



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) В (11) 34754
(51) C10G 33/00 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2019/0515.1

(22) 22.07.2019

(45) 22.01.2021, бюл. №3

(72) Бойко Галина Ильясовна; Сармурзина Раушан Гайсиевна; Карабадин Узакбай Сулейменович; Любченко Нина Павловна; Тиесов Данияр Суиншликович; Байгазиев Мейржан Талантович; Бойко Леонид Сергеевич; Мамутов Мурат Эрсевич

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

(56) Байгазиев Мейржан Талантович, Повышение нефтеотдачи пласта на поздней стадии разработки месторождений и разрушение нефтешламов гидрореагирующими составами, 01.02.2019 <https://official.satbayev.university/upload/base/research/ogb/2019/02/01/Dissertatsiya.pdf>

KZ 33660 В, 07.06.2019

Конкурсы АО "НЦГНТЭ" 2017 Конкурс на программно-целевое финансирование по научным, научно-техническим программам на 2018-2020 годы /BR05236302. <https://www.ncste.kz/ru/competition-52?irn=BR05236302>

(54) СПОСОБ РАЗРУШЕНИЯ НЕФТЕШЛАМА

(57) Изобретение относится к области нефтедобывающей промышленности, в частности, к способам разрушения нефтяных шламов. Предлагаемый способ включает разбавление шлама органическим растворителем, перемешивание, дождевание поверхности нефтяного шлама и добавление в образующийся водный слой сплава алюминия, активированного металлами индий, галлий и олово по 0,1-5% масс. каждого металла, отделение шлама декантацией или фильтрацией под давлением. Согласно способу, активаторами алюминия является также металлы сплава Вуда или сплава Розе, дождевание осуществляют нагретым, предпочтительно, до 60°C 1%-ным водным раствором соляной кислоты. Применение активированных алюминиевых сплавов металлами индий, галлий, олово, а также металлами сплавов Вуда и Розе в количестве 1,3 -10 кг/т шлама упрощает способ разрушения нефтяного шлама и увеличивает полноту извлечения нефти из нефтяного шлама до 90%. Способ предусматривает использование коммерчески доступных и дешевых сплавов.

(19) KZ (13) В (11) 34754

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

Нефтяные шламы - это устойчивая, многокомпонентная система. Она представляет собой аномально стойкую водонефтяную эмульсию типа «вода в масле», которая содержит нефть, воду, механические примеси и тяжелые металлы. 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, экстрагирования растворителем, ультразвуковая обработка, фотокатализ, пиролиз, биодegradация и др. (N. Xu, W. Wang, P. Han, X. Lu, Effects of ultrasound on oily sludge deoiling, J. Hazard. Mater., 171 (2009) 914-917]. Но ввиду сложной структуры нефтяных шламов, лишь некоторые из перечисленных методов могут соответствовать жестким требованиям охраны окружающей среды и низкими затратами на обработку. Таким образом поиск новых путей и методов разрушения нефтяных шламов является актуальной. 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 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, публ.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.

Известен 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 - а-(1-оксо-9-октадецил)-со-гидрокси-поли(окси-1,2-этандин). Дополнительно вводят тринатрийфосфат - Na_3PO_4 . Соотношение мае. % 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.

Наиболее близким способом по технической сути к заявляемому, является способ разрушения стойких

нефтяных эмульсий, который включает разбавление шлама органическим растворителем, перемешивание, последовательное добавление воды и реагента [патент РК № 33660, С10G 33/00, публ. 07.06.2019]. Согласно способу, принятый за прототип, 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. 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 =1:3.

Недостатком способа принятый за прототип является недостаточная эффективность разрушения нефтяного шлама и высокий расход сплава на основе алюминия.

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

Техническим результатом является повышение глубины разрушения нефтяного шлама и снижение расхода реагентов.

