

## Промысловая химия

### Лекция 1 ВВЕДЕНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ

#### План лекции

- Что такое промысловая химия. Основные понятия
- Стадии нефтегазовой добычи
- Факторы, влияющие на выбор нефтепромысловых реагентов.
- Природоохранные и экотоксикологические нормативы

#### Что такое промысловая химия. Основные понятия

Добыча нефти и газа является сложным технологическим процессом, включающим в себя строительство, использование специальных операций и технологического оборудования для подъема нефти и газа на поверхность, проведение мероприятий по оптимизации добычи углеводородов, транспортировку флюида на установки подготовки и переработки. Все эти технологические операции требуют применения химических реагентов, соответственно промысловой химии.

Основными направлениями промысловой химии являются:

- Борьба с асфальтосмолопарафиновыми отложениями;
- Борьба с отложениями солей;
- Борьба с коррозией;
- Реагенты для разрушения водонефтяных эмульсий;
- Противотурбулентные присадки (применение ПТП позволяет снизить перепад давлений на участке трубопровода при неизменном расходе жидкости или при постоянном перепаде давлений увеличить расход);
- Поглотители кислорода;
- Поглотители сероводорода.

**Нефтепромысловая (промысловая) химия** - это наука о причинах и методах предотвращения и устранения проблем, возникающих при добыче, транспортировке и первичной подготовке нефти и газа.

**Пластовый флюид** - пластовая жидкость или газ; жидкая или газообразная среда (газ; нефть; вода; газонефтяная и водогазонефтяная система), содержащаяся в продуктивном пласте.

**Продуктивный пласт (коллектор)** - массив пористой горной породы, насыщенный частично или полностью пластовым флюидом, т.е. это горная порода, насыщенная нефтью, газом или водой.

## **Стадии нефтегазовой добычи**

- Прежде чем добывать природные углеводороды, их нужно сначала найти, для чего применяют поиск и разведку полезных ископаемых.

- После того, как углеводороды найдены, начинается стадия прогнозирования запасов. Для этого строятся различные геологические модели, включая 3D моделирование, учитываются различные факторы, такие как высота и площадь пласта, пористость, насыщенность углеводородами и другие.

- Далее идет этап строительства скважины, она включает в себя:

- бурение скважины,

- спуск эксплуатационной колонны,

- цементирование для защиты эксплуатационной колонны от пластовых жидкостей и сохранения ее целостности при возможных нежелательных напряжениях (мягкая осыпаясь порода, растяжения и т.д.).

Затем идут процессы спуска различного скважинного оборудования, которое будет находиться в скважине на протяжении всей ее жизни.

- После того, как скважина построена, начинается процесс добычи нефти и газа. Во время эксплуатации скважины могут возникать различные проблемы, которые решаются при помощи текущего планового ремонта и капитального ремонта скважин. Кроме ремонтных работ на скважинах могут также проводиться работы по интенсификации нефтедобычи. Самыми известными методами интенсификации нефтедобычи являются ГРП и кислотные обработки.

- В завершение жизненного цикла скважины она ликвидируется.

## **Факторы, влияющие на выбор нефтепромысловых реагентов**

На всех стадиях работы со скважиной применяются различные химические реагенты, во многом качество каждого из проводимых воздействий на скважину зависит от правильности выбора технологии и реагента.

Кроме того, химические реагенты применяются и на каждом этапе движения пластовой жидкости: начиная от миграции пластового флюида в коллекторе и заканчивая транспортировкой товарных углеводородов по магистральным трубопроводам на переработку или продажу.

- На выбор нефтепромысловых реагентов влияет ряд факторов, а именно:

- Высокая производительность;

- Низкая стоимость;
- стойкость;
- безопасность при транспортировке и хранении;
- ограничения, связанные с требованиями охраны окружающей среды;
- совместимость.

*Определение общей производительности может быть основано на нескольких характеристиках, например, ингибитор солеотложения для закачки под давлением может быть высококачественным ингибитором, однако иметь малый срок закачки под давлением из-за неудовлетворительной адсорбции в породе. Таким образом более предпочтительным может оказаться ингибитор с худшими ингибирующими свойствами, но с лучшей адсорбцией к породе.*

*Для своего месторождения оператор может выбрать не самый производительный продукт, но тот, который лучше подходит по рабочим характеристикам и экономическим соображениям. При этом более дешевый продукт может оказаться более выгодным в краткосрочной перспективе, но, если его рабочие характеристики значительно уступают более дорогому реагенту, в долгосрочной перспективе его применение может стать более затратным, если станет причиной сбоев, а также частичного и капитального ремонта скважин и трубопроводов, а также потерь продукции.*

- При использовании нефтепромысловых реагентов возникает целый ряд вопросов, которые необходимо решить

- Не приведет ли использование данного реагента к ухудшению химического состава добываемой нефти?
- Совместим ли он со всеми материалами в процессе добычи?
- Не создаст ли он проблем при переработке?
- Существуют ли проблемы закачки – вязкость, точка помутнения, вспенивание?
- Совместим ли он с другими одновременно используемыми нефтепромысловыми реагентами?
- Влияет ли один агент на рабочие характеристики другого и наоборот?
- Можно ли его нагнетать совместно с другими нефтепромысловыми реагентами?

Например, некоторые пленкообразующие ингибиторы коррозии могут увеличивать проблемы эмульсии и вспенивая в сепараторах; поглотители сероводорода на основе триазина увеличивают рН добываемой воды, что усиливает возможность отложения углекислых солей; кислоты, используемые для стимулирования притока могут вызывать осаждение асфальтенов и др. Однако существуют вспомогательные реагенты, которые могут быть использованы для уменьшения нежелательных эффектов, например, четвертичные противоагломератные ингибиторы гидратообразования могут замедлить коррозию иногда до такой степени, что не требуется дополнительное введение специального ингибитора.

### **Природоохранные и экотоксикологические нормативы**

В настоящее время все большее внимание уделяется безопасности складирования и размещения нефтепромысловых реагентов, а также на сокращение сброса экологически вредных реагентов. Зачастую сложно создать экологичные составы с аналогичными характеристиками.

В большинстве стран существуют экологические нормативы использования и утилизации нефтепромысловых реагентов. Эти соединения вводятся в скважинные потоки, что ведет к их попаданию в воду, жидкие углеводороды, а также газовую фазу. Если они перемещаются вместе с жидкой углеводородной смесью, загрязнение окружающей среды, если только не произойдет утечка, или другая аварийная ситуация. Наличие подобных реагентов в природном газе может снижать его экономическую ценность. Наибольший риск для экологии представляет сброс добываемой воды, содержащей остаточную нефть и нефтепромысловые реагенты.

Существуют различные организации, направленные на регулирование негативного действия деятельности человека на окружающую среду.

Например, с 1992 года действует Конвенция о защите морской среды Северо-Восточной Атлантики Конвенция, сокращенно OSPAR - принятая в Париже является текущим законодательным инструментом регулирования международного сотрудничества в области охраны окружающей среды в Северо-Восточной Атлантике.

Конвенция охватывает различные виды экономической деятельности в регионе Северо-Восточной Атлантики, которые могут нанести ущерб морским экосистемам и биологическому разнообразию региона. Это относится к сокращению загрязнения моря с суши, добыче нефти и газа, установке искусственных островов и сооружений, прокладке кабелей и др.

В соответствии с конвенцией требуется проведение трех категорий экотоксикологических испытаний нефтепромысловых реагентов:

- Острая токсичность;

- Накопление токсических веществ живыми организмами;
- Биохимическое разложение в морской воде.

В 1991 году, восемь арктических стран подписали Стратегию защиты окружающей среды Арктики (AEPS). А Оттавская декларация 1996 г. учредила Арктический совет в качестве форума для содействия сотрудничеству, координации и взаимодействию между арктическими государствами с привлечением общин коренных народов Арктики и других жителей Арктики к таким вопросам, как устойчивое развитие и охрана окружающей среды. Арктический совет провел исследования по вопросам изменения климата, нефти и газа, а также судоходства в Арктике.

## Лекция 2 БОРЬБА С ВОДОПРИТОКОМ И ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕМ

### План лекции

- Смолы и эластомеры.
- Неорганические гели.
- Осадкообразующие реагенты
- Гели из органических полимеров
- Борьба с водопритоками при помощи микрочастиц.
- Изоляция газоносных горизонтов.

По мере старения месторождений наблюдается увеличение обводненности. Обработка таких объемов воды является дорогостоящим процессом и может приводить к проблемам на установках первичной переработки.

Наиболее распространёнными технологиями изолирования **водоносных горизонтов** является механическое изолирование обработкой цементом, полимерными гелями, которые требуют **разобщения пласта**.

Под разобщением пластов понимается комплекс процессов и операций, проводимых для *закачки тампонажного раствора в затрубное пространство (т.е. в пространство за обсадной колонной) с целью создания там надежной изоляции в виде плотного материала, образующегося со временем в результате отверждения тампонажного раствора.*

В качестве альтернативы данной операции может быть проведена обработка распределителем неравномерной проницаемости или модификатором относительной проницаемости.

Сложность решения задачи ограничения водопритоков в скважинах при разработке нефтяных и газовых месторождений усугубляется многообразием существующих механизмов обводнения скважин.

## Смолы и эластомеры

Смолы и эластомеры на фенольной, эпоксидной или фуриловоспиртовой основе могут быть использованы для изоляции нефтеносных горизонтов.

Они обладают достаточной физической прочностью, чтобы закупоривать разрывы, каналы и перфорации, но относительно дорогостоящи. Поэтому их закачка ограничивается 30 см от ствола скважины.

Типичными смолами, используемыми на промысле являются бисфенола А, полиэпоксидная смола, новолак, полиэфирная смола, фурановая смола и др.

## Неорганические гели

К методам, основанным на образовании водоизолирующей массы в результате взаимодействия закачиваемых реагентов, относится метод нагнетания в пласт готовой смеси жидкого стекла ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

Принцип работы состава заключается в последовательной закачке силиката натрия, который проникает, за счет высокой вязкости, в высокопроницаемые пропластки, соляная кислота, взаимодействуя с силикатом натрия образует нерастворимый кремнезоль, а попадая в низкопроницаемые пропластки - увеличивает их проницаемость.

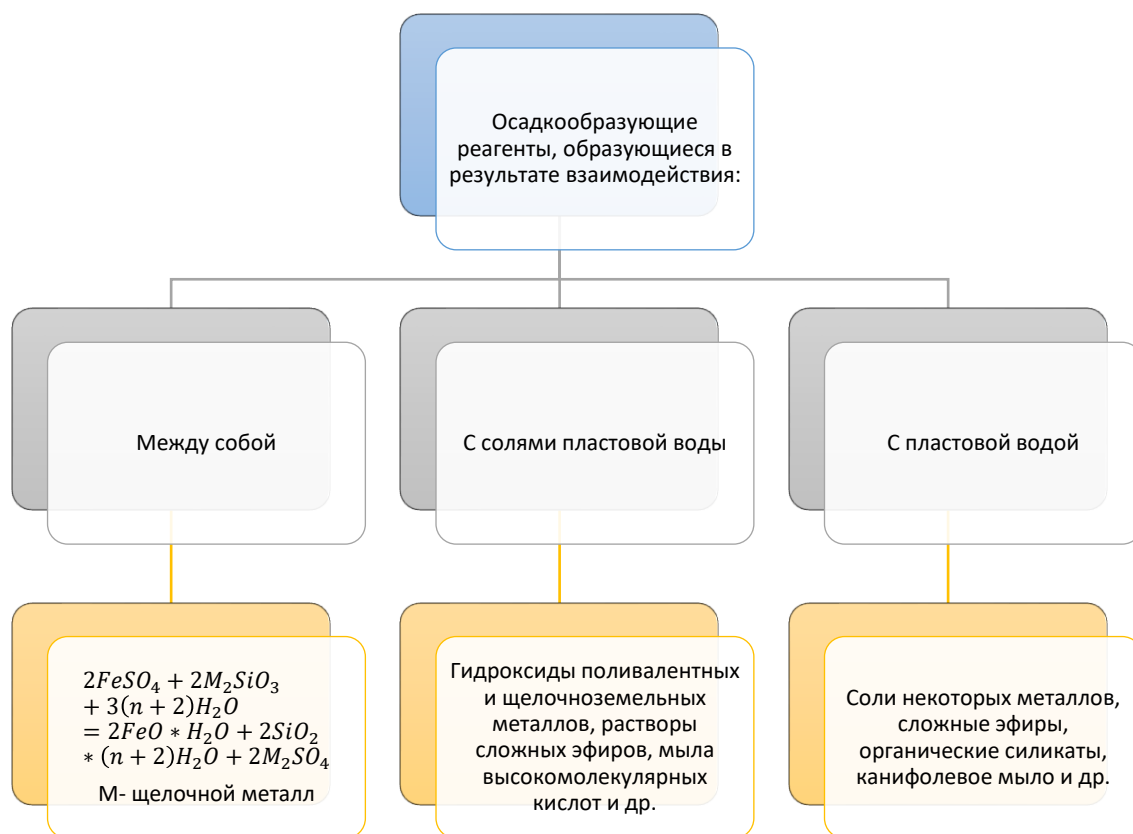
Кремнийорганические реагенты достаточно дороги, поэтому проводится поиск более дешевых технологий, включая эмульсии на основе смесей полиэтиленгликоля и ПАВ с нефтяной внешней дисперсной средой. Они находят применение для изоляции водоносных горизонтов в газовых скважинах.

## Осадкообразующие реагенты

Применение осадкообразующих реагентов в пластовых условиях приводит к выпадению нерастворимого осадка в водонасыщенных зонах. Эти реагенты образуются в результате взаимодействия

- между собой,
- с солями пластовой воды
- непосредственно с пластовой водой.

Эта система неорганических гелей основана на гидролизе трехвалентных металлов, например, железа. В растворенном виде ионы Fe (III) стабильны в кислой среде, поэтому с увеличением pH в процессе гидролиза происходит осаждение частиц гидроксида железа. Образовавшиеся частицы флокулируются, образуя водяной барьер (осадок). Данный материал характеризуется высокой стабильностью, а также возможностью регулировать механизм реакции.



Третий тип образования осадков происходит в результате гидролиза при взаимодействии материалов с водой, а не с содержащимися в ней солями. К числу реагентов, которые применяются для образования осадка в водонасыщенных зонах при реакции гидролиза относятся соли некоторых металлов, сложные эфиры, органические силикаты, канифольное мыло, изоциануровая кислота.

### Гели из органических полимеров

Данный вид изоляции является одним из первых, используемых на месторождениях. Применение гелей из сетчатых полимеров позволяет изолировать водоносный горизонт почти на 100%. Водный полимерный раствор, содержащий (кросс-линкер) закачивается в околоскважинное пространство и вступает в действие, образуя гель, который блокирует поры. *Нужно учитывать, при неверном дозировании может произойти закупорка нефтеносных зон.*

**«Кросслинкинг»** - образовано от соответствующего английского слова cross-linking, что в переводе означает «перекрещивающиеся связи».

Полимерный раствор (плюс сшиватель) можно либо изготовить заранее и закачивать в пласт, либо закачивать мономерные растворы с инициатором полимеризации, тогда полимер образуется в околоскважинном пространстве, где происходит его сшивание во время остановки скважины при повышенной температуре. Одновременно с этим можно пароциклическую обработку, которая представляет собой процесс стимулирования, при котором раствор

ПАВ нагнетается в одну эксплуатационную скважину. Затем скважины останавливают на несколько дней, чтобы произошла пропитка ПАВ, затем скважина возвращается в работу.

По сравнению с цементом данная технология имеет преимущество, поскольку легко может быть вымыта из ствола скважины.

Наиболее изученными гелевыми системами являются:

- частично гидролизированный полиакриламид (акрилатные/акриламидные сополимеры):

- сшитые ионами металла или органическими соединениями

- катионные или сульфонированные полиакриламиды:

- сшитые ионами металла или органическими соединениями

-полиакриламид:

- сшитые органическими соединениями

- акриламид/трет-бутилакрилатные сополимеры:

- сшитые полиэтиленгликолем

-биополимеры:

- сшитые ионами металла

-поливиниловый спирт и поливиниламин:

- сшитые органическими соединениями.

В качестве сшивателя для частично гидролизованного полиакриламида используется Хром (III). Для лучшего регулирования времени гелеобразования применяют карбоксильные соли хрома, например, ацетат хрома. Такой полимер нечувствителен к pH и минерализации, поэтому может быть использован для блокировки воды при температуре до 124°C.

В последнее время получили широкое распространение технологии водоизоляции на основе биополимеров - природных полисахаридных биополимеров, ксантановых смол.

Более высокая, по сравнению с полиакриламидом, стоимость микробных полисахаридов не снизила экономическую эффективность при применении новых полимеров вследствие более высокой технологической эффективности их использования.

- биополимеры устойчивы до температур в 160 °C в агрессивных средах;
- биополимеры хорошо растворяются в пресной, морской воде и в насыщенных рассолах;
- биополимеры не чувствительны к загрязнению растворенными ионами;

- биополимеры эффективны в широком диапазоне pH (3-12);
- биополимеры полностью разлагаются под действием кислотных реагентов.

### **Борьба с водопритоками при помощи микрочастиц**

Принцип использования твердых частиц для изоляции водопритока известен давно, но такая технология применяется нечасто. Метод основан на использовании твердых шариков водорастворимого полимера, образованного в условиях пласта из нефтеводяной эмульсии мономеров, таких как дивинилбензол и стирол и инициатора полимеризации. Пластмассоподобные твердые шарики проникают в более проницаемую пластовую зону и останавливают поток флюида. Эмульсию также можно использовать до начала потока углекислого газа во время контроля профиля.

### **Изоляция газоносных горизонтов**

Пенные системы образуются в результате взаимодействия химических реагентов, что позволяет блокировать пути продвижения воды вследствие прилипания к поверхности водопроводящих каналов пузырьков газа и образования пленок из коллоидно-дисперсных соединений. Наибольший эффект от применения пенных систем достигается в газовых скважинах.

Механизм изоляции вод при применении пенных систем заключается в следующем:

- очистке ПЗП в результате диспергирования колюматизирующих пласт глинистых веществ, парафина, асфальтосмолистых веществ и дальнейшем их удалении в процессе освоения скважин за счет солюбилизующего действия (коллоидного растворения) образовавшимися мицеллами в пенной системе. Главным результатом этого является приобщение к разработке малопроницаемых пропластков;
- блокировании путей продвижения воды в результате прилипания к поверхности водопроводящих каналов пузырьков газа и образования пленок из коллоидно-дисперсных соединений;
- изоляции высокопроницаемых зон продуктивного пласта, являющихся главным источником обводнения. Применяются двух- и многокомпонентные пенные системы. Областями эффективного применения пенных систем являются: низкое и среднее пластовое давление, неограниченная обводненность скважины, четко выраженная неоднородность пропластков, наличие глинистой корки на стенках скважины, наличие в терригенных породах глинистого цемента.

### **Основные выводы**

Наиболее распространенными технологиями изолирования водоносных горизонтов является механическое изолирование, закачка цемента под давлением и обработка полимерными гелями, которые требуют разобщения

пласта. Обработка распределителем неравномерной проницаемости или модификатором относительной проницаемости может использоваться в качестве альтернативы обработке с разобщением пласта.

Применение органического полимерного геля позволяет получить хорошее проникновение, и действие такой обработки может продолжаться несколько лет. Однако еще более эффективной является комплексная обработка (цемент/полимерный гель).

### **Лекция 3 БОРЬБА С СОЛЕОТЛОЖЕНИЯМИ И АСПО**

Этап добычи нефти характеризуется необходимостью *извлечения* на поверхность огромных объемов попутных вод, как пластовой, так и закачиваемой в залежь для поддержания пластового давления. Именно в результате обводнения добываемой продукции на всех стадиях разработки залежей нефти происходит образование солевых осадков. Накапливаясь в эксплуатационных колоннах скважин, на поверхности глубинно-насосного оборудования и в системах внутрипромыслового сбора и подготовки нефти, солевые отложения приводят не только к большим материальным затратам, но и к значительным потерям в добыче нефти.

Образование солевых отложений имеет ряд серьезных негативных последствий, а именно:

- вывод оборудования из строя;
  - уменьшение производительности скважин и других технологических объектов;
  - увеличение числа и продолжительности дорогостоящих и трудоемких ремонтов, приводящее к значительному недобору нефти;
  - увеличение энергозатрат на подогрев нефтяных эмульсий;
  - общее ухудшение технико-экономических показателей;
  - загрязнение окружающей среды (в результате неожиданных аварий, разливов нефти и т.д.).

К основным объектам, осложненным солеотложениями, являются: - призабойная зона пласта, - оборудование и коммуникации системы добычи, сбора, транспорта и подготовки нефти, - оборудование и коммуникации системы заводнения природными и оборотными пластовыми водами.

#### **План лекции**

- Типы солеотложений.
- Причины образования отложений солей
- Механизм формирования солевых отложений
- Методы борьбы с солеотложениями.
- Ингибиторы солевых отложений
- Требования к ингибиторам солеотложений
- Состав и свойства АСПО
- Причины и условия образования АСПО

- Методы борьбы с АСПО
- Ингибиторы АСПО
- Утилизация накопленных АСПО

### **Типы солеотложений**

В процессе разработки и эксплуатации нефтяных месторождений возникают солевые отложения с преобладанием следующих типов солей:

- кальцит -  $\text{CaCO}_3$ ;
- гипс -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- ангидрит -  $\text{CaSO}_4$ ;
- барит -  $\text{BaSO}_4$ ;
- баритоцелестин -  $\text{Ba}(\text{Sr})\text{SO}_4$ ;
- галит -  $\text{NaCl}$ .

