

Е. К. Гевара (магистрант) ^{1а}, А. Б. Марушкин (к.т.н., доц.) ^{1а}, П. В. Сидорок (дир.) ²,
И. Н. Гараньков (зав. лаб.) ^{1б}, К. В. Сухарев (асп.) ^{1в}

ОЧИСТКА ЧАСТИЧНО ПОДГОТОВЛЕННОЙ НЕФТИ ОТ СЕРОВОДОРОДА НЕРЕГЕНЕРИРУЕМЫМИ РЕАГЕНТАМИ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,

^а кафедра технологии нефти и газа,

^б кафедра охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов,

^в кафедра технологических машин и оборудования

450062, г. Уфа, Космонавтов 1; тел. (347) 2431535, 2420712, e-mail: tngrusoil@mail.ru

² ООО «Группа ОНИКС»

443086, г. Самара, ул. Ерошевского, д. 5, строение литера 32, офис 222; e-mail: onix-group@yandex.ru

E. K. Guevara ¹, A. B. Marushkin ¹, P. V. Sidorok ², I. N. Garankov ¹, K. V. Sukharev ¹

CLEANING OF PARTIALLY PREPARED OIL FROM HYDROGEN SULFIDE WITH NONREGENERABLE REAGENTS

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347) 2431535, 2420712, e-mail: tngrusoil@mail.ru

² ONIX Group LLC

5, building 32, Erooshevskiy Str., office 222, 443086, Samara, Russia; e-mail: onix-group@yandex.ru

Для доведения частично подготовленной нефти до требований ГОСТ Р 51858-02 по содержанию сероводорода, ее обрабатывают нерегенерируемыми реагентами. Сопоставлены эффективности использования нейтрализаторов сероводорода марок ДИН-11Б, ДИН-12 Б и Дарсан-Н на частично подготовленной нефти ОАО «Оренбургнефть». По совокупности физико-химических свойств эти продукты соответствуют требованиям, предъявляемым нефтяной компанией ПАО «НК Роснефть». Эффективность реагентов оценивалась по коэффициенту расхода, выраженного в граммах нейтрализатора, необходимого для связывания грамма сероводорода. Поскольку содержание сероводорода в нефти от пробы к пробе является величиной переменной, то наиболее объективной оценкой эффективности нейтрализаторов видится величина среднего коэффициента расхода, представляющего собой среднеарифметическую величину между замеренными при характерных для данного месторождения минимальной и максимальной концентрациях сероводорода в нефти, составляющих 134.9 и 207.8 ppm соответственно. Показано, что использование нерегенерируемых реа-

To bring the partially prepared oil to the requirements of standard GOST R 5; 8 (846) 300-44-73858-02 on the content of hydrogen sulfide, it is treated with nonregenerable reagents. Were compared efficiency of the use of hydrogen sulfide neutralizers of grades DIN-11B, DIN-12 B and Darsan-N in partially prepared oil in the Company «Orenburgneft». Based on their physicochemical properties, these products meet the requirements established by the Public State Company «NK Rosneft». The effectiveness of the reagents was estimated by the flow rate, expressed in grams of neutralizer, necessary to join 1 gr of hydrogen sulfide. Since the content of hydrogen sulfide in the oil from one sample to another is a variable value, the most objective evaluation of the effectiveness of the neutralizers is considered the average flow coefficient, which is the arithmetic average between the minimum and maximum concentrations of hydrogen sulfide typical for this field of 134.9 and 207.8 ppm respectively. It is shown that the use of the mentioned non-regenerating reagents reduces the content of hydrogen sulfide in partially prepared oil. The characteristics of the results of its impact