Технический результат достигается способом разрушения нефтяного шлама, включающий разбавление шлама органическим растворителем, перемешивание, дождевание поверхности нефтяного шлама и добавление в образующийся водный слой сплава алюминия, активированного металлами индия, галлий и олово по 0,1-5 мас.% каждого металла, отделение шлама декантацией или фильтрацией под давлением. Согласно способу, активаторами алюминия является также сплав Вуда или сплав Розе, дождевание осуществляют нагретым, предпочтительно, до 60°C 1% водным раствором соляной кислоты. Согласно изобретению, сплав на основе алюминия используют в виде порошка в количестве 1,3-10кг на тонну шлама; сплав на основе алюминия содержит металлы, входящие в сплав Вуда при следующем соотношении: алюминий: сплав Вуда = 90:10; сплав на основе алюминия содержит металлы, входящие в сплав Розе при следующем соотношении: алюминий: сплав Розе = 90:10; дождевание поверхности нефтяного шлама осуществляют при соотношении нефтяной шлам: 1% водный раствор соляной кислоты =1:3.

Существенным признаком предлагаемого способа является использование активированного сплава алюминия. В предлагаемом способе разрушения нефтешлама заявлено использование дополнительно двух сплавов алюминия, наряду со сплавом алюминия, который содержит по 0,1-5,0 масс.% индия, галлия и олова, известного из способа разрушения нефтяного шлама, принятого прототип. Получение указанного сплава описано АС СССР №535364. В предлагаемом способе использованы также сплавы алюминия, активированные известными сплавами Вуда и Розе, которые

представляют собой товарные продукты. Сплавы Вуда и Розе широко используются как теплоносители, как припои и пайки. Они характеризуются высоким температурным интервалом их применения, обеспечивают равномерную температуру обогрева и хорошие условия теплообмена. Температура плавления сплава Розе равна 94°C, сплава Вуда - 65°C. Сплав Вуда содержит металлы в следующем соотношении (мас.%): олово - 12,5, свинец -25, висмут - 40, кадмий - 12,5. Сплав Розе содержит металлы в следующем соотношении(мас.%): олово - 25, свинец - 25, висмут - 50. (Справочник химика 21. [https://Chem.21.info, ru](https://Chem.21.info,ru); wikipedia.org/wiki/). Использование товарных продуктов - сплавов Розе и Вуда позволяют снизить стоимость активированных сплавов алюминия. Сплав алюминия со сплавами Розе и Вуда получают сплавлением порошка алюминия с товарными сплавами Розе и Вуда при температуре 850-900°C на воздухе. Активированные сплавы используют в виде порошков, которые стабильны на воздухе.

Все активированные сплавы взаимодействует с подкисленной 1% соляной кислотой водной фазой нефтяного шлама с выделением водорода и тепла. Разрушение нефтяного шлама происходит в течение 30-40 минут. На фиг.1- 3 представлены объемы выделяющегося водорода во времени в зависимости от количества и состава активированного алюминиевого сплава. Из данных фиг. 1-3 видно, что процесс разрушения нефтешлама происходит со значительной скоростью в течение 20-30 минут и завершается по истечении 40 минут. Наибольшая скорость выделения водорода характерна для сплава алюминия с In, Ga, Sn. Все заявленные для разрушения нефтешлама активированные сплавы алюминия характеризуются близкими по значению количествами выделившегося газа, в составе которого имеется водород, при взаимодействии с 1% соляной кислотой. Значительное выделение водорода и тепла при взаимодействии сплава алюминия с 1% водным раствором соляной кислоты сопровождается крекингом и разложением нефтяных отложений, что способствует разрушению нефтяного шлама.

Существенным признаком предлагаемого изобретения является разрушение нефтяного шлама с использованием для дождевания 1% раствора соляной кислоты, нагретую, предпочтительно, до 60°C в отличие от прототипа, где дождевание осуществляли нагретой водой. Неожиданно установлено, что 1% раствор соляной кислоты способствует дестабилизации нефтяного шлама. Кислота в заявленных количествах и условиях осуществления способа переводит карбонатные соли в водную фазу и разрушает эмульсию. Кроме того, водный раствор соляной кислоты, вероятно, ускоряет реакцию окисления алюминия водой за счет образования гидроксоний иона, который является сильным окислителем. Оптимальной температурой водного раствора соляной кислоты, при которой осуществляют дождевание поверхности нефтяного шлама, является 60°C. Ниже указанной

температуры реакция протекает с недостаточной скоростью.

При температуре выше 60°C возрастают энергозатраты, что снижает общую эффективность заявленного способа.

