

DOI 10.25689/NP.2019.2.184-196

УДК 502.55:622.276

РИСКИ ПРИ ДОБЫЧЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Овчинников К.А., Грибенников О.А., Елашева О.М.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

RISKS IN THE PRODUCTION AND REFINING OF PETROLEUM AS A RESULT OF THE USE OF CHEMICAL REAGENTS

Ovchinnikov K.A., Gribennikov O.A., Elasheva O.M.

Samara State Technical University

E-mail: gribennikov.oa@samgtu.ru

Аннотация. Технологический процесс добычи нефти и транспортировки нефти сопряжен с применением химических реагентов. Использование химических реагентов влечет за собой риски возникновения проблем в процессах добычи, сбора и подготовки, транспортировки и переработки нефти, связанных как с их несовместимостью между собой, так и с нежелательными реакциями реагентов с тяжелыми фракциями углеводородов, что непосредственно сказывается на качестве конечного продукта и увеличении его себестоимости. В статье рассмотрен ряд возможных рисков от применения химических реагентов.

Ключевые слова: *риски, переработка, добыча, нефть, транспортировка, подготовка, химические реагенты.*

Abstract. The technological process of Petroleum production and transportation is associated with the use of chemical reagents. The use of chemical reagents entails risks of problems in the processes of production, gathering and processing, transportation and refining of petroleum associated both with their incompatibility with each other, and with undesirable reactions of reagents with heavy hydrocarbon fractions, which directly affects the quality of the final product and increase its cost price. The article describes a number of possible risks from the use of chemical reagents.

Key words: *risks, Refining, Production, Petroleum, Transportation, Processing, Chemical Reagents*

В связи со значительной выработкой основных крупных месторождений в России, основные ресурсы нефти сосредоточены на месторождениях с трудноизвлекаемыми запасами. В связи с этим химизация добычи нефти для улучшения показателей вытеснения, притока и других технологических процессов в последнее время приобретает все более масштабное значение. Широкое применение химических реагентов направлено на решение конкретных задач, связанных с добычей нефти, однако данное решение несет локальный характер и чаще всего не учитывает возможные риски возникновения проблем в последующих этапах подготовки и переработки нефти.

Ассортимент химических веществ различен: это могут быть реагенты как органического, так и неорганического происхождения; как в виде индивидуальных веществ, так и композиции. В состав композиций могут входить и отходы различных нефтехимических производств. В зависимости от исполняющих задач химические реагенты делятся на: ингибиторы коррозии, солеотложения, АСПО, гидротообразования, деэмульгаторы, а также все возможные вспомогательные химические вещества искусственного происхождения, используемые для проведения технологических операций по повышению нефтеотдачи, проведению ГРП, глушению скважин, кислотных обработках и т.д. (табл.).

В процессах нефтедобычи в настоящее время используется огромное количество химических реагентов для предотвращения возникновения различных осложнений, например, при повышении продуктивности скважин, при проведении ремонтных работ и т.д. Хотя все реагенты должны выполнять свою функцию и решать проблемы, для которой они были созданы, однако зачастую возникают риски новых проблем из-за несовместимости использования химических реагентов в разных технологических мероприятиях. Например, использование гуарового геля при гидроразрыве пласта исключает в дальнейшем использование соляно-

кислотных и глино-кислотных композиций пока гель есть в призабойной зоне скважины. Возможно реагирование кислотных композиций с гелем и образование стойких эмульсий, что приводит к снижению дебита скважины, возможному срыву подачи УЭЦН и проблемам в подготовке нефти.