Дата поступления 19.06.19

гентов позволяет снизить содержание сероводорода в частично подготовленной нефти. Особенности результатов их воздействия заключаются в следующем. Реагент ДИН-11 Б обладает наименьшим средним коэффициентом расхода составляющим 3.82 и проявляет наибольшую эффективность при низкой концентрации сероводорода. Эффективность нейтрализатора Дарсан-Н при низкой и высокой концентрациях сероводорода одинакова – 4.55. Эффективность нейтрализатора ДИН-12Б находится в промежуточном положении между ДИН-11Б и Дарсан-Н. Известно, что продукты взаимодействия ряда нейтрализаторов с сероводородом оказывают негативное влияние на результаты определения содержания в частично подготовленной нефти хлористых солей по ГОСТ 21534-76 методом «А». Содержания хлористых солей в частично подготовленной нефти до и после ее обработки нейтрализаторами сероводорода, взятых в избытке, превышающим используемые на производстве в 2.6 раза, отличаются между собой незначительно. Следовательно, данные нейтрализаторы сероводорода могут быть рекомендованы для широкого внедрения.

Ключевые слова: нерегенерируемые нейтрализаторы сероводорода; хлористые соли; частично подготовленная нефть.

Поддержание дебита скважин достигается подачей в продуктивные пласты минерализованной воды, которая, как правило, не подвергается какой-либо специальной обработке и содержит сульфатовосстанавливающие бактерии (СВБ), продуктом метаболизма которых является сероводород. Он растворим в водонефтяных эмульсиях ¹ и вызывает коррозию оборудования.

Для доведения нефти до требований ГОСТ 51858-02 по содержанию сероводорода ², а также для ингибирования СВБ обычно используются нерегенерируемые реагенты комплексного действия, подаваемые в частично подготовленную нефть.

Цель работы – сравнение эффективности достаточно распространенных нейтрализаторов сероводорода (НС) марок ДИН-11Б, ДИН-12Б и Дарсан-Н на обезвоженной и обессоленной нефти одного из центральных пунктов ее подготовки (ЦППН) ОАО «Оренбургнефть».

Реагент Дарсан-Н синтезирован согласно ³, соответствует требованиям ТУ 2458-003-50771613-2004 ⁴ и совокупности свойств, предъявляемых ПАО «НК Роснефть» ⁵.

Нейтрализаторы ДИН-11Б и ДИН-12Б изготовлены ЗАО «Протон» по ТУ 2226-001-34743072-98 ⁶.

are the following. Reagent DIN-11 B has the lowest average consumption coefficient of 3.82 and shows the highest efficiency at low concentrations of hydrogen sulfide. The effectiveness of the Darsan-N neutralizer in low and high concentrations of hydrogen sulfide is the same: 4.55. The effectiveness of the neutralizer DIN-12 B is in an intermediate position between DIN-11B and Darsan-N. It is known that the interaction products of several neutralizers with hydrogen sulfide have a negative impact on the results of determining the content of chloride salts in oil partially prepared according to Standard GOST 21534-76 by the method «A». The content of chloride salts in oil partially prepared before and after treatment with hydrogen sulfide neutralizers, taken in excess, exceeding those used in production by 2.6 times, differs slightly from each other. Therefore, these hydrogen sulfide neutralizers can be recommended for wide application.

Key words: chloride salts; non-regenerable hydrogen sulfide neutralizers; partially prepared oil.

Экспериментальная часть

Содержание сероводорода в нефти определялось на хроматографе «Цвет -500» с пламенно-фотометрическим детектором ⁷. Хроматограммы обрабатывались методом абсолютной градуировки.

Использовано два образца нефти с характерным для данного месторождения содержание сероводорода – 134.9 и 207.8 ppm.

Обработка нейтрализаторами частично подготовленных нефтей проводилась следующим образом. В емкость последовательно заливался нейтрализатор и нефть. Смесь термостатировали при температуре 55–58 °С, а затем перемешивали шейкерной мешалкой. По опыту промышленной эксплуатации рекомендуемые расходы использованных НС составляли 300 г/т нефти.

