

## Разработка нового ингибитора для предотвращения солеотложений

Ф.М. Ахмадов

SOCAR Midstream Operations Limited

**Ключевые слова:** разработка, ингибиторы солеотложения, подбор, карбонатная вода, сульфатная вода, защитный эффект.

DOI.10.37474/0365-8554/2021-4-32-37

e-mail: Fuad.Ahmadov@socarmidstream.az

### Düzcükmələrə qarşı yeni inhibitorun işlənməsi

SOCAR Midstream Operations Limited

**Açar sözlər:** işlənmə, düzcükmə inhibitorları, tərkib, karbonatlı su, sulfatlı su, müdafiə effekti.

Ortofosfat turşusu, sulfat turşusunun monoamidi və karboksimetilsellüloza əsasında qeyri-üzvi mineral çöküntülərin inhibitorları işlənməkdir. İşlənmis düz çöküntüsü inhibitorları şəffaf, 14.5–22.0 % qatılıqlı axıcı sulu məhlullardır.

İşlənmis düz çöküntüləri inhibitorlarının effektivliyi neft yataqlarının lay sularını məbləğliədirən süni hazırlanmış karbonat və sulfat tipli mineral sulardan hazırlanmış kalsium kationlarını reagentin tutub saxlamaq qabiliyyəti ilə qiymətləndirilmişdir. Müayənə edilmiş ki, hazırlanmış tərkiblərin 20–30 mq/l sərflə kalsium sulfat və kalsium karbonat məhlullarına venilməsi müdafiə effekti-ni yüksəltməsinə səbəb olur. Tərkiblərdən 20 mq/l sərflə istifadə etdikdə inhibitorların müdafiə effekti sulfatlı suda 89.6–96.8 %, karbonatlıda isə 87.8–92.6 % təşkil edir. Sərf 25 mq/l olduqda inhibitorların müdafiə effekti sulfatlı suda 94.5–98.7 %, karbonatlı suda isə 92.5–96.8 %-ə çatır. Tərkiblər 30 mq/l sərflə istifadə olunan halda inhibitorların müdafiə effekti sulfatlı suda 98.3–100 %, karbonatlıda 96.8–100 % olur.

### Development of new Inhibitor to prevent salt deposition

F.M. Ahmadov

SOCAR Midstream Operations Limited

**Keywords:** development, salt deposition, inhibitors, selection, carbonate water, sulphate water, protection effect.

The inhibitors of inorganic mineral sediments based on orthophosphate acid, monoamid of sulphuric acid (MSA) and carboxymethylcellulose (CMC) have been developed. Created compositional inhibitors of salt deposition are transparent, fluid water solution with 14.5–22.0 % concentration.

To specify the efficiency of developed salt deposition inhibitors, the agent capacity to keep cations of calcium in the volume of artificially prepared mineral waters of carbonate and sulphate types modelling produced water within oil fields has been evaluated. It was defined that adding 20–30 mg/l of developed compositions into the solutions of calcium sulphate provides high protection effect. Inhibitors' protection capacity using the compositions in the charge of 20 mg/l in sulphate water comprises 89.6–96.8 %, and in the carbonate water – 87.8–92.6 %. Using 25 mg/l of these compositions, protection capacity of the inhibitors in sulphate water reaches up to 94.5–98.7 %, and in carbonate water – 92.5–96.8 %. Protection effect of inhibitors in case of using 30 mg/l of the compositions comprises 98.3–100 % in sulphate water, and 96.8–100 % in carbonated one as well.

Отложение солей в нефтяном оборудовании является одним из многих проблем, возникающих при добыче нефти. Отложения солей в стенках трубопроводов уменьшают эффективный диаметр, а значит и пропускную способность, нередко приводя к засорению и даже

полному закупориванию скважин, выходу из строя насоса, снижению притока жидкости и т.д. Эта проблема становится особенно актуальной в случае совместной добычи нефти и воды [1]. Источником выделения солей являются добываемые совместно с нефтью пласто-

вые воды, в которых, в результате изменения температуры и давления, содержание неорганических веществ оказывается выше предела насыщения промысловых вод малорастворимыми солями щелочноземельных металлов, в частности, карбонатом и сульфатом кальция, солями магния, бария и стронция [2]. В виде примесей в отложениях встречаются сульфид железа, твердые углеводородные соединения нефти, кварцевые и глинистые частицы породы [3].

Различные геолого-физические условия залегания нефти и особенности разработки залежей требуют подбора ингибиторов предупреждения отложения солей применительно к данному технологическому процессу. Для предотвращения солеотложений традиционно используют механические и химические методы. На сегодняшний день наиболее распространенным в нефтедобыче является химический способ, с применением ингибиторов солеотложений [4]. В каждом конкретном случае выбор наиболее эффективного ингибитора должен основываться на анализе рисков и лабораторном подборе реагента. Для получения наибольшего ингибирующего действия по отношению к неорганическим солям, иногда в состав ингибитора вводят несколько типов веществ. Выпускаемые в последнее время многие ингибиторы представляют сложные композиционные составы. В нефтепромысловой практике приоритетное распространение для предотвращения солеотложений получили ингибиторные способы защиты скважин и оборудования [5].