В качестве органического растворителя используют уайт-спирит, гексан, толуол, петролейный эфир, бензин, керосин, дизельное топливо в весовом соотношении нефтяной шлам: органический растворитель = 1:1-0,5. Важным условием осуществления способа является ввод порошка активированного сплава алюминия в нижний вводный слой, в котором содержится соляная кислота, нефтяного шлама. Реакция взаимодействия всех введенных компонентов протекает бурно и завершается расслоением реакционной среды на два слоя. Верхний слой содержит нефтепродукты и механические примеси; нижний - растворенные в воде продукты обработки нефтяного шлама. Расслоившуюся систему компонентов после осуществления способа разрушения шлама разделяют путем декантации или фильтрования под давлением.

Степень извлечения нефти согласно предлагаемому способу составляет: при использовании сплава Al: In:Ga: Sn - 80,2- 89,9%; сплава Al со сплавом Розе - 82,5-90,1%; сплава Al со сплавом Вуда - 80,4-88,8% в зависимости от количества используемого алюминиевого сплава и температуры обработки.

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 1% водным раствором соляной кислоты 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 отделяют декантацией. Осадок отфильтровывают с помощью воронки Бюхнера и высушивают до постоянного веса. Взвешиванием определяют вес осадка механических примесей и вычисляют полноту извлечения нефти. Результаты представлены в таблицах 2 и 3.

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

В таблице 4 приведены сведения об эффективности разрушения шлама при различных температурах заявленными сплавами алюминия.

Результаты таблицы 4 свидетельствуют, что сплав алюминия со сплавом Вуда показывает наивысшую степень извлечения нефти при сравнении со

сплавами алюминия со сплавом Розе и сплавом Al:In:Ga:Sn при температурах 60-80°C. Учитывая теплозатраты на подготовку в дождеванию 1% раствора соляной кислоты является 60°C.

Результаты, представленные в таблицах 2 и 3 свидетельствуют, что эффективное извлечение нефти происходит при введении алюминиевого сплава в водный слой нефтяного шлама в количестве 1,3-13кг на тонну шлама. Ниже указанного предела снижается степень извлечения нефти. Использование алюминиевого сплава в количествах 1,3-10кг/т способствует более полному разделению системы на нефтяной и водный слой, что облегчает их разделение. Выше заявленного предела использование алюминиевых сплавов экономически не целесообразно.

Сведения, представленные в таблице 3, подтверждают пределы заявленных соотношений шлама и растворителей. Представленные результаты свидетельствуют, что предпочтительными растворителями являются уайт-спирит, гексан, толуол. Органические растворители: петролейный эфир, бензин, керосин, дизельное приемлемы для предварительного растворения нефтяного шлама. При этом оптимальное весовое соотношение нефтяной шлам: органический растворитель = 1:1-0,5. Дождевание 1% водным раствором соляной кислоты поверхности нефтяного шлама осуществляют при весовом отношении нефтешлам: 1% соляная кислота = 1:3. При увеличении количества водного раствора соляной кислоты 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 водный слой 1% соляной кислоты на дне емкости, происходит бурное газовыделение и разогрев шлама. В результате нефтяной шлам быстро разделяется на фазы, которые легко отделяются фильтрованием. В отличие от прототипа процесс разделения осуществляется проще и быстрее. Кроме того, применение водного раствора соляной кислоты для дождевания нефтяного шлама позволяет снизить расход сплава до 1,3 кг/т.

Применение активированных алюминиевых сплавов металлами индий, галлий, олово, а также металлами сплавов Вуда и Розе упрощает способ разрушения нефтяного шлама и увеличивает полноту извлечения нефти из нефтяного шлама до 90%. Способ экономически более эффективен относительно способа по прототипу и экологичен, т.к. снижает расход сплава алюминия и активирующих металлов. Кроме того, способ позволяет использовать сплав алюминия с коммерчески доступными и дешевыми сплавами Вуда и Розе.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ разрушения нефтяного шлама, включающий разбавление шлама органическим

