

УДК 620.197.3

З.М. Ільницький, канд. техн. наук

НВК "Галичина", м. Дрогобич, Україна

З.В. Слободян, канд. техн. наук**Л.А. Маглатюк**, канд. техн. наук**Р.Б. Купович**, провідний інженер

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів, Україна

БІКАРБОНАТ-КАРБОНАТНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ІНГІБОВАНИХ ДВОФАЗНИХ СИСТЕМАХ НАФТА-ВОДА

Визначено, що відклади, зняті з нижнього фрагмента труби, що перекачує пластові води, містять карбонати, силікати з невеликою кількістю силанових груп і зв'язаної води та суміші аліфатичних вуглеводнів (C_{14} – C_{16}), аліфатичні аміни та нітросполуки. Кінетика бікарбонат-карбонатного перетворення підкоряється законамірностям необоротної реакції другого порядку, що не змінюється в присутності фосфоровмісних інгібіторів. Ці інгібітори, в т.ч. КОРСОЛ-2 та РЕНА-Нафтохім-8, знижують швидкість бікарбонат-карбонатного перетворення, зменшують кількість карбонатних відкладів та одночасно гальмують швидкість корозії.

Вступ

Як відомо, пластові води містять залишки нафти і тому їх можна розглядати як двофазні системи з емульгованою нафтою різної дисперсності [1].

Швидкість корозії в таких системах залежить від загальної мінералізації водної фази, концентрації кисню, сірководню, діоксиду вуглецю. Корозія сталі в присутності діоксиду вуглецю часто супроводжується інтенсивними карбонатними відкладеннями, які доповнюються осажденням компонентів нафтової складової.

Формування карбонатно-оксидних плівок – багатостадійний процес: за $pH < 7$ утворюються відкладення із слабкими захисними властивостями, за $pH > 7$ – відклади мають кращі захисні властивості. Однак у більшості випадків вони не захищають метал від локальної корозії. Найчастіше захист від корозії та регулювання осаждення захисних плівок здійснюють шляхом застосування інгібіторів комплексної дії [2].

Метою даної роботи було вивчення кінетики бікарбонат-карбонатних перетворень у пластових водах та впливу інгібіторів корозії на цей процес.

Результати та обговорення

Нами були відібрані зразки відкладів, сформованих по нижній твірній труб, що перекачують пластові води. Аналітичними методами та ІЧ-спектроскопією [3] встановлено наступне. ІЧ-спектр зразка (рис.1), який був приготований методом диспергування проби в оптично прозорому для інфрачервоної області спектру матеріалі (KBr), свідчить про присутність у досліджуваній речовині функціональних груп -Si-O-Si- та -Si-OH (3700 см^{-1}). Тобто аналізована проба ідентифікується як силікати, що містять у своєму складі певну кількість силанольних груп та зв'язаної води (широка смуга $3700 - 3000\text{ см}^{-1}$). Однак більш докладна ідентифікація зразка ускладнена тим, що у значній частині ІЧ-спектру силікати є непрозорі. Крім того, у зв'язку з дифракцією світлового променя на грубодисперсних частинках даної проби, які важко піддаються подрібненню, спостерігається підвищений фон шум/сигнал.

Кислотно-лужним титруванням в осаді визначені карбонат-іони. В цілому дану пробу зразка можна вважати як таку, що в основному складається із суміші піску та карбонату кальцію.