Эффективность реагентов оценивалась по коэффициенту расхода, выраженного в граммах нейтрализатора, необходимого для связывания грамма сероводорода ⁸, приведенные в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Нейтрализатор ДИН-11Б отлично связывает сероводород при низких его концентраци-

Эффективность нейтрализаторов сероводорода

Нейтрализатор сероводорода	Удельный расход нейтрализатора, г/т нефти	Содержание сероводорода в необработанной нефти, ppm	Содержание сероводорода в нефти после обработки, ppm	Коэффициент расхода, г H ₂ S/г H ₂ S	Средний коэффициент расхода, г H ₂ S/г H ₂ S
ДИН-11Б	800	207.8	45.7	4.94	3.82
	300	134.9	23.5	2.69	
ДИН-12Б	300	134.9	62.5	4.14	4.14
Дарсан-Н	800	207.8	33.3	4.58	4.55
	300	134.9	68.4	4.51	

Таблица 2

Содержания хлористых солей в частично подготовленной нефти и после ее обработки нейтрализаторами сероводорода

Нейтрализатор сероводорода	Удельный расход, г H ₂ S/т нефти	Содержание сероводорода в нефти, ppm	Коэффициент расхода, г H ₂ S/г H ₂ S	Содержание хлористых солей в нефти, мг/л
Без H ₂ S	-	207.8	-	115.0
ДИН 11-Б	800	45.7	4.94	106.9
Дарсан-Н	800	33.3	4.58	98.6

ях, при высоких же – наоборот. Коэффициенты расхода составляют 2.69 и 4.96 соответственно. Поскольку содержание сероводорода в нефти от пробы к пробе является величиной переменной, то наиболее объективной оценкой эффективности нейтрализаторов видится величина среднего коэффициента расхода, представляющего собой среднеарифметическую величину между замеренными при характерных для данного месторождения минимальной и максимальной концентрациями сероводорода в нефти. Его величина для ДИН-11Б – 3.82.

Для нейтрализатора Дарсан-Н коэффициенты расхода при низкой и высокой концентрациях одинаковы и составляют 4.55.

Эффективность ДИН-12Б находится в промежуточном положении между нейтрализатором ДИН-11Б и Дарсан-Н.

Известно, что продукты взаимодействия ряда нейтрализаторов с сероводородом оказы-

вают негативное влияние на результаты определения содержания в нефти хлористых солей по ГОСТ 21534-76 методом «А»^{9, 10}.

Сравнивалось содержание хлористых солей в частично подготовленной нефти, до и после ее обработки H₂S ДИН 11-Б и Дарсан-Н при удельных расходах, превышающих рекомендуемые в 2.6 раза и составляющих 800 г/т нефти. Результаты приведены в табл. 2.

Используемые H₂S не оказывают существенного влияния на концентрацию в подготовленной нефти хлористых солей. Продукты взаимодействия сероводорода с нейтрализаторами водорастворимы и отделяются на блоках ЭЛОУ установок АВТ. Кроме того, H₂S ингибируют СВБ – один из источников сероводорода в нефти и попутных нефтяных газах и, следовательно, по результатам оказываемых воздействий могут быть рекомендованы для широкого внедрения.

Литература

1. Справочник химика / Под ред. Б.И. Никольского. Т. II. – Л.: Химия, 1964. – 1167 с.
2. ГОСТ 51858-2002 Нефть. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2006. – 11 с.
3. Патент №2241684 РФ. Средство для удаления сероводорода и легких меркаптанов из газов, нефти, нефтепродуктов, пластовых вод и буровых растворов / Андрианов В.М., Дальнова Ю.С., Низамов К.Р., Ригалов В.А., Сафонов Е.Н. // Оpubл. 10.12.2004.
4. ТУ 2458-003-50771613-2004 с изм. 1-6. Реагент Дарсан. – Уфа, 2016.
5. Методические указания компании. Единые технические требования по основным классам хи-