Ингибиторы должны отвечать определенным требованиям – обладать совместимостью с пластовыми и попутно добываемыми водами, термостойкостью, адсорбционно-десорбционной способностью, низкой коррозионной активностью, не ухудшать показатели качества нефти, быть экологически безопасными и др. [6].

Адсорбционно-десорбционные свойства являются одним из основных требований, которые предъявляются к ингибиторам солеотложений. Адсорбируясь на зародышевых центрах солевого соединения, ингибиторы подавляют рост кристалла, видоизменяют его форму и размеры, препятствуют прилипанию друг к другу, а также ухудшают адгезию кристалла к металлическим поверхностям. С одной стороны, ингибитор должен сравнительно быстро и в большом объеме адсорбироваться

на поверхности породы, а с другой – медленно десорбироваться в процессе эксплуатации скважины. Чем меньше и медленнее выносятся из пласта реагент, тем больше период его ингибирующего действия [7].

Целью данной работы является разработка ингибиторов солеотложения на основе ортофосфорной кислоты, моноамида серной кислоты (МСК) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), а также исследование их ингибирующих свойств в модельной пластовой воде.

Как известно, в настоящее время наиболее распространенным в практике разработки месторождений является ингибиторная защита поверхности нефтепромыслового оборудования от образования отложений неорганических солей (в основном карбонатов кальция, а также сульфатов кальция). В практике наиболее эффективным считается метод закачки водного раствора ингибитора солеотложения в призабойную зону пласта (ПЗП) для его последующего достаточно продолжительного выноса в ствол скважины при её эксплуатации. Существующая практика выбора эффективного реагента для конкретных скважин основана на подборе марки ингибитора, закладываемого в ПЗП исходя только из его ингибирующей способности при его взаимодействии с попутными водами определенного химического состава. Однако адсорбционно-десорбционные характеристики ингибитора, от которых зависит эффективность и длительность действия выбранного раствора величина адсорбции реагента на породе и последующая его десорбция, как правило, не учитываются [8]. В то же время известно, что нефтегазопониные породы обладают различной смачиваемостью и разной сорбционной способностью. В результате чего, для улучшения адсорбционно-десорбционных свойств требуется применять реагенты понижающие межфазное натяжение на границе “порода-ингибиторный раствор”. Такие реагенты способствуют расширению контактной зоны с карбонатными смесями, находящимися в составе. Поэтому к ингибитору солеотложения предъявляются достаточно жесткие требования. Ингибитор должен быстро и в большом количестве адсорбироваться на поверхности продуктивных пород при закачке, и достаточно медленно десорбироваться с поверхности породы, достаточных для предотвращения солеотложения.

Данная работа относится к химии фосфор-

содержащих соединений, используемых в качестве ингибиторов отложений минеральных солей для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов от минеральных отложений. Целью работы является повышение эффективности защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов от минеральных отложений, расширение сырьевой базы.

Поставленная задача решается разработкой ингибитора неорганических минеральных отложений на основе ортофосфорной кислоты, МСК и КМЦ.

Приготовленные реагенты за счет адсорбционно-десорбционных характеристик длительное время действуют как ингибитор солеотложения и проявляют высокую эффективность. Смесь фосфорной кислоты и водного раствора МСК в составе намного снижает поверхностное натяжение на межфазной границе и препятствуют образованию прослойки соли. Сульфогруппы в МСК играют роль замедлителя образования неорганического отложения – сульфата кальция [9]. Анниоактивный

полимер КМЦ блокирует ионы кальция и предотвращает образование сульфатов и карбонатов кальция.

Разработанные композиции являются прозрачными, текучими жидкостями. Плотность композиций при 20 °С равна 1050–1080 кг/м<sup>3</sup>, значение кинематической вязкости при 20 °С равно 13–18 мм<sup>2</sup>/с, показатель водородного pH 3–5.

Состав приготовленных ингибиторов солеотложения приведен в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что разработанные ингибиторы солеотложения представляют собой 14.5–22.0 % -е водные растворы.

