



УДК 665.61.543.32

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ НОВЫХ РЕАГЕНТОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ

INHIBITORY RESEARCH OF NEW SALT DEPOSITION REAGENTS

Ага-заде Алескер Дадаш

доктор технических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник лаборатории
«Борьба с парафино- и солеотложениями»,
SOCAR, НИПИ «Нефтегаз»,
г. Баку, Азербайджанская Республика
alasaraghazadeh@gmail.com

Самедов Атамалы Маджид

доктор технических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник лаборатории
«Борьба с парафино- и солеотложениями»,
SOCAR, НИПИ «Нефтегаз»,
г. Баку, Азербайджанская Республика
atamalisamadov@cmail.com

Гасанов Худаяр Исмаил

доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник лаборатории
«Борьба с парафино- и солеотложениями»,
SOCAR, НИПИ «Нефтегаз»,
г. Баку, Азербайджанская Республика
x.qasanov58@gmail.com

Алсафарова Метанет Эльдар

кандидат технических наук
ведущий научный сотрудник лаборатории
«Борьба с парафино- и солеотложениями»,
SOCAR, НИПИ «Нефтегаз»,
г. Баку, Азербайджанская Республика
matanatalasafarova@gmail.com

Аннотация. Разработаны составы для ингибирования солеотложения, проявляющихся на нефтепромысловом оборудовании и трубопроводах, на основе азотсодержащего соединения, ингибированной соляной кислоты, анионоактивного полимера и воды. Эффективность ингибирования солеотложения оценивалась в объеме искусственно приготовленных минеральных вод карбонатного и сульфатного типов, моделирующих пластовые воды. Установлено, что подача приготовленных составов в растворы сульфата кальция и карбоната кальция приводит к более высокому защитному эффекту.

Ключевые слова: минеральные отложения, ингибитор, эффективность, сульфат кальция, карбонат кальция, активное вещество.

Aqa-zade Alesker Dadash

Doctor of Engineering, Associate Professor,
Senior scientific employee of laboratory of
the saline deposit and paraffin control,
SOCAR, Oil Gas Scientific
Research Project Institute, Azerbaijan
alasaraghazadeh@gmail.com

Samedov Atamaly Majeed

Doctor of Engineering, Associate Professor,
Senior scientific employee of laboratory of
the saline deposit and paraffin control,
SOCAR, Oil Gas Scientific
Research Project Institute, Azerbaijan
atamalisamadov@cmail.com

Hasanov Hudayar Ismail

Doctor of Chemistry, Professor,
Senior scientific employee of laboratory of
the saline deposit and paraffin control,
SOCAR, Oil Gas Scientific
Research Project Institute, Azerbaijan
x.qasanov58@gmail.com

Alsafarova Methanet Eldar

Candidate of Technical Sciences
Senior scientific employee of laboratory of
the saline deposit and paraffin control,
SOCAR, Oil Gas Scientific
Research Project Institute, Azerbaijan
matanatalasafarova@gmail.com

Annotation. Compositions have been developed for the inhibition of scaling, which manifest themselves in oil-field equipment and pipelines, on the basis of a nitrogen-containing compound, inhibited hydrochloric acid, anion-active polymer and water. The effectiveness of inhibition of scaling was estimated in the volume of artificially prepared carbonate and sulphate-type mineral waters simulating formation waters. It has been established that the supply of the prepared compounds to calcium sulphate and calcium carbonate solutions leads to a higher protective effect.

Keywords: mineral deposits, inhibitor, efficiency, calcium sulfate, calcium carbonate, active substance.

Введение

Образование минеральных отложений происходит на нефтепромысловых оборудовании и трубопроводах. В результате изменения парциального давления углекислого газа, химического состава воды или температуры, нарушается химическое равновесие. Осадки солей обнаруживаются на различной глубине по стволу скважины, в трубопроводах, системы сбора нефти (ССН), в установке