На поздних стадиях разработки залежей проявляются отложения сульфидных солей, главным образом, сульфида железа.

В целом осадки солевых отложений имеют сложный состав, включающий как минеральную, так и органическую часть. По данным исследований, наряду с углеводородными компонентами и продуктами коррозии в составе солевых отложений могут присутствовать десятки различных минералов.

Органической составляющей солевых отложений в основном являются ароматические углеводороды, асфальтены, смолы, тонкорассеянный битум, тугоплавкие парафины, сернистые соединения.

В зависимости от условий формирования структура солеотложений может быть различной.

**Плотные микро- и мелкокристаллические структуры.** В поперечном сечении таких отложений не удастся выделить отдельные слои, поскольку отложения представлены сравнительно однородными кристаллами длиной до 5 мм с равномерным включением твердых углеводородов. *В ряде случаев эти отложения имеют накипеобразный (мягкая накипь) характер.*

**Плотные солевые отложения с преобладанием кристаллов средних размеров и включениями твердых и жидких углеводородов.** На поперечном срезе образца отложений хорошо различимы следующие слои: *пристенный* - мелкозернистый, толщиной 3-5 мм; *средний* - преобладают кристаллы призматической или игольчатой формы длиной 5-12 мм. Иногда встречаются крупные игольчатые кристаллы длиной 15-18 мм; *наружный* - состоит из крупных и средних кристаллов, пространство между которыми заполнено мелкими.

**Плотные крупнокристаллические.** Состоят из крупных игольчатых кристаллов длиной 12-25 мм, образующих каркас, между которыми находятся мелкие кристаллы солей и углеводородные соединения. В поперечном сечении этих отложений можно также выделить более плотный пристенный слой, по мере удаления от которого доля крупных кристаллов значительно увеличивается.

## Причины образование отложений солей

Основное условие отложения солей - образование их перенасыщенных растворов в попутно добываемой воде.

Известно, что выпадение химического вещества в осадок из раствора происходит в том случае, если концентрация этого вещества или иона в растворе превышает равновесную.



## Механизм формирования солевых отложений

Процесс формирования отложений представляет собой массовую кристаллизацию в сложных гидродинамических условиях, в широком интервале температур и пересыщении раствора солями в присутствии большого количества примесей, способных существенно влиять на характер и свойства образующихся осадков.

*Первая стадия* развития начинается с пересыщения раствора солями.

На *второй стадии* происходит образование молекулярных ассоциатов, которые под воздействием локальных флуктуаций ионов образуют маленькие кристаллы-зародыши. Эти кристаллы постепенно растут за счет адсорбции ионов на дефектных участках поверхности кристаллов, увеличивая свой размер. *Причина роста зародышевых кристаллов обусловлена уменьшением свободной поверхностной энергии кристалла, которая стремительно уменьшается с увеличением радиуса частиц после того, как достигнут критический размер.* Это означает, что большие кристаллы будут продолжать свой рост, а также то, что малые могут раствориться снова. Таким образом, при достаточно большой степени пересыщения, формирование зародышевых кристаллов будет вызывать увеличение роста солевых отложений.

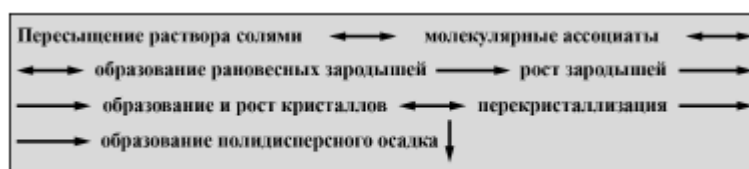


Рис. 8.14. Стадии образования солевых осадков

## Методы борьбы с солеотложениями

Преимущества применения химических реагентов перед другими способами заключается в том, что химические продукты можно применять практически на любом нефтепромысловом объекте или его участке, можно оперативно менять их дозировку и технологию использования, подбирать марки химреагентов и их товарные формы применительно к конкретным условиям нефтепромысловых объектов.



Рис. 8.16. Методы борьбы с отложениями солей

Наряду с химическими методами борьбы с отложением солей существуют и безреагентные, основанные на использовании физических явлений (электромагнитных, волновых, акустических), защитных покрытий, разделении потоков химически несовместимых вод в процессе эксплуатации залежей, конструктивных решениях и другие.

Возможны и комбинированные подходы к решению проблемы. Исходя из экономической целесообразности в зависимости от условий и особенностей разработки залежей, наличия сырьевой базы, доступности технических средств и прочих факторов могут использоваться различные подходы в борьбе с данным явлением, однако в нефтепромысловой практике приоритетное распространение предотвращения солеотложений получили ингибиторные способы защиты скважин и оборудования.

### Ингибиторы солевых отложений

По своей химической природе потенциальными ингибиторами солеотложений могут быть неионогенные полифосфаты, производные сульфокислот, органические производные фосфоновой и фосфорной кислот, низкомолекулярные поликарбоновые кислоты, полимеры и сополимеры

кислот типа акриловой и малеиновой, различные композиции перечисленных соединений



Рис. 8.17. Типы ингибиторов солеотложения

Ингибиторы солевых отложений по характеру и механизму действия на пересыщенные растворы подразделяются на:

- реагенты «порогового» действия (адсорбция на поверхности ультрамикророзародышей солей и нарушают их структуру, что препятствует их дальнейшему росту, соединению кристаллов между собой и прилипанию к поверхности оборудования);
- комплексообразователи и хелатообразователи (на стадии перенасыщенного раствора образуют с катионами щелочноземельных металлов водорастворимые анионные или хелатные комплексы);
- реагенты смешанного действия, проявляющие как свойства комплексообразователей, так и реагентов «порогового» действия.

### Фосфоновые кислоты и их соли (органوفосфонаты)

Характерная особенность этих соединений - наличие одной и более групп –  $\text{C-PO}(\text{OH})_2$ .

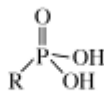


Рис. 8.19. Пример фосфоновой кислоты

Оксиэтилидендифосфоная кислота (ОЭДФ), ее соли, а также производные на их основе - наиболее распространенные реагенты, используемые в качестве ингибиторов отложения солей кальция, магния, бария и железа на различных поверхностях, а также для стабилизационной обработки воды в замкнутых системах охлаждения. Аммониевые соли ОЭДФ (реагент СНПХ-5301) используют для защиты нефтепромыслового оборудования от отложений, содержащих соли Mg, Ba, Ca, Sr, при дозировках 0,1-20 г/м<sup>3</sup>

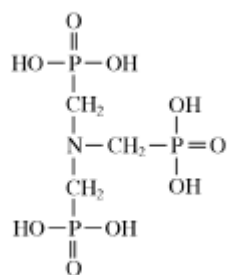


Рис. 8.20. Пример аминофосфоновой кислоты

### Требования к ингибиторам солеотложений

- предотвращение отложений неорганических солей при малых концентрациях (менее 0,001 % в добываемой воде);
- устойчивость при хранении и транспортировке, совместимость с другими реагентами, низкая коррозионная активность;
- сохранение ингибирующих свойств в пластовых условиях;
- хорошая растворимость в минерализованных водах различного состава (в том числе с содержанием  $\text{Ca}^{2+}$  до 15000 мг/л);
- универсальность действия по отношению к различным типам отложений;
- низкие температуры застывания товарных форм жидких ингибиторов;
- соответствующие адсорбционные характеристики в зависимости от условий применения ингибитора (не менее 2 мг/г породы и медленная десорбция для обработки ПЗП добывающих скважин; не более 0,001 мг/г породы для обработки воды, закачиваемой в нагнетательные скважины);
- высокая эффективность действия и технологичность применения.

Эффективность ингибиторов солеотложения оценивается по образованию осадка на поверхности или по изменению концентрации осадкообразующих ионов в объеме солевого раствора.

Существует метод оценки эффективности действия ингибитора, основанный на изменении величины индукционного периода появления твердой фазы в объеме раствора, что фиксируется по интенсивности проходящего через раствор света, оптической плотности, изменению электропроводности раствора и другим показателям.

### Состав и свойства АСПО

Асфальтеносмолопарафиновые отложения представляют собой сложную углеводородную смесь, состоящую из парафинов и церезинов, асфальтеносмолистых веществ (АСВ) нефти, воды и механических примесей неорганического характера.

*Парафины* и *церезины* — углеводороды метанового ряда от  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  до  $\text{C}_{64}\text{H}_{130}$  ( $t_{\text{пл}} = 40-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{MM} = 360-450$ ;  $\rho = 860-940\text{ кг м}^3$ ) — в пластовых условиях находятся в нефти в растворенном состоянии.

В зависимости от содержания парафинов нефти классифицируют следующим образом:

- малопарафинистые — менее 1,5 % масс.;

- парафинистые — от 1,5 до 6 % масс.;
- высокопарафинистые — более 6 % масс.

Парафины и церезины не растворяются в воде, а также в водных растворах минеральных оснований и кислот, но растворяются в углеводородах всех классов и полярных неэлектролитах.

С ростом концентрации парафина в растворе увеличивается и интенсивность его кристаллизации.

*При большом содержании парафина даже незначительное охлаждение раствора ниже температуры кристаллизации парафина (на 1—3 %) вызывает его кристаллизацию в объеме. А при незначительном содержании парафина необходимо глубокое переохлаждение (на 7—20 %).*

При кристаллизации парафина из нефти существенное значение имеют его:

1. концентрация,
2. температура плавления парафина,
3. температура начала кристаллизации парафина,
4. газовый фактор нефти,
5. концентрация в нефти смол и асфальтенов,
6. общее давление в системе,
7. обводненность нефти,
8. содержание механических примесей,
9. скорость потока,
10. материал стенок нефтепромыслового оборудования (гидрофильность, степень шероховатости, диэлектрическая проницаемость) и ряд других менее значимых факторов.

Присутствие смол в парафинистых продуктах затрудняет процесс кристаллообразования твердых углеводородов и способствует образованию мелкокристаллической структуры парафинов. С увеличением соотношения  $(C_m + A)/П$  в составе нефти  $T_{нк}$  парафина снижается. Однако АСВ в агрегированном состоянии являются дополнительными интенсивными центрами кристаллизации парафина.

*Смолы* — твердые или высоковязкие липкие жидкости, растворимые в углеводородах нефти, представляют собой высокомолекулярные гетероциклические полидисперсные бесструктурные соединения нефти (конденсированная ароматика, нафтены и гетероциклы), которые можно разделить на узкие фракции однотипных соединений, с молекулярной массой  $MM = 450-1500$ , плотностью  $990-1080 \text{ кг м}^3$ , с содержанием 3—12 % гетероатомов (O, N, S). При низких концентрациях они полностью растворяются в углеводородах, эфире, хлороформе, а при высоких концентрациях образуют межмолекулярные ассоциаты подобно мицеллам коллоидных ПАВ, при нагреве на воздухе до  $100-150 \text{ }^\circ\text{C}$  превращаются во вторичные асфальтены.

*Асфальтены* — твердые порошкообразные полициклические соединения (конденсированная ароматика, нафтеносодержащие циклы, мостиковые

соединения, металлопорфириновые комплексы), содержащие гетероатомы (О, N, S), склонны к ассоциации с образованием надмолекулярных структур.

Они являются наиболее тугоплавкой и малорастворимой частью отложений тяжелых компонентов нефти. Характерной особенностью асфальтеновых фракций является отсутствие точки плавления, они лишь размягчаются с повышением температуры. Полное растворение асфальтенов с размерами молекул порядка 1 им происходит только при их низких концентрациях (до десятых долей процента) в сероуглероде, хлорпроизводных ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), нафталине, 1,4—диоксане, диэтиловом эфире, спирто—бензольных смесях и других соединениях. Однако даже в разбавленных холодных растворах или с увеличением концентрации асфальтеновые молекулы ассоциируют между собой с образованием более сложных коллоидно—дисперсных агрегатов с повышенной молекулярной массой или даже выделяются в отдельную фазу, что затрудняет точное определение их индивидуального молекулярного строения и размеров.

Карбены — коксообразные продукты конденсации, растворимые в сероуглероде и пиридине.

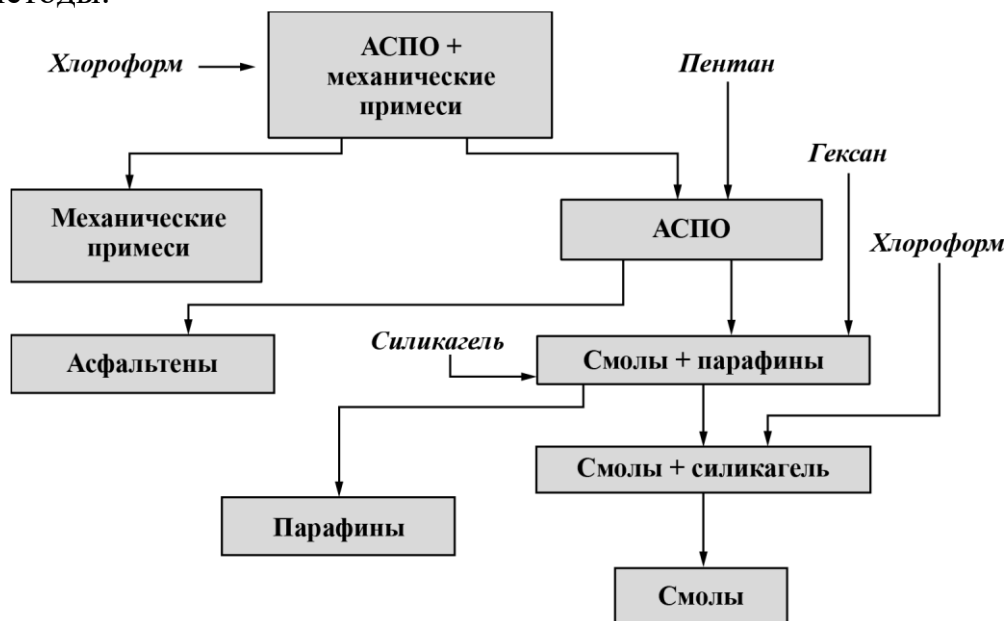
Карбоиды — нерастворимые коксообразные продукты конденсации.

Механические примеси — коллоидно-диспергированные вещества — минеральные соли, глины, оксиды, продукты коррозии.

По содержанию асфальтеносмолистых веществ (АСВ) нефти делятся следующим образом:

- малосмолистые ( $< 10\%$ );
- смолистые (10-20 %);
- высокосмолистые ( $> 20\%$ ).

Схема разделения АСПО основана на различной растворимости и адсорбционной способности отдельных компонентов. Для исследования состава и структуры АСПО используют экстракционный, хроматографический, термический, спектральный, электрохимический и другие методы.



- **Причины и условия образования АСПО**

На интенсивность образования АСПО существенно влияют следующие факторы:

- снижение давления на забое скважины и связанное с этим нарушение гидродинамического равновесия газожидкостной системы;
- интенсивное газовыделение;
- уменьшение температуры в пласте и стволе скважины;
- изменение скорости движения газожидкостной смеси и отдельных ее компонентов;
- состав углеводородов в каждой фазе смеси;
- соотношение объема фаз;
- состояние поверхности труб.

Интенсивность образования АСПО зависит от преобладания одного или нескольких факторов, которые могут изменяться по времени и глубине скважины, поэтому количество и характер отложений не являются постоянными.

**Влияние давления на забое и в стволе скважины.** Когда забойное давление меньше давления насыщения нефти газом, равновесное состояние системы нарушается, вследствие чего увеличивается объем газовой фазы, а жидкая фаза становится нестабильной. Это способствует выделению из нее парафинов. Равновесное состояние может нарушаться как в пласте, так и в скважине, и выпадение парафина возможно как в пласте, так и в скважине, начиная от забоя.

*Основными промышленными объектами, в которых наблюдается образование отложений парафина, являются скважинные насосы, НКТ, выкидные линии от скважин, резервуары промысловых сборных пунктов. Наиболее интенсивно парафин откладывается на внутренней поверхности подъемных труб скважин.*

Анализ состава АСПО, отобранных на различных глубинах скважин, показал, что на глубине более 1000 м содержится больше АСВ, чем парафинов.

Механические примеси (содержание не превышает 4—5 % масс.) на таких глубинах практически не участвуют в формировании отложений.

С уменьшением глубины наблюдаются снижение содержания асфальтеносмолистых веществ в АСПО, а также увеличение количества механических примесей и твердых парафинов.

Чем ближе к устью скважины, тем в составе АСПО больше церезинов и, соответственно, тем выше структурная прочность отложений.

**Влияние температуры в пласте и стволе скважины.** Нефть является сложной по химическому составу смесью компонентов, которые, в зависимости от строения и внешних условий, могут находиться в разных агрегатных состояниях. Снижение температуры вызывает изменение

агрегатного состояния компонентов, приводящее к образованию центров кристаллизации и росту кристаллов парафина.

**Влияние газовыделения.** На интенсивность образования парафиноотложений влияет процесс выделения газовых пузырьков в потоке смеси. Известно, что газовые пузырьки обладают способностью флотировать взвешенные частицы парафина. При контакте пузырька с поверхностью трубы частицы парафина соприкасаются со стенкой и откладываются на ней. В дальнейшем процесс отложения парафина нарастает вследствие гидрофобизации поверхности. На стенке трубы образуется слой из кристаллов парафина и пузырьков газа. Чем менее газонасыщен этот слой, тем большую плотность он имеет. Поэтому более плотные отложения образуются в нижней части подъемных труб, где пузырьки газа малы и большей силой прилипают к кристаллам парафина и стенкам трубы.

**Влияние скорости движения газожидкостной смеси.** Интенсивность образования АСПО во многом зависит от скорости течения жидкости. При ламинарном течении формирование АСПО происходит достаточно медленно. С ростом скорости (при турбулизации потока) интенсивность отложений вначале возрастает. Дальнейший рост скорости движения газожидкостной смеси ведет к уменьшению интенсивности отложения АСПО: большая скорость движения смеси позволяет удерживать кристаллы парафина во взвешенном состоянии и выносить их из скважины. Кроме того, движущийся поток срывает часть отложений со стенок труб, чем объясняется резкое уменьшение отложений в интервале 0-50 м от устья скважины. При больших скоростях движения поток смеси охлаждается медленнее, чем при малых, что также замедляет процесс образования АСПО.

#### • **Методы борьбы с АСПО**

В целях борьбы с АСПО предусматривают проведение работ по предупреждению образования отложений и их удалению.

Химические методы базируются на дозировании в добываемую продукцию химических соединений, уменьшающих, а иногда и полностью предотвращающих образование отложений. В основе действия ингибиторов парафиноотложения лежат адсорбционные процессы, происходящие на границе раздела между жидкой фазой и поверхностью металла трубы

Ингибиторы АСПО. Вещества, проявляющие свойства ингибиторов парафиноотложений:

- нефтерастворимые высокомолекулярные полимеры и сополимеры;
- высшие замещенные амины, алкилимидазолины;
- полиакриламид, силикаты и другие водорастворимые полимеры;
- оксиалкилированные алкилфенолы, спирты и амины;
- сульфидные, сульфонольные, фосфорсодержащие высокомолекулярные соединения.

Химические реагенты-ингибиторы АСПО по механизму действия подразделяют на смачивающие (гидрофилизаторы), модификаторы (депрессоры) и диспергаторы.



Рис. 8.3. Методы предотвращения и удаления АСПО

**Смачивающие (гидрофилизирующие) реагенты** образуют на поверхности металла гидрофильную пленку, препятствующую адгезии кристаллов парафина к трубам, что создает условия для выноса их потоком жидкости. К ним относят полиакриламид (ПАА), кислые органические фосфаты, силикаты щелочных металлов, водные растворы синтетических полимерных ПАВ.

**Достоинства** ингибиторов гидрофилизирующего действия - возможность эффективной работы в условиях повышающейся обводненности, подача в месте начала выпадения АСПО независимо от текущего агрегатного состояния системы, водорастворимость, полифункциональность, низкие температуры застывания, доступность.

**Недостатки** - невозможность использования для защиты скважин в условиях добычи высокопарафинистых безводных нефтей.

**Модификаторы (депрессоры)** взаимодействуют с молекулами парафина, сокристаллизуясь или адсорбируясь на поверхности микрочастиц, препятствуя таким образом процессу укрупнения и агрегации кристаллов. Это способствует поддержанию кристаллов парафина во взвешенном состоянии в процессе их движения. Такими свойствами обладают атактический полипропилен с молекулярной массой 2000-3000, низкомолекулярный полиизобутилен с молекулярной массой 8000-12000, сополимеры этилена и винилацетата, тройной сополимер этилена с винилацетатом и винилпирролидоном

**Достоинства** модификаторов - изменение кристаллической структуры парафинов в момент возникновения и удерживание АСПО во взвешенном состоянии в потоке нефти на пути от забоя до НПЗ.

**Недостатки** модификаторов - наиболее существенный эффект наблюдается при температурах ввода в нефть выше температуры начала кристаллизации парафина.

*Диспергаторы (реагенты многофазного детергентного действия)* - химические реагенты, обладающие свойствами ПАВ, обеспечивающие образование тонкодисперсной системы, которую уносит поток нефти, что препятствует отложению кристаллов парафина на стенках труб. К ним относят: соли высших синтетических жирных кислот, силикатно-сульфонольные растворы, сульфатированный щелочной лигнин, растворы НПАВ и АПАВ

Достоинства диспергаторов - эффективное предотвращение АСПО в условиях скважин и трубопроводов, а также эффективная защита резервуаров от донных осадков.

Недостатки диспергаторов - необходимость доставки основной массы ингибитора в точку с температурой выше критической температуры насыщения нефти парафином (иногда это ПЗП), повышенные дозировки.

Эффективность ингибитора АСПО чаще всего определяется по методу «холодного стержня» как отношение разности количества отложений без ингибитора и с ингибитором к количеству отложений без ингибитора.

