

# Кислый гудрон как перспективное сырье для получения нефтепромысловых реагентов

**А.А. Никитина (Уфа, Россия)**

oosrpr1@rambler.ru

аспирант кафедры  
«Специальная химическая технология»  
ФГБОУ ВПО «Уфимская государственная академия экономики и сервиса»

**А.С. Беляева**

канд. хим. наук, зав. кафедрой  
«Информатика и информационные технологии»  
ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный аграрный университет»

**Р.В. Кунакова**

доктор хим. наук, профессор, зав. кафедрой  
кафедры «Специальная химическая технология»  
ФГБОУ ВПО «Уфимская государственная академия экономики и сервиса»

**Предлагается перспективный метод переработки кислого гудрона, крупнотоннажного отхода нефтехимической промышленности, с получением нефтепромыслового реагента. Приводятся результаты экспериментов по определению нефтевытесняющей способности синтезированного реагента, деэмульгирующей способности, коррозионной активности**

## Материалы и методы

Анализ научно-технических отчетов и патентов по методам утилизации кислых гудронов, синтез нового реагента и определение его физико-химических свойств.

## Ключевые слова

кислый гудрон, переработка, нефтепромысловый реагент, поверхностно-активное вещество, нефтевытесняющий реагент, деэмульгатор

Acid tar as a perspective raw material for oil-field reagents production

## Authors

Anna A. Nikitina (Ufa, Russia)

a post-graduate student of the department of «Special chemical technology» FSBEI HPE «Ufa State Academy of Economy and Service»

В настоящий момент большинство крупных месторождений находится в стадии падающей добычи при средней выработанности начальных запасов до 60–90%. Существенно и быстро повысить коэффициент нефтеизвлечения, эффективность и качество работ в нефтегазовом комплексе на современном этапе можно только за счет химизации технологических процессов. [1]

Добавка поверхностно-активных веществ (ПАВ) к нагнетаемой в пласт воде — один из наиболее простых и доступных методов повышения эффективности заводнения нефтяных пластов. Заводнение с растворами ПАВ снижает межфазное натяжение на границе вода — нефть, регулирует условие смачиваемости поверхности капилляров пласта водой с нефтью с целью увеличения охвата пласта при заводнении, повышает степень нефтеотдачи пласта и снижает обводненность добываемой нефти. По данным отечественных и зарубежных исследований, наиболее эффективными для применения при заводнении пластов являются неионогенные ПАВ и их смеси с ионогенными, а также сульфонаты.

Первые опытно-промышленные работы по испытанию анионных ПАВ были начаты на месторождениях Азербайджана в 1966 г., когда на месторождениях было закачено более 2,33 тыс. т. ПАВ-85 сульфанола, дополнительно добыто 240 тыс. т. нефти, при этом было получено увеличение коэффициента приемистости на 20%. [2]

Интенсивная разработка нефтяных месторождений и широкое применение метода поддержания пластового давления путем закачки воды в пласт приводит к тому, что все большее количество нефти извлекается на поверхность в виде эмульсии типа «вода в масле». Практика подготовки нефти на промыслах показала, что определяющим условием разрушения водонефтяных эмульсий является применение ПАВ-деэмульгаторов. Эффективные деэмульгаторы позволяют улучшить качество обработанной нефти, упростить технологический процесс ее переработки, снизить температуру обработки, сократить время отстоя, осуществить предварительный сброс основной массы воды из эмульсии, благодаря чему производительность установок подготовки нефти повышается в 1,5–2 раза. [3]

Важнейшей задачей в этой области является увеличение объемов и расширение ассортимента отечественных деэмульгаторов.

Разработка ПАВ сульфонатного типа для расширения ассортимента нефтепромысловых химии является одним из важных направлений развития нефтедобывающей и нефтехимической промышленности, т.к. потребности народного хозяйства в продуктах переработки нефти непрерывно возрастают.