подготовки нефти, в системе поддержания пластового давления (ППД). Осаждение солей вызывает серьезные осложнения при добыче нефти: в результате отложения солей происходит уменьшение внутреннего диаметра насосно-компрессорных труб (НКТ) и, как следствие, снижение количества жидкости, добываемой скважинами; выход из строя глубинных насосов при механизированном способе добычи, измерительного оборудования; снижение работы сепараторов-подогревателей (heater-treater); интенсивная коррозия внутренней поверхности НКТ, трубопроводов ССН и систем ППД в местах локального отслаивания и под отложениями [1]. Солеотложения не являются 100 %-ной соответствующей солью. Постоянными компонентами минеральных отложений являются соединения железа (оксиды, карбонаты) и не растворимые в концентрированных кислотах вещества (механические примеси) – песок или глина. Присутствие в составе солеотложений механических примесей (в том числе оксидов железа) объясняется тем, что они являются центрами кристаллизации: кристаллы соли начинают расти на них, и при образовании минеральных отложений макроразмеров механические примеси оказываются включенными в состав осадков.

Применение ингибиторов солеотложений является основным методом предотвращения солеотложения. Для эффективного предотвращения из пересыщенных растворов осадков малорастворимых солей ингибитор должен адсорбироваться на более чем 16 % поверхности всех кристаллов. Так как ингибиторы солеотложений действуют на процесс кристаллизации за счет адсорбции, а не путем химических реакций, то концентрации, при которых происходит ингибирование осадкообразования, не высоки. В среднем от 5 до 40 мг/л коммерческих продуктов, которые представляют собой 10–50 %-ные растворы индивидуальных веществ (и их смесей) в водном или водно-спиртовом смесях [2].

В действии ингибиторов солеотложений на процесс кристаллизации малорастворимых солей из пересыщенных водных растворов различают три механизма [3–5]: ингибитор, адсорбируясь на поверхности возникшего зародыша кристалла (центра кристаллизации), препятствует его дальнейшему росту – так называемый пороговый механизм или стабилизирование пересыщенного раствора; ингибитор, адсорбируясь на активно растущей поверхности кристалла и на дефектах кристаллической решетки, останавливает или замедляет рост кристалла, а также может изменять кристаллическую решетку – ингибирование роста кристаллов; ингибитор, адсорбируясь на поверхности кристаллов, препятствует взаимодействию кристаллов между собой и их агрегированию в однородные отложения – дисперсионный механизм.

Ингибиторы солеотложения, проявляют три механизма действия одновременно, но один из эффектов, является превалирующим.

Цель работы

Целью настоящей работы является разработка новых ингибиторов солеотложения для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов от минеральных отложений и исследование их ингибирующих свойств.

Практическая часть

Из известных способов предотвращения отложения неорганических солей наиболее эффективным и технологичным в настоящее время является способ с применением химических реагентов – ингибиторов отложения солей. К ингибиторам солеотложения предъявляются жесткие требования [6].

- должны обладать способностью предотвращать отложение неорганических солей при малых концентрациях реагента;
- должны быть совместимыми с пластовыми, попутно добываемыми и нагнетаемыми водами различного состава и хорошо растворяться в них;
- должны быть стабильными при хранении и транспортировке;
- не должны оказывать отрицательного воздействия на технологические процессы добычи, сбора, транспорта и подготовки нефти, в том числе и при применении в них химических продуктов для других целей;
- не должны оказывать отрицательного влияния на технологический процесс переработки нефти и не снижать качество продуктов переработки;
- не должны повышать коррозионную активность среды, в которой они растворены;
- не должны способствовать повышению стойкости водонефтяной эмульсии;
- должны быть безопасными для обслуживающего персонала и безвредными для окружающей среды;
- остаточное содержание ингибиторов в различных по составу растворах должно аналитически определяться в промысловых условиях;
- каждый ингибитор должен иметь технологическую характеристику применения, предельно допустимую концентрацию в воде и воздухе, а также рекомендации по безопасному ведению работ.

Разработаны составы для ингибирования солеотложений, проявляющихся на нефтепромысловом оборудовании и трубопроводах, на основе азотсодержащего соединения, ингибированной соля-



ной кислоты, анионоактивного полимера и воды. Для приготовления ингибирующих солеотложения составов использовано азотсодержащее соединение (1–5) и анионоактивный полимер (I–II).