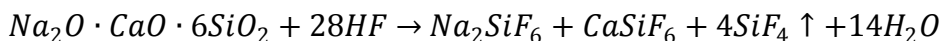
Таблица

Спектр применяемых реагентов при добыче нефти

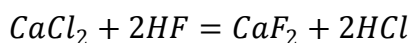
Класс	Химическое соединение	Механизм действия	Рабочие концентрации
1	2	3	4
Деэмульгаторы	Алкоксилированные жирные кислоты, спирты, алкилфенолы (продукты реакции с окисью этилена и окисью пропилена)	Поверхностно-активные вещества. Способствуют слиянию глобул углеводородов	10-100 г/т
Ингибиторы коррозии	Производные имидазолинов, триазолов, бензтриазолов, другие азотсодержащие гетероциклические соединения. Фосфаты и полифосфаты	Пассивация металла, образование защитной пленки	10-100 г/т
Ингибитор солеотложения	Фосфорорганические комплексоны, оксиэтилидендифосфонат натрия, нитрилотриметилфосфонат натрия.	Комплексы органофосфонатов адсорбируются на поверхности зародышей кристаллов солей, предотвращая их рост, а также обеспечивают расклинивание уже образованных отложений и способствуют переходу выделившихся солей во взвесь, уносимую потоком	10-40 г/т
Ингибиторы АСПО	Поверхностно-активные вещества, производные кислот, алкилфенолов, амидов	Диспергируют АСПО, предотвращая их агломерацию и седиментацию.	100-150 г/т

1	2	3	4
ПАВ для КО	Производные кислот, алкилфенолов, амидов, алкиламиды, алкосилилированные производные кислот и спиртов	Снижают поверхностное натяжение	До 10000 г/т
ПАВ	Производные кислот, алкилфенолов, амидов, алкиламиды, алкосилилированные производные кислот и спиртов		
Растворители АСПО	Фракции ароматических углеводородов, хлорорганические соединения, сложные углеводороны растворители, усиленные ПАВ	Растворяют и диспергируют АСПО	---
Противотурбулентные присадки	Полиэтилены различной молекулярной массы, поливинилацетаты	Формируют структуру потока, предотвращая развитие завихрений в потоке	1-100 г/т
Депрессорные присадки	Полимерные соединения	Уменьшают размер кристаллов парафинов	1-100 г/т
Бактерициды	Альдегиды различного строения	Нарушают метаболизм микроорганизмов	
Ингибиторы гидратообразования	Метанол, этиленгликоли	Разрушение кристаллогидратов за счет растворения	---
Гидрофобизирующие реагенты	Кремнийорганические соединения	Сорбция с поверхностью. Водоотталкивающее свойство кремнийорганических соединений.	---
Химсоставы для заводнения	Производные кислот, алкилфенолов, амидов, алкиламиды, алкосилилированные производные кислот и спиртов	ПАВ	---

Обработки соляно-кислотными и глино-кислотными композициями несут в себе риск выпадения осадков и образования агломератов. В частности, если в составе глино-кислотных композиций присутствует фтористоводородная кислота, то происходит реакция ее взаимодействия с силикатами глин и породы по формуле:



Если скважина была заглушена раствором хлорида кальция перед применением глино-кислотных композиций, то плавиковая кислота вступит в реакцию с растворенной солью, в результате чего образуется нерастворимый осадок:



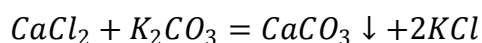
Во-первых, происходит снижение действия плавиковой кислоты, т.к. она реагирует не с тем веществом в призабойной зоне, во вторых образовавшийся нерастворимый осадок фторид кальция нельзя удалить химическим способом, только механическим. Также высокая концентрация кислот может пагубно отразиться на дальнейшей подготовки нефти, т.к. они могут снижать эффективность действия деэмульгаторов, увеличивать стойкость воднефтяных эмульсий за счет взаимодействия с асфальтовыми компонентами нефти. Например, применение солянокислотных обработок скважин ведет к негативному влиянию на процессы обезвоживания нефти. За время проведения обработки скважины не вся соляная кислота успевает прореагировать и нейтрализоваться, и часть соляной кислоты выносится на поверхность с добываемым флюидом. При этом происходит увеличение концентрации соляной кислоты в добываемой продукции, что приводит к повышению дисперсности эмульсий, увеличивается их устойчивость к разрушению и, как следствие, оказывает существенное влияние на эффективность обезвоживания нефти в системе сбора и первичной подготовки. Кроме того повышается

коррозионная активность перекачиваемой среды.