Одним из перспективных и дешевых видов сырья для получения ПАВ сульфонатного типа является кислый гудрон — отход процесса серноокислотной очистки некоторых нефтепродуктов.

Применение кислого гудрона в качестве сырья для производства анионных ПАВ началось еще в 30-х гг. XX в. Наибольшее распространение в те годы в качестве деэмульгатора получил нейтрализованный черный контакт (НЧК), который сначала получали как побочный продукт при производстве светлого контакта Петрова, а в 40-е гг. его получали сульфированием керосино-газойлевых фракций нефти и нейтрализацией получаемого кислого гудрона, также выработывался и применялся сульфанофт — нейтрализованный кислый гудрон от очистки масел олеумом. Недостатком применяемых форм НЧК являлась недостаточная их эффективность из-за загрязненности побочными продуктами, что влекло за собой их повышенный расход (от 0,5 до 5 кг/т нефти). [4]

На основе анализа технологий производства НЧК и современных способов переработки кислых гудронов нами предложен способ получения анионного поверхностно-активного нефтепромыслового реагента из кислого гудрона методом его нейтрализации жидким аммиаком. Основными преимуществами данного способа являются:

- незначительные энергетические и материальные затраты;
- решение проблемы утилизации кислых гудронов;
- синтез дешевого и эффективного реагента.

Синтез ПАВ осуществляли следующим образом: сначала кислый гудрон очищали от избытка серной кислоты путем смешения с дистиллированной водой в соотношении 1:6, затем проводили процесс нейтрализации полученного водного раствора кислого гудрона (рН=1,74) водным раствором аммиака в соотношении 7:1,9 по объему до значения рН=8-9. Средняя молекулярная масса полученного ПАВ, определенная методом ионообменной хроматографии, составила 245 г/моль.

С целью определения области применения синтезированного реагента, было проведено экспериментальное определение его деэмульгирующей и нефтевытесняющей способности, коррозионной активности. [5]

Деэмульгирующая способность реагента определялась по времени выделения воды и ее количеству из приготовленной водонефтяной эмульсии, в которую вводился испытуемый реагент.

Образец эмульсии готовили следующим образом. Товарную нефть Арланского месторождения в количестве 180 мл смешивали

с 20%-ным раствором поваренной соли в дистиллированной воде в количестве 20 мл. Эмульсию готовили за 16–18 ч до определения, чтобы обеспечить формирование защитных слоев на каплях эмульгированной воды.

Навески эмульсии по 200 мл загружали в делительные воронки емкостью 400–500 мл, пробы помещали в термостат, нагретый до 60°C, выдерживали в течение 15 мин. Затем из микропипетки подавали заданное количество деэмульгатора (0,2; 0,4; 0,5 мл). Образец эмульсии помещали в аппарат для встряхивания проб (115-125 двойных ходов в мин) и перемешивали 5 мин.

После перемешивания пробы эмульсий помещали в термостат для отстаивания воды. Воду, выделившуюся при нагреве из эмульсии, тщательно отделяли и измеряют ее количество через 30 мин, 1, 2, 3, 4 ч. Затем в пробах нефти определяли содержание остаточной воды, рассчитывалась степень обезвоживания эмульсии (%).

Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Полученные данные показывают, что ПАВ обладает достаточно высокой для аПАВ деэмульгирующей способностью, при расходе 0,5 г (2500 г/т эмульсии) через 4 ч. отстаивания степень обезвоживания составляет 80%, что превосходит результаты применения НЧК на нефтепромыслах в 1960 гг.

Стоит отметить, что степень обезвоживания незначительно различается для концентраций 2000 и 2500 г/т, поэтому

оптимальной для данного реагента можно считать концентрацию 2000 г/т, при которой через 2 ч. отстаивания степень обезвоживания составляет 74%.

Коррозия внутрискважинного оборудования является одной из основных проблем при эксплуатации нефтяных скважин, особенно на месторождениях, вступивших в заключительную стадию разработки с высокой обводненностью добываемой продукции, поэтому синтезированный реагент протестировали на коррозионную активность по стандартной методике в течение 240 часов.