Приготовление ингибиторов минеральных солевых отложений проводится следующим образом: азотсодержащее соединение и вода загружается в реактор. Механическая мешалка приводится в действие и содержимое в реакторе нагревается до 40–45 °С. В делительную воронку загружают ингибированную соляную кислоту (20 %-ная) и по частям подают в реактор. Затем в реактор подается анионоактивный полимер, и вращение мешалки при указанной температуре продолжается до образования однородной массы. Плотность приготовленных составов при 20 °С составляет 1030–1070 кг/м³, кинематическая вязкость при 20 °С

26–36 мм²/с, температура застывания – минус 13–18 °С, показатель водорода (pH) равен 2–5. Композиции являются прозрачными жидкостями от светлого до слабо желтого цвета.

Одним из основных требований, которые должны предъявляться к ингибиторам солеотложения, являются его адсорбционно-десорбционные свойства [6]. Известно, что нефтегазоносные породы обладают различной смачиваемостью и разной сорбционной способностью. Исходя из этого, для улучшения адсорбционно-десорбционных характеристик ингибитора солеотложения необходимо использовать реагенты, снижающие межфазное натяжение на границе «нефть – ингибирующий раствор» и позволяющие увеличить поверхность контакта как с силикатными и алюмосиликатными минералами, так и с карбонатной составляющей в составе цемента. Приготовленные реагенты за счет адсорбционно-десорбционных характеристик действуют в качестве ингибитора солей длительное время, и проявляют высокую эффективность. Обработка поверхности продуктивных пород ингибирующей композицией, содержащей соляную кислоту, снижает поверхностное натяжение на границе «порода – нефть – ингибирующий раствор» и позволяет лучше подготовить поверхность породы к адсорбции за счет отторжения пленочной нефти и гидрофилизации поверхности [7]. При этом также происходит увеличение шероховатости породы за счет химического взаимодействия соляной кислоты с карбонатными минералами. Кроме того, соляная кислота способна очищать поверхность породы от пленочной нефти, изменяя ее смачиваемость и, тем самым, обеспечивая равномерную и полную адсорбцию ингибитора солеотложения. Водный раствор аминсодержащего соединения, снижает межфазное натяжение на границе между фазами и, тем самым, отрицательно влияет на образование солевых слоев. Анионоактивный полимер, блокируя ионы кальция, способствует предотвращению образования сульфатов кальция и карбонатов кальция.

Результаты проведенных работ, по приготовлению ингибиторов приведены в таблице 1.

Таблица 1

№	Количество веществ, входящих в состав ингибитора, в % мас.								
	Азотсодержащее соединение					Анионоактивный полимер		Ингибированная соляная кислота	Вода
	1	2	3	4	5	I	II		
1	10	–	–	–	–	2.75	–	2	85,25
2	–	10	–	–	–	2.50	–	2	85,50
3	–	–	10	–	–	2.75	–	2	85,25
4	–	–	–	10	–	2.50	–	2	85,50
5	–	–	–	–	10	2.75	–	2	85,25
6	15	–	–	–	–	2.25	–	1	81,75
7	–	15	–	–	–	2.50	–	1	81,50
8	–	–	15	–	–	2.25	–	1	81,75
9	–	–	–	15	–	2.50	–	1	81,50
10	–	–	–	–	15	2.50	–	1	81,50
11	10	–	–	–	–	–	2.75	2	85,25
12	–	10	–	–	–	–	2.50	2	85,50
13	–	–	10	–	–	–	2.75	2	85,25
14	–	–	–	10	–	–	2.50	2	85,50
15	–	–	–	–	10	–	2.75	2	85,25
16	15	–	–	–	–	–	2.25	1	81,75
17	–	15	–	–	–	–	2.50	1	81,50
18	–	–	15	–	–	–	2.25	1	81,75
19	–	–	–	15	–	–	2.50	1	81,50
20	–	–	–	–	15	–	2.50	1	81,50



Из таблицы видно, что в составах ингибитора солеотложения азотсодержащее соединение составляет 10–15 %, анионный полимер 2,25–2,75 %, ингибированная соляная кислота 1–2 % (соответственно 5–10 %-го раствора кислоты).

