя используют уайт-спирит, петролейный эфир, бензин, керосин, дизельное топливо или обводненную нефть в весовом соотношении нефтяной шлам : органический растворитель =1:1-0,5. Обработку нефтяного шлама водой осуществляют в весовом отношении нефтяной шлам: вода =1:3.

Существенным признаком предлагаемого способа является использование сплава алюминия, который содержит (масс%) индия 0,1 - 5,0, галлия 0,1 - 5,0, олова 0,1 - 5,0, алюминий - остальное. Получение сплава описано АС СССР №535364. Сплав используют в виде порошка, который стабилен на воздухе. Сплав взаимодействует с водной фазой нефтяного шлама с выделением водорода и тепла. Разрушение нефтяного шлама происходит в течение 30-40 минут. На фиг. 1 представлены объемы выделяющегося водорода во времени в зависимости от количества алюминиевого сплава. На фиг.2 приведены сведения о выходе водорода от теоритически возможного во времени в зависимости от количества алюминиевого сплава. Из данных фиг. 1-2 видно что процесс разрушения нефтешлама происходит со значительной скоростью в течение 20-30 минут и завершается по истечении 40 минут. При этом оптимальными количествами алюминиевого сплава являются 0,25-0,50 г на 50г нефтного шлама. Эти результаты подтверждают заявленные пределы соотношений количество сплава на основе алюминия, вводимого в водный слой нефтяного шлама, которые составляют 10-13 кг на тонну шлама.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления способа.

Пример 1. Разрушение нефтяного шлама осуществляют на образцах Узеньского месторождения, состав которого представлен в Таблице. 1

Пробу нефтяного шлама в количестве 75 г разбавляют 75г органического растворителя (уайт-спирит, петролейный эфир, бензин, керосин, дизельное топливо). Поверхность нефтяного шлама обрабатывают методом дождевания дистиллированной водой в количестве 225г., нагретой до 60°C. Смесь перемешивают. Затем в водную фазу вводят навеску порошкообразного сплава в количестве 1 г. В течение 25-30 минут эмульсия разрушается. Нефтяную фракцию отделяли декантацией. Осадок отфильтровали с помощью воронки Бюхнера и высушивали до постоянного веса. Взвешиванием определяли вес осадка кека и вычисляли полноту извлечения нефти. Результаты представлены в таблицах 2 и 3.

Оптимальным соотношением нефтяного шлама к растворителю или смеси растворителей является соотношение 1:1 или 1: 0,5. При уменьшении -у количества растворителя эффективность нефти извлечения падает, в связи с высокой вязкостью системы.и

Таблица 2 и 3 подтверждают пределы заявленных соотношений шлама и растворителей. Представленные результаты свидетельствуют, что органические растворители: уайт-спирит, петролейный эфир, бензин, керосин, дизельное топливо или обводненная нефть приемлемы для предварительного растворения нефтяного шлама. При этом оптимальное весовое соотношение нефтяной шлам : органический растворитель =1:1-0,5. Дождевание водой поверхности нефтяного шлама осуществляют при весовом отношении нефтешлам: вода =1:3. При увеличении количества воды способ экономически не выгоден, при уменьшении - не происходит полного растворения примесей и как следствие полноты извлечения нефти.

При введении порошкового сплава на основе алюминия, который осуществляют в водные слои на дне емкости, происходит бурное газовыделение и разогрев шлама. В результате нефтяной шлам быстро разделяется на фазы, которые легко отделяются декантированием и фильтрованием (таблица 4). В отличие от прототипа процесс разделения происходит в более чем в два раза быстрее. Время разделения для прототипа составляет 2 часа, предлагаемого изобретения до 30-40 минут.

Применение алюминиевого сплава упрощает способ разрушения нефтяного шлама и увеличивает полноту извлечения нефти из нефтяного шлама на 25-40%, в зависимости от применяемого растворителя. Способ экологичен, т.к. не загрязняет нефть дополнительными органическими компонентами - поверхностно-активными веществами.

СПОСОБ РАЗРУШЕНИЯ НЕФТЕШЛАМА

Таблица 1

Нефтяном шламе	Содержание воды в шламе, мас. %	Содержание механических примесей в шламе, мас. %	Содержание нефти в шламе
Месторождение Узень	40	9	38,25

СПОСОБ РАЗРУШЕНИЯ НЕФТЕШЛАМА

Таблица 2

Растворитель	Вода, г.	Растворитель + нефть, г.	Кек, сухой, г.	Полнота извлечения нефти и растворителя, мас. %
Диз.топливо	221,45	97,4	15,75	86
Уайт-спирит	239,17	101,18	10,62	89
Уайт-спирит	221,95	93,78	8,73	83
Уайт-спирит	222,31	92,86	9,05	82
Керосин	212,8	85,4	9,24	75
Бензин	202	70	11,9	43,2
Петролейный эфир	225,47	52,55	9,63	46
Петролейный эфир	226,36	37	11,91	33

СПОСОБ РАЗРУШЕНИЯ НЕФТЕШЛАМА

Таблица 3

Соотношение нефтяной шлам: растворитель (масс.)	Эффективность извлечения нефти из шлама, %	
	Уайт-спирит	Петр.эфир:бензол (4:1)
1:1	89	86,53
1:0,5	88	74,56
1:0,25	Не фильтруется	Не определена

