

Сравнительный анализ эффективности нейтрализаторов для снижения содержания сероводорода до 20 млн⁻¹ в нефти

Новикова Н.В., Булдакова Н.С.

ПАО «Удмуртнефть» им. В.И. Кудина, Ижевск, Россия

kwalery3@mail.ru

Аннотация

В связи с ужесточением требований к нефти, передаваемой на транспортировку магистральным трубопроводом или на переработку, а также с высокими фоновыми значениями сероводорода в нефтях месторождений Удмуртии, произведен подбор эффективных реагентов. Проведены лабораторные исследования шести марок нейтрализаторов сероводорода с разными активными основами на товарных нефтях объектов подготовки Киенгопского, Мишкинского и Гремихинского месторождений в соответствии с требованиями ПАО «НК «Роснефть». Определено, что все шесть испытываемых марок реагентов позволяют достичь содержания сероводорода менее 20 млн⁻¹. Установлены наиболее эффективные марки нейтрализаторов сероводорода в разрезе объектов подготовки. В рамках испытаний подтверждено отсутствие влияния реагентов в исследуемых дозировках на содержание хлористых солей в нефти.

Материалы и методы

Проведены лабораторные исследования шести марок нейтрализаторов сероводорода на товарных нефтях объектов подготовки Киенгопского, Мишкинского и Гремихинского месторождений в соответствии с требованиями ПАО «НК «Роснефть». Результаты отражены в виде графических иллюстраций и выводов.

Ключевые слова

нейтрализатор сероводорода, ТР ЕАЭС 045/2017, нейтрализация сероводорода, химический метод снижения содержания сероводорода в нефти, нефть, сероводород

Для цитирования

Новикова Н.В., Булдакова Н.С. Сравнительный анализ эффективности нейтрализаторов для снижения содержания сероводорода до 20 млн⁻¹ в нефти // Экспозиция Нефть Газ. 2021. № 5. С. **–**. DOI 10.24412/2076-6785-2021-5-**-**

Поступила в редакцию: 05.07.2021

CHEMICAL TECHNOLOGY

UDC 665.613 | Original Paper

Efficiency of neutralizers comparative analysis for reducing the hydrogen sulphide content in oil to 20 million⁻¹

Novikova N.V., Buldakova N.S.

“Udmurtneft” PJSC named after V.I. Kudinov, Izhevsk, Russia

kwalery3@mail.ru

Abstract

Due to the stricter requirements for oil transferred for transportation by the main pipeline or processing, as well as high background values of hydrogen sulphide in the oils of the fields of Udmurtia, the selection of effective reagents was made. Laboratory studies of 6 grades of hydrogen sulphide neutralizers with different active bases on commercial oils of the preparation facilities of the Kiengopskoye, Mishkinskoye and Gremikhinskoye fields were carried out in accordance with the requirements of Rosneft Oil Company. It was determined that all six tested grades of reagents can achieve a hydrogen sulphide content of less than 20 million⁻¹. The most effective grades of hydrogen sulphide neutralizers have been established in the context of preparation facilities. As part of the tests, the absence of the influence of reagents in the studied dosages on the content of chloride salts in oil was confirmed.

Materials and methods

Laboratory studies of 6 grades of hydrogen sulphide neutralizers on commercial oils of the preparation facilities of the Kiengopskoye, Mishkinskoye and Gremikhinskoye fields were carried out in accordance with the requirements of Rosneft Oil Company. The results are in the form of figures and conclusions.

Keywords

hydrogen sulphide neutralizer, EAEU TR 045/2017, hydrogen sulphide neutralization, chemical method for reducing hydrogen sulphide in oil, oil, hydrogen sulphide

For citation

Novikova N.V., Buldakova N.S. Efficiency of neutralizers comparative analysis for reducing the hydrogen sulphide content in oil to 20 million⁻¹. Exposition Oil Gas, 2021, issue 5, P. **–**. (In Russ). DOI: 10.24412/2076-6785-2021-5-**-**

Received: 05.07.2021

Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 20.12.2017 № 89 принят технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию» ТР ЕАЭС 045/2017. Данный регламент ужесточает требование по содержанию сероводорода в нефти при сдаче на транспортировку магистральным трубопроводом или переработку до 20 млн⁻¹ с 1 июля 2019 г.