References

1. *Spravochnik khimika* [Chemistry Handbook]. Ed. Nikolsky B.I. Leningrad, Khimiya Publ., 1964, 1167 p.
2. GOST 51858-2002 *Neft'. Obshchiye tekhnicheskkiye usloviya* [Oil. General technical conditions]. Moscow, Standartinform Publ., 2006, 11 p.
3. Andrianov V.M., Dalnova Yu.S., Nizamov K.R., Rigalov V.A., Safonov E.N. *Sredstvo dlya udaleniya serovodoroda i legkikh merkaptanov iz gazov, nefti, nefteproduktov, plastovyykh vod i burovyykh rastvorov* [Means for removing hydrogen sulfide and light mercaptans from gases, oil, petroleum products, formation waters and drilling fluids]. *Patent RF*, no. 2241684, 2004.

- мических реагентов, версия 2.00.— М.: ОАО «НК «Роснефть», 2015.— 183 с.
- 6 . ТУ 2226-001-34743072-98 с изм. 1-6. Реагенты для нефтяной промышленности серии ДИН 1-12 и марки А, Б, В, Д, Е.— Татарстан: ЗАО «Протон», 1998.
 - 7 . ГОСТ 50802-1995. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов.— М.: Стандартинформ, 2008.— 11 с.
 - 8 . Патент №2517709 РФ. Нейтрализатор сероводорода и способ его использования / Фахриев А.М., Фахриев Р.А // Оpubл. 27.05.2014.
 9. Шаталов А. Н., Шипилов Д.Д., Сахабутинов Р.З., Гарифуллин Р.М., Ануфриев А.А., Профатилова Н.С. Исследования по устранению влияния реагентов-нейтрализаторов сероводорода на качество подготавливаемой нефти // Технологии нефти и газа, научно-технологический журнал.— 2010.— Т.69, №4.— С.19-23.
 10. ГОСТ 21534-1976. Метод определения содержания хлористых солей в нефти.— М.: Издательство стандартов, 2003.— 12 с.
 4. *TU 2458-003-50771613-2004 Reagent Darsan* [Specifications 2458-003-50771613-2004 as amended 1-6 Reagent Darsan]. Ufa, 2016.
 5. *Metodicheskiye ukazaniya kompanii. Yedinyye tekhnicheskiye trebovaniya po osnovnym klassam khimicheskikh reagentov, versiya 2.00* [Methodical instructions of the company. Unified technical requirements for the main classes of chemical reagents, version 2.00]. Moscow, Rosneft Oil Company OJSC, 2015, 183 p.
 6. *TU 2226-001-34743072-98 Reagenty dlya neftyanoy promyshlennosti serii* [Specifications 2226-001-34743072-98 Reagents for the oil industry series DIN 1-12 and grade A, B, C, D and E]. Tatarstan, Proton CJSC Publ., 1998.
 - 7 . *GOST 50802-1995 Metod opredeleniya serovodoroda, metil- i etilmerkaptanov* [Method for determination of hydrogen sulfide, methyl and ethyl mercaptans]. Moscow, Standartinform Publ., 2008, 11 p.
 - 8 . Fakhriev A.M., Fakhriev R.A. *Neitralizator serovodoroda i sposob ego ispol'zovaniya* [Hydrogen sulfide neutralizer and method of its use] Patent RF, no. 2517709, 2014.
 9. Shatalov A.N., Shipilov D.D., Sakhabutdinov R.Z., Garifullin R.M., Anufriev A.A., Profatilova N.S. *Issledovaniya po ustraneniyu vliyaniya reagentov-neitralizatorov serovodoroda na kachestvo podgotavlivayemoy nefti* [Studies to the elimination of the effect of hydrogen sulfide neutralizing agents on the quality of prepared oil]. *Tekhnologii nefti i gaza*, [Oil and Gas Technologies], 2010, no.4, pp.19-23.
 10. *GOST 21534-1976. Metod opredeleniya sodержaniya khloristykh soley v nefti* [Method for determination of chloride salts content in petroleum]. Moscow, Izdatelstvo Standartov Publ., 2003, 12 p.