Как и кислотные композиции, так и применение ингибиторов солеотложения увеличивает коррозионную активность перекачиваемой жидкости. Причем в чистом виде коррозионная активность ингибиторов солеотложения ниже, чем в водном растворе более чем в два раза, однако, когда ингибитор подают в скважину, он попадает в поток нефти, газа и воды. Поэтому для снижения коррозионной активности реагенты против отложения солей необходимо использовать совместно с ингибиторами коррозии. Дозировки и сами ингибиторы коррозии необходимо подбирать для каждого конкретного случая отдельно, т.к. при слишком большой концентрации они снижают эффективность ингибиторов солеотложения. Так же выявлены случаи несовместимости ингибиторов коррозии и солеотложения.

С другой стороны, некоторые ингибиторы коррозии могут быть несовместимы не только с другими используемыми реагентами, но и с самим добываемым флюидом. Так, например, ингибитор коррозии Сонкор, который используют на Южно-Неприковском месторождении, увеличивает pH воды и при этом наблюдается заметное увеличение концентрации карбонатов кальция в пластовой воде, что приводит к выпадению их в нерастворимый осадок. В данном случае при борьбе с коррозией погружного оборудования возникает проблема выпадения солей либо в призабойной зоне пласта (при использовании ингибитора коррозии Санкор на нагнетательном фонде скважин), либо в лифтовых трубах (при использовании на добывающем фонде скважин).

В настоящее время используют для глушения скважин водяные растворы поташа и хлорида кальция. Во-первых, одновременное использование этих жидкостей на месторождениях соединенных в одну систему сбора может вызвать процесс интенсивного образования кальцита:

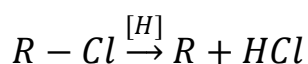


Если в попутно добываемой воде содержится повышенное количество катионов кальция, то данная реакция может протекать и в призабойной зоне пласта, что приведет к кольматации около скважинной зоны и как следствие снижению проницаемости.

Кроме проблем связанных с ухудшением проницаемости призабойной зоны пласта, химические реагенты (ингибиторы и бактерициды) могут вызывать и обратный процесс, т.е. способствовать разрушению коллектора. Закачка некоторых реагентов (биоциды, ингибиторы коррозии и солеотложений) в пласт вызывает ослабление коллектора, который, под воздействием напряжения из-за депрессии на пласт, начнет разрушаться интенсивнее. При этом произойдет увеличение выноса механических примесей в скважину, что, в свою очередь, пагубно скажется на работе погружного оборудования.

Применение химических реагентов в процессе добычи нефти несут с собой риски возникновения проблем не только в добывающих организациях, также существуют риски и для перерабатывающих предприятий. В качестве примера можно привести некоторые проблемы:

1. Увеличение количества относительно легкокипящих хлорорганических соединений (ХОС) в нефтесырье приводит к увеличению их концентрации во фракциях поступающих на изомеризацию и риформинг (НК-240). На блоках предварительной гидроочистки хлорорганические соединения подвергаются гидрированию с образованием HCL:



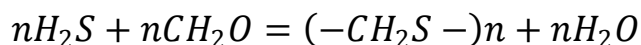
Поскольку в гидрогенизате и ВСГ всегда присутствует значительное количество воды и сероводорода, то резкое увеличение концентрации хлористого водорода приводит к резкому увеличению скорости коррозии трубопроводов и оборудования. А на блоках каталитического

риформинга приводит к изменению водно-хлорного баланса, что влияет на дезактивацию катализатора риформинга.

Главная причина попадания хлорорганических соединений в нефть - это применение их в качестве растворителей АСПО. Исключительная растворяющую способность ХОС, негорючесть, высокую плотность делают ХОС отличным реагентом для решения проблем добычи. Но, поскольку отработанный состав, содержащий АСПО не утилизируется, не регенерируется, а направляется непосредственно в нефть, то ХОС попадают в систему транспорта и на НПЗ. В настоящее время гостится содержание хлористого водорода в сырье.