Кроме того могут использоваться методики «холодной пластины», «ротационного диска» и др.

Использование химических реагентов для предотвращения образования АСПО во многих случаях совмещают со следующими технологическими процессами:

- разрушения устойчивых нефтяных эмульсий;
- защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии;
- защиты от солеотложений;
- формирования оптимальных структур газожидкостного потока.

В результате применения ингибиторов АСПО наблюдаются следующие положительные моменты:

- увеличение межочистного периода в 3-5 раз;
- увеличение среднего объема добываемой жидкости в 2-3 раза;
- снижение вязкости нефтяной эмульсии, внутритрубная деэмульсация (для реагентов комплексного действия);
- защита оборудования от коррозии (для реагентов комплексного действия);
- улучшение реологических характеристик высокопарафинистых нефтей (снижение вязкости и температуры застывания);
- снижение рабочих давлений на нефтепроводах;
- увеличение пропускной способности нефтепроводов.

К ингибиторам АСПО предъявляются следующие требования:

1. предотвращение отложений АСПО при дозировках до 100 г/т;
2. устойчивость при хранении, транспортировке;
3. сохранение ингибирующих свойств при температуре 70-80 °С;
4. отсутствие влияния на качество нефти;
5. отсутствие влияния на процессы подготовки нефти и нефтепереработки;
6. умеренная токсичность и пожароопасность;
7. технологичность;

8. возможность производства отечественной промышленностью.

Технологии применения ингибиторов АСПО:

- непрерывная и периодическая подача ингибитора в затрубное пространство скважины наземными дозировочными насосами;
- непрерывная и периодическая подача ингибитора в наземное оборудование;
- периодическое задавливание ингибитора в ПЗП;
- подача во внутрискважинное оборудование глубинными дозаторами;
- ввод ингибитора в поток подаваемого газа в газлифтных скважинах.

**Удалители АСПО.** Применение удалителей и растворителей для ликвидации уже образовавшихся отложений является одним из наиболее известных и распространенных интенсифицирующих методов в технологических процессах добычи, транспорта, хранения и переработки нефти. Однако и здесь проблема подбора удалителя и растворителя в конкретных условиях весьма далека от своего разрешения.

Для разрушения АСПО парафинового типа используют, как правило, растворители на углеводородной основе.

Обычно в качестве удалителей и растворителей применяют реагенты местных производств, например, процесса подготовки нефти на промыслах термическими методами. Такие удалители пригодны для отмыва АСПО асфальтеновой структуры.

*Полнота удаления таких АСПО в значительной степени повышается при компаундировании растворителей с углеводородами диспергаторами асфальтенов, например ароматическими углеводородами, циклическими ацеталями, поверхностно-активными веществами.* Как правило, подбор удалителей АСПО осуществляют **эмпирически**. Это связано с **недостатком информации о структуре и свойствах АСПО и с малой изученностью механизма** взаимодействия нефтяных дисперсных систем с растворителями.

Классификацию используемых в настоящее время удалителей АСПО можно представить следующим образом.

– Индивидуальные растворители (бензол, толуол, ксилолы; диметилдиоксан; дихлорэтан, дихлорпропан; сероуглерод; четыреххлористый углерод).

– Растворители различных классов органических соединений природного характера (газоконденсат; газовый бензин; ШФЛУ; сжиженные углеводородные газы; легкая нефть).

– Смесь продуктов нефтепереработки и нефтехимии (толуольная фракция; керосиновая фракция, пироконденсат; уайт-спирит; этил- и бутилбензольная фракции).

– Органические смеси с добавкой ПАВ (газовый бензин - ПАВ; ароматизированный конденсат с нефтью - АПАВ или НПАВ; димеры и тримеры изобутилена - НПАВ).

– Органические композиции целенаправленного смешения химических и нефтехимических продуктов (керосин - ацетон; керосин - спирты и (или) кетоны;).

– Удалители на водной основе и многокомпонентные смеси (растворы оксиалкилированных продуктов; лигнин с водным раствором щелочи; смесь алифатических и ароматических углеводородов с простыми эфирами многоатомных спиртов).

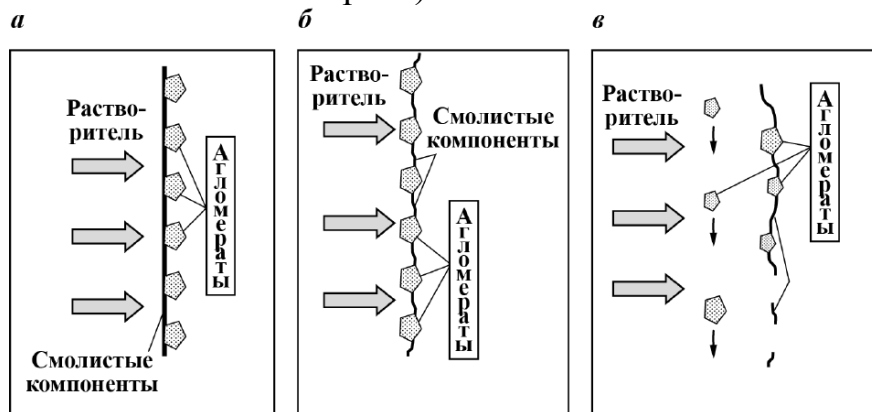


Рис. 8.4. Механизм действия удалителей АСПО

Достоинства диспергаторов на водной основе:

- эффективнее, чем растворители удаляют АСПО;
- проникают в отложения, изолируют молекулы парафинов, формируя вокруг них оболочку, которая ингибирует их рост;
- обработки по диспергированию более безопасны, поскольку вода является основным компонентом смеси; обработки диспергаторами дешевле методов, основанных на других реагентах, поскольку 90 % используемого продукта составляет вода.
- Утилизация накопленных АСПО

Одной из основных проблем нефтедобывающей отрасли является накопление нефтяных отходов, образующихся в процессе добычи и подготовки нефти как результат очистки технологического оборудования и НКТ, сбора ловушечных эмульсий и вывода стойких промежуточных слоев (дренажных эмульсий) из технологических аппаратов предварительного сброса пластовой воды, процессов глубокого обезвоживания и обессоливания нефти.

Их подвергают захоронению в болотах, отвалах, амбарах-накопителях и частично сжигают, что приводит к загрязнению окружающей среды, нарушает экологическое равновесие в природе и нецелесообразно с экономической точки зрения.

*Основными направлениями рационального использования АСПО являются:*

1. выделение из АСПО твердых углеводородных компонентов (озокерит-сырец, церезин), асфальтеносмолистых веществ и отдельное использование полученных фракций (переработка на НПЗ);
2. введение АСПО в состав битумных вяжущих композиций при дорожно-транспортном строительстве и в состав других гидроизоляционных покрытий;

*3. обработка АСПО непосредственно на промысле в целях вовлечения их в поток товарной нефти.*

Последняя задача наиболее актуальна для нефтяных регионов и промыслов, удаленных от УППН и НПЗ. Вместе с тем она наиболее экономически выгодна, способствует полной утилизации органической части АСПО, не требует большого количества техники и материальных ресурсов.

*С этой целью предложена комплексная добавка - углеводородный растворитель АСПО на ароматической основе, включающий ПАВ детергенно-диспергирующего действия, полярные неэлектролиты и регулятор pH (в качестве основного растворителя может использоваться нефть).*

Введение комплексной добавки в нефть для растворения АСПО обеспечивает:

- максимальное снижение вязкости смеси при высоком содержании АСПО и минимальной температуре;
- снижение температуры застывания нефти для уменьшения энергетических расходов;
- ускорение растворимости АСПО при минимальной температуре, что обеспечивается низковязкими растворителями;
- максимальную глубину деэмульсации смеси для отделения балластной водной фазы и мехпримесей;
- предотвращение повторного осаждения АСПО на стенках трубопроводов при дозировке в них смеси.

Вводимая в нефть при подготовке утилизируемых АСПО комплексная добавка должна способствовать снижению динамической вязкости растворов как за счет повышения растворяющей способности композиции добавлением легких фракций, так и за счет депрессорных свойств поверхностно-активных компонентов добавки по отношению к тугоплавким составляющим АСПО.

В независимости от свойств, получаемых АСПО их концентрация в нефти во избежание дальнейших осложнений не должна превышать 20 % масс.

#### **Тема 4 ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ**

- Общие сведения о методах увеличения нефтегазоотдачи пластов
- Кислотные обработки призабойной зоны скважины
- Гидравлический разрыв пласта (ГРП)
- Полимерные реагенты, особенности физико-химических свойств и строение полимеров.
- Применение ПАВ для повышения нефтеотдачи пластов

##### **Общие сведения о методах увеличения нефтегазоотдачи пластов**

Чтобы максимально повысить общий объем нефтеотдачи из пласта, улучшить качество продукта и сохранить скорость работ, осуществляются мероприятия, направленные на

- усиление притока; целью воздействия является в данном случае восстановление фильтрационных качеств призабойной зоны,

- уменьшение вязкости жидкости и повышения проницаемости пород; последняя характеристика повышается за счёт производимого искусственным путём расширения каналов оттока и повышения трещиноватости, кроме того, ликвидируются парафиновые и грязевые отложения со стенок каналов.

**Призабойная зона** — это участок пласта, примыкающий к стволу скважины, в пределах которого изменяются фильтрационные характеристики продуктивного пласта в период строительства скважин, их эксплуатации или ремонта.

Способы повышения проницаемости могут классифицироваться следующим образом:

- **Химические** обеспечивают эффективность воздействия в карбонатных коллекторах с низкой проницаемостью, например, в сцементированных песчаниках с карбонатными элементами в составе.

- **Физические** способы воздействия способствуют ликвидации остаточных вод и твёрдой мелкодисперсной взвеси из призабойной зоны; данные факторы непосредственным образом влияют на повышение характеристик проницаемости. К ним можно отнести:

- влияние вибраций;
- влияние акустического характера;
- перестрел старых промежутков в сочетании с дополнительной перфорацией

Из числа химических способов повышения проницаемости пород чаще других используются методы *кислотной обработки скважин*.

Основой указанных методов служит наличие у используемой соляной кислоты способности к растворению карбонатов при глубоком проникновении в пласт; это обеспечивает достаточно широкое распространение сети увеличенных каналов вокруг скважинного ствола, благодаря чему проницаемость пласта повышается, как и эффективность функционирования скважин.

Кроме восстановления проницаемости пород, для увеличения нефтеотдачи пластов могут быть использованы и другие методы, которые можно разделить на пять групп: гидродинамические, газовые, тепловые, химические, физические. Рассмотрим каждый из них.

К группе *гидродинамических* методов относятся мероприятия, в основе которых лежат вторичные методы воздействия на пласт на основе поддержания пластового давления закачкой воды:

- форсированный отбор жидкости;
- нестационарное (циклическое) заводнение и др.

К группе *газовых* методов относится модификация вторичных методов воздействия на пласт закачкой различных газов:

- воздействие на пласт углеводородным газом (в том числе ШФЛУ).  
*С целью ликвидации асфальтосмолопарафиновых отложений и осушения призабойной зоны.*
- воздействие на пласт двуокисью углерода (в том числе выхлопным газом);
- воздействие на пласт азотом и т.д.

К группе *тепловых* методов относятся:

- непрерывная закачка пара в пласт;
- вытеснение нефти горячей водой;
- пароциклические обработки скважин и т.д.

К группе *физических* методов относятся различные технологии на основе воздействия на пласт различными волнами:

- электромагнитное воздействие;
- гидравлический разрыв пласта;
- бурение горизонтальных скважин.

К группе *химических* методов относятся технологии, предусматривающие закачку в пласт агентов, обладающих высокой поверхностной активностью, и предназначенные для повышения коэффициента вытеснения и коэффициента охвата:

- вытеснение нефти водными растворами ПАВ (включая пенные системы);
- вытеснение нефти растворами полимеров и другими загущающими агентами
- вытеснение нефти щелочными растворами;
- вытеснение нефти композициями химических реагентов, в том числе мицеллярными растворами и др.;
- микробиологическое воздействие (закачка биополимеров, воздействие продуктов жизнедеятельности естественной пластовой микрофлоры — ПАВ, газа, кислоты, воздействие продуктов жизнедеятельности интродуцированной пластовой микрофлоры).

Главными задачами, которые решаются при проведении работ по выравниванию профиля приемистости нагнетательных скважин, являются

выравнивание фронта вытеснения, подключение низкопроницаемых пропластков в разработку и вытеснение нефти из них.

### **Обработка призабойной зоны с помощью кислот**

Воздействие кислоты используется для обработки складывающихся нефтеносный пласт карбонатов, что способствует повышению проницаемости пласта.

Как правило кислотные обработки осуществляются в несколько стадий:

На *первой стадии* проводится предварительная промывка солевым раствором хлорида аммония, ксилолом или толуолом с целью вытеснения воды, содержащей катионы натрия, калия и кальция, от ствола скважины для предотвращения образования осадка.

На *второй стадии* проводится предварительная промывка раствором соляной кислотой (или органической кислотой). Также необходимая для предотвращения образования осадка.

На *третьей стадии* осуществляется закачка основного кислотного раствора. В качестве используемого раствора могут быть использованы либо грязевая кислота, которая представляет собой смесь соляной и плавиковой кислот, либо глинокислота, представляющая собой смесь соляной, плавиковой и борной кислот. Закачка осуществляется путем спуска гибкой трубы на глубину перфорации, с условием обеспечения постоянной гидроциркуляции, после чего через эту трубу в скважину закачивается расчетный объем кислоты, которая затем продавливается в глубину пласта. При закачивании кислотного раствора и его транспортировке вглубь пласта реагент транспортируется в толщу пласта через перфорационные отверстия. Основной кислотный состав удаляет илы и глины(алюмосиликаты), загрязняющие пласт.

На последней, *четвертой стадии* производится закачка промывочной жидкости. В качестве которой могут быть использованы нефть, вода или солевой раствор, вытесняющий отработавшую кислоту из призабойной зоны в глубь пласта, предотвращая выпадение нежелательного осадка.

*Указанные процессы осуществляются при подаче максимальных объемов жидкости; при этом следует не допускать в зоне перфорационных отверстий превышения давления, необходимого для осуществления разрыва пласта.*

Остановимся подробнее на составах. *Грязевая кислота*, как уже было выделено ранее представляет собой смесь соляной и плавиковой кислот в определенном соотношении.

Соотношение подбирается в зависимости от таких параметров, как температура; проницаемость; минералогический состав.

В случае высоких температур низкой проницаемости, а также высокого количества глинистых материалов соотношение кислот необходимо увеличить, при этом концентрация кислот должна снижаться. Данный факт объясняется тем, что возрастает риск нежелательного осадкообразования.

Типы полимеров, применяемых для создания жидкостей ГРП на водной основе

Температура	Проницаемость, мД			
	Песчаник, 200–500	Песчаник, до 10	Заглинизированный песчаник, 200–500	Заглинизированный песчаник, до 10
До 80 °С	HCl – 15 % HF – 5 %	HCl – 7,5 % HF – 2,5 %	HCl – 10 % HF – 3 %	HCl – 8 % HF – 1 %
Выше 80 °С	HCl – 12 % HF – 3 %	HCl – 7 % HF – 1,5 %	HCl – 6 % HF – 1 %	HCl – 3 % HF – 0,5 %

Однако помимо образующихся в результате такой обработки осадков, блокирующих поры, может происходить блокирование пор и поровых каналов нестабильными мигрирующими глинами.

*Глинокислоты* образуют на поверхности особую пленку на поверхности породы, которая не позволяет частицам глины отрываться от поверхности, предотвращая процессы миграции. Она также, как и грязевая реагирует с илами и глинами, однако добавка борной кислоты приводит к снижению скорости взаимодействия и образованию боросиликатов, создающих липкую пленку, которая блокирует возможность переноса глины. Такие составы выгодно применять в тех случаях, когда необходима щадящая обработка коллектора, а также, когда есть риск миграции частиц глин.

При кислотной обработке необходимо учитывать следующие факторы.

Важным параметром, который оказывает существенное влияние на эффективность работы выбранных составов оказывает глубина проникновения. **Глубина проникновения** представляет собой расстояние, которое может пройти свежая неотработанная кислота. Чем глубже кислота проникает в пласт, тем длиннее каналы она может создать и тем более высоким будет дебит (*выход*) пластового флюида после проведенной обработки.

**Реакционная активность** – параметр характеризующий растворяющую способность кислоты в единицу времени на единицу поверхности и определяется количеством свободных ионов водорода, способных вступать в химическую реакцию. Так более сильные кислоты, вследствие высокой степени диссоциации обладают большей реакционной активностью и наоборот.

Кроме того, большое значение имеет скорость подвода или закачки кислоты, а также пластовая температура.

В случае карбонатных коллекторов используются более щадящие составы, а именно составы на основе: органических кислот; эфиров кислот; хлорсодержащих солей; кислотных эмульсий (эмульсия углеводородной и кислотной фаз с добавкой ПАВ – эмульгаторов используются амиды и амины).

Современные рабочие составы представляют собой многокомпонентные жидкости. Так к компонентам таких смесей можно отнести:

- сам кислотный агент;
- эмульгатор (в случае эмульсии);
- ингибитор коррозии;

Добавки:

- различные ПАВ (деэмульгаторы, пеногасители, смачивающие агенты, понизители межфазного натяжения и т.д.);
- стабилизаторы железа (хелатные соединения, восстанавливающие агенты);
- растворители АСПО (асфальтосмолопарафиновых отложений
- понизители трения и др.

В качестве ПАВ часто используются такие соединения, как алкилсульфаты, амины, органические аминосульфаты и т.д.

### **Гидравлический разрыв пласта**

Чтобы усилить приток к забою скважины нефти или газа при вскрытии коллекторных пород с низкими показателями проницаемости, в призабойной зоне должна быть сформирована система трещин. Чтобы при этом обеспечить образование новых трещин и расширение уже имеющихся, в материале, образующем призабойную зону необходимо произвести гидроразрыв пласта. Процесс представляет собой закачку технологической жидкости в пласт при давлении, превышающем давление разрыва пласта. Впоследствии полученная трещина закрепляется расклинивающим материалом проппантом, или обрабатывается кислотным составом (кислотный ГРП).

Основные применяемые технологические жидкости ГРП принято делить на:

- полимерсодержащие жидкости на водной основе;
- жидкости на нефтяной основе;
- многофазные и вспененные жидкости (пены на основе  $N_2$  и  $CO_2$ , а также их бинарные смеси);
- эмульсии;
- бесполимерные жидкости ГРП на водной основе (растворы вязкоупругих поверхностно-активных веществ (ВУПАВ));
- кислотные системы.

Жидкости ГРП должны обладать следующими параметрами:

- совместимостью с пластовой породой и флюидами, для предотвращения образования осадков и эмульсий с последующим снижением плановой проводимости трещины ГРП;
- достаточной вязкостью для транспортировки проппанта, контроля «чистого давления» в трещине, характеризующего схлопываемость трещины, и получения планируемой геометрии трещины;
- низкими потерями давления на трение, снижающими нагрузку на наземное оборудование ГРП;
- контролируемыми утечками жидкости в пласт, влияющими также на получение требуемой геометрии трещины.

Для самостоятельного рассмотрения:

*Жидкости ГРП на водной основе*

*Жидкости ГРП на углеводородной основе*

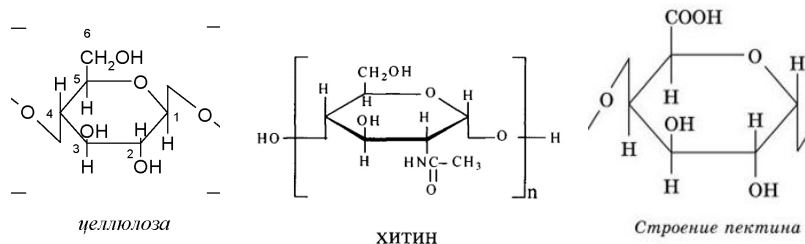
### **Полимерные реагенты, особенности физико-химических свойств и строение полимеров**

Среди химических методов интенсификации добычи наибольшее распространение получили технологии с применением сшитого полимерного состава.

Известные в настоящее время водорастворимые полимеры могут быть разделены на четыре группы:

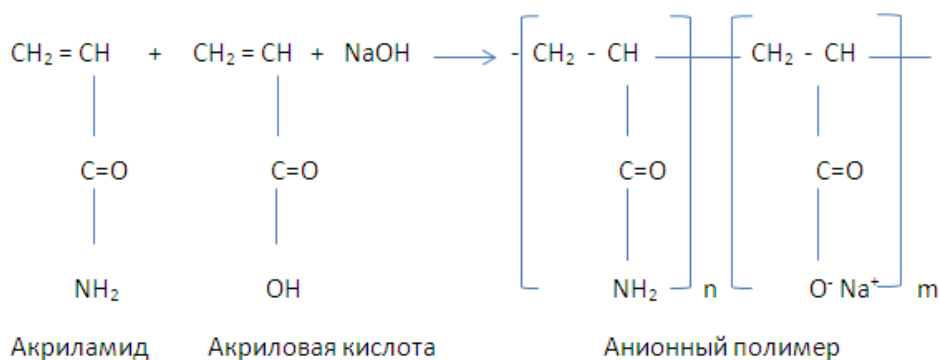
- природные биополимеры растительного происхождения и продукты жизнедеятельности микроорганизмов (т.е. нейтральные незаряженные полисахариды);
- модифицированные биополимеры, имеющие боковую синтетическую цепь;
- поливинилсахариды (с сахаридными фрагментами в боковой цепи);
- синтетические полимеры.

Наиболее широко из *полисахаридов растительного происхождения* применяются целлюлоза, крахмал, хитин, лигнин, пектин, гуаровая смола и их производные.