Для проведения испытания подготовленные свинцовые пластинки помещали в стеклянные банки, заливали в каждую по 50 см<sup>3</sup> испытуемого раствора, после чего банки плотно закручивали крышками и оставляли при комнатной температуре. Через определенное количество часов пластинки извлекали, рыхлые продукты коррозии удаляли шпателем и уайт-спиритом, промывали водопроводной и дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой, обезжиривали ацетоном, упаковывали в фильтровальную бумагу, выдерживали в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 24 ч и взвешивали на аналитических весах.

Скорость коррозии ( $V_{кор}$ ) в г/м<sup>2</sup>·ч вычисляли по формуле:

$$V_{кор} = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau}$$

Albina S. Beliaeva

candidate of chemical sciences,  
head of chair of the department  
of «Computer science and technology»  
FSBEI HPE «Bashkir State  
Agrarian University»

Rayhana V. Kunakova

doctor of chemical sciences,  
professor, head of chair of the  
department of «Special chemical  
technology» FSBEI HPE «Ufa State  
Academy of Economy and Service»

#### Abstract

The authors offer a perspective method of acid tar processing, large-tonnage waste of petrochemical industry, with the oilfield reagent obtaining. In the article the results of experiments on determination of oil recovery ability of synthetic agent, demulsifying ability, corrosion activity are presented

#### Materials and methods

Analysis of scientific-technical reports and patents on methods of disposal of acid tars, the synthesis of a new reagent and the definition of its physico-chemical properties.

#### Results

A new cheap oil field reagent a wide spectrum of action of the large-tonnage waste of petrochemical industry had been obtained.

#### Conclusions

It is revealed, that the recycling of acid tar with the receipt of reagents for oil industry is a perspective direction of waste recycling, and new reagent has a sufficiently high oil recovery and demulsifying ability.

#### Keywords

acid tar, recycling, oil field agents, surface-active substance, oil recovery reagent, demulsifier

#### References

1. Korzhubaev A.G., I.V. Filimonova, L.V. Neft' i gaz Rossii: sostoyanie i perspektivy [Eder Oil and gas of Russia: status and prospects]. Oil and Gas Vertical, 2007, issue 7, pp. 51-59.
2. Altunina L.K., Jugs V.A. Uvelichenie nefteotdachi plastov kompozitsiyami PAV [Increase of oil recovery of layers compositions of surfactants]. Novosibirsk: Nauka. Siberian publishing firm of RAS, 1995. 198 p.
3. Markin A.N., Nizamov R.E., Suhoverhov S.V. Neftpromyslovaya khimiya: prakticheskoe rukovodstvo [Oilfield chemistry: a practical guide], Vladivostok: Dalnauka, 2011, 288 p.
4. Levchenko N.A., Bergstein N.V., Khudyakov A.D., Nikolaeva N.M. Emul'sii nefi s vodoy i metody ikh razrusheniya [Emulsions of oil and water, and the methods of their destruction], M.: Chemistry, 1967. 200 p.
5. Grechukhina A.A., Elpidinsky A.A. Sintez i ispytanie poverkhnostno-aktivnykh veshchestv dlya neftepromyslov [Synthesis and testing of surface-active substances for the oil industry: guidelines for Wirz], Kazan State Technol. Univ., Kazan: 2005, 56 p.