В связи с тем, что большинство месторождений ПАО «Удмуртнефть» им. В.И. Кудина осложнены присутствием в добываемых флюидах сероводорода в высоких концентрациях, вышеуказанное ужесточение явилось серьезным вызовом для Общества.

Наиболее целесообразным способом снижения сероводорода с учетом ограниченности инфраструктуры объектов подготовки для реализации физических и физико-химических методов и сжатых сроков определен химический метод с использованием нейтрализатора сероводорода (НС). С целью подбора эффективного реагента, применение которого позволит достичь содержания сероводорода в нефти менее 20 млн⁻¹, проведены лабораторные испытания шести марок НС разных поставщиков.

На начальной стадии испытаний исследуемые реагенты проходят процедуру входного контроля по наличию перечня технической документации и соответствию физико-химических и технологических свойств нормативам технических условий и требованиям Положения ПАО «НК «Роснефть» «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья Компании» № П1-01.05 Р-0339 (Положение Компании) [1]. НС соответствуют установленным требованиям и допущены до дальнейших испытаний.

В таблице 1 представлены классы активных основ исследуемых реагентов согласно информации, имеющейся в паспортах безопасности и технических условиях на соответствующую марку НС. Таким образом, проведены испытания реагентов на основе формальдегида, амина, триазинов.

Объектом исследования являлись нефти, отобранные из товарных резервуаров на уровне откачки нефти на сдачу с установки подготовки и перекачки нефти (УППН) Киенгопского, УППН Мишкинского и УППН Гремихинского месторождений. Товарная нефть указанных месторождений характеризуется обводненностью в диапазоне 0,1–0,5 масс. %, высоким содержанием сероводорода до 300 млн⁻¹ и низкими значениями содержания этил- и метилмеркаптанов до 2 млн⁻¹ (рис. 1).

Условия проведения испытаний выбраны максимально приближенными к условиям объектов применения нейтрализаторов сероводорода с учетом удаленности планируемой точки подачи реагента от точки ее сдачи, особенностей температурного режима технологического процесса подготовки и времени нахождения на объекте подготовки (табл. 2).

В ходе проведения исследований для каждой марки реагента определена минимальная эффективная дозировка, обеспечивающая снижение содержания сероводорода в нефти до значений менее 20 млн⁻¹. Важно отметить, что испытания проводились в разных лабораториях и детектирование содержания сероводорода осуществлялось методами, предусмотренными Положением Компании.



Рис. 1. Физико-химические свойства нефтей
Fig. 1. Physical and chemical properties of oils

Для сравнительной оценки эффективности НС рассчитан расходный коэффициент по формуле:

$$PK = \frac{R_{НС}}{C_{H_2S}^{ИСХ} - C_{H_2S}^{КОН}}, \quad (1)$$

где PK — расходный коэффициент, г/г; $R_{НС}$ — дозировка НС, г/т; $C_{H_2S}^{ИСХ}$ — концентрация H_2S в исходной нефти, г/т; $C_{H_2S}^{КОН}$ — концентрация H_2S в обработанной нефти, г/т (рис. 2).

По результатам лабораторных исследований (рис. 2 а, б) для нефтей УППН Киенгопского и УППН Мишкинского месторождений наиболее низкий расходный коэффициент наблюдается для образцов НС-3 и НС-4, то есть реагентов, имеющих аминную группу в своем составе. Наиболее высокий расходный коэффициент определен для образца НС-6, содержащего в составе триазиновую группу. Реагенты с активной основой, включающей формальдегид (НС-1, НС-2 и НС-5), показали наиболее близкие значения расходных

коэффициентов от 2,7 до 3,8 для объекта УППН Киенгопского месторождения, от 2,9 до 4,6 для объекта УППН Мишкинского месторождения.

Дополнительно стоит отметить, что расходный коэффициент разных марок нейтрализаторов сероводорода для нефти УППН Киенгопского месторождения ниже относительно УППН Мишкинского месторождения, что объясняется более низким начальным содержанием сероводорода на объекте Киенгопского месторождения и более длительным временем взаимодействия реагента с товарной нефтью.