Представителями *полисахаридов ферментативного происхождения* являются ксантан, декстран, склероглюкан и др.

Синтетические водорастворимые полимеры могут представлять собой нейтральные гомополимеры (полиэтиленоксид, полиакриламид, поли—N—винилпирролидон), гомополимеры с кислотными группами в боковых цепях (полиакриловая и полиметакриловая кислоты, полистиролсульфонат), а также сополимерные продукты, наиболее известными представителями которых являются сополимер акриламида с акриловой кислотой и(или) акрилатом натрия. Сополимерные продукты могут быть получены также гидролизом полиакриламида или полиакрилонитрила.



В технологиях повышения нефтеотдачи пласта наибольшее распространение получил высокомолекулярный полиакриламид (ПАА), химическая формула которого представлена на рис. 1.

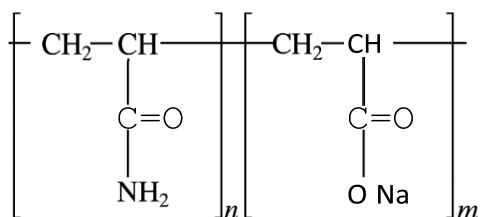


Рис. 1 Гидролизованный полиакриламид

Классическое заводнение с применением ПАА заключается в растворении сухого порошка в концентрации нескольких сотых долей процента и закачка готового раствора в объеме нескольких десятков поровых объемов через систему нагнетательных скважин.

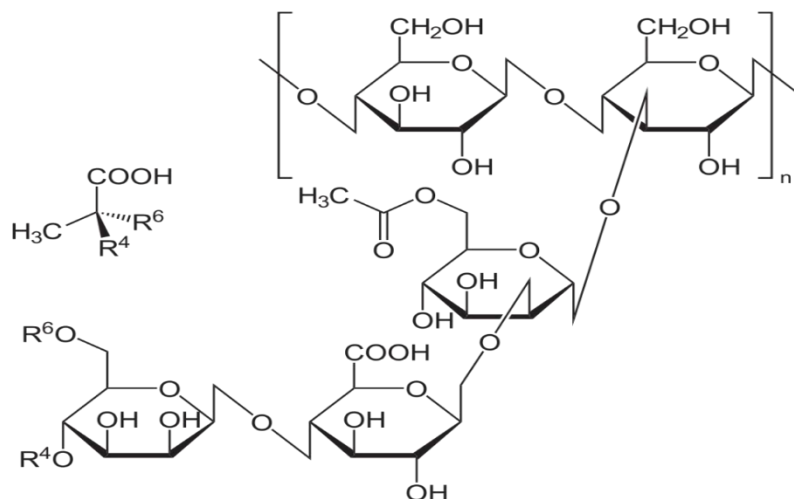
Важнейшей **особенностью** растворов полиакриламида является тот факт, что их подвижность в пористой среде значительно ниже подвижности, рассчитанной по вязкости, измеренной стандартными методами. Это явление, называемое **«фактором сопротивления»**, связано с неньютоновским характером течения растворов полимеров, а также с адсорбцией и механическим удерживанием полимеров в пористой среде.

Полимерное заводнение заключается в добавлении полимера в воду для уменьшения ее подвижности. Получаемое увеличение вязкости, а также уменьшение проницаемости по водной фазе, которое происходит при использовании некоторых полимеров, является причиной более низкого отношения подвижностей. Это уменьшение отношения подвижностей

повышает эффективность заводнения за счет более высокого коэффициента охвата по объему и меньшей нефтенасыщенности в отмытой зоне. Более высокий коэффициент нефтеотдачи является экономическим стимулом для осуществления полимерного заводнения.

Однако чистое полимерное заводнение с применением ПАА имеет ряд недостатков. Так, технологии применения ПАА для повышения нефтеотдачи пласта требуют закачки большого объема раствора (по—рядка 20—40 % порового объема) при высокой цене на реагент; раствор полиакриламида подвержен термодеструкции при пластовой температуре выше 70 °С. Метод имеет низкую эффективность применения на поздней стадии разработки месторождений при обводненности более 70 %. После образования в коллекторе обширных промытых зон потребуются большой объем закачки, но даже это мало влияет на подключение малопроницаемых пропластков.

Из всех микробных полисахаридов, используемых в нефтедобыче, наибольшей суммой требуемых технологических качеств обладает ксантан. Он представляет собой экзополисахарид. Основная цепь ксантана состоит из 1-4-глюкопиранозы. Каждый второй остаток глюкопиранозы несет трисахаридную боковую цепь. Боковая цепь содержит два остатка маннозы и остаток глюкуроновой кислоты. Одна молекула маннопиранозы ацетилирована, а маннопираноза, находящаяся в конце боковой цепи, включает пировиноградную кислоту. Схематичная структура ксантана представлена на рис.



Структурная формула ксантана

Особенностью ксантановых растворов, как и всех полимерных, является их высокая вязкость при малых концентрациях исходного реагента, которая сохраняется и при высокой минерализации среды. Раствор устойчив к механической деструкции, воздействию кислот и высокой температуры. Растворы ксантана образуют структуры с очень высокой вязкостью в состоянии покоя, и способны образовывать устойчивые гелевые структуры при концентрациях от 0,05 % масс.

## Применение ПАВ для повышения нефтеотдачи пластов

ПАВ или поверхностно-активные вещества - представляют собой, как правило, дифильную молекулу, состоящую из гидрофобной и гидрофильной частей.

В качестве гидрофобного фрагмента ПАВ выступают углеводородные составляющие, такие как:

- углеводородные радикалы парафинового ряда и их производные  $[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{-}]$ ;

- углеводородные радикалы олефинового ряда и их производные  $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH}_2\text{-}]$ . Радикал может содержать одну, две или три ненасыщенные связи;

- алкилароматические углеводородные радикалы и их производные:  $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}]$  алкилбензолы,  $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C}_6\text{H}_4\text{O-}]$  алкилфенолы. Заместители в бензольном кольце могут быть как линейными, так и разветвленными. Это могут быть моно- или дизамещенные алкилбензолы (алкилфенолы).

В качестве гидрофильных фрагментов чаще всего выступают:

- карбоксилатная группа  $[-\text{COOMe}]$  (Me - металл, H, амин);

- сульфонатная группа  $[-\text{SO}_3\text{Me}]$ ;

- сульфатная группа  $[-\text{OSO}_3\text{Me}]$ ;

- этоксильная группа  $[-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_n\text{H}]$ , присоединенная по OH- группе к спирту, кислоте, амину, амиду, тиоспирту;

- сульфэтоксилатная группа  $[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-SO}_3\text{Me}]$ ;

- четвертичные аммониевые группы (соли или основания), включая азот гетероциклических соединений,  $[\text{N}^+(\text{R})_4\text{X-}]$  (X - галоид или гидроксил);

- группировки сульфония и сульфоксония:  $[-\text{S}^+(\text{R}')(\text{R}'')]\text{X}^-$  и  $[-\text{S}(\text{O})\text{R}'\text{R}''^+]\text{X}^-$ ;

- группировка оксида амина  $[-\text{N}(\text{R})_2\text{→ O}]$ ;

- алкилоламидная группа  $[-\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$ ;

- бетаиновые группы  $[-\text{R}_3\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-COO-}]$ .

Классификация водорастворимых ПАВ, принятая на III Международном конгрессе по ПАВ и рекомендованная Международной организацией по стандартизации (ISO), основана на рассмотрении химической природы молекул и включает 4 основных класса ПАВ:

- Ионогенные ПАВ, в том числе:

– *Анионоактивные* - действие ПАВ определяется анионами, получающимися при диссоциации в воде; производные карбоновых кислот  $[RCOOMe]$ ; первичные и вторичные алкилсульфаты  $[RCH_2OSO_3Me]$ ,  $[R'R''CHOSO_3Me]$ ;

– *Катионоактивные* - действие определяется поверхностно-активными катионами, получающимися при диссоциации ПАВ в воде; четвертичные азотистые соединения с атомом азота в гетероциклическом кольце (производные пиридина, хинолина, имидазолина, имидазола, пиперидина, морфолина и др.); оксиды аминов.

– *амфотерные (амфолитные)* - которые ведут себя как анионоактивные ПАВ в щелочной среде и как катионные ПАВ - в кислой. алкиламинокарбоновые кислоты  $[RNH(CH_2)_nCOOH]$ ; Производные алкилимидазолинов:



Рис. 6.5. Структурная формула алкилимидазолинов

• Неионогенные ПАВ - хорошо растворяются в воде, но не диссоциируют на ионы. Растворимость их обусловлена образованием водородных связей между молекулами воды и кислородом полиэтиленгликолевого фрагмента молекулы. Представители этого класса ПАВ:

– полиоксиэтилированные спирты  $[RR'\text{CHO}(C_2H_4O)_nH]$ ;  
 – полиоксиэтилированные алкилфенолы  $[RC_6H_4O(C_2H_4O)_nH]$ ;  
 – полиоксиэтилированные продукты: на основе аминов  $[RNH(C_2H_4O)_nH]$ ; на основе амидов  $[RCONH(C_2H_4O)_nH]$ ;

Учитывая строение молекул ПАВ и многоплановый механизм взаимодействия их водных дисперсий с пластовыми флюидами и поверхностью породы, эффективность применения ПАВ при заводнении месторождений определяется следующими факторами:

• добавка ПАВ в воду снижает межфазное натяжение воды на границе с нефтью. При низком межфазном натяжении капли нефти легко деформируются и фильтруются через сужения пор, что увеличивает скорость их перемещения в пласте. Низкое значение межфазного натяжения на границе мицелла—нефть может способствовать *солюбилизации* нефтяных компонентов в объеме мицелл ПАВ.

*Солюбилизация представляет собой переход нерастворимых или малорастворимых соединений в растворенное состояние под действием поверхностно-активных веществ.*

Солюбилизация углеводородов в таких структурах происходит с помощью «реакций» перераспределения водородных связей без существенных изменений свободной энергии системы. Поэтому увеличение

поверхности среды может происходить без существенных затрат свободной энергии — путем роста концентрации солюбилизированных компонентов нефти в пластинчатом мицеллярном слое, разделяющем водную дисперсию и нефть;

- добавка ПАВ в воду уменьшает краевые углы смачивания за счет снижения поверхностного натяжения, т.е. увеличивает смачиваемость породы водой. Гидрофилизация в совокупности со снижением межфазного натяжения приводит к сильному ослаблению адгезионных взаимодействий нефти с поверхностью породы. Особенно сильно этот фактор проявляется при введении композиционных смесей ПАВ;

- водные дисперсии ПАВ проявляют моющее действие по отношению к нефти, покрывающей поверхность породы тонкой пленкой, способствуя разрыву пленки нефти. Адсорбируясь на поверхности раздела нефти с водой и вытесняя активные компоненты нефти, создающие на поверхности раздела адсорбционные слои с высокой прочностью, ПАВ облегчают деформацию менисков в порах—капиллярах пласта. Все это увеличивает глубину и скорость капиллярного впитывания воды в нефтенасыщенную породу;

- под действием ПАВ интенсивнее происходит диспергирование нефти в воде, причем ПАВ стабилизируют образующуюся дисперсию. Размеры нефтяных капель уменьшаются. Вероятность их прилипания к твердой поверхности снижается. Это ведет к значительному повышению относительной фазовой проницаемости пористой среды для нефти и воды;

- лучшее вытеснение нефти водой, содержащей ПАВ, связано так—же с сильным влиянием ПАВ на реологические свойства нефти. Введение ПАВ в нефть приводит к изолированию микрокристаллов парафинов и разрушению пространственной структуры, образуемой ими, а также к внедрению ПАВ в ассоциаты асфальтосмолистых веществ, следствием чего является снижение степени агрегирования асфальтосмолистых веществ в растворе низкомолекулярных углеводородов и, в конечном счете, уменьшение вязкости нефти.

## **Тема 5 МИНИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ**

### **План лекции**

- Физико-химические аспекты процесса коррозии
- Методы коррозионного мониторинга.
- Методы защиты от коррозии
- Ингибиторы коррозии
- Защита подземного оборудования добывающих скважин ингибиторами коррозии

### **Физико-химические аспекты процесса коррозии**

**Коррозия** - разрушение металла в результате химического или электрохимического взаимодействия их с коррозионной средой.

Вода обуславливает электрохимический характер коррозии промышленного оборудования. С увеличением степени обводненности нефти и газа увеличивается скорость коррозионного поражения металла. Основным показателем интенсивности коррозионных процессов - скорость коррозии  $V$ , мм/год; г/м<sup>2</sup>\*сут.

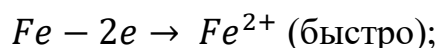
- Если скорость коррозии менее 0,15 мм/год - металл обладает высокой коррозионной стойкостью и пригоден для изготовления ответственных деталей оборудования.
- Если она составляет от 0,15 мм/год до 1,5 мм/год - при отсутствии повышенных требований металлы этой группы могут использоваться для изготовления типового оборудования (емкости, трубопроводы, конструкции и т.д.).
- Если более 1,5 мм/год - металл не пригоден для использования в нефтегазодобыче.

При контакте металла с электролитом возникает разность потенциалов, которая связана с несимметричным распределением заряженных частиц у границ раздела фаз, то есть образуется *двойной электрический слой*, возникновение которого обусловлено переходом ионов из одной фазы в другую, избирательной адсорбцией на поверхности металла частиц из жидкой фазы и рядом других причин.

В большинстве случаев протекание электрохимической коррозии характеризуется локализацией анодного и катодного процессов на различных участках корродирующей поверхности металла, что приводит к неравномерному или местному коррозионному разрушению металлической поверхности.

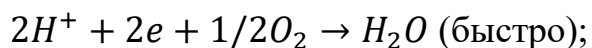
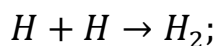
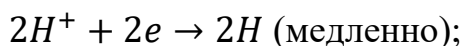
Основные реакции, протекающие в процессе коррозионного разрушения металла, представлены следующими реакциями.

НА АНОДЕ:

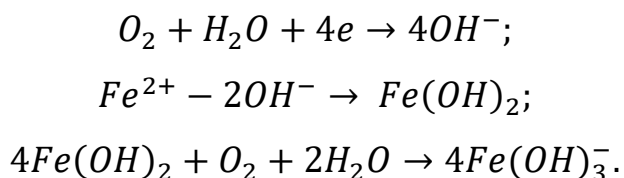


НА КАТОДЕ:

при  $pH < 4,3$



при  $pH > 4,3$



На процессы электрохимической коррозии металлов существенно влияют как внутренние, так и внешние факторы.

К внутренним факторам следует отнести: термодинамическую устойчивость металла, состояние его поверхности, структурную неоднородность, влияние напряжений и др.

К внешним факторам относятся факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии (температура, скорость движения среды, давление и др.)

Газ, нефть, конденсат и пластовая вода содержат в большинстве случаев растворенные газы, выделяющиеся из них по мере снижения давления при их подъеме. Наиболее коррозионно-активными газами являются  $H_2S$ ,  $CO_2$  и  $O_2$ .

### **Методы коррозионного мониторинга**

**Мониторинг** можно представить, как организованную с прогнозно-диагностическими целями систему спланированных в пространстве и времени наблюдений за состоянием реальных объектов. Существуют различные классификации методов коррозионного мониторинга:

- общему характеру – лабораторные, внелабораторные (пилотные) и эксплуатационные (полевые);
- периодичности – периодические (визуальный, весовой, ультразвуковой, радиографический) и непрерывные (химический анализ Кс, измерение электрического сопротивления);
- продолжительности – длительные и ускоренные;
- отношению к объекту измерения – прямые исследования (визуальный осмотр, химические методы, методы фиксации коррозионных центров, измерение линейных размеров) и косвенные (методы весовой, световых эффектов, фотостимулированной электронной эмиссии, теплового эффекта, механические, электрохимические, оптические, и т.д.);
- показателям состояния металла – изменение внешнего вида, потеря массы, уменьшение геометрических размеров, скорость потери массы, скорость уменьшения размеров, глубина проникновения разрушений, скорость проникновения, коэффициент неравномерности, и т.д.

### **Методы защиты от коррозии**

Методы защиты от коррозии можно разделить на физические, технологические и химические.

К физическим методам можно отнести:

- Протекторная защита;
- Применение коррозионностойких материалов;
- Применение защитных покрытий.

Технологические методы защиты от коррозии:

- Ограничение водопритока;
- Предотвращение попадания кислорода;
- Снижение температуры перекачиваемой жидкости;
- Исключение закачки в систему пресной воды содержащей анаэробные бактерии;
- Снижение скорости потока;

Химические методы защиты от коррозии:

- Применение ингибиторов с низкой коррозионной активностью;
- Применение для закачки технологических жидкостей имеющих низкую коррозионную активность;
- Предупреждение смешивания сероводородной продукции с продукцией, которая его не содержит.

### **Применение ингибиторов коррозии**

Применение ингибиторов является одним из наиболее эффективных и экономически целесообразных методов борьбы с коррозией.

Основное назначение - снижение активности газовых и электролитических сред, а также предотвращение активного контакта металлической поверхности с окружающей средой. Ингибитор должен обладать хорошей растворимостью в коррозионной среде и высокой адсорбционной способностью на поверхности металла

Ингибиторы коррозии классифицируют следующим образом.

- *По типу коррозионной среды:*
  - ингибиторы кислотной коррозии (в том числе  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ );
  - ингибиторы коррозии в водно-солевых растворах;
  - ингибиторы биоповреждений (бактерициды).
- *По типу замедляемых коррозионных процессов:*
  - ингибиторы газовой (в том числе атмосферной) коррозии;
  - консерванты;
  - ингибиторы коррозионно-механического разрушения;
  - ингибиторы наводороживания и т.д.
- *По составу:*
  - органические и неорганические;
  - азотсодержащие соединения;
  - кислородсодержащие соединения;

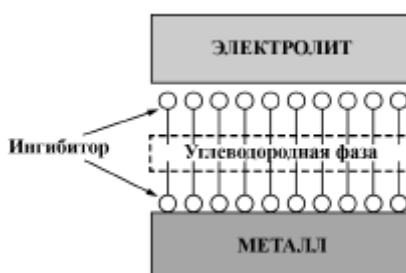
- серосодержащие соединения;
- фосфорсодержащие соединения и др.
- *По характеру воздействия на поверхность:*
  - блокирующие;
  - энергетические;
  - смешанные (энергетически-блокирующие).
- *По характеру влияния на коррозионный процесс:*
  - катодного действия;
  - смешанного (анодно-катодного) действия.
- *По способу нанесения:*
  - дозируемые в коррозионную среду;
  - летучие;
  - ингибированные смазки;
  - ингибированные оберточная бумага и пленка;
  - ингибированные пористые адсорбенты.

Большинство ингибиторов, используемых в нефтегазодобывающей промышленности, относится к производным азот-, серо-, кислород- и фосфорсодержащих веществ сложной структуры.

Основным сырьем для производства ингибиторов коррозии в настоящее время являются пиридиновые основания, низкомолекулярные и высокомолекулярные амины и оксиамины, синтетические жирные кислоты, высокомолекулярные спирты, хинолиновые основания, имидазолины, производные тиомочевины, уротропина, фосфорсодержащие соединения, а также побочные продукты производства синтетических каучуков, коксохимического и нефтехимического производства.

Механизм действия ингибитора и его защитный эффект зависят от строения реагента; от молекулярной массы реагента; от длины углеводородного заместителя и степени его разветвленности; от природы гетерогенного атома ( $O < N < S < Se$ ); от количества заместителей; от материала и состояния защищаемой поверхности; от типа коррозионной среды; от величины механических нагрузок.

Влияние органических ингибиторов коррозии на кинетику электрохимического растворения металла возможно лишь в условиях адсорбции этих веществ на корродирующей поверхности.



Большинство применяемых в промышленности ингибиторов коррозии растворимы в углеводородах, которые и являются переносчиками нерастворимого в воде ингибитора. Ингибиторы как поверхностно-активные субстанции образуют в электролитах коллоидные мицеллы с содержащимися в них углеводородами. Микрокапли углеводородов, стабилизированные на поверхности молекулами ингибитора, переходят в водную фазу, причем молекулы ингибитора ориентированы на поверхности углеводородных мицелл углеводородной цепочкой в их внутреннюю часть, а полярной группой - в объем электролита.

Возникшие ассоциаты диффундируют вглубь водной фазы и при столкновении с отрицательно заряженной поверхностью металла активно с ней взаимодействуют. В результате на поверхности металла образуется бимолекулярный слой, в котором первым является слой, хемосорбированный металлом, а второй - ориентирован в противоположном направлении - полярной группой к объему электролита. Между этими слоями содержится соответствующее количество углеводородов из внутренней части мицеллы. Эти параллельно происходящие процессы создают на поверхности металла защитный слой, противостоящий коррозии. Этот слой обладает значительной устойчивостью и сохраняет свои свойства в течение определенного времени после удаления ингибитора из среды (так называемое последствие).

### **Защита подземного оборудования добывающих скважин ингибиторами коррозии**

Основным видом коррозионных повреждений подземного оборудования добывающих скважин при уголекислотной коррозии является локальная коррозия внутренней поверхности НКТ. сквозные коррозионные язвы нарушают герметичность лифта, что при механизированном способе добычи приводит к дорогостоящим преждевременным ремонтам скважин, а также к выходу из строя. Интенсивная коррозия может приводить к обрывам НКТ и падению её части в скважину. Ингибиторы коррозии являются действенным средством для снижения скорости коррозии подземного оборудования добывающих скважин.