2. Установлено, что негативное проявление в виде остановки установок АВТ на нескольких было обусловлено невозможностью отвести поток воды из дренажной емкости и снижением полезного объема сепараторов из-за отложений полиметилсульфидов. Под слоем отложений полиметилсульфидов возможна коррозия, что служит дополнительным негативным проявлением.

После осуществления реакции, полиметилсульфиды, растворенные в нефти поступают на НПЗ, где вместе с бензиновыми фракциями выходят с верха колонны, и при охлаждении и конденсации из-за низкой растворимости в бензиновых фракциях выпадают в осадок, уплотняются и, как показывают исследования, причиной образования полиметилсульфидов являются поглотители сероводорода, имеющие в составе формальдегид и/или триазины:



В модельных опытах и в пилотных испытаниях всегда наблюдалось увеличение полиметилсульфидов при связывании сероводорода вышеназванными соединениями.

3. В керосиновых фракциях, выделенных во время ректификации на НПЗ выпадают неспецифические отложения гелеобразного типа, что

приводит к невозможности использовать данные фракции в качестве компонента или основы топлив для реактивных двигателей. Ситуация осложняется еще и тем, что формально нефтесырье не изменяется, а содержание полимеров не определяется и не выявляется в ходе контроля нефти, поступающей на переработку.

Можно предположить, что осколки полимерных молекул во время ректификации попадают в керосиновые фракции, поэтому из-за особенностей соотношений парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, именно в керосиновых наблюдались осадки. Главным предполагаемым реагентом, применение которого стало причиной этих отложений является полиакриламид, так как спектры отложений были наиболее близки к акриламиду.

Полиакриламид достаточно часто применяется в добыче, но чем вызвано залповое увеличение его присутствия в нефтесырье остается неизвестно, так как не существует связи и мониторинга влияния мероприятий на месторождениях с переработкой нефти на НПЗ.

4. Ингибиторы коррозии, такие как производные имидазолина, бензотриазола и прочих азотсодержащих гетероциклов так или иначе попадают при ректификации на НПЗ в отгоняемые фракции и при превышении определенного уровня их содержания будут блокировать кислотные центры катализаторов таких процессов как изомеризация, каталитический риформинг, каталитический крекинг, гидрокрекинг.

5. Ингибиторы солеотложения, представленные фосфорорганическими соединениями и их солями. Вероятность попадания данных соединений в нефть крайне мала, так как применяются они для водных потоков в большей степени. Однако, в случае применения данных ингибиторов совместно с другими реагентами и в процессе поднятия флюида, возможно превращение их в соединения (например, эфиры и

алкиламидами), растворимые в нефти, что в свою очередь приведет к опять же отравлению катализаторов на вторичных процессах нефтепереработки.

Заключение

Следуя мировому опыту крупнейших нефтяных компаний, самым логичным способом предотвращения негативных последствий применения химических реагентов в нефтедобыче является понимание и полная осведомленность о качестве поступающего нефтесырья, при чем не по стандартному перечню показателей, а по расширенному, предполагающему те показатели, которые обусловлены опытом негативных проявлений. Однако, анализировать постоянно нефтесырье по расширенному перечню показателей может потребовать больших затрат ресурсов и времени, в связи с этим потенциально возможен уже применяемый метод сертификации реагентов, применяемых при добыче нефти. Данный метод технического регулирования положительно зарекомендовал себя, например, в процессе допуска реагентов и определения их возможного воздействия на качество топлив для реактивных двигателей, осуществляемого Всероссийским научно-исследовательским институтом по переработке нефти. Нельзя не отметить, что подобный процесс осуществляет также АНО ГЦСС «Нефтепромхим», ограничиваясь при этом областями добычи и транспорта нефти, не рассматривая потенциальный вред для переработки нефти.

Список литературы

1. Ситдинов С.С. Совместимость реагентов нефтепромысловой химии в процессах добычи, транспорта и подготовки нефти/ С.С. Ситдинов, А.И. Волошин, В.В. Рагулин, В.Н. Гусаров, А.Г. Телин// Практические аспекты нефтепромысловой химии: матер. Всерос. научно-практ. конф. с международным участием 25-27.05.2011г. - Уфа, 2011. - С. 27.