Длительность взаимодействия нейтрализатора сероводорода с нефтью учитывалась при выборе точки подачи реагента на объектах подготовки. Однако на УППН Мишкинского месторождения инфраструктура объекта не позволяет выбрать более удаленную точку подачи с учетом необходимости подачи реагента на поздних стадиях подготовки (после разгазирования нефти и снижения обводненности).

Табл. 1. Информация об активной основе исследуемых нейтрализаторов сероводорода
Tab. 1. Information about the active basis of the studied hydrogen sulphide neutralizers

№ образца	Активная основа
НС-1	Формальдегид
НС-2	Формальдегид, тетраазатрициклодекан
НС-3	Ди (2-гидроксиэтил)амин
НС-4	Гексаметилентетрамин (формальдегид+аммиак)
НС-5	Формальдегид
НС-6	2,2,2-(Гексагидро-1,3,5-триазин-триил) триэтанол

Табл. 2. Условия проведения испытаний
Tab. 2. Test conditions

Объект испытаний	Время взаимодействия, ч	Температура, °С
Нефть с УППН Киенгопского месторождения	10	35
Нефть с УППН Мишкинского месторождения	5	45
Нефть с УППН Гремихинского месторождения	24	45

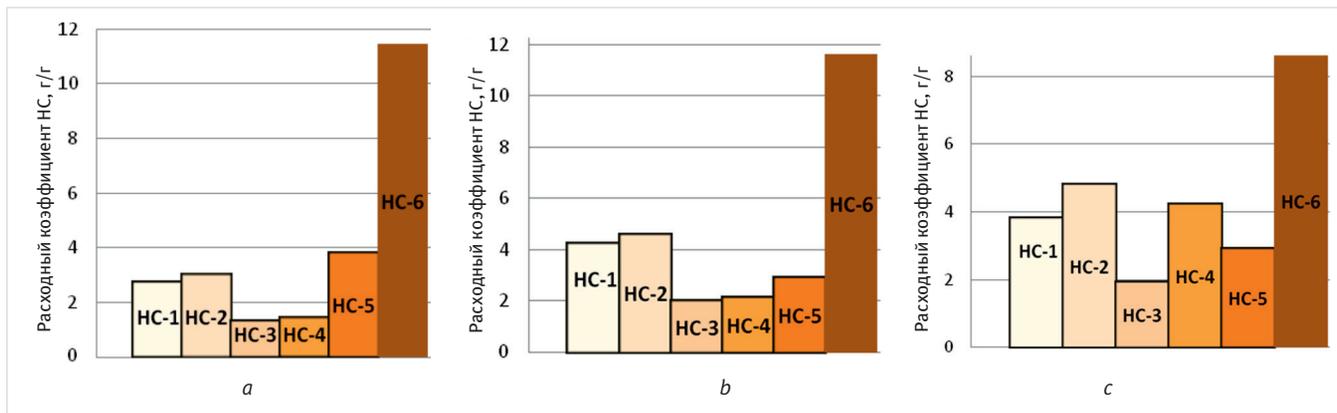


Рис. 2. Результаты определения расходного коэффициента разных марок нейтрализаторов сероводорода для нефтей с УППН Киенгопского месторождения — а, УППН Мишкинского месторождения — б, УППН Гремихинского месторождения — с
Fig. 2. The results of determining the consumption coefficient of different grades of hydrogen sulphide neutralizers for oils from the UPPN Kiengopskoye field — a, UPPN Mishkinskoye field — b, USPН Gremikhinskoye field — c

Несколько иная закономерность наблюдается для товарной нефти УППН Гремихинского месторождения (рис. 2 с). Реагенты разных активных основ (НС-1, НС-2, НС-4 и НС-5) показали расходный коэффициент в диапазоне от 2,9 до 4,8. Наиболее низкий расходный коэффициент наблюдается для НС-3, содержащего аминную группу, что определяет его по результатам лабораторных исследований наиболее эффективным для нефти Гремихинского месторождения.