Подачу ингибиторов коррозии в добывающие скважины осуществляют с помощью способов:

- 1) периодическое нагнетание раствора ингибитора в ПЗП;
- 2) периодическая подача раствора ингибитора в затрубное пространство скважины (кольцевое пространство между обсадной колонной и НКТ);
- 3) постоянная подача ингибитора на прием насоса с помощью дозирующего устройства и специальных трубок, которые при подземном ремонте устанавливают с внешней стороны НКТ от устья скважины до приема насоса, выводят из скважины через фонтанную арматуру и подключают к насосу дозирующего устройства.

Предпочтительным является последний способ.

*Периодическое нагнетание раствора ингибитора в ПЗП* обычно проводят во время подземных ремонтов скважин, непосредственно перед спуском подземного оборудования и после промывки скважины до искусственного забоя. ингибитор нагнетают (закачивают) в пласт в виде 10–15 %-ного раствора. так как для защиты подземного оборудования скважин в основном применяют нефтерастворимые или вододиспергируемые реагенты, то в качестве растворителя используют нефть. Если по тем или иным причинам для нагнетания в ПЗП выбран водорастворимый ингибитор коррозии, то раствор готовят на воде.

Период активного ингибирования, т.е. *фактическое время выноса ингибитора в количестве, достаточном, чтобы концентрация ингибитора коррозии в водной фазе продукции скважины была не ниже концентрации ингибитора коррозии в водной фазе продукции скважины*, не равен планируемому времени выноса ингибитора из пласта. Период активного ингибирования зависит от дебита скважины: при малых дебитах период активного ингибирования больше  $t_v$ , при больших – меньше.

Технология обработки скважин методом *периодической подачи раствора ингибитора коррозии в затрубное пространство* скважин является более простой по сравнению с описанной выше технологией нагнетания раствора ингибитора в ПЗП. Отчасти поэтому она и распространена более широко. Ингибитор коррозии подают в затрубное пространство скважин также в виде 10–15 %-ного раствора в нефти или воде. Преимущество данной технологии по сравнению с технологией нагнетания раствора ингибитора в ПЗП заключается в том, что обработки можно производить периодически при эксплуатации скважин, а не только во время подземных ремонтов скважин.

Недостатком является необходимость более частых (в среднем один раз в 30 сут) обработок.

Технология периодической подачи раствора ингибитора коррозии в затрубное пространство скважин также не обеспечивает эффективной защиты от коррозии внешней поверхности корпусов насосов и двигателей УЭЦН в скважинах.

Наиболее простой и экономичный способ защиты от внешней коррозии корпусов насосов и двигателей УЭЦН – применение защитных покрытий. При всем многообразии защитных покрытий, разработанных к настоящему времени, лишь немногие из них можно успешно применять в тех условиях, в которых работают УЭЦН: *повышенное давление и температура и высокие скорости потока коррозивной среды*. Происходит вздутие и отслаивание покрытий, образование глубоких (до металла) царапин и трещин в результате скользящих ударов при спуске УЭЦН в скважины, ухудшение теплоотдачи корпусов двигателей, приводящее к их перегреву и выходу из строя.

На нефтяных месторождениях Западной Сибири и Урало-Поволжья были испытаны различные защитные покрытия и технологии их нанесения: холодное цинкование, электроискровое напыление, ряд импортных полимерных покрытий. Например в качестве покрытий может быть использован композит на основе эпоксидной смолы, модифицированной кремнийорганическими соединениями. Высокая механическая прочность покрытия предотвращает появление глубоких (до металла) царапин.

## **Тема 6 БУРОВЫЕ ЖИДКОСТИ**

### **План лекции**

- **Функции промывочных жидкостей**
- **Основные виды буровых промывочных жидкостей. Их свойства**
- **Технологические параметры буровых жидкостей**
- **Химические реактивы и материалы для приготовления буровых растворов**

При бурении скважин для их промывки и продувки применяются жидкие и газообразные очистные агенты. Основным и наиболее распространенным типом очистного агента являются буровые промывочные жидкости (ПЖ).

### **Функции промывочных жидкостей**

При бурении скважин промывочные жидкости выполняют функции:

#### **а) Гидродинамические:**

- вынос продуктов разрушения горных пород из скважин и освобождение от них на дневной поверхности (термины «промывочная жидкость», «очистной агент» характеризуют функцию удаления шлама из скважины, как основную);
- размыв горной породы на забое скважины, очистка долота;
- привод забойных двигателей, ударных машин, эжекторных устройств в составе компоновки низа бурильной колонны.

#### **б) Гидростатические:**

- сохранение целостности стенок скважины, сложенных неустойчивыми, трещиноватыми горными породами, за счет противодействия на стенки скважины;
- предотвращение проникновения в ствол скважины воды, нефти и газа из пластов, вскрываемых буровой скважиной;
- удержание частиц шлама и утяжелителя во взвешенном состоянии при прекращении циркуляции в скважине;
- снижение нагрузки на талевую систему.

#### **в) Коркообразование:**

- уменьшение сил трения бурового снаряда и обсадных труб о стенки скважины;
- снижение проницаемости, повышение устойчивости стенок скважин за счет коагуляции трещин и пор;

- сохранение или усиление степени связности слабосцементированных горных пород.

г) *Физико-химические:*

- повышение буримости горной породы;
- поддержание устойчивости стенок скважины химическими реакциями;
- предохранение бурильных, колонковых и обсадных труб и элементов их соединения от коррозии и абразивного износа;
- отвод тепла от породоразрушающего инструмента при его работе на забое скважины.

д) *Прочие функции:*

обеспечение: изучения геологического разреза скважины при помощи геофизической аппаратуры (ГИС);

- изучения шлама (выбуренных частиц горной породы) пластовых флюидов (жидкостей и газов) поступающих в ПЖ на забое и по стволу скважины;
- теплового режима в многолетнемерзлых породах и льдах при их проходке.

## **Основные виды промывочных жидкостей**

### **Техническая вода**

Техническая вода (пресная, морская) применяется преимущественно при бурении монолитных, плотных, устойчивых горных пород в скважинах глубиной не более 3000 м.

*При бурении по мерзлым, льдистым породам с незначительной отрицательной температурой (до  $-2^{\circ}\text{C}$ ) используют охлажденную воду (до  $0^{\circ}\text{C}$ ) при условии ее непрерывной циркуляции и слабой минерализации.*

Вода обладает низкой плотностью, малой вязкостью, считается хорошим растворителем, понижает прочность разбуриваемых пород, имеет высокую мгновенную и интегральную фильтрацию, достаточные охлаждающие и смазочные свойства. Применение воды наиболее целесообразно при алмазном бурении, при использовании гидромониторных долот на относительно небольших глубинах бурения, при вскрытии водоносных горизонтов.

Применение воды в качестве промывочной жидкости имеет **недостатки:**

- промывка водой вызывает ослабление относительно устойчивых стенок скважины, приводящее к осыпанию и обвалам горных пород и связанным с ними осложнениям в процессе бурения;
- вода не способна удерживать шлам во взвешенном состоянии при остановке циркуляции ПЖ, что является причиной его осаждения на забой и прихватов инструмента в случае неоперативных действий бурового персонала по предупреждению осложнения;
- при переходе с промывки водой на более плотную (глинистую) ПЖ рекомендуется, увеличивать поэтапно (во избежание гидроразрывов проницаемых пород).

-воду не применяют при бурении глинистых сланцев, аргиллитов, алевролитов, солевых отложений и глин, многолетнемерзлых пород нескального типа, так как это может привести к их разупрочнению, потере устойчивости и возникновению осложнений в виде сужений ствола, осыпей и обвалов стенок скважины.

### Глинистые растворы

Глинистые ПЖ – это не раствор глины в воде, а «дисперсная суспензия».

а) *Нормальные глинистые ПЖ.* Их широко применяют при забурировании и бурении скважин в песчано-глинистых отложениях, известняках, и других породах, теряющих устойчивость при насыщении водой или размываемых при ее циркуляции.

Основные компоненты глинистых растворов:

- качественная местная комовая глина или товарный (бентонитовый, каолининовый) глинопорошок (до 15–35 %),
- техническая вода (пресная или морская),
- химические реагенты.

Глинистые растворы используют при бурении в условиях, не связанных с серьезными осложнениями в процессе бурения (интенсивные поглощения, осыпи, обвалы, набухание пород, водо-, нефте-, газопроявления и т.п.).

б) *Утяжеленные глинистые растворы.* Их используют в разрезах, представленных толщами слабоустойчивых, легко разрушающихся при обнажении горных пород, при высоких пластовых давлениях и возможных выбросах воды, нефти или газа из скважины.

Основа этих растворов – качественный глинистый раствор. Утяжеление глинистого раствора до плотности  $1,3 \div 1,35 \text{ г/см}^3$  достигается увеличением концентрации глинистой фазы. Дальнейшее утяжеление производят, добавляя инертные утяжелители: барит, магнетит, гематит, колошниковую пыль и др.

в) *Малоглинистые и полимерглинистые ПЖ.* Эти ПЖ характеризуются малым содержанием глинистой твердой фазы, небольшой вязкостью, низкой плотностью и малым значением статического напряжения сдвига.

Малоглинистые растворы готовят из качественной местной комовой глины или бентонитового глинопорошка (до 4–8 %), технической воды и химических реагентов. По сравнению с глинистыми ПЖ концентрация реагентов в этих ПЖ обычно выше. Их применяют при наличии частичных поглощений, возникновении признаков осложнений при бурении на воде и т.п.

Полимерглинистые (полимербентонитовые) промывочные растворы рекомендуются при колонковом алмазном бурении.

Полимербентонитовые промывочные жидкости с негидролизированным полиакриламидом и бентонитовым глинопорошком (качественной местной комовой глиной) целесообразно использовать при скоростном бурении в монолитных с незначительной трещиноватостью, устойчивых, не содержащих глин горных породах, полимербентонитовые промывочные растворы с гидролизированным полиакриламидом и бентонитовым глинопорошком (качественной местной комовой глиной) **применяют при бурении в трещиноватых, средне- и слабоустойчивых горных породах, включающих**

***глиносодержащие разновидности, а также в зонах тектонических нарушений.***

Полимерглинистые (полимербентонитовые) растворы содержат: глину (бентонит) 2–5 %, полимер 0,1–0,5 % и химические реагенты, вводимые избирательно.

В качестве реагентов стабилизаторов применяются вещества: карбоксиметилцеллюлозные (КМЦ) разной степени полимеризации, реже крахмальные реагенты, и как было названо выше – полиакриламиды, гидролизированный полиакрилонитрил и др.

г) *Естественные (глинистые) растворы.* Образуются при бурении глиносодержащих, аргиллит-алевролитовых пород за счет поступления в ПЖ тонкодисперсного шлама глин.

Имеют по сравнению с «нормальными» глинистыми растворами повышенную плотность, водоотдачу, абразивность. Обработкой химическими реагентами и стабилизаторами, а также механической очисткой приводятся к параметрам «нормальных» и утяжеленных до плотности  $1,3 \div 1,35$  г/см<sup>3</sup> глинистых растворов. Расход реагентов на стабилизацию таких ПЖ выше, чем при приготовлении «нормальных» глинистых ПЖ из качественных глинопорошков.

### **Безглинистые ПЖ**

Промывочные жидкости, содержащие в качестве твердой фазы неглинистые вещества и материалы, наиболее применимы при вскрытии водо-, нефте-, газоносных горизонтов, где они обеспечивают восстановление проницаемости продуктивных пластов при освоении скважин. По составу твердой фазы ПЖ могут называться, например:

- а) *меловые ПЖ* (твердая фаза – мел);
- б) *известковые, известково-битумные* (известь, битум);
- в) *гуматные.*

Основным отличительным признаком гуматных ПЖ является наличие в них торфа, бурого угля, сапропеля, поставщиков природного реагента-стабилизатора: гуминовых веществ (кислот), натриевые соли которых позволяют улучшать технологические параметры ПЖ.

По сравнению с глинистыми ПЖ, органогенные (гуматные) жидкости обладают меньшей плотностью и менее стойкой коагулирующей способностью (Отложение глинистых или илистых частиц на поверхности и в порах водопроницаемой породы, в результате чего снижается ее водопропускная способность) по отношению к коллекторам воды и нефти. Гуматные реагенты: углещелочной реагент (УЩР), торфощелочной реагент (ТЩР) давно и успешно используются для стабилизации глинистых дисперсий, т.е. для обработки глинистых ПЖ с целью улучшения их технологических свойств (параметров).

Стабилизация достигается обычно щелочной активацией гуминовых кислот путем обработки дисперсии сухим едким натром NaOH в среднем до 0,4 %, соотношение щелочь-сапропелевая крошка находится в диапазоне около 1:15 в зависимости от содержания в сапропеле гуминовых кислот.

### Солестойкие ПЖ

Солестойкие ПЖ применяют при разбуривании соленосных отложений или при чередовании пластов соли с пропластками терригенных отложений (**обломочные отложения, состоящие из обломков горных пород и минералов**). Эти растворы позволяют предотвратить (полностью или частично) образование осыпи терригенных прослоев, осаждение соли в желобах, снижение выхода керна и др.

а) *Солестойкие глинистые растворы* готовят на основе нормальных глинистых растворов, обработанных химическими реагентами. По степени минерализации глинистые растворы подразделяются на:

- слабоминерализованные (1–3 % хлористого натрия),
- минерализованные (3–10 % хлористого натрия);
- высокоминерализованные (> 10 % хлористого натрия).

При содержании солей до 1–1,5 % глинистые растворы обрабатывают любыми реагентами – понизителями водоотдачи и понизителями вязкости. При большей степени минерализации следует применять солестойкие стабилизаторы.

Высокоминерализованные глинистые растворы необходимо подвергать комбинированной обработке: крахмальными реагентами и КМЦ. При полиминеральном насыщении ПЖ калийно-натриево- магниевыми солями содержание в ПЖ стабилизаторов может достигать 2 % и более. Плотность ПЖ 1,3 г/см<sup>3</sup> и более.

б) *Высокоминерализованный безглинистый крахмальный раствор* (ВМБKR) используется с целью предотвращения вспучивания стенок скважины и образования на них толстых рыхлых корок, кавернообразования и растворения керна солей. Плотность в зависимости от минерализатора (поваренная соль, хлористый калий и магний) может иметь значение до 1,3 г/см<sup>3</sup>, условная вязкость около 18 – 20 сек.

### Эмульсионные ПЖ

ПЖ, содержащие кроме водной фазы обычно углеводородную жидкость (нефть, дизтопливо и т.п.). Как правило это структурированные (стабилизированные) глинистые ПЖ, содержащие эмульгированные в ней нефть или другие добавки. Реже применяют «инвертные» эмульсии – ПЖ, в которых дисперсионной средой является углеводородная жидкость, а дисперсной фазой – вода.

Твердой дисперсной фазой в инвертных эмульсиях является гидрофобизированный глиноматериал, известь.

### Аэрированные ПЖ

ПЖ, которые аэрируют, в основном, для снижения их плотности в зонах поглощений. При бурении на нефть может осуществляться газирование ПЖ нейтральными невзрывоопасными газами: азот, выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания и т.д.

### Солевые растворы

Применяют при бурении в многолетнемерзлых породах, теряющих устойчивость при оттаивании, в отложениях солей и сильно заиленных глинах.

Эти растворы представляют собой техническую воду с добавлением солей хлористого натрия, хлористого кальция и хлористого магния в концентрациях, подобранных в соответствии с температурой пород, слагающих стенки скважин или содержания в разрезе солей.

В практике бурения скважин в северных широтах встречаются два основных типа мерзлых пород: мерзлые сухие породы, не содержащие в свободном состоянии воды и льда, и льдистые мерзлые породы, содержащие в порах, трещинах и кавернах свободную воду или лед. Основное условие эффективного бурения скважин в таких условиях – использование промывочной жидкости, имеющей температуру замерзания, близкую к температуре мерзлых пород, но всегда на 2–3 °С выше.

При бурении с промывкой водными растворами солей рекомендуется вводить в промывочную жидкость ингибиторы коррозии (двузамещенный фосфат аммония, катапин КИ-1 и др.).

Основной областью применения солевых растворов является подземный ремонт эксплуатационных нефтяных и газовых скважин, где они называются «жидкостями глушения» и служат для создания гидростатического противодействия на пласт на период подземного ремонта, т.е. для остановки работы скважины.

### **Технологические параметры буровых промывочных жидкостей**

Качество ПЖ должно проверяться перед ее использованием в технологическом процессе, в ходе бурения скважины в нормальных и осложненных условиях, при начавшихся осложнениях и выравнивании показателей. Контролируемые параметры можно **разделить на группы**.

К *первой* относятся параметры, контроль которых обязателен для всех скважин: *плотность, вязкость, статическое напряжение сдвига через 1 и 10 мин., водоотдача, толщина фильтрационной корки, концентрация твердых примесей (песка), концентрация водородных ионов*.

Ко *второй* группе относятся специальные параметры ПЖ, контроль которых необходим для скважин с осложненными геологическими и гидрогеологическими условиями (поглощение промывочной жидкости, осыпи и обвалы, нефтегазо- и водопроявления, высокая минерализация напорных пластовых вод и др.). Эта группа включает: *показатели фильтрации, содержание газа, степень минерализации вод, содержание и состав твердой фазы, напряжение пробоя (для эмульсионных растворов)*.

К *третьей* группе относятся параметры, дающие дополнительные сведения о ПЖ, контроль которых осуществляется технологической службой предприятия, включая службу промывочных жидкостей. Частота и объем контроля определяются в зависимости от особенностей протекания технологического процесса, качества исходного сырья, других конкретных местных условий, которые влияют на показатели ПЖ.

Пробу ПЖ рекомендуется отбирать как при выходе ее из скважины, так и при входе в нее. В первом случае она берется непосредственно у устья скважины, во втором – из приемной емкости «на всосе» бурового насоса. Обязательные параметры определяют на буровой сразу после отбора пробы.

## Химические реактивы и материалы для приготовления буровых растворов

Химические реагенты используются для:

- придания БЖ необходимых технологических свойств;
- защиты используемых растворов от окружающего воздействия (шлама, температур, давлений и т.д.)
- восстановления или поддержания в допустимых пределах свойств БЖ.

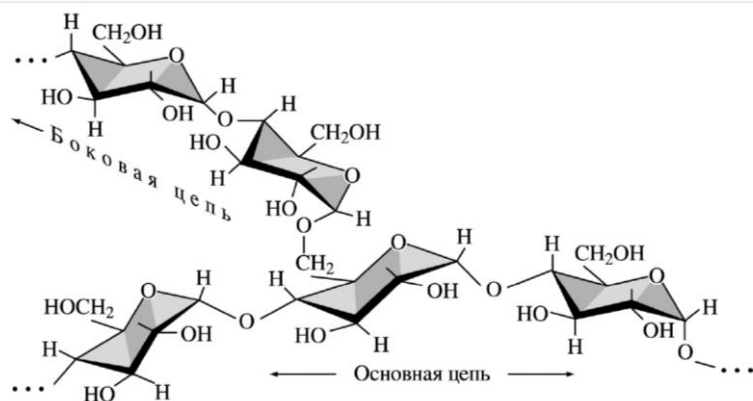
Химические реагенты классифицируют по следующим признакам:

- составу;
- химической природе;
- назначению;
- солестойкости;
- термостойкости.

Далее рассмотрим характеристики основных групп компонентов.

### Полимеры

В качестве полимерных компонентов БЖ может быть использованы природные полимеры, например, крахмал и его производные. Крахмал применяется в виде щелочного клейстера. Количество щелочи в нем подбирается опытным путем. В среднем требуется 1-1,5% каустической соды (на сухое вещество). В сильноминерализованных водах концентрацию увеличивают до 2-4%. Крахмальный клейстр целесообразно применять для снижения водоотдачи сильнозасоленных пород.



Строение крахмала

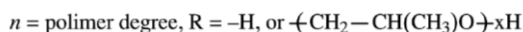
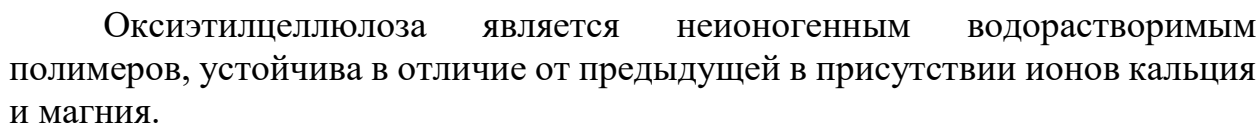
Недостатки:

- низкая термостойкость (до 100)
- крахмал подвержен ферментации

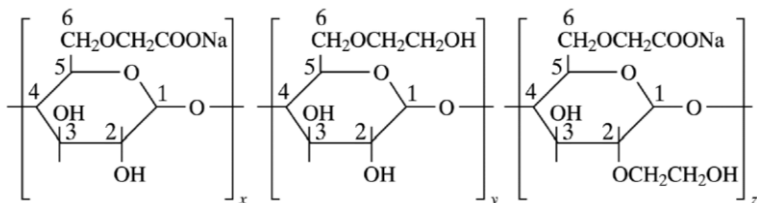
Подавить разложение крахмала можно повышая pH раствора до 11-12, вводя бактерициды (формалин, фенол).

Имеются различные методы модификации крахмала путем окисления, фосфатирования, обработкой ферментами, аминами, альдегидами и др.

Наиболее распространенными компонентами БЖ являются эфиры целлюлозы. В зависимости от условий использования используются эфиры различной степени полимеризации и модификаций.

$$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COONa} \\ | \\ \text{H} \quad \text{O} \\ | \quad / \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{—O—} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$$


Карбоксиметилоксоэтилцеллюлоза (КМОЭЦ) – водорастворимый полимер со смешенными функциональными группами. Цель её создания – улучшить растворимость ОЭЦ за счет введения карбоксиметильных групп



Гуар— полисахарид природного происхождения. При взаимодействии гуара с пропиленоксидом получают более термостабильный полимер— гидроксипропилгуар. Гуар применяется в качестве стабилизатора и загустителя БЖ.