СПОСОБ РАЗРУШЕНИЯ НЕФТЕШЛАМА

Таблица 4

Расход алюминиевого сплава	Масса, г			Содержание воды, %	Плотность при 20 °С	Полнота извлечения нефти и раств., %
	Вода	Кек	Раств + нефть			
Без реагента	223,28	34,68	41,1	0,114	0,8189	48
1,33кг/т (0,1 г)	240,79	10,242	56,7	Отс.	0,8208	66
3,33кг/т (0,25г)	241,47	9,027	62,8	Отс.	0,8057	73
6,67кг/т (0,5г)	235,55	6,572	68,2	Отс.	0,8026	79
Нефтяной шлам 75г						

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ разрушения нефтяного шлама, включающий разбавление шлама органическим растворителем, перемешивание, последовательное добавление воды и реагента, *отличающийся* тем, что воду, нагретую предпочтительно до 60°С, вводят методом дождевания поверхности нефтяного шлама, а в качестве реагента используют сплав на основе алюминия, причем сплав вводят в водный слой смеси, при этом расслоившуюся систему

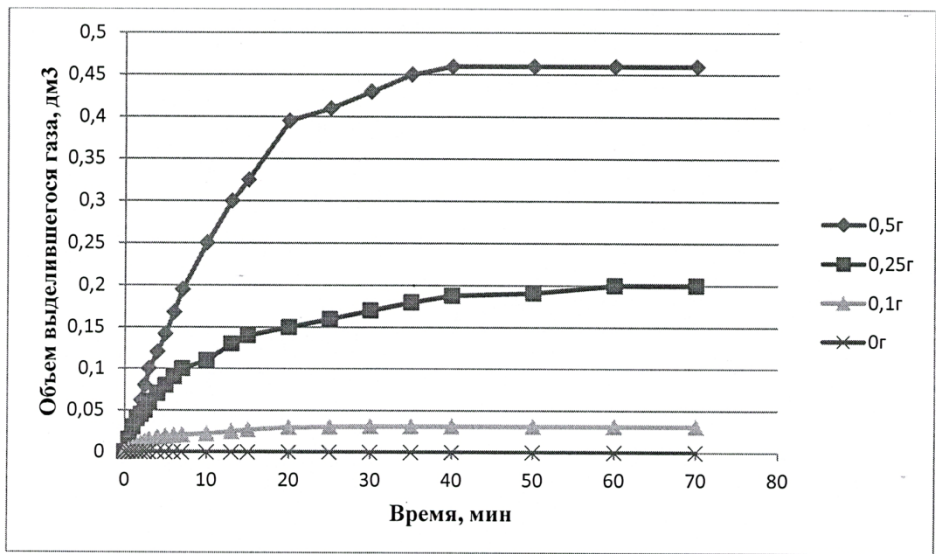
разделяют декантацией или фильтрацией под давлением.

2. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что сплав на основе алюминия используют в виде порошка, содержащего (мас.%) индия 0,1 - 5, галлия 0,1 - 5, олова от 0,1 - 5, остальное алюминий.

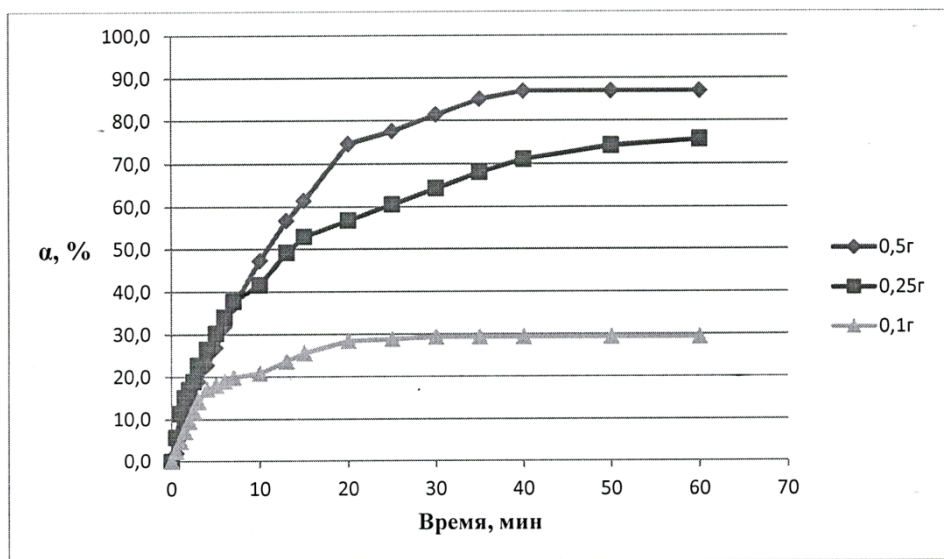
3. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что количество сплава на основе алюминия, вводимого в водный слой нефтяного шлама, составляет 10-13 кг на тонну шлама.

4. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что в качестве органического растворителя используют уайт-спирит, петролейный эфир, бензин, керосин,

дизельное топливо или обводненную нефть в 5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в весовом соотношении нефтяной шлам : органический растворитель =1:1-0,5 : обработку нефтяного шлама водой осуществляют в весовом отношении нефтяной шлам: вода =1:3.



Фигура 1



Фигура 2