Особенностями объекта подготовки вышеуказанного месторождения является высокое содержание сероводорода в нефти, длительное время взаимодействия с реагентом (удаленность точки сдачи нефти от объекта подготовки) и достаточно высокая температура при подаче нейтрализатора сероводорода. Предполагается, что совокупность перечисленных факторов определяет достаточно высокие значения расходного коэффициента НС по отношению к нефти Гремихинского месторождения.

Известно, что нейтрализаторы сероводорода на amino-формальдегидной основе могут негативно влиять на качество товарной нефти по показателю «содержание хлористых солей» за счет взаимодействия активной основы реагента с сернистыми соединениями нефти с образованием соединений, параллельно определяющихся с хлоридами и увеличивающих концентрацию последних («мнимые» хлористые соли) [2]. По результатам данных испытаний установлено, что при исследуемых дозировках НС не вызывают увеличение содержания хлористых солей; для примера представлены результаты по НС-1 (рис. 3). Определение хлористых солей проводилось (методом А) ГОСТ 21534-76.

Итоги

По результатам проведенных лабораторных исследований можно сделать вывод о том, что все шесть испытываемых марок нейтрализаторов сероводорода позволяют достичь содержания

сероводорода менее 20 млн⁻¹ в товарных нефтях объектов подготовки ПАО «Удмуртнефть» им. В.И. Кудинова. Установлено, что наиболее эффективными для УППН Киенгопского и УППН Мишкинского месторождений являются НС-3 и НС-4, то есть реагенты, содержащие аминную группу, для УППН Гремихинского месторождения — НС-3. Расходные коэффициенты других нейтрализаторов сероводорода, в состав которых входит формальдегид или триазин, более чем в 2 раза выше.

Выводы

Несмотря на достаточно большой опыт лабораторных исследований нейтрализаторов сероводорода и получение общих закономерностей по их результатам, как показывает практика проведения опытно-промышленных испытаний [3], расходные коэффициенты реагентов в реальных условиях несколько отличаются не только по абсолютным значениям, но и по закономерности изменения по объектам подготовки. Данный факт говорит о множестве факторов на промысле, которые оказывают влияние на работу нейтрализатора сероводорода.

Таким образом, для принятия решения о промышленном внедрении НС необходимо проведение опытно-промышленных испытаний реагентов с целью подтверждения эффективности и получения уточняющих данных для расчета экономического обоснования каждой марки НС с учетом стоимости реагентов, поскольку известно, что НС на формальдегидной основе значительно дешевле других типов нейтрализаторов.

Литература

1. Положение Компании № П1-01.05 Р-0339 «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья Компании», версия 2.00, 2019.
2. Шаталов А.Н., Сахобутдинов Р.З., Шипилов Д.Д., Антонова Н.В., Мингазова А.З. Исследование влияния нейтрализаторов сероводорода на процессы обезвоживания и обессоливания нефти // Сборник научных трудов «ТатНИПИнефть». 2012. Т. 80. С. 270–278.
3. Фот К.С., Новикова Н.В., Булдакова Н.С., Жуков А.Ю. Выбор нейтрализатора сероводорода для объектов ОАО «Удмуртнефть» в рамках подготовки к введению технического регламента ТР ЕАЭС 045/2017 // Нефтяное хозяйство, 2020. № 2. С. 68–73.