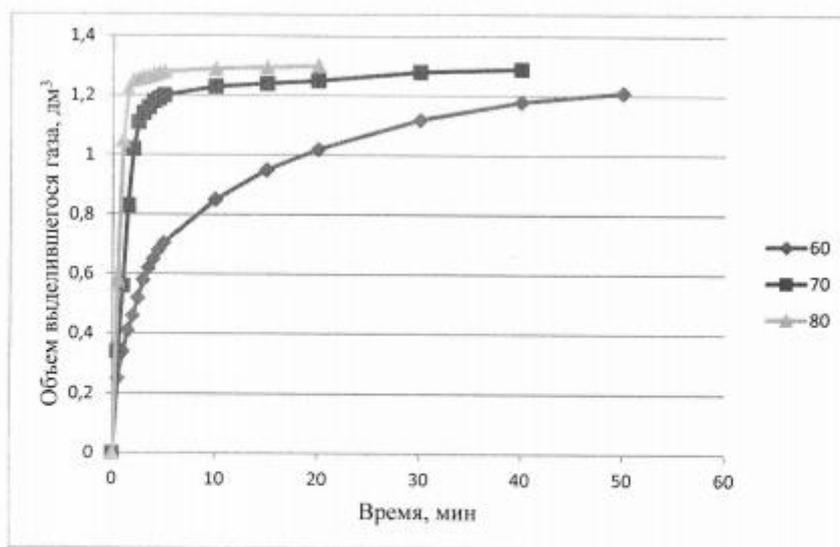
растворителем, перемешивание, дождевание поверхности нефтяного шлама реагентом, нагретым, предпочтительно, до 60°C и добавление в образующийся водный слой сплава алюминия, активированного металлами индий, галлий и олово по 0,1-5% масс. каждого металла, отделение шлама декантацией или фильтрацией под давлением, **отличающийся** тем, что активаторами алюминия являются сплав Вуда или сплав Розе, а дождевание осуществляют реагентом в виде 1% -ого водного раствора соляной кислоты.

2. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что сплав на основе алюминия используют в виде порошка в количестве 1,3-10кг на тонну шлама.

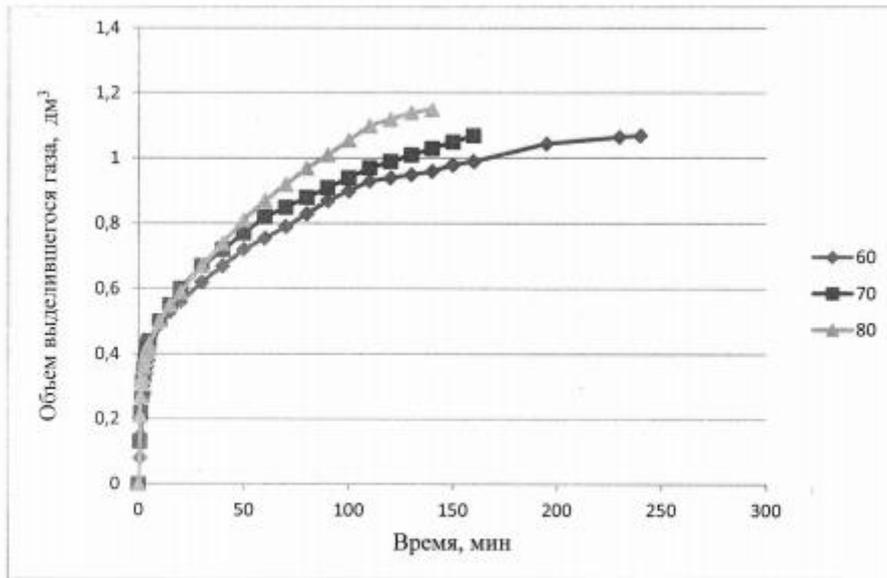
3. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что сплав на основе алюминия содержит металлы, входящие в сплав Вуда при следующем соотношении: алюминий: сплав Вуда = 90:10.

4. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что сплав на основе алюминия содержит металлы, входящие в сплав Розе при следующем соотношении: алюминий: сплав Розе = 90:10.