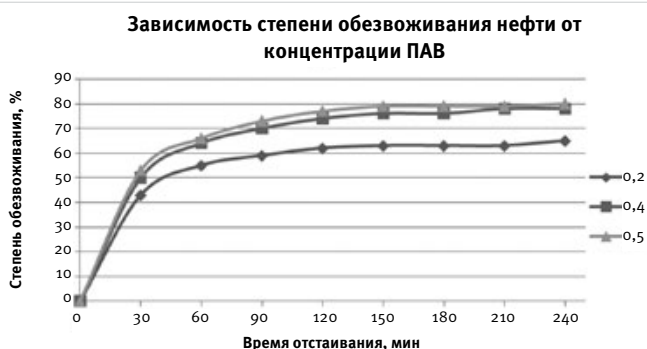


Рис. 1 — Зависимость степени обезвоживания нефтяной эмульсии от концентрации реагента

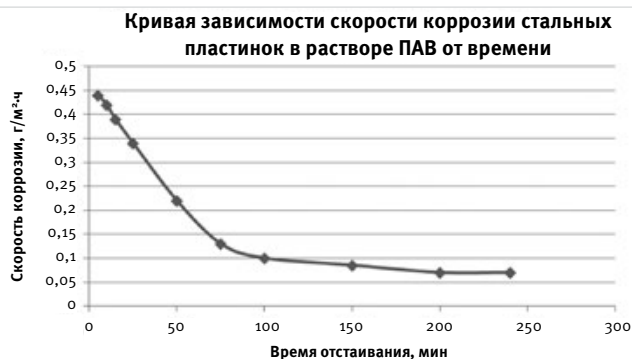


Рис. 2 — Кривая зависимости скорости коррозии стальных пластинок в растворе ПАВ от времени

Количество реагента, мл	Время отстаивания, мин							
	30	60	90	120	150	180	210	240
0,2	43	55	59	62	63	63	63	65
0,4	50	64	70	74	76	76	78	78
0,5	53	66	73	77	79	79	79	80

Таб. 1 — Степень обезвоживания эмульсий при разных концентрациях ПАВ, %

Масса образца до эксперимента, г	Площадь поверхности образца, м <sup>2</sup>	Время испытания, ч	Масса образца после эксперимента, г	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч
35,1002	3,48·10 <sup>-3</sup>	5	35,0923	0,44
34,7224	3,48·10 <sup>-3</sup>	10	34,7054	0,42
34,8917	3,48·10 <sup>-3</sup>	15	34,8696	0,39
35,0643	3,48·10 <sup>-3</sup>	25	35,0304	0,34
34,8239	3,48·10 <sup>-3</sup>	50	34,7817	0,22
35,0003	3,48·10 <sup>-3</sup>	75	34,9661	0,13
34,9521	3,48·10 <sup>-3</sup>	100	34,9152	0,10
34,8705	3,48·10 <sup>-3</sup>	150	34,8256	0,085
35,0544	3,48·10 <sup>-3</sup>	200	35,0013	0,07
34,8031	3,48·10 <sup>-3</sup>	240	34,7415	0,07

Таб. 2 — Результаты определения коррозионной активности ПАВ

Поровый объем модели пласта, V <sub>пор</sub> , мл	Исходная характеристика пласта				Объем вытесняющего раствора ПАВ, мл	Количество выделившейся нефти, мл	Остаточная нефтенасыщенность, %	КНО, %
	водонасыщенность		нефтенасыщенность					
	мл	%	мл	%				
12	8	16	21	84	15	14,76	11	73
15	11	22	18,5	78	15	11,3	11,7	61
13	8,4	19	19,2	81	15	11,5	11,6	60

Таб. 3 — Результаты опытов по нефтеизвлечению

где  $m_1$  — масса образца до испытания, г;  
 $m_2$  — масса образца после испытания, г;  
 $S$  — площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>;  
 $t$  — время испытания, ч.

Результаты исследований представлены в табл. 2 и рис. 2.

Как видно из графика, наиболее интенсивная коррозия развивается в первые часы (75 ч.) контактирования металла с раствором ПАВ, но со временем она становится одинаковой — 0,7 г/м<sup>2</sup>·ч.