Недостатки: низкие технологические свойства, требуется использование в комплексе с другими полимерами.

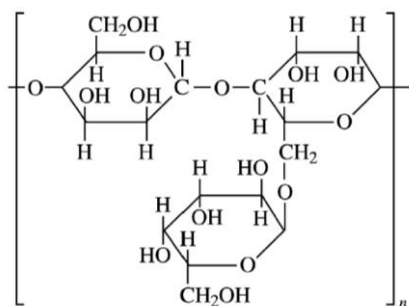


Рис. 2.11. Структура гуарового полимера

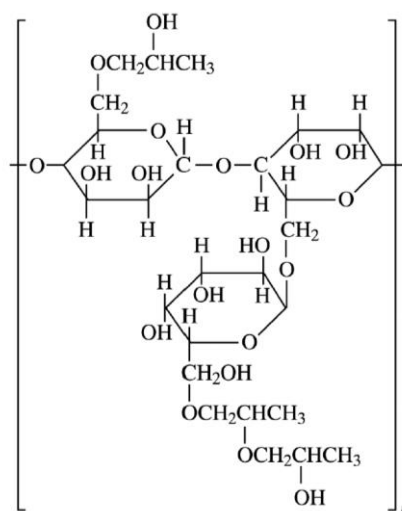


Рис. 2.12. Структура гидроксипропилгуара

Ксантановая смола (биополимер) применяется для загущения буровых растворов с малым содержанием дисперсной фазы, а также для улучшения фильтрационных свойств.

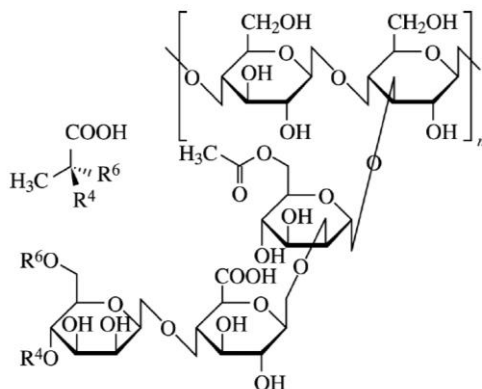


Рис. 2.13. Структура ксантанового биополимера

Достоинства: высокая загущающая способность при малых концентрациях; устойчивость к действию солей.

Недостатки: ограниченная термостойкость (до 120); подверженность ферментативному разложению.

Акриловые полимеры – синтетические полимеры, получаемые путем полимеризации соответствующих мономеров, содержащих амидную и карбоксильную группу. Они используются в качестве понизителей фильтрации, флокулянтов, структурообразователей, ингибиторов глинистых пород. Также являются смазочной добавкой.

Основными реагентами этой группы являются: полиакрилонитрил (гипан), а также его аналоги порошкообразный акриловый полимер АПА, гипан-Н и т.д.



Рис. 2.14. Строение акриловых полимеров

Реагенты на основе гидролизного лигнина, который является отходом при производстве спирта из древесины, подсолнечной лузги и т.п. служит сырьем для получения ряда реагентов для БЖ, в том числе электролитов.

К **электролитам** можно отнести:

- Реагенты натриевой группы:

1. NaOH — гидроксид натрия, едкий натр
  - повышение щелочности глинистых буровых растворов;
  - обеспечение растворимости органических реагентов, содержащих карбоксильные группы;
  - связывание двух валентных катионов путем образования слабо—растворимых соединений;
  - нейтрализация сероводорода, попадающего при бурении в БПЖ.
1. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — карбонат натрия, кальцинированная сода
  - обработка буровых растворов с целью связывания двухвалентных катионов (Ca, Mg), попадающих в БР при бурении гипсовых пород, а также с пластовой водой.
  - повышение щелочности раствора и улучшения качества глин.
2. NaCl — хлорид натрия, поваренная соль
  - насыщение растворов при бурении с целью повышения плотности раствора (для предотвращения водо—, газо— и нефтепроявлений);
  - насыщение растворов при бурении соленосных горизонтов для предотвращения растворения породы;
  - усиление структурообразования в растворах по сравнению с пресными растворами.
3. силикат натрия, жидкое стекло
  - повышение pH глинистых растворов;
  - регулирование плотности БНЖ (разжижение глинистых растворов);
  - повышение термостойкости растворов, в состав которых входят полимеры;
  - модификация глинистых пород с целью повышения их прочности
- Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> — тетраборат натрия, бура
  - ингибирование термоокислительной деструкции реагентов на ос—нове эфиров целлюлозы.

- Реагенты калиевой группы:

$\text{KOH}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$

Широкое применение данные соли получили в последние десятилетия, так как было показано, что присутствие катионов калия препятствует диспергированию и набуханию глин. Калиевые реагенты выполняют те же функции, которые были перечислены для натриевых реагентов.

- Реагенты кальциевой группы:

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — сульфит кальция, гипс

Применяется для подавления гидратации (диспергирования, набухания разбураемых глин).

$\text{Ca}_2\text{CO}_3$  — карбонат кальция, углекислый кальций

применяется в качестве утяжелителя и наполнителя буровых растворов

- Соли алюминия и железа•

$\text{Al}_2\text{SO}_4$  — сульфат алюминия

применяется в качестве компонента вязкоупругих смесей

$\text{FeSO}_4$  — сульфат железа (II), железный купорос

- используется для приготовления феррохромлигносульфоната — реагента—стабилизатора буровых растворов;

- применяется как компонент эмульсионных буровых растворов на углеводородной основе.

$\text{FeCl}_3$  — хлорид железа (III)

- В сочетании со щелочью используется для очистки воды от сероводорода при бурении скважин водой.

- Используется для закачки в сероводородсодержащие пласты с целью снижения их проницаемости.

### **Кремнийорганические жидкости**

Кремнийорганические жидкости — это синтетические олигомеры или полимеры, содержащие в макромолекуле атомы кремния и углерода. Используются как гидрофобизирующие добавки, предотвращающие диспергирование, гидратацию и переход выбуренных глин в БПЖ. Также применяются как регулятор щелочности глинистых растворов.

### **ПАВ**

При строительстве скважины ПАВ применяются для следующих целей:

- понижение твердости пород при бурении;
- повышение смазочных свойств буровых растворов;
- повышение термостойкости БПЖ; эмульгирование нефти в растворах;
- аэрирование буровых растворов.

Виды (марки) применяемых ПАВ:

- анионактивные ПАВ — сульфонаты, сульфонол;
- неионогенные ПАВ - оксиэтилированные моно— и ди— алкилфенолы, сульфамид;
- катионактивные ПАВ — катамин—АВ (четвертичное аммониевое соединение, получаемое конденсацией третичного амина и бензохлорида), карбозалин—С, амин С.

Синтетические ПАВ должны удовлетворять следующим требованиям:

- полностью растворяться в пластовой и технической воде;
- снимать межфазное натяжение на границе раздела «фильтрат бурового раствора—нефть» при возможно малых концентрациях;
- повышать смачиваемость поверхности коллектора нефтью, т.е. обладать гидрофобизирующими свойствами;
- незначительно адсорбироваться на поверхности кварцевых, карбонатных и глинистых пород;
- предупреждать образование в ПАП эмульсии, а если она образуется, то снижать ее стойкость;
- предупреждать коагуляцию твердой фазы бурового раствора и шлама и не допускать выпадения их в осадок;
- способствовать вскрытию пласта при минимальных затратах; не оказывать влияния на основные параметры раствора.

## **Тема 7 ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ И ВОДЫ**

### **План лекции**

- Физико-химические свойства поверхностно-активных веществ (ПАВы).
- Технологии промысловой подготовки нефти
- Водонефтяные эмульсии.
- Деэмульгаторы, «обратные» деэмульгаторы,
- Пеногасители.
- Очистка нефтесодержащих сточных вод

### **Физико-химические свойства поверхностно-активных веществ (ПАВы).**

Добыча нефти на месторождении представляет собой непрерывное многотонажное производство, которое включает следующие этапы:

1. Извлечение из недр пластовой нефти с сопутствующими водой и газом, а также подъем продукции на поверхность;
2. Компенсация добытой нефти обратной закачкой в залежь добытой воды и воды из других источников.
3. Сбор и внутрипромысловый транспорт добывающих скважин от их устьев до замерных установок, а также центральных пунктов сбора.

Различают понятия сырая и товарная нефть (ГОСТ 3.51858-2002):

**Сырая нефть** - это нефть, извлекаемая на поверхность, и содержащая смесь углеводородов широкого физико-химического состава, пластовую воду с растворенными в ней солями; попутные углеводородные газы (C1-C4), кислые газы (сероводород, углекислый газ), а также механические примеси, которые представлены в виде твердых частиц (песок, глина и т.д.).

**Товарная нефть** – это нефть, подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованием нормативных документов.

Обводненность скважинной продукции в России с каждым годом увеличивается. Но прежде, чем закачать эту воду обратно в пласт необходимо

провести подготовку. Однако не только воды требует подготовки, но и товарные нефть и газ.

Для получения товарной нефти и попутного газа, а также воды, которую можно закачать обратно в пласт применяют специальные технологические установки, на которых происходят процессы обезвоживания и обессоливания нефти, очистки газа от кислых компонентов и его осушка, а также очистка пластовой воды от капель нефти, механических примесей и солей металлов.

### **Водонефтяные эмульсии.**

Термин «эмульсия» происходит от латинского *emulgeo* – «доить», поскольку одной из первых изученных эмульсий было молоко, где капли животного жира распределены в объеме воды. В специальной литературе можно найти различные определения понятия эмульсии. Мы примем следующее определение: эмульсия – это гетерогенная система, состоящая из двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых (называемая внутренней или дисперсной фазой) распределена в другой (внешней фазе или дисперсионной среде) в виде мелких капель (глобул).

Линейный размер глобул может быть от 0,001 мм до 1 мм<sup>34</sup>. Нефтяные эмульсии являются полидисперсными, т.е. такими, которые содержат глобулы различных размеров.

#### **Классификация эмульсий**

В коллоидной химии принята следующая классификация эмульсий:

- эмульсии первого рода, или прямые (тип «масло в воде»), – неполярная жидкость (например, нефть), распределенная в полярной жидкости (например, в воде);

- эмульсии второго рода, или обратные (тип «вода в масле»), – полярная жидкость, распределенная в неполярной жидкости.

Существует классификация эмульсий по их термодинамической устойчивости:

- лиофильные эмульсии образуются самопроизвольно при температурах, близких к критической температуре смешения жидких фаз; термодинамически устойчивые обратимые системы. В таких эмульсиях размер глобул дисперсной фазы не превышает 0,001 мм, что позволяет отнести их к высокодисперсным системам;

- лиофобные эмульсии возникают при принудительном, например механическом, диспергировании. Они термодинамически нестабильны и способны существовать только в присутствии эмульгаторов (см. ниже). Это грубодисперсные системы с размерами глобул более 0,001 мм. Эмульсии нефтяных промыслов относятся именно к этому типу.

Еще одна классификация разделяет эмульсии в зависимости от соотношения фаз:

- разбавленные эмульсии – эмульсии, содержащие менее 1 % объема дисперсной фазы. Нефтяные эмульсии с таким содержанием нефти могут быть как прямыми, так и обратными;

– концентрированные эмульсии – эмульсии, содержащие от 1 до 70 % объема дисперсной фазы. Такие эмульсии наиболее характерны при добыче, транспорте и подготовке нефти;

– высококонцентрированные эмульсии – эмульсии, содержащие более 70 % объема дисперсной фазы. Такие эмульсии имеют свойства геля и практически не способны к самопроизвольному разрушению.

Мы будем рассматривать только эмульсии, образующиеся при добыче, транспорте и подготовке нефти. Упомянем, что в англоязычной литературе, посвященной подготовке нефти, эмульсии первого рода принято называть обратными (reverse), а эмульсии второго рода – обычными (normal). С точки зрения процессов подготовки нефти это интуитивно понятно, но противоречит вышеприведенной классификации. Поэтому мы будем использовать следующие термины: «эмульсия “вода в масле”» («вода в нефти») или просто «эмульсия» (разд. 4.2–4.4), и «эмульсия “масло в воде”» («нефть в воде») (разд. 4.6).

### Разрушение эмульсий

Процесс разрушения водонефтяных эмульсий т.е. их разделения на нефть и воду, начинается с флокуляции. Флокуляция – это образование скоплений капель (глобул) дисперсной фазы (воды). Скопления капель, образованные в результате флокуляции, переходят из объема эмульсии к межфазной границе. Визуально хорошую флокуляцию характеризует прозрачная, без видимых капель воды, нефть в верхней части аппарата или бутылки<sup>35</sup>. Следующий шаг разрушения эмульсии – коалесценция. Это укрупнение (слияние) флокулированных капель при их столкновении друг с другом. Далее крупные капли воды выделяются (сепарируются) из объема эмульсии под действием силы тяжести.

Скорость выделения (сепарации) дисперсной фазы из эмульсии под действием силы тяжести описывается законом Стокса

$$V_c = \frac{2}{9} \cdot \frac{g r^2 (\rho_d - \rho_v)}{\mu}, \quad (4.1)$$

где  $V_c$  – установившаяся скорость выделения дисперсной фазы, м/с;  $r$  – радиус глобулы дисперсной фазы (радиус Стокса), м;  $\rho_d$  – плотность дисперсной фазы, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_v$  – плотность внешней фазы, кг/м<sup>3</sup>;  $\mu$  – динамическая вязкость внешней фазы, Па·с;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>.

Для полидисперсных систем, к которым относятся водонефтяные эмульсии, практически невозможно точно определить радиус Стокса. Кроме того, закон Стокса не учитывает важного фактора, влияющего на скорость разрушения эмульсии, – площадь поверхности сепарации. Тем не менее закон Стокса удобен для практических целей, поскольку указывает основные факторы, способствующие разрушению эмульсий:

– разность плотности нефти и воды: является движущей силой процесса разделения водонефтяных эмульсий под действием силы тяжести;

– вязкость нефти – чем она ниже, тем выше скорость выделения воды;

– размер глобул (капель) воды – скорость выделения капель воды возрастает пропорционально их радиусу во второй степени.

Выбор способа и аппаратного оформления процесса разрушения водонефтяной эмульсии (обезвоживания нефти, подготовки нефти) определяется количеством и свойствами эмульсии, поступающей на УПН, в первую очередь ее обводненностью, температурой и стабильностью (устойчивостью). При проектировании УПН научно-исследовательские и проектные организации выполняют исследование эмульсий и предлагают соответствующую технологию подготовки нефти. В нефтяной промышленности принято разделять технологии обезвоживания нефти на:

- механические;
- термические;
- химические;
- термохимические;
- электрические.

Механические технологии обезвоживания нефти – отстаивание, гидроциклонирование и фильтрация. **Отстаивание, как правило, применяют для отделения свободной (легко отделяющейся) воды.** Скорость разделения эмульсии здесь описывается законом Стокса. Применяют непрерывный или реже периодический режимы отстаивания. В отстойниках непрерывного действия отстаивание осуществляется в условиях постоянного движения эмульсии через аппарат. Различают горизонтальные (рис. 4.4) и вертикальные отстойники непрерывного действия. Последние (за рубежом их обозначают терминами «gun barrel» или «wash tank») использовались на раннем этапе развития нефтяной промышленности и сегодня практически не встречаются. В настоящее время в качестве вертикальных отстойников непрерывного действия используют технологические резервуары – вертикальные резервуары большого объема, размещаемые в конце технологической схемы подготовки нефти (рис. 4.5). В качестве отстойников периодического действия обычно используют те же технологические вертикальные резервуары: отстаивание происходит при неподвижном состоянии эмульсии. Стойкие мелкодисперсные эмульсии плохо разделяются при отстаивании: для их разрушения требуются дополнительные технологические операции.

Термические технологии обезвоживания нефти используют тепловую обработку эмульсии для ее разрушения. Как показано выше, при нагреве водонефтяной эмульсии уменьшаются вязкость и плотность нефтяной фазы, а также ослабевают бронирующие оболочки вокруг глобул воды, что способствует разделению эмульсии на нефть и воду.

Нагрев эмульсии осуществляют в специальных установках; температура нагрева до 70 °С. Разработан большой ассортимент таких установок, самыми распространенными из которых являются трубные печи. В них общий поток поступающей эмульсии разделяется трубами-змеевиками на несколько параллельных, что обеспечивает увеличение площади контакта эмульсии с нагревательными элементами и ее быстрый разогрев.

Одним из видов термических аппаратов являются сепараторы-подогреватели (heater treater). Аппараты такого типа впервые были использованы на морских добывающих платформах, благодаря тому, что они конструктивно (в одном сосуде (рис. 4.6)) совмещают процессы нагрева входящей жидкости, сепарации газа, обезвоживания нефти и очистки воды, т.е. заменяют несколько аппаратов. Сепаратор-подогреватель, как правило, состоит из двух секций – секции нагрева входящей жидкости и секции коалесценции (рис. 4.7).

Химические технологии обезвоживания нефти – применение специальных химических реагентов – деэмульгаторов для разрушения эмульсий. Деэмульгаторы, как правило, подают на вход системы подготовки нефти. Подача деэмульгатора в систему может быть как периодической, так и непрерывной. В настоящее время почти повсеместно применяют непрерывную подачу деэмульгаторов. Приемлемыми считаются дозировки деэмульгаторов 10–30 г на тонну подготовленной нефти, однако для разрушения стабильных эмульсий может потребоваться до 100–150 г деэмульгатора на тонну подготовленной нефти.

Термохимические технологии обезвоживания нефти, как понятно из названия, являются комбинацией двух предыдущих методов.

Электрические технологии обезвоживания нефти. Аппараты для разрушения эмульсий посредством воздействия на них электрического поля, называемые электродегидраторами (ЭДГ), работают на переменном токе промышленной частоты, реже на постоянном токе. Под действием электрического поля изначально сферическая капля воды трансформируется в диполь эллиптической формы. Наличие выраженных электрических полюсов облегчает сближение и коалесценцию капель воды. На эффективность работы ЭДГ влияют свойства эмульсии и ее обводненность, однако основной фактор эффективности – напряженность электрического поля. Напряжение на электродах колеблется от  $10^4$  до  $4,5 \cdot 10^4$  В.

Деэмульгирующее действие ПАВ было эмпирически обнаружено в середине прошлого века. Исчерпывающей модели воздействия деэмульгатора на процесс разрушения эмульсии пока не существует, что связано с многообразием протекающих при этом процессов. В упрощенном виде современное представление о механизме действия деэмульгатора, согласно теории академика П.А. Ребиндера, сводится к следующему. Деэмульгатор обладает большей поверхностной активностью, чем природные эмульгирующие вещества. При введении в эмульсию деэмульгатор адсорбируется на поверхностном слое глобул воды, пептизирует и вытесняет с него эмульгирующие вещества, заменяя их адсорбционным слоем и существенно снижая поверхностное натяжение, благодаря чему они относительно легко флокулируют и коалесцируют [11, 15, 16].

Таким образом, эффективный деэмульгатор должен обладать выраженным сродством к межфазной границе эмульсии, обеспечивать интенсивную флокуляцию и коалесценцию глобул воды, а также гидрофилизацию взвешенных частиц и перераспределение их в водную фазу.

Современный деэмульгатор представляет собой смесь специально подобранных активных основ (баз) в соответствующем растворителе. Количество баз в формуле различно, но в большинстве деэмульгаторов их от двух до четырех.

В зависимости от химической природы одни базы ускоряют выделение основной части воды, другие глубоко обезвоживают нефть, третьи являются смачивающими веществами для механических примесей и т.п. В эффективном реагенте базы не только выполняют индивидуальные функции, но и проявляют синергизм. Общая доля активных основ в товарной форме деэмульгатора редко превышает 40 % масс., остальное – растворитель, что обусловлено необходимостью обеспечить приемлемые технологические свойства реагента (низкую вязкость, низкую температуру застывания и др.).

### **Классификация деэмульгаторов**

Рынок деэмульгаторов чрезвычайно привлекателен для производителей реагентов нефтепромысловой химии в силу упомянутой выше фактической «безальтернативности» деэмульгатора при подготовке нефти (повторим, что авторам не известна ни одна УПН, которая функционировала бы сегодня без применения деэмульгаторов). Количество известных деэмульгаторов велико и продолжает стремительно нарастать, что привело к необходимости провести их классификацию. Приведем три наиболее распространенных подхода к классификации деэмульгаторов.

Ионогенные активные основы подразделяются на анионоактивные, катионоактивные и амфотерные. К анионоактивным относят вещества, молекулы которых диссоциируют в воде на катион металла или водорода и гидрофобный анион ПАВ, в состав которого входит основная углеводородная часть молекулы. Типичным представителем являлся описанный выше НЧК. Катионоактивные ПАВ – вещества, диссоциирующие в воде на поверхностно-активный катион и неактивный (малоактивный) анион. Эта немногочисленная группа включает в основном соли алкиламинов и пиридиновых соединений. К амфотерным ПАВ относят вещества, в молекуле которых одновременно присутствуют основные и кислотные группы. Диссоциируя, эти вещества образуют анионоактивные или катионоактивные ионы в зависимости от pH среды.

Неионогенные активные основы могут быть как водо-, так и нефтерастворимыми. Этот тип соединений позволяет широко варьировать свойства ПАВ путем изменения молекулярного веса гидрофильной и гидрофобной частей за счет комбинирования баз с различным гидрофильно-липофильным балансом.