Эффективность разработанных ингибиторов солеотложения оценивалась по методике, основанной на способности реагента удерживать катионы Ca<sup>2+</sup> в объеме искусственно приготовленных минеральных вод карбонатного и сульфатного типов, моделирующих пластовые воды нефтяных месторождений [10]. Искусственные воды получали следующим образом:

Карбонатная вода		Сульфатная вода	
Раствор первый, г/дм <sup>3</sup> :		Раствор первый, г/дм <sup>3</sup> :	
NaHCO <sub>3</sub>	2.3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13.0
Раствор второй, г/дм <sup>3</sup> :		Раствор второй, г/дм <sup>3</sup> :	
CaCO <sub>3</sub>	2.92	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1.24
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	4.26		
NaCl	40.4	CaCl <sub>2</sub>	13.6

Таблица 1

Номер состава	МСК, % мас.	Фосфорная кислота, % мас.	КМЦ, % мас.	Вода, % мас.
1	10.0	3.0	1.5	85.5
2	12.5	3.0	1.5	83.0
3	15.0	3.0	1.5	80.5
4	10.0	5.0	1.5	83.5
5	12.5	5.0	1.5	81.0
6	15.0	5.0	1.5	78.5
7	10.0	3.0	2.0	85.0
8	12.5	3.0	2.0	82.5
9	15.0	3.0	2.0	80.0
10	10.0	5.0	2.0	83.0
11	12.5	5.0	2.0	80.5
12	15.0	5.0	2.0	78.0

По методике испытаний в колбу емкостью 100 мл вносили пипеткой заданное количество 1%-го раствора испытуемой композиции реагентов. Затем туда же добавляли 50 мл раствора 1 искусственно приготовленной карбонатной или сульфатной воды, продукты перемешивали, затем доливали раствор 2 карбонатной, либо сульфатной воды в количестве 50 мл. После тщательного перемешивания пробу выдерживали при 80 °С в течение 6 ч. Одновременно ставили контрольную пробу без добавки реагента. Пробу фильтровали в горячем виде и в фильтратах трилометрическим методом определяли содержание ионов кальция.

Защитный эффект ингибирования неорга-

нических солей определялся по формуле:

$$\mathcal{E} = [(C_1 - C_2)/(C_1 - C_0)] \cdot 100,$$

где  $\mathcal{E}$  – защитный эффект, %;  $C_1$  – содержание осадкообразующих ионов в растворе в присутствии ингибирующей композиции, определенное после опыта, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_2$  – содержание осадкообразующих ионов в растворе, не содержащем ингибирующей композиции, определенное после опыта, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_0$  – содержание осадкообразующих ионов в исходном растворе, определенное до опыта, мг/дм<sup>3</sup>.

Результаты исследований по определению защитного эффекта ингибирования неорганических солей разработанными составами приведены в табл. 2.

Таблица 2

Номер состава	Состав ингибитора	Расход ингибитора, мг/л	Защитный эффект ингибитора	
			CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub>
1	14.5 % активное вещество, 85.5 % вода	20	89.6	87.9
		25	94.5	92.5
		30	98.3	96.8
2	17.0 % активное вещество, 83.0 % вода	20	94.6	90.8
		25	96.9	95.2
		30	100.0	99.7
3	19.5 % активное вещество, 80.5 % вода	20	92.5	88.8
		25	96.2	93.6
		30	99.7	98.1
4	16.5 % активное вещество, 83.5 % вода	20	93.7	89.2
		25	96.8	93.8
		30	99.8	98.6
5	19.0 % активное вещество, 81.0 % вода	20	96.8	91.9
		25	98.7	96.0
		30	100.0	100.0
6	21.5 % активное вещество, 78.5 % вода	20	94.3	89.3
		25	96.7	95.9
		30	99.5	98.4
7	15.0 % активное вещество, 85.0 % вода	20	93.7	90.5
		25	96.3	94.7
		30	99.8	98.5
8	17.5 % активное вещество, 82.5 % вода	20	94.6	92.6
		25	96.7	96.8
		30	100.0	100.0
9	20.0 % активное вещество, 80.0 % вода	20	92.7	88.3
		25	96.6	93.4
		30	99.7	98.4
10	17.0 % активное вещество, 83.0 % вода	20	91.8	87.8
		25	95.9	92.7
		30	99.2	97.3
11	19.5 % активное вещество, 80.5 % вода	20	94.6	92.3
		25	97.8	96.7
		30	100.0	100.0
12	22.0 % активное вещество, 78.0 % вода	20	90.2	88.3
		25	95.5	94.7
		30	99.4	98.4

Из табл. 2 видно, что подача приготовленных составов в растворы сульфата и карбоната кальция при расходе 20 мг/л и особенно при 25 и 30 мг/л приводит к высокому защитному эффекту. Защитный эффект ингибиторов с использованием составов при расходе 20 мг/л в сульфатной воде составляет 89.6–96.8 %, а в карбонатной – 87.8–92.6 %. При расходе этих составов 25 мг/л защитный эффект ингибиторов в сульфатной воде достигает 94.5–98.7 %, в карбонатной – 92.5–96.8 %. Самый высокий защитный эффект ингибиторов наблюдается в случае использования составов с расходом 30 мг/л. В этом случае защитный эффект ингибиторов в сульфатной воде составляет 98.3–100 %, а в карбонатной – 96.8–100 %.