2. Волошин А.И. Совместимость реагентов используемых для проведения операций гидравлического разрыва пласта с реагентами нефтедобычи// Нефтепромысловое дело - 2012 - №6. - С. 13-17.
3. Ситдииков С.С. О совместимости ингибиторов в процессах добычи нефти/ С.С. Ситдииков, А.Г. Телин, В.В. Рагулин, А.И. Волошин, А.А. Даминов// Научно-практический вестник ОАО "НК "Роснефть". - 2012. - №1. - С. 34-36
4. Антипин Ю.В., Виноградова Н.Л. Зависимость эффективности растворения отложений гипса от содержания в них углеводородных соединений нефти//Бурение и разраб. нефт месторождений: Межвуз. науч.-техн. сб./ Куйб. политехн. ин-т. - Куйбышев, 1989. - С. 113-116.
5. Кабиров М.М., Ражетдинов У.З. Интенсификация добычи нефти и ремонт скважин. - Уфа. 1994.
6. Восстановление продуктивности добывающих скважин воздействием на призабойную зону нефтяными растворителями/ В.Н. Артемьев, В.Р. Госсман, А.М. Потапов, О.И. Воротилов и др.// Нефтяное хозяйство. - №2, 1994. - С. 56-60.
7. Использование широкой фракции углеводородов для восстановления и увеличения производительности добывающих скважин/ С.Г. Сафин, В.В. Калашнев, А.И. Есипенко, Н.Г. Поперечная и др.// Ноябрьское КНИО СибНИИНП; Э.И. Сер. Техника и технология добычи нефти и обустройства нефтяных месторождений. - М. - 1990. - №12. - С. 41-44.
8. Ибрагимов Г.З., Фазлутдинов К.С., Хисамутдинов Н.И. Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти: Справочник. - М.: Недра, 1991. – 384 с.
9. Токунов В.И., Саушин А.З. Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин. - М.: Недра, 2004. - 711 с.
10. Елашева О.М. Влияние реагента ингибитора коррозии Сонкор на процесс выпадения солей в пластовых водах Южно-неприковского месторождения/ О.М. Елашева, Л.Н. Смирнова// Евразийский союз ученых. - 2016. - №3. - С. 80-83.
11. И.Н. Карпенко, В.В. Коновалов. Исследование эффективности действия деэмульгатора в присутствии соляной кислоты// Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. - 2019. - №2(118). - 47-58 стр.
12. E.O. Wuyep, G.F. Oluyemi, K. Yates, A.R. Akisanya. Geomechanical effects of oilfield chemicals on sand failure in reservoir rocks// Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. - №165. - 347–357.

References

1. S.S. Sitdikov, A.I. Voloshin, V.V. Ragulin, V.N. Gusarov, A.G. Telin *Sovmestimost' reagentov neftepromyslovoj himii v processah dobychi, transporta i podgotovki nefi* (Compatibility of chemical agents during oil production, transportation and treatment). Proc. of Russian Research and Practice Conf. "Practical aspects of oil-field chemistry". Ufa, 2011, p. 27 (in Russian)