Гидрофильно-липофильный баланс<sup>39</sup> (ГЛ Б) характеризует степень взаимодействия с водой отдельных групп, входящих в состав молекулы вещества. Количественно ГЛ Б есть отношение молекулярных масс гидрофильных и липофильных (т.е. гидрофобных) групп молекулы вещества и может иметь значения от 1 до 20 (по другим источникам, до 40). ПАВ, имеющие ГЛ Б меньше 10, преимущественно липофильны, больше 10 – преимущественно гидрофильны. Чем больше значение ГЛ Б (от 10 и выше),

тем сильнее проявляется гидрофильные свойства молекулы. Неионогенные активные основы имеют относительно высокую стоимость, но их эффективные дозировки значительно меньше, чем у ионогенных баз. Большинство современных деэмульгаторов состоят из неионогенных активных основ.

К первой группе относят деэмульгаторы, применяемые для разрушения водонефтяной эмульсии «вода в нефти». Базами для этой группы деэмульгаторов являются алкилфенолформальдегидные смолы, оксиалкилированные полиамины, модифицированные эпоксидные смолы, кремнийорганические соединения и др.

Вторая группа – реагенты, применяемые для разрушения водонефтяных эмульсий «нефть в воде», т.е. согласно подходу, принятому нами, эти реагенты мы не называем деэмульгаторами. Это «обратные» деэмульгаторы, которые мы рассмотрим в разд. 4.6.

К третьей группе относят реагенты комплексного действия, работающие одновременно как деэмульгаторы и ингибиторы коррозии. Это в основном реагенты, получаемые на основе оксиалкилированных полиалкиленполиаминов и тиазиновые четырехзамещенные аммониевые соли полиэпигалогидрина.

Четвертая группа – деэмульгаторы, применяемые для разрушения эмульсий с повышенным содержанием взвешенных частиц. Такие реагенты имеют в своем составе вещества, способствующие смачиванию взвешенных частиц и переводу их в водную фазу – смесь алкилсульфосукцинатов и этоксилированного алкилфенола или алкоксилированный эфир сорбита и жирной кислоты, смешанный с органосерной кислотой и замещенным ионом аммония, а также сульфированные соединения, додецилбензолсульфоновая кислота.

В пятую группу выделяют деэмульгаторы, предназначенные для обессоливания нефти.

Третий подход подразделяет деэмульгаторы на три группы в зависимости от применяемого растворителя и, следовательно, растворимости в водной или нефтяной фазе эмульсии:

- метанол;
- смесь ароматических углеводородов и низших спиртов;
- водный раствор метанола.

Деэмульгаторы, как и другие реагенты нефтепромышленной химии, всегда выбирают по алгоритму лабораторные испытания (выбор)–опытно-промышленные испытания–промышленное применение.

Стандартного метода лабораторных испытаний (выбора) деэмульгаторов (ГОСТ , ASTM и др.) не существует, как не существует и специального названия для лабораторного метода выбора деэмульгаторов. Лабораторный метод испытания (выбора) деэмульгаторов в англоязычной литературе имеет неофициальное название «ботл-тест» (bottle test), дословный перевод – бутылочный тест. Это название указывает на относительную простоту как самого метода, так и используемого оборудования. Российские

авторы иногда используют термины «bottle test», «бутылочный тест», «испытания в бутылке».

Отбор проб эмульсии. Золотое правило при лабораторных испытаниях деэмульгаторов – использование свежих проб эмульсии так часто, как это возможно. Эмульсии легкой нефти быстро стареют и изменяют свои свойства, и проба, отобранная всего несколько часов назад, теряет репрезентативность. Эмульсии тяжелой нефти стареют не так быстро, и могут быть использованы в течение 24 ч или дольше.

До начала лабораторных испытаний деэмульгаторов определяют содержание воды в эмульсии (обводненность эмульсии) методом центрифугирования.

Выбор начальной дозировки при лабораторных испытаниях деэмульгаторов и последующее сравнение деэмульгаторов. При лабораторных испытаниях невозможно достичь той интенсивности перемешивания деэмульгатора с эмульсией, которая существует в реальной системе, – это одно из ограничений метода лабораторных испытаний. Его компенсируют превышением лабораторных дозировок деэмульгаторов над промышленными, как правило, в 2–3 раза.

### **Пеногасители**

Пенообразование в нефтегазовых системах может иметь место практически на любом участке технологической цепочки, поскольку факторы возникновения пены неспецифичны. К ним относятся:

- падение давления в системе, транспортирующей смесь углеводородов с разными точками кипения;
- падение давления в системе, транспортирующей жидкость, содержащую растворенный газ (газ выделяется из жидкости с образованием пузырьков);
- присутствие в системе взвешенных частиц (механических примесей), которые становятся центрами зарождения пузырьков газа.

Пенообразование отрицательно влияет на процесс подготовки нефти, очистки и осушки газа, поскольку приводит к уменьшению полезного объема технологических аппаратов, попаданию жидкой фазы в газовые линии и на факелы, образованию газовых пробок и кавитации в насосах, усиленному коксованию в трубных печах и сепараторах-подогревателях, сбоям в работе измерительного оборудования.

Жидкие пены, образующиеся в нефтегазовых системах, как и эмульсии, являются **типичными лиофобными дисперсными системами с той разницей, что в пенах дисперсной фазой являются газы**. Свободная от газа нефть или водонефтяная смесь не имеет тенденции к пенообразованию.

*Пены формируются конденсацией или дисперсией.*

При **конденсации** молекулы газа уже находятся в объеме жидкости и выделяются из нее в виде маленьких пузырьков, которые в дальнейшем укрупняются.

При **дисперсии** газ попадает в жидкость извне.

В обоих случаях пузырьки газа не достигают поверхности жидкости из-за воздействия ПАВ, адсорбирующихся на межфазной границе. ПАВ понижают поверхностное натяжение, обеспечивая возможность растяжения жидкостных пленок, являющихся стенками пенных ячеек, при меньшем усилии. Кроме того, ПАВ придают большую эластичность жидкостным пленкам, что способствует повышению устойчивости жидкостных пленок к внешнему воздействию (это явление известно как эффект Марагони). В результате пузырьки газа стабилизируются в объеме, что и приводит к вспениванию.

Стороны жидкостных пленок называют ламелями. Ламели образуют каналовую структуру. На участках, где три и более ячеек соприкасаются краями, ламели изогнуты сильнее и давление жидкости здесь ниже, чем на более прямых участках. Градиент давлений приводит к так называемому отеканию жидкости в направлении более изогнутых каналов и способствует утонению пленки в прямых каналах. Жидкость в пленке отекает и в результате гидростатического давления, что также приводит к утонению пленки. Поэтому столб пены имеет более тонкие жидкостные пленки в верхней части и более толстые в нижней.

Пены термодинамически неустойчивы, их стабильность зависит от трех основных факторов:

- интенсивность отекания жидкой фазы – синерезис – под действием силы тяжести и разницы в силе поверхностного натяжения в пленке;
- интенсивность диффузии газа из маленьких ячеек в более крупные с последующим разрушением крупных ячеек;
- вязкость жидкостных пленок: пленки, состоящие из высоковязких жидкостей, отекают медленнее, чем пленки из низковязких жидкостей.

Наиболее распространенным способом устранения пенообразования в нефтепромысловых системах является применение специальных реагентов – пеногасителей.

Современные пеногасители являются веществами либо на силиконовой, либо на органической основе.

Силиконовые пеногасители изготавливают на основе **полидиметилсилоксана**. Их широко применяют в нефтегазовой промышленности, поскольку зачастую они являются единственным действенным средством подавления пенообразования в неводных средах.

Органические пеногасители изготавливают из **полигликолей, полигликольных эфиров, эфиров жирных кислот, жирных спиртов и полимеров**. Их используют только в водных средах.

**Пеногаситель должен снижать действие ПАВ**, стабилизирующего пену, и усиливать факторы, способствующие ее дестабилизации. Большинство пеногасителей вытесняют ПАВ с поверхности жидкостных пленок, занимают их место и далее действуют разными способами: формируют участки с очень низким поверхностным натяжением, что приводит к истончению и разрыву пленки, усиливают отекаание жидкости, уменьшая срок жизни жидкостной

пленки, и уменьшают поверхностную эластичность жидкости, являющуюся необходимым условием существования пены.

Эффективный пеногаситель должен обладать следующими свойствами:

- быстро диспергировать в пене;
- иметь ограниченную растворимость в жидкой фазе пены системы (хорошая растворимость пеногасителя приведет к стабилизации пены);
- быть стабильным и совместимым с другими реагентами нефтепромысловой химии, применяемыми в системе.

### **Обратные деэмульгаторы**

Эксплуатация нефтяных месторождений в средней и поздней стадиях разработки сопровождается извлечением значительного объема попутно-добываемой воды - пластовой воды. Эта вода, отделенная от нефти на УПН, загрязнена углеводородами (нефтью). Нефть диспергирована в воде, т.е. загрязненная вода фактически представляет собой эмульсию «нефть в воде».

Пластовые сточные воды (ПСВ) включают:

- пластовые воды (до 85 %);
- пресные воды (до 12 %), добавляемые на установке подготовки нефти;
- промливневые воды (до 3 %).

ПСВ имеют более высокую минерализацию и вязкость, чем пресная вода, содержат в себе ПАВ, вследствие чего обладают лучшей нефтевымывающей способностью, а также ингибирующей способностью по отношению к глинистым породам.

Однако большинство ПСВ имеют низкую стабильность химического состава; в результате протекающих реакций образуются твердые взвешенные частицы (ТВЧ), засоряющие призабойную зону нагнетательных скважин.

При закачке пластовых сточных вод в нагнетательные скважины следует учитывать их совместимость с пластовыми водами. При несовместимости процесс выпадения солей из смеси вод может привести не только к снижению приемистости нагнетательных скважин, но и к интенсивному образованию и отложению солей, что повлечет осложнения в эксплуатации системы сбора и подготовки нефти.

Пленка нефти собирается сверху через 4–20 мин после отбора пробы. На подавляющем большинстве нефтяных месторождений добываемую вместе с нефтью воду утилизируют методом закачки в подземные горизонты: в продуктивные пласты для интенсификации добычи нефти путем поддержания пластового давления либо (реже) в поглощающие горизонты для захоронения. Присутствие нефти в закачиваемой в пласт воде нежелательно как по технологическим, так и по экономическим причинам. Во-первых, нефть снижает приемистость пласта, оседая на породе и закупоривая поры, и для восстановления приемистости требуется проведение специальных операций. Во-вторых, уже добытую нефть вместо реализации вновь закачивают в продуктивный пласт.

Максимальная концентрация нефтепродуктов в воде для заводнения нефтяных пластов нормируется отраслевым стандартом в диапазоне 5–50 мг/л, в зависимости от проницаемости и относительной трещиноватости пласта. Для

*большинства нефтяных месторождений Западной Сибири максимальная концентрация нефтепродуктов в воде составляет 40 мг/л, для Тединского месторождения (Тимано-Печорская нефтянегазоносная провинция) – 5 мг/л, для Пильтун Астохского месторождения в Охотском море (проект «Сахалин-2») – 10 мг/л.*

### **Образование, стабильность и разрушение эмульсий «нефть в воде». Составы и свойства обратных деэмульгаторов.**

Современная теория образования эмульсий «нефть в воде» предполагает, что отрицательно заряженные частицы нефти притягивают слой положительно заряженных ионов, который называют слоем Штерна. Поверх него формируется третий, диффузный, слой положительно и отрицательно заряженных ионов с общим отрицательным зарядом. Наружный диффузный слой создает взаимное отталкивание между частицами нефти, что делает дисперсную систему стабильной.

Стабильность и способность к разрушению эмульсий «нефть в воде» подчиняется закону Стокса, т.е. зависит от размера и плотности частиц дисперсной фазы (нефти).

Другими факторами стабильности являются:

– **заряд частиц и дзета-потенциал.** В соответствии со строением частиц дисперсной фазы, стабильность эмульсии «нефть в воде» определяется величиной заряда диффузного слоя. Электрокинетический потенциал, который возникает между частицами дисперсной системы в результате их взаимного перемещения, называют дзета-потенциалом. Дзета-потенциал (измеряется в мВ) характеризует взаимное влияние друг на друга дисперсной среды и диспергированной частицы.

*При дзета-потенциале  $-81 \dots -100$  мВ эмульсия «нефть в воде» является стабильной, при  $-16 \dots -40$  мВ – минимально стабильной, а при  $-5 \dots +5$  мВ происходит интенсивная агрегация частиц и разделение эмульсии на нефть и воду;*

– **радиус частиц нефти.** Размер частиц нефти в эмульсии «нефть в воде» варьируется в среднем от 0,001 до 1,0 мм. Эмульсии, содержащие частицы меньших размеров, более стабильны и требуют большего времени для разделения на нефть и воду;

– **рН и ионная сила раствора (воды).** Изменение рН и ионной силы раствора (воды) влияют на дзета-потенциал. Увеличение ионной силы раствора обычно дестабилизирует эмульсию «нефть в воде»;

– **температура.** Изменение температуры приводит к изменению заряда частиц нефти и рН системы. Повышение температуры дестабилизирует эмульсию «нефть в воде».

Существует много методов удаления нефтепродуктов из вод нефтяных месторождений:

– механические (отстаивание, гидроциклонирование, фильтрование с использованием разнообразных по принципу действия и конструкции фильтров);

- физико-химические (в том числе реагентные: коагуляция, флокуляция, осаждение примесей, флотация, адсорбция, ионный обмен, обратный осмос и др.);
- биологическая очистка;
- экстракция;
- озонирование.

## **Тема 8 ПРОМЫСЛОВАЯ ПОДГОТОВКА ГАЗА**

### **План лекции**

- Требования, предъявляемые к качеству газа.
- Проблема гидратообразования и методы её решения.
- Осушка и очистка природного и попутного газов

### **Требования, предъявляемые к качеству газа**

При установлении показателей качества газов за основу взяты следующие условия:

- газ при транспортировании не должен вызывать коррозию трубопроводов, арматуры, приборов и т.п.;
- качество газа должно обеспечивать его транспортирование в однофазном состоянии, т.е. в газопроводе не должны образовываться углеводородная жидкость, водяной конденсат и газовые гидраты;
- товарный газ не должен вызывать осложнений у потребителя при его использовании.

По ГОСТ 5542 и ОСТ 51.40-93 к сернистым газам относятся газы с содержанием сероводорода более 0,0014 % об. (или 0,02 г/м<sup>3</sup>). Запрещается их использование в качестве бытовых, технологических и топливных газов по санитарным требованиям и технике безопасности. Они требуют очистки от сернистых соединений.

Число Воббе: Значение высшей объемной теплоты сгорания при определенных стандартных условиях, деленное на квадратный корень относительной плотности при тех же стандартных условиях измерений.

Число Воббе - характеристика горючего газа, определяющая взаимозаменяемость горючих газов при сжигании в бытовых и промышленных горелочных устройствах, измеряется в мегаджоулях на кубический метр.

### **Борьба с гидратообразованием**

Техногенные газовые гидраты могут образовываться в системах добычи нефти и газа: в призабойной зоне, в стволах скважин, в шлейфовых трубопроводах и внутрипромысловых коллекторах, в системах промысловой и заводской подготовки нефти и газа, а также в магистральных газотранспортных системах. В технологических процессах добычи,

подготовки и транспорта газа твердые газовые гидраты вызывают серьезные проблемы, связанные с нарушением протекания этих процессов.

*Газогидраты (кристаллогидраты)* - твердые тела, образованные физическим соединением молекул воды с некоторым числом молекул природного газа при определенных температурах и давлениях.

Молекулы тяжелее ...-бутана слишком велики, чтобы проникнуть в полости кристаллической решетки, поэтому они не образуют индивидуальных гидратов или образуют только смешанные гидраты.

*Условия, необходимые для образования гидратов:*

- присутствие свободной воды и газа ниже их точки росы; один объем воды связывает от 70 до 210 объемов газа;
- выполнение условий по температуре и давлению в зависимости от состава газа. Снижение температуры газа приводит к конденсации водяных паров, что может привести к образованию гидратов. Образование газовых гидратов в системах добычи, сбора, промысловой подготовки (установки НТС) и транспортировки газа является достаточно типичным технологическим осложнением, приводящим к забивке трубопроводов, теплообменников и т.п., что приводит к аварийной остановке объектов.

*Один объем воды при образовании гидрата связывает 207 объемов метана, а один кубический метр гидрата метана содержит 164,6 м<sup>3</sup> газа при нормальных условиях. При этом объем, занимаемый газом в гидрате, не превышает 20 %, т.е. 164,6 м<sup>3</sup> газа занимают объем 0,2 м<sup>3</sup>. Это значит, что для 1 м<sup>3</sup> гидратной пробки обработка метанолом может привести к разрыву трубы.*

Для борьбы с газовыми гидратами разработан ряд методов, в том числе и методы, использующие химические реагенты. Такие реагенты называются **ингибиторами газовых гидратов**.



Ингибиторы гидратов подразделяются на ингибиторы *гидратообразования* и ингибиторы *гидратоотложения*.

Под ингибиторами гидратообразования по сложившейся (но не вполне точной) терминологии понимают вещества, которые либо изменяют термобарические условия образования гидратов (это ингибиторы в термодинамическом смысле), либо влияют на скорость образования гидратов

в газожидкостном потоке (это ингибиторы в прямом смысле этого термина или кинетические ингибиторы).

Для предотвращения гидратообразования, когда параметры установки находятся в термобарических условиях гидратообразования, существует три способа решения проблемы:

- перемещение кривой образования гидратов: ввод ингибитора, который *снижает температуру образования гидратов*;
- перемещение кривой точек росы: *абсорбция паров воды с помощью жидкого сорбента (или адсорбция паров воды твердым осушителем)*;
- перемещение области функционирования: *удаление воды путем охлаждения и расширения*.

### **Ингибиторы гидратообразования**

Ингибиторы гидратообразования можно разделить на три группы, соответственно механизму ингибирования:

- кинетические ингибиторы гидратообразования (КИГ);
- антиагломеранты (АА);
- термодинамические ингибиторы (ТДИ).

К категории ТДИ относятся традиционные метанол и МЭГ. В свою очередь, КИГ и АА подпадают под определение ингибиторов низкой дозировки - **ИГНД**. При этом чаще всего ИГНД применяются в концентрации от 0,25 до 5 % об. от содержания воды в газе - т.е. в намного меньших дозировках, чем ТДИ. Более того, тогда как ТДИ смещают термодинамическое равновесие гидратной системы, ИГНД воздействуют непосредственно на процесс формирования гидратных кристаллов. В отличие от КИГ АА ингибируют гидратообразование, диспергируя кристаллы по мере их формирования.

Эффективными ингибиторами гидратообразования являются:

- спирты:

- метанол;
- этанол;
- изопропанол;

- гликоли:

- моноэтиленгликоль;
- диэтиленгликоль;
- триэтиленгликоли (соответственно: ЭГ (МЭГ), ДЭГ, ТЭГ),

полигликоли.

- аммиак, формальдегид, водные растворы электролитов (хлорид кальция и др.).

Эти соединения относятся к разряду так называемых термодинамических ингибиторов гидратообразования. Механизм их действия заключается в снижении активности воды в водном растворе и, как следствие, изменении равновесных условий образования гидратов.

Концентрированный реагент подается в необходимые по технологическим условиям точки ввода. *Предупреждение образования гидратов в скважинах и газопроводах обходится достаточно дорого.* Отмечается тенденция замены дорогого диэтиленгликоля на более дешевый ингибитор гидратообразования метанол на многих месторождениях природного газа.

**Недостаток ТДИ** заключается в больших расходах этих веществ.

Так, например, обычно требуется добавлять от 10 до 40 % метанола по отношению к объему добываемой воды.

Наиболее часто используемые ингибиторы - метанол и гликоли (МЭГ и ДЭГ). Водные растворы хлорида кальция использовались на начальном этапе развития газовой промышленности.

**Достоинство этого ингибитора** - высокая антигидратная активность, дешевизна технических сортов этой соли (как побочного продукта содового производства), достаточная простота приготовления раствора, нетоксичность.

**Недостатки** - очень высокая коррозионная активность, возможность выпадения осадка при смешении с пластовой минерализованной водой, необходимость наличия специального узла приготовления раствора. Поэтому при практическом использовании растворов хлорида кальция следует обращать внимание на соблюдение технологии приготовления раствора в промышленных условиях и снижение его коррозионной активности. Для уменьшения коррозионной активности разработана эффективная технология удаления растворенного кислорода из раствора хлорида кальция, а также использования специальных антикоррозионных добавок.

*В промышленной практике иногда используют смешанные ингибиторы: метанол -  $\text{CaCl}_2$ , метанол - ацетон, метанол - *i*-пропанол.*

Растворы электролитов и сейчас вполне могут использоваться на небольших месторождениях, преимущественно в регионах средней и южной полосы России и в странах СНГ. В связи с разработкой комплексных программ освоения малых газовых месторождений России в ряде случаев целесообразно применять в качестве антигидратных реагентов именно растворы электролитов (особенно растворы бишофита с добавками антикоррозионных реагентов). Однако применение подобных реагентов в северных регионах на крупных газовых месторождениях является нетехнологичным.

**Использование метанола в качестве ингибитора гидратообразования**

На действующих месторождениях Крайнего Севера РФ в настоящее время в качестве ингибитора гидратообразования используется только метанол. Его рекомендуют использовать и на вновь проектируемых месторождениях.

Метанол иногда используется без регенерации (потерянный метанол), хотя часто он может быть рекуперирован из жидкой фазы и регенерирован с помощью перегонки.

Области применения метанола:

- установки, где охлаждение происходит за счет расширения газа;
- периодическое (сезонное) впрыскивание в трубопроводы, охлаждаемые окружающей средой, так называемые «шлейфы»;
- точечные впрыскивания в зоны установок разделения газа для борьбы с гидратообразованием (при сбросе давления, охлаждении потоков и т.д.).