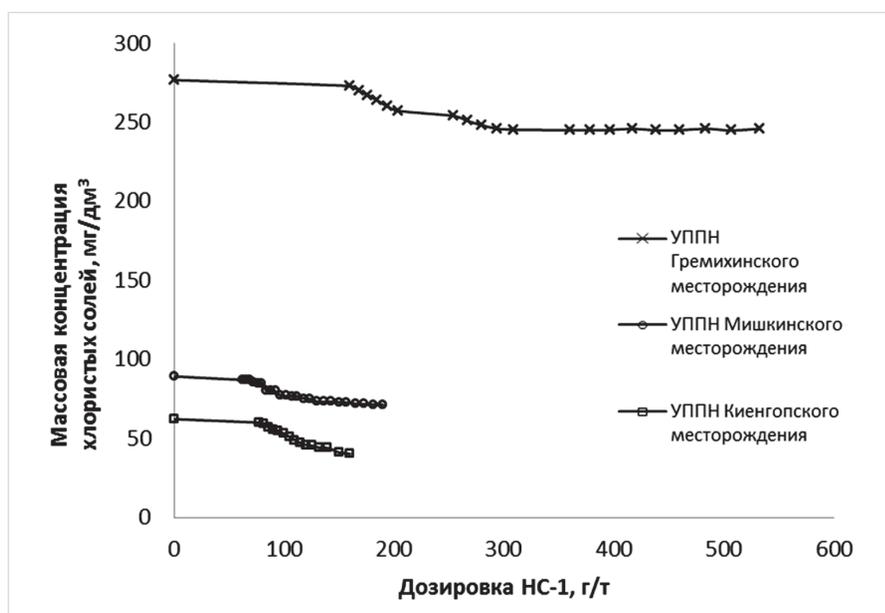


Рис. 3. Зависимость содержания хлористых солей от дозировки НС-1 для товарных нефтей УППН Киенгопского, УППН Мишкинского и УППН Гремихинского месторождений при определенных температурно-временных характеристиках объектов
Fig. 3. The dependence of the content of chloride salts on the dosage of NS-1 for commercial oils UPPN Kiengopskoye, UPPN Mishkinskoye and UPPN Gremikhinskoye fields at certain temperature and time characteristics of objects

Results

Based on the results of laboratory studies, it can be concluded that all six tested grades of hydrogen sulfide neutralizers can achieve a hydrogen sulphide content of less than 20 million⁻¹ in the commercial oils of the facilities of "Udmurtneft" PJSC named after V.I. Kudinov. It has been established that NS-3 and NS-4, i.e. reagents containing an amine group, are the most effective for the USPN Kiengopskoye and USPN Mishkinskoye fields, NS-3 – for the USPN Gremikhinskoye field. The consumption coefficients of other hydrogen sulphide neutralizers, which include formaldehyde or triazine, are more than 2 times higher.

Conclusions

Despite the rather extensive experience of laboratory studies of

hydrogen sulphide neutralizers and obtaining general patterns based on their results, as the practice of conducting pilot field tests shows [3], the consumption coefficients of reagents in real conditions differ somewhat not only in absolute values, but also in the regularity of changes in the objects of preparation. This fact indicates a variety of factors in the field that affect the operation of the hydrogen sulphide neutralizer.

Thus, in order to make a decision on the industrial introduction of NS, it is necessary to conduct pilot field tests of reagents in order to confirm the effectiveness and obtain clarifying data for calculating the economic justification of each brand of NS, taking into account the cost of reagents, since it is known that formaldehyde-based NS is much cheaper than other types of neutralizers.

Reference

1. Company Regulation № P1-01.05 R-0339 Application of chemical reagents at hydrocarbon production facilities of the Company, version 2.00, 2019. (In Russ).
2. Shatalov A.N., Sahabutdinov R.Z., Shipilov D.D., Antonova N.V., Mingazova A.Z. Study of the effect of hydrogen sulfide neutralizers on processes of oil dehydration and desalting. Collection of scientific papers TatNIPIneft, 2012, Vol. 80, P. 270–278. (In Russ).
3. Fot K.S., Novikova N.V., Buldakova N.S., Zhukov A.Yu. Hydrogen sulfide converter selection for objects of Udmurtneft JSC within preparation for introduction of TR EEU 045/2017. Oil industry, issue 2, 2020, P.68–73. (In Russ).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ | INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Новикова Надежда Валерьевна, главный специалист,
ПАО «Удмуртнефть» им. В.И. Кудинова, Ижевск, Россия

Булдакова Надежда Сергеевна, к.х.н., начальник,
ПАО «Удмуртнефть» им. В.И. Кудинова, Ижевск, Россия

Novikova Nadezhda Valeryevna, chief specialist,
"Udmurtneft" PJSC named after V.I. Kudinov, Izhevsk, Russia

Buldakova Nadezhda Sergeevna, ph.d of chemical sciences, head,
"Udmurtneft" PJSC named after V.I. Kudinov, Izhevsk, Russia