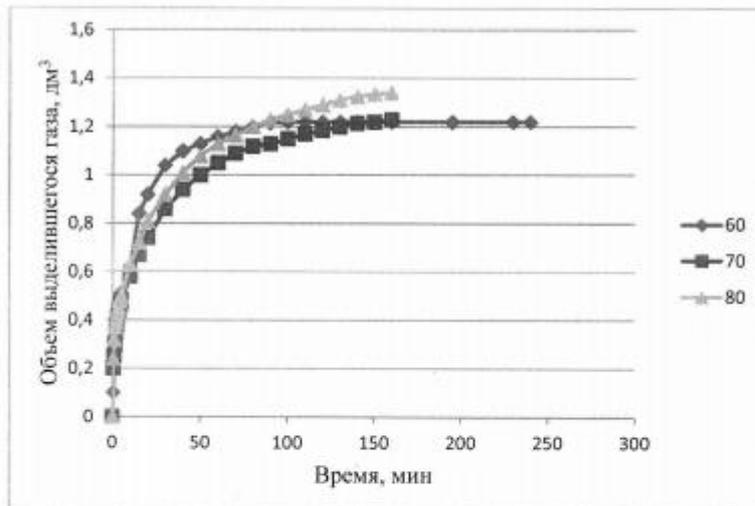
5. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что дождевание поверхности нефтяного шлама осуществляют при соотношении нефтяной шлам: 1% водный раствор соляной кислоты =1:3.



Фиг.1 - Объем выделившегося газа во время обработки нефтешлама Узень образец №2 со сплавом Al, In, Ga, Sn при различных температурах



Фиг.2 - Объем выделившегося газа во время обработки нефтешлама Узень образец №2 с алюминием активированным сплавом Вуда (90:10) при различных температурах



Фиг.3 - Объем выделившегося газа во время обработки нефтешлама Узень образец №2 со сплавом Розе при различных температурах.

Состав нефтяного шлама месторождения Узень

Показатель	Образец №1	Образец №2
Содержание воды, %	27,65	65,0
Содержание механических примесей, %	3,9	5,5
Содержание нефтепродуктов, %	68,4	29,5

Таблица 2

Степень извлечения нефти в зависимости от расхода сплавов алюминия при разрушении нефтешлама Узень образец №2.

Концентрация HCl, %	Растворитель	Шлам:раствор., %масс.	Соотношение шлам:вода	Расход сплава	Температура проведения обработки, °С	Степень извлечения нефти после обработки, %	Содержание воды после обр, %
1	Уайт-спирит	1:1	1:3	Al:In:Ga:Sn 1,3 кг/т	60	88,11	Отс.
1	Уайт-спирит	1:1	1:3	Al:сплав Розе 90:10 1,3 кг/т	60	87,36	Отс.
1	Уайт-спирит	1:1	1:3	Al:сплав Вуда 90:10 1,3 кг/т	60	86,87	Отс.
1	Уайт-спирит	1:1	1:3	Al:In:Ga:Sn 6,7 кг/т	60	89,93	Отс.
1	Уайт-Спирит	1:1	1:3	Al:сплав Розе 90:10 6,7 кг/т	60	85,20	Отс.
1	Уайт-спирит	1:1	1:3	Al:сплав Вуда 90:10 6,7 кг/т	60	85,99	Отс.

Таблица 3

Степень извлечения нефти из нефтяного шлама образца №2 в зависимости от природы растворителей

Концентрация HCl, %	Растворитель	Шлам:раствор., масс.%	Соотношение шлам: 1%HCl	Расход сплава, кг/т	Температура обработки, °С	Степень извлечения нефти, %	Содержание воды после обработки, %
5	Гексан: Толуол 50:50	1:1	1:3	Al:In:Ga: Sn 10	60	89,65	Отс.
1	Уайт-спирит	1:1	1:3	Al:In:Ga: Sn 10	60	91,32	Отс.
1	Уайт-спирит	1:1	1:3	Al:сплав Розе 90:10 10	60	90,16	Отс.
1	Уайт-спирит	1:1	1:3	Al: сплав Вуда	60	88,79	Отс.

				90:10 10			
	Уайт-спирит	1:1		Al:In:Ga: Sn 10	60	89,0	0,11
	Уайт-спирит	1:1			60	48,0	0,11

Таблица 4

Степень извлечения нефти из нефтешлама Узень образец №2 после обработки сплавами алюминия при различных температурах

Температура, °С	Степень извлечения нефти из нефтяного шлама, %		
	состав сплава		
	Al,In,Ga, Sn	Al: сплав Розе	Al: сплав Вуда
60	90,5	90,1	92,1
70	87,3	90,7	93,9
80	87,7	89,1	93,2

Соотношение шлам:уайт-спирит= 1:1; шлам: 1% водный раствор HCl- 1:3; расход реагента 10кг/т