**Преимущества** использования метанола:

- относительно низкая стоимость и доступность продукта;
- высокая технологичность ввода и распределения метанола в требуемые участки технологической цепочки;
- максимальная среди известных ингибиторов антигидратная активность, т.е. надежность защиты оборудования даже при низких температурах;
- низкая температура застывания концентрированных растворов метанола и их исключительно низкая вязкость даже при температурах ниже  $-50^{\circ}\text{C}$ ;
- смешиваемость со слабо минерализованной пластовой водой без выпадения осадка;
- накопление солей в растворе метаноле создает менее острые проблемы, чем при наличии солей в гликолях;
- сравнительно малая растворимость метанола в нестабильном углеводородном конденсате;
- наличие достаточно простых технологических схем регенерации отработанных растворов и меньшие энергетические затраты по сравнению с гликолями.

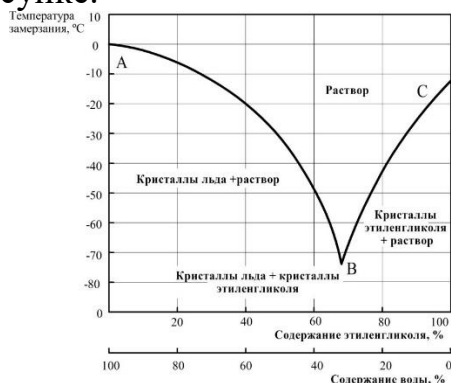
**Недостатки** применения метанола для борьбы с гидратообразованием:

- эксплуатационные расходы, в связи с большими потерями, могут быть значительными;
- проблемы с хранением продукта (летучесть, взрывоопасность, воспламеняемость);
- присутствие следов метанола в газовой фазе может наносить вред некоторым способам дальнейшей переработки газа;
- в случае регенерации метанола - значительное конструктивное усложнение установки;
- высокая токсичность реагента (III кл. опасности; ПДК разовая - 1 г/м<sup>3</sup>);
- возможность выпадения солей при смешении с сильноминерализованной водой.

**Использование гликолей для борьбы с гидратообразованием**

Гликоли часто используют для снижения температуры гидратообразования в установках подготовки газа методами, связанными с его охлаждением (низкотемпературной сепарацией - НТС) и в трубопроводах, транспортирующих влажный газ.

Гликоли мало летучи, легко отстаиваются в жидких углеводородах и легко регенерируются. Водные растворы гликолей имеют низкие температуры застывания. Используются водные растворы гликолей в диапазоне концентраций 60-80 % масс. Зависимость температуры застывания водных растворов этиленгликоля от концентрации реагента в растворе представлена на рисунке.



#### **Преимущества использования гликолей:**

- незначительные потери из-за низкой летучести (в основном потери гликолей определяются механическим уносом в капельном виде, например, для ДЭГ 10-40 г/1000 м<sup>3</sup> газа);
- простота регенерации и отработанная система регенерации раствора;
- малая растворимость в газовой фазе;
- безопасность хранения.

#### **Недостатки использования гликолей:**

- трудность регенерации в присутствии минерализованной воды;
- коррозия арматуры в присутствии CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S;
- более высокая цена по сравнению с метанолом;
- затруднения при разделении эмульсий гликолей с нестабильным конденсатом.

#### **Кинетические ингибиторы гидратообразования (КИГ)**

Были найдены принципиально новые экономически рентабельные антигидратные реагенты - так называемые кинетические ингибиторы гидратообразования.

Кинетические ингибиторы влияют на скорость образования гидратов в газожидкостном потоке, т.е. способствуют увеличению индукционного периода перед началом гидратообразования. Такие реагенты при концентрации в водной фазе примерно 0,25-5 % масс., замедляют образование гидратов от нескольких часов до суток и более при «вторжении» в гидратную область фазовой диаграммы на 7-8 °C, что оказывается вполне достаточным для успешного ингибирования промысловых систем сбора газа,

поскольку время в пути сырого газа по внутрипромысловым трубопроводам обычно не превышает 10 -20 мин.

В качестве КИГ первого поколения были найдены достаточно эффективные водорастворимые полимерные соединения (например, поливинилпирролидон-PVP) и еще более эффективные полимеры (сополимеры поливинилпирролидона и капролактама), типа VC-713.

Потенциальные **преимущества** использования кинетических ингибиторов гидратообразования (типа VC-713):

- как минимум в несколько раз сокращаются эксплуатационные расходы на предупреждение образования гидратов (из-за меньших удельных дозировок);
- отсутствует необходимость в регенерации отработанных растворов (они могут закачиваться в поглощающие горизонты, без каких-либо санкций со стороны природоохранных организаций), т.е. КИГ более экологичны;
- без серьезных затрат принципиально возможно переоборудование существующих систем распределения и ввода метанола для применения кинетических ингибиторов;
- существенно сокращаются затраты на транспорт и хранение ингибиторов (из-за резкого уменьшения удельного расхода антигидратных реагентов).

В настоящее время использование подобных ингибиторов для предупреждения гидратообразования ограничено следующими факторами:

- недостаточно большой по температуре «заход» в газогидратную область, (фактически на  $\approx$  примерно  $7-8^{\circ}\text{C}$ ), что ограничивает круг возможных промысловых ситуаций, благоприятствующих применению подобных ингибиторов, т.е. они не годятся для ситуаций, сопряженных с переохлаждением на  $20^{\circ}\text{C}$  и более;
- концентрация кинетического ингибитора в водном растворе не должна превышать 2 % (иначе резко возрастает вязкость исходного раствора), что приводит к необходимости ввода в газопромысловую систему дополнительного количества воды, по объему сопоставимого с конденсационной водой;
- температура замерзания раствора ингибитора близка к  $0^{\circ}\text{C}$ ; это обстоятельство ограничивает (или создает дополнительные трудности) применение подобных составов в северных условиях;
- применению кинетических ингибиторов способствует стабильный термобарический режим работы газопромысловой системы, поэтому при переходных процессах требуется использование традиционного ингибитора, т.е. ингибиторная подсистема должна быть двухреагентной;
- должен быть обязательно обеспечен режим работы трубопровода с постоянным выносом жидкой фазы;
- возникает вопрос о совместимости новых ингибиторов с пластовой минерализованной водой и нестабильным конденсатом.

## **Антиагломеранты**

Антиагломеранты (АА) позволяют гидратам формироваться, но ограничивают их размеры и не допускают их прилипания к стенкам. Кристаллы гидратов размерами меньше миллиметра удерживаются в дезагрегированном состоянии в жидкой фазе углеводородного потока, в котором и транспортируются, благодаря невысокой общей вязкости среды. Соответственно, механизм действия АА требует наличия жидкой фазы (конденсата или нефти) в достаточных объемах. Это требование ограничивает применимость АА обводненностью в пределах от 50 до 75 % и газовым фактором 18 000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. При соблюдении этих условий АА показывают очень высокую эффективность. Причем, температурный режим не имеет большого значения. АА сохраняют эффективность даже при 22,2 °С и длительном нахождении системы в зоне формирования гидратов, как например, в случае длительных остановок трубопроводов до двух недель и более. Переход от закачки метанола к использованию антиагломерантов привел к значительному сокращению объемов реагента (около 0,8 % об. на объем воды), т.е. можно говорить о 20-кратном снижении объемов. Кроме того, одним из основных преимуществ стало то, что оператор мог продолжить добычу на скважине, которая была закрыта в связи с высокой обводненностью.

## **Влагосодержание газа и способы его осушки**

Количество влаги в газе зависит от его давления, температуры и компонентного состава. Чем выше температура контакта газа с водой, тем большее количество паров воды переходит в газовую фазу. Давление оказывает обратное действие. Тяжелые углеводородные газы содержат меньшее количество воды, чем легкие. Наличие CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S увеличивает содержание воды, а присутствие N<sub>2</sub> уменьшает.

Влагосодержание газа - это максимальное количество влаги, необходимое для насыщения газа при заданных температуре и давлении.

Обычно влагосодержание газа определяется по специальным графикам.

**Абсолютная влажность** - это фактическое количество влаги, содержащееся в 1 м<sup>3</sup> газа (г/м<sup>3</sup>).

**Относительная влажность** - это отношение абсолютной влажности к его влагосодержанию, т.е. это отношение массы водяного пара (в % или долях), фактически находящегося в газовой смеси, к массе насыщенного пара, который мог бы находиться в данном объеме при тех же давлении и температуре.

**Осушка газа** - это процесс извлечения парообразной влаги. Остаточное содержание влаги регламентируется точкой росы по воде осушенного газа.

**Точка росы** - это наивысшая температура, при которой при данных давлении и составе газа могут конденсироваться капли воды.

**Депрессия точки росы** - это разность между точками росы влажного и осушенного газа.

Присутствие влаги в газе осложняет процессы его транспортировки и переработки. Поэтому пары воды из газа рекомендуется извлекать на возможно более ранних стадиях его переработки. Чем ниже температура, до которой охлаждается газ при транспортировке и переработке, тем более жесткие требования предъявляются к его точке росы.

В зависимости от требуемой точки росы для осушки газа могут применяться следующие методы:

- охлаждение;
- абсорбция;
- адсорбция;
- комбинация методов.

Чаще всего осушка природных газов осуществляется абсорбцией или адсорбцией. *Преимущества жидких поглотителей по сравнению с твердыми сорбентами заключаются в следующем:* низкие перепады давления в системе; возможность осушки газов, содержащих вещества, отравляющие твердые сорбенты; меньшие капитальные и эксплуатационные расходы. Однако степень осушки, а следовательно и депрессия точки росы, при применении жидких поглотителей меньше, чем при использовании твердых сорбентов. Абсорбционные методы осушки требуют меньших затрат, энергии и средств и наиболее распространены.

Выбор абсорбента для установок осушки газа решается техникоэкономическим сравнением показателей с учетом разнообразных факторов: стоимости, осушающей способности, паровых потерь, уноса в капельном виде, термостабильности, физических свойств и др.

Основным процессом осушки природных газов является гликолевая осушка.

### **Осушка газов с помощью абсорбентов**

Абсорбционная осушка является наиболее распространенным процессом при подготовке газа к транспорту потребителям. В качестве абсорбентов используют жидкие поглотители.

Требования к осушителям. Осушители должны иметь:

- высокую поглотительную способность в широком интервале концентраций, давления и температур;
- низкие давления насыщенных паров, чтобы потери, связанные с их испарением, были незначительными;
- температуру кипения, отличающуюся от температуры кипения воды настолько, что отделение поглощенной воды от осушителя могло бы осуществляться простыми методами;
- низкую вязкость в условиях эксплуатации, обеспечивающую хороший контакт с газом в абсорбере, теплообменниках и другом массообменном оборудовании;
- высокую селективность в отношении компонентов газа, т.е. низкую взаиморастворимость с ними;

- малую коррозионную активность;
- низкую вспениваемость в условиях контакта с газовой смесью;
- высокую устойчивость против окисления и термического разложения.

На установках комплексной подготовки газа некоторая часть осушителя попадает в водоемы и на почву, поэтому он должен быть нетоксичным и способным к полному биологическому разложению. Кроме того, осушители должны быть дешевыми и доступными.

Эффективность осушки газа абсорбционным способом зависит от:

- природы абсорбента;
- концентрации абсорбента при входе в абсорбер;
- скорости циркуляции абсорбента;
- термодинамических параметров абсорбции;
- организации поверхности контакта массообменивающихся фаз;
- состава исходного газа (наличия примесей).

Осушающая способность показывает потенциальную (предельную) возможность процесса осушки, реализуемую при бесконечно большом числе теоретических ступеней контакта и/или бесконечно большом удельном расходе (на 1000 м<sup>3</sup> газа) абсорбента заданной массовой концентрации.

Абсорбенты, используемые для осушки природного газа:

- гликоли (ТЭГ, ДЭГ, ЭГ, пропиленгликоль);
- растворы CaCl<sub>2</sub> и LiCl;
- комбинированные растворы;
- холодный метанол.

Растворы CaCl<sub>2</sub> и LiCl применяются довольно редко, так как они вызывают электролитическую коррозию и обеспечивают депрессию точки росы газа не более 10-20 °С.

Комбинированные растворы, например, 10-30 % моноэтаноламина, 60-85 % ДЭГ и 5-10 % воды, применяются для одновременной осушки и очистки газа от кислых компонентов (CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S) при малых их содержаниях.

### **Осушка газов с помощью адсорбентов**

Адсорбционная осушка газа производится с использованием твердых сорбентов - силикагелей, оксида алюминия, цеолитов. Полный цикл работы одного аппарата включает три стадии: адсорбцию при температуре 35-50 °С, нагрев адсорбента до температур 160-180 °С для силикагелей и 280-350 °С для цеолитов и охлаждение адсорбента. На установке используется два, три и кратное им число аппаратов. Адсорбционная осушка позволяет достичь депрессии точки росы до 100 °С (точка росы до 90 °С), поэтому метод используется, когда требуется высокая глубина осушки.

Преимуществом метода - является компактность установки, низкие капитальные затраты. Недостатки: высокая стоимость адсорбентов (особенно цеолитов), большой расход газа на регенерацию адсорбента.

Адсорбенты-осушители должны обладать следующими свойствами:

- достаточной поглотительной способностью (адсорбционной емкостью)

- глубиной поглощения влаги;
- полнотой и простотой регенерации;
- механической прочностью и прочностью от истирания;
- стабильностью упомянутых показателей при многоцикловой работе.

Выбор осушителя определяется его стоимостью, надежностью работы и требуемым качеством осушки газа.

Для осушки газа в промышленных установках больше всего применяются силикагели: низкая температура, требуемая для регенерации (до 200 °С) и, как следствие, более низкие энергозатраты, чем при регенерации других промышленных минеральных сорбентов (окись алюминия, цеолиты), низкая себестоимость при крупнотоннажном промышленном производстве.

Для осушки газа на промышленных установках наиболее эффективно применение мелкопористого силикагеля марки КСМ. Он обладает наибольшей адсорбционной емкостью по сравнению с другими марками силикагеля, дает более высокую степень осушки, имеет более высокую механическую прочность как от истирания, так и от раздавливания.

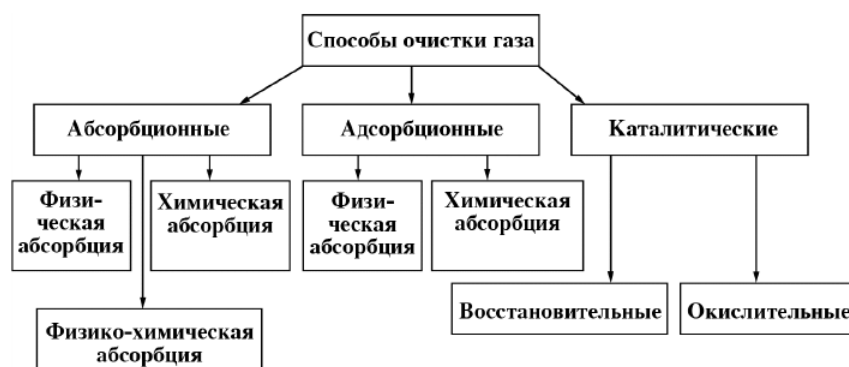
Однако следует учитывать, что мелкопористый силикагель быстро измельчается при наличии в газе капельной влаги. Поэтому обычно предусматривают защиту слоя мелкопористого силикагеля слоем инертного к капельной влаге адсорбента.

Адсорбированные углеводороды, начиная с бутанов, легко сорбируются силикагелем, но их частично вытесняет вода. Легкие углеводороды (до бутанов) полностью выделяются при регенерации силикагеля и не влияют на адсорбционную способность силикагеля в последующих циклах. Десорбция влаги из силикагеля заканчивается к 150-160 °С, но присутствие тяжелых углеводородов требует более высокой температуры нагрева слоя сорбента. Тяжелые углеводороды C5 и выше более прочно удерживаются силикагелем и при регенерации удаляются не полностью. При этом необходимо иметь в виду, что нагрев силикагеля выше 220 °С ведет к деструктивным изменениям поверхности силикагеля, что снижает его адсорбционную емкость, а нагрев выше 250 °С ведет к резкому падению активности силикагеля.

Неполная десорбция тяжелых углеводородов, постепенное измельчение гранул силикагеля и другие неблагоприятные факторы приводят к постоянному снижению адсорбционной активности сорбента. В начальный период загрузки силикагеля он будет иметь высокую активность - 15-20 % масс. В этот период адсорберы можно эксплуатировать в более длительном цикле, если ставится задача извлечения только воды из газа, при этом поглощаемая вода постепенно вытесняет из слоя другие сорбированные компоненты, например, метанол и углеводороды, облегчая условия последующей регенерации силикагеля.

В процессе эксплуатации активность сорбента понижается и к концу эксплуатационного срока ее можно принять, равной 7 % масс. (по практическим данным).

## Химические реагенты и материалы в процессах очистки природного и попутного газа от кислых продуктов



Очистка жидкими сорбентами наиболее распространена (мокрые методы очистки) и используется для удаления  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и других сернистых соединений. Это классические абсорбционно-десорбционные методы. В стадии абсорбции происходит поглощение одного из компонентов очищаемого газа жидкостью. В стадии десорбции происходит выделение из жидкости поглощенного ею газа вследствие нагрева жидкости в потоке инертного газа или водяного пара, при снижении давления и т.п.

Абсорбционная очистка обычно проводится под давлением 1,5-3,0 МПа. Типичная схема абсорбционных процессов предусматривает непрерывную циркуляцию абсорбента между абсорбером и десорбером. Преимущества этих процессов проявляются при обработке газов, содержащих большие количества кислых компонентов, так как поглощательная способность абсорбентов практически прямо пропорциональна парциальному давлению кислых компонентов в обрабатываемом газе.

Процессы химической абсорбции основаны на химическом взаимодействии кислых компонентов газа ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) с активной группой хемосорбента. В промышленных процессах широкое применение нашли такие хемосорбенты как алканол амины: первичные □ моноэтаноламин (МЭА), вторичные □ диэтаноламин (ДЭА), диизопропаноламин (ДИПА) и третичные □ метилдиэтаноламин (МДЭА). Кроме них в качестве хемосорбентов используются растворы щелочи, солей щелочных металлов, гидроксиды железа.

Процессы химической абсорбции характеризуются высокой избирательностью по отношению к кислым компонентам и позволяют достигать высокой степени очистки газа от  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Сероорганические соединения при использовании растворов аминов извлекаются в относительно небольших количествах. Тонкая очистка от сероорганических соединений достигается при использовании растворов щелочи.

В процессах физической абсорбции извлечение кислых компонентов основано на различной растворимости компонентов газа в абсорбенте. В качестве абсорбентов в этих процессах используют метанол, смеси диметилловых или метилизопропиловых эфиров полиэтиленгликоля, пропиленкарбонат, N-метилпирролидон, трибутилфосфат.

Методами физической абсорбции можно наряду с  $\text{CO}_2$ , и  $\text{H}_2\text{S}$  извлекать также  $\text{COS}$ ,  $\text{RSH}$ , а в ряде случаев производить и осушку газа.

Преимуществом использования физических абсорбентов являются более низкие затраты на их регенерацию, а недостатком - невысокая селективность по углеводородам, что снижает качество кислого газа, направляемого на дальнейшую переработку.

В процессах физико-химической абсорбции используют смеси физических и химических абсорбентов. Для таких комбинированных сорбентов характерны промежуточные значения растворимости кислых компонентов газа, а также высокая степень очистки газа от сероорганических соединений.

Адсорбционные методы очистки газа основаны на селективном извлечении кислых компонентов твердыми сорбентами. В случае химической адсорбции это происходит в результате химического взаимодействия примеси с сорбентом. В случае физической адсорбции - вследствие удерживания примеси поверхностью сорбента за счет сил физического взаимодействия.

Физическая адсорбция широко используется для тонкой очистки газов от сероводорода, сероорганических соединений, диоксида углерода и влаги. В качестве адсорбентов наибольшее распространение получили активные угли и цеолиты.

Химическая адсорбция используется для тонкой очистки от сероводорода и сероорганических соединений. В качестве адсорбентов используются оксид цинка и др.

Преимуществами адсорбционной очистки являются высокая поглотительная способность даже при низких парциальных давлениях кислых компонентов и возможность сочетать тонкую очистку газа с его глубокой осушкой. Недостаток этих процессов □ относительно высокие эксплуатационные затраты и периодичность.

Процесс адсорбции проводят при обычных или низких температурах, а хемосорбционные процессы ведут при более высоких температурах.

Каталитические методы очистки газов применяются при наличии в газах соединений, недостаточно полно удаляемых абсорбционными или адсорбционными методами. В промышленности нашли применение методы каталитического гидрирования - перевод всех содержащихся в газе сероорганических соединений в сероводород. При применении окислительных методов протекают реакции каталитического окисления сероводорода в серу на активном оксиде алюминия или активном угле, каталитическое окисление меркаптанов до сульфидов и др.

### **Принципы подбора поглотителя при очистке газов**

Выбор поглотителя является основной задачей технологии очистки газа от сероводорода, диоксида углерода, серооксида углерода, сероуглерода, тиолов и т.д. От правильного выбора поглотителя зависит не только качество товарного газа, но и металло- и энергоемкость установок, а также решение проблем охраны окружающей среды на объектах газовой промышленности. В

ряде случаев от наличия остатков поглотителя в товарном газе зависит также эффективность дальнейшего использования газа в других отраслях промышленности.

На установках переработки газа попадание поглотителей в водоемы и почвы в том или ином количестве неизбежно. Поэтому они должны быть как можно менее токсичными и подвергаться полному биологическому разложению. Кроме того, поглотители кислых компонентов должны быть дешевыми и достаточно доступными. Однако на практике трудно найти химические реагенты, полностью отвечающие всем указанным требованиям.