Эффективность ингибирования солеотложения оценивалась по единой методике, основанной на способности реагента удерживать катионы Ca^{2+} в объеме искусственно приготовленных минеральных вод карбонатного и сульфатного типов, моделирующих пластовые воды нефтяных месторождений. Искусственные воды получали следующим образом [8]:

<i>Карбонатная вода</i>	<i>Сульфатная вода</i>
Раствор первый, г/дм ³ :	Раствор первый, г/дм ³ :
NaHCO ₃ – 2,3	Na ₂ SO ₄ – 13,0
Раствор второй, г/дм ³ :	NaCl – 18,8
CaCO ₃ – 2,92	MgCl ₂ ·6H ₂ O – 1,24
MgCl ₂ ·H ₂ O – 4,26	Раствор второй, г/дм ³ :
NaCl – 40,4	CaCl ₂ – 13,6

Методика испытаний состояла в следующем: В колбу емкостью 100 мл вносили пипеткой заданное количество 1 %-го раствора испытуемой композиции реагентов. Затем туда же добавляли 50 мл первого раствора искусственно приготовленной карбонатной или сульфатной воды, продукты перемешивали, затем доливали вторым раствором карбонатной, либо сульфатной воды в количестве 50 мл. После тщательного перемешивания пробу выдерживали при 80 °С в течение 6 часов. Одновременно ставили контрольную пробу без добавки реагента. Пробы фильтровали в горячем виде и в фильтратах трилонометрическим методом определяли содержание ионов кальция. Каждый опыт проводили в двукратной повторности. Защитный эффект ингибирования неорганических солей определялся по формуле: $\Delta = (C_x - C_o) / (C_{и} - C_o)$, где Δ – защитный эффект, в процентах, C_x – содержание осадкообразующих ионов в растворе в присутствии ингибирующей композиции, определенное после опыта, мг/дм³, C_o – содержание осадкообразующих ионов в растворе, не содержащем ингибирующей композиции, определенное после опыта, мг/дм³, $C_{и}$ – содержание осадкообразующих ионов в исходном растворе, определенное до опыта, мг/дм³. Результаты проведенных работ по определению защитного эффекта приготовленных ингибиторов приведены в таблице 2.

Таблица 2

№ образца	Состав ингибитора	Расход ингибитора, мг/л	Защитный эффект ингибитора, %	
			CaSO ₄ ·2 H ₂ O	CaCO ₃
1	2	3	4	5
1	14,75 % активное вещество, 85,25 % вода	30 50	89,6 98,8	91,3 99,4
2	14,5 % активное вещество, 85,5 % вода	30 50	89,2 98,2	90,5 99,1
3	14,75 % активное вещество, 85,25 % вода	30 50	90,6 99,2	91,5 99,8
4	14,5 % активное вещество, 85,5 % вода	30 50	90,4 99,2	92,3 99,7
5	14,75 % активное вещество, 85,25 % вода	30 50	90,8 99,8	92,8 99,9
6	18,25 % активное вещество, 81,75 % вода	30 50	92,3 99,8	93,3 99,7
7	18,5 % активное вещество, 81,5 % вода	30 50	92,4 99,7	93,2 99,8
8	18,25 % активное вещество, 81,75 % вода	30 50	92,1 99,4	92,8 99,7
9	18,5 % активное вещество, 81,5 % вода	30 50	93,5 99,8	93,7 100,0
10	18,5 % активное вещество, 81,5 % вода	30 50	92,4 99,4	93,0 99,6
11	14,75 % активное вещество, 85,25 % вода	30 50	90,5 99,2	91,3 99,3
12	14,5 % активное вещество, 85,5 % вода	30 50	89,8 98,9	90,8 99,1
13	14,75 % активное вещество, 85,25 % вода	30 50	90,7 99,4	91,6 99,7



Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5
14	14,5 % активное вещество, 85,5 % вода	30 50	91,3 99,8	92,7 100,0
15	14,75 % активное вещество, 85,25 % вода	30 50	90,4 99,7	92,3 99,8
16	18,25 % активное вещество, 81,75 % вода	30 50	92,7 99,5	92,1 99,7
17	18,5 % активное вещество, 81,5 % вода	30 50	90,8 98,9	91,7 99,3
18	18,25 % активное вещество, 81,75 % вода	30 50	91,0 99,7	91,6 99,8
19	18,5 % активное вещество, 81,5 % вода	30 50	92,7 99,6	92,3 99,8
20	18,5 % активное вещество, 81,5 % вода	30 50	91,5 99,2	93,7 99,8

Из таблицы становится ясным, что подача приготовленных составов активных веществ в растворы сульфата кальция и карбоната кальция приводит к более высокому защитному эффекту.