С целью определения эффективности применения синтезированного реагента для вытеснения нефти нами на лабораторном стенде в условиях, имитирующих пластовые, на образце керна пласта С III терригенной толщи нижнего карбона Ново-Хазинской площади Арланского месторождения, представленного крупно- и мелкозернистым песчаником, определялась величина коэффициента извлечения нефти. Для опыта использовалась модель пластовой воды (плотность — 1156 кг/м<sup>3</sup>, минерализация — 19 г/л), вытесняемой жидкостью служила нефть Арланского месторождения, имеющая вязкость 30 мПа·с и плотность 890 кг/м<sup>3</sup>.

Модель пласта представляла собой стеклянные трубки длиной 70 см и диаметром 15–18 мм, заполненные кварцевым песком различного помола. После подготовки модель помещали вертикально в гнезда установки, соединяли с переходниками и мерными цилиндрами.

Далее пропитывали модель пласта подготовленной моделью пластовой водой в

количестве 50 мл. В ходе пропитки поры пласта заполнились водой, а излишек воды собирался и измеряется в цилиндре ( $V_{\text{выд}}$ ). Поровой объем ( $V_{\text{пор}}$ , мл) модели пласта определяли по формуле:

$$V_{\text{пор}} = 50 - V_{\text{выд}}$$

Затем производили насыщение приготовленной модели нефтью. Определенный объем подготовленной нефти ( $2V_{\text{пор}}$ ) пропускали через модель пласта (система работала под вакуумом), в результате нефть частично вытесняла воду из пор пласта, часть пор заполнялась нефтью. В мензурках, где собиралась вытесненная жидкость (вода и нефть), тщательно измеряли объем вытесненной воды и нефти и рассчитывали исходную нефтенасыщенность пласта.

Нефтьвытеснение из модели пласта проводили первичным методом: в модель пласта заливали определенное количество концентрированного раствора ПАВ в виде оторочки, которая после полного вхождения в пласт далее продвигалась водой. Вытеснение нефти водой осуществляли до максимально возможного нефтьвытеснения — до 100%-ной обводненности жидкостного потока, собираемого в мензурках. Объем вытесненной в мензурку нефти измеряли и определяли коэффициент нефтеизвлечения (КНО, %):

$$\text{КНО} = \frac{V_1}{V_{\text{нефт}}} \cdot 100\%$$

где  $V_1$  — количество вытесненной нефти, мл;  
 $V_{\text{нефт}}$  — нефтенасыщенность модели пласта, мл.

Результаты исследований приведены в табл. 3.

Таким образом, по результатам лабораторных испытаний максимальный коэффициент нефтеизвлечения при использовании данного реагента составляет 0,73.

Приведенные результаты свидетельствуют, что комплексная утилизация кислого гудрона позволяет получить дешевый нефтепромысловый реагент широкого спектра действия, который можно использовать в качестве поверхностно-активного агента при закачке в пласты для увеличения нефтеотдачи до 66–73% и в то же время использовать его при первичной деэмульсации нефти, так как степень обезвоживания при его применении составляет 80%, при этом реагент не оказывает сильного корродирующего действия на металл.

#### Итоги

Получен новый дешевый нефтепромысловый реагент широкого спектра действия из крупнотоннажного отхода нефтехимической промышленности.

#### Выводы

Выявлено, что рециклинг кислого гудрона с получением реагентов для нефтяной промышленности является перспективным направлением, а получаемый реагент обладает достаточно высокой нефтьвытесняющей и деэмульгирующей способностью.

#### Список использованной литературы

- Коржубаев А.Г., Филимонова И.В., Эдер Л.В. Нефть и газ России: состояние и перспективы // Нефтегазовая Вертикаль. 2007. № 7. С. 51–59.
- Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 198 с.
- Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011. 288 с.
- Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Худякова А.Д., Николаева Н.М. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. М.: Химия, 1967. 200 с.
- Гречухина А.А., Елпидинский А.А., Синтез и испытание поверхностно-активных веществ для нефтепромыслов: Методические указания к УИРС. Казан. гос. технол. ун-т. Казань, 2005. 56 с.