Таким образом, разработаны ингибиторы

неорганических минеральных отложений на основе ортофосфорной кислоты, МСК и КМЦ. Разработанные композиционные ингибиторы солеотложения являются прозрачными, текучими водными растворами с концентрацией 14.5–22.0 %.

Эффективность разработанных ингибиторов солеотложения оценивалась на способности реагента удерживать катионы кальция в объеме искусственно приготовленных минеральных вод карбонатного и сульфатного типов, моделирующих пластовые воды нефтяных месторождений. Установлено, что подача приготовленных составов в растворы сульфата и карбоната кальция при расходе 20–30 мг/л приводит к высокому защитному эффекту.

#### Список литературы

1. ЗАО "Опытный завод Нефтехим". Солеобразование при добыче нефти // Инженерная практика, 2010, № 4, с. 40–42.
2. Мизипов И.Р. Алгоритм подбора и результаты применения ингибиторов солеотложений // Инженерная практика, 2012, № 1, с. 26–29.
3. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. – Владивосток: Дальнаука, 2011, 288 с.
4. Ибрагимов Г.З., Сорокин В.А., Хисамутдинов Н.И. Химические реагенты для добычи нефти: справочник рабочего. – М.: Недра, 1986, 240 с.
5. Pat. US 20090065433 A1. Improved Analysis of Polymeric Scale Inhibitors / M. Hails, C. Jones, 2009.
6. Pat. EP1534927B1. Process for treating aformation / I.R. Collins, T. Jones, C.J. Osborne, 2008.
7. Ишмуратов Ф.Г. Полисахариды: получение и влияние на ингибирование солеотложения и газогидратообразования: дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. – Уфа, 2018, 176 с.
8. Шансараева Л.А., Петухов А.В. Исследование адсорбционно-десорбционных свойств составов для предотвращения солеотложений в скважинном оборудовании // Современные проблемы науки и образования, 2012, № 6, с. 146.
9. Пат. РФ №2244805, E21B37/06. Твердый состав для предотвращения отложений неорганических солей и сульфида железа при добыче и транспорте нефти / С.А. Рунец, П.М. Южанинов, Н.В. Белоусова, Б.Ф. Фофанов, 2005.
10. Бикчантаева Н.В., Монахова Н.В., Аleshкина И.В. Исследование свойств нового ингибитора солеотложения СМПХ-5312 (марок С и Т) // Нефтяное хозяйство, 2000, № 11, с. 39–40.

#### References

1. ЗАО "Opytniy zavod Neftekhim". Soleobrazovanie pri dobyche nefi // Inzhenemaya praktika, 2010, No 4, s. 40–42.
2. Mizipov I.R. Algoritm podbora i rezul'taty primeneniya ingibitorov soletolozheniy // Inzhenemaya praktika, 2012, No 1, s. 26–29.
3. Markin A.N., Nizamov R.E., Sukhoverkhov S.V. Neftepromyslovaya khimiya: prakticheskoe rukovodstvo. – Vladivostok: Dal'nauka, 2011, 288 s.
4. Ibragimov G.Z., Sorokin V.A., Khisamutdinov N.I. Khimicheskie reagenty dlya dobychi nefi: spravochnik rabochego. – M.: Nedra, 1986, 240 s.
5. Pat. US 20090065433 A1. Improved Analysis of Polymeric Scale Inhibitors / M. Hails, C. Jones, 2009.
6. Pat. EP1534927B1. Process for treating aformation / I.R. Collins, T. Jones, C.J. Osborne, 2008.
7. Ishmuratov F.G. Polysaharidy: poluchenie i vliyaniye na ingibirovaniye soletolozheniya i gazogidratobrazovaniya: dis. na soisk. uch. step. kand. tekhn. nauk. – Ufa, 2018, 176 s.
8. Shansaraeva L.A., Petukhov A.V. Issledovanie adsorbtsionno-desorbtsionnykh svoystv sostavov dlya predotvrashcheniya soletolozheniy v skvazhinnom oborudovanii // Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya, 2012, No 6, 146 s.
9. PAT RF No 2244805, E21B37/06. Tverdiy sostav dlya predotvrashcheniya otlozheniy neorganicheskikh soley i sul'fida zheleza pri dobyche i transporte nefi / S.A. Runets, P.M. Yuzhaninov, N.V. Belousova, B.F. Fofanov, 2005.
10. Bikhchantaeva N.V., Monakhova N.V., Aleshkina I.V. Issledovanie svoystv novogo ingibitora soletolozheniy SPMKH-5312 (marok S i T) // Neftyanoe khozaystvo, 2000, No 11, s. 39–40.