2. A.I. Voloshin *Sovmestimost' reagentov ispol'zuemyh dlya provedeniya operacij gidravlicheskogo razryva plasta s reagentami nefte dobychi* (Compatibility of hydrofrac chemicals with chemicals used for oil production). *Neftepromyslovoye delo*, 2012, No. 6, pp. 13-17 (in Russian)
3. S.S. Sitdikov, A.G. Telin, V.V. Ragulin, A.I. Voloshin, A.A. Daminov *O sovmestimosti inhibitorov v processah dobychi nefi* (On compatibility of inhibitors used for oil production). Research and Practice Bulletin of OAO Rosneft, 2012, No. 1, pp. 34-36 (in Russian)
4. U.V. Antipin, N.L. Vinogradova *Zavisimost' effektivnosti rastvoreniya otlozhenij gipsa ot sodержaniya v nih uglevodorodnykh soedinenij nefi* (Efficiency of calcium sulfate solubility vs concentration of hydrocarbon compounds). *Bureniye i razrabotka neftyanykh mestorozhdenij* [Drilling and development of oil fields]. Kuibyshev Polytechnical Institute Publ., 1989, pp. 113-116 (in Russian)
5. M.M. Kabirov, U.Z. Razhetdinov *Intensifikatsiya dobychi nefi i remont skvazhin* (Oil production stimulation and well workover). Ufa, 1994 (in Russian)
6. V.N. Artemyev, V.R. Gossman, A.M. Potapov, O.I. Vorotilov *Vosstanovlenie produktivnosti dobyvayushchih skvazhin vozdeystviem na prizabojnuyu zonu neftyanykh rastvoritelyami* (Well stimulation with petroleum solvents). *Neftyanoye Khozyaistvo*, 1994, No. 2, pp. 56-60 (in Russian)
7. S.G. Safin, V.V. Kalashnev, A.I. Yesipenko, N.G. Poperechnaya *Ispol'zovanie shirokoy frakcii uglevodorodov dlya vosstanovleniya i uvelicheniya proizvoditel'nosti dobyvayushchih skvazhin* (Use of natural gas liquids to improve well capacity). *Tekhnika i tekhnologiya dobychi nefi i obustroystva neftyanykh mestorozhdenij* [Series: Oil production technologies and oil field construction techniques], Moscow, 1990, No. 12, pp. 41-44 (in Russian)
8. G.Z. Ibragimov, K.S. Fazlutdinov, N.I. Khisamutdinov *Primenenie himicheskikh reagentov dlya intensifikatsii dobychi nefi* (Application of chemicals for production stimulation). Moscow, Nedra Publ., 1991, 384 p. (in Russian)
9. V.I. Tokunov, A.Z. Saushin *Tekhnologicheskie zhidkosti i sostavy dlya povysheniya produktivnosti neftyanykh i gazovykh skvazhin* (Process liquids and compounds to improve oil and gas well deliverability). Moscow, Nedra Publ., 2004, 711 p. (in Russian)
10. O.M. Yelasheva *Vliyanie reagenta inhibitora korrozii Sonkor na process vypadeniya solej v plastovykh vodakh YUzhno-neprikovskogo mestorozhdeniya* (Effect of Soncor corrosion inhibitor on salting process in reservoir water of Yuzhno-Neprikovskoye field). *Evrasijskiy soyuz uchenykh*, 2016, No. 3, pp. 80-83 (in Russian)
11. Karpenko I.N., Konovalov V.V. *Issledovanie effektivnosti deystviya deemul'gatora v prisutstvii solyanoy kisloty* [Investigation of demulsifier performance in presence of hydrochloric acid]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefi i nefteproduktov*, 2019, No. 2 (118), pp. 47-58.
12. E.O. Wuyep, G.F. Oluyemi, K. Yates, A.R. Akisanya. Geomechanical effects of oilfield chemicals on sand failure in reservoir rocks// *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2018. - №165. - 347–357.

Сведения об авторах

Овчинников Кирилл Александрович, кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», г. Самара, Российская Федерация

E-mail: ovchinnikov.ka@samgtu.ru

Грибенников Олег Алексеевич, кандидат технических наук, старший преподаватель, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», г. Самара, Российская федерация

E-mail: gribennikov.oa@samgtu.ru

Елашева Ольга Михайловна, кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», г. Самара, Российская Федерация

E-mail: elasheva.om@samgtu.ru

Authors

Ovchinnikov K.A., PhD, Head of the Chair, Samara State Technical University, Samara, Russian Federation

E-mail: ovchinnikov.ka@samgtu.ru

Gribennikov O.A., PhD, Senior Lecturer, Samara State Technical University, Samara, Russian Federation

E-mail: gribennikov.oa@samgtu.ru

Yelasheva O.M., PhD, Assistant Professor, Samara State Technical University, Samara, Russian Federation

E-mail: elasheva.om@samgtu.ru

Грибенников Олег Алексеевич
443100, Российская Федерация
г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
Тел.: +7 (917) 9475532
E-mail: gribennikov.oa@samgtu.ru