Таким образом, разработаны составы для ингибирования солеотложений, на основе азотсодержащего соединения, ингибированной соляной кислоты, анионоактивного полимера и воды. Эффективность ингибирования солеотложения оценивалась в объеме искусственно приготовленных минеральных вод карбонатного и сульфатного типов моделирующих пластовые воды. Установлено, что подача приготовленных составов активных веществ в растворы сульфата кальция и карбоната кальция приводит к более высокому защитному эффекту.

Литература:

1. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. – Владивосток : Дальнаука, 2011. – 288 с.
2. Tomson M.B., Fu G., Watson M.A., Kan A.T., Rice U. Mechanisms of minerals scale inhibition // SPE Oil field Scale Symp. 30–31 January 2002, Aberdeen, UK. 2002 SPE Paper 74656.
3. Yuan M.D., Jamieson E., Hammonds P. Investigation of Scaling and Inhibition Mechanisms and the Influencing Factors in Static and Dynamic Inhibition Test // Corrosion/98. – NACE Int., 1998. – P. 98067.
4. Sorbie K.S., Laing N. How Scale Inhibitors Work: Mechanisms of Selected Barium Sulphate Scale Inhibitors Across a Wide Temperature Rang // SPE Int. Symp. On Oilfield Scale, 26–27 May 2004, Aberdeen, UK. 2004. SPE Paper 87470-MS.
5. Quang Zhen Hua, Chen Yong Chang, Wang Xiu Rong, Shi Cheng, Liu Yun Jie, Ma Chong Fang. Experimental study on scale inhibition performance of a green scale inhibitor polyasparticacid // Sci. China Ser. B-Chem. – 2008. – Vol. 51. – № 7. – P. 695–699.
6. Шангараева Л.А., Максютин А.В., Султанова Д.А. Способы предотвращения солеотложения при разработке и эксплуатации залежей нефти // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1–1. – URL : <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=19032>
7. Шангараева Л.А., Петухов А.В. Исследование адсорбционно-десорбционных свойств состава для предотвращения солеотложений в скважинном оборудовании // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 146.
8. Бикчантева Н.В., Монахова Н.В., Алешкина И.В. Исследование свойств нового ингибитора солеотложений СНПХ-5312 (марок С и Т) // Нефтяное хозяйство. – 2000. – № 11. – С. 20.

References:

1. Markin A.N., Nizamov R.E., Sukhoverkhov S.V. Oilfield chemistry: practical guide. – Vladivostok : Dalnauka, 2011. – 288 с.
2. Tomson M.B., Fu G., Watson M.A., Kan A.T., Rice U. Mechanisms of minerals calehibition // SPE Oil field Scale Symp. 30–31 January 2002, Aberdeen, UK. 2002 SPE Paper 74656.
3. Yuan M.D., Jamieson E., Hammonds P. Investigation of Scaling and Inhibition Mechanisms and the Influencing Factors in Static and Dynamic Inhibition Test // Corrosion/98. – NACE Int., 1998. – P. 98067.
4. Sorbie K.S., Laing N. How Scale Inhibitors Work: Mechanisms of Selected Barium Sulphate Scale Inhibitors Across a Wide Temperature Rang // SPE Int. Symp. On Oilfield Scale, 26–27 May 2004, Aberdeen, UK. 2004. SPE Paper 87470-MS.
5. Quang Zhen Hua, Chen Yong Chang, Wang Xiu Rong, Shi Cheng, Liu Yun Jie, Ma Chong Fang. Experimental study on scale inhibition performance of a green scale inhibitor polyasparticacid // Sci. China Ser. B-Chem. – 2008. – Vol. 51. – № 7. – P. 695–699.
6. Shangaraeva L.A., Maksyutin A.V., Sultanova D.A. Ways of prevention of salt deposition at development and operation of oil deposits // Modern problems of science and education. – 2015. – № 1–1. – URL : <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=19032>
7. Shangaraeva L.A., Petukhov A.V. Investigation of the adsorption and desorption properties of the composition for the prevention of the salt deposits in the downhole equipment (in Russian) // Modern problems of science and education. – 2012. – № 6. – С. 146.
8. Bikchanteva N.V., Monakhova N.V., Alyoshkina I.V. Investigation of the properties of the new salt-strain inhibitor SNPCH-5312 (grades C and T) // Oil industry. – 2000. – № 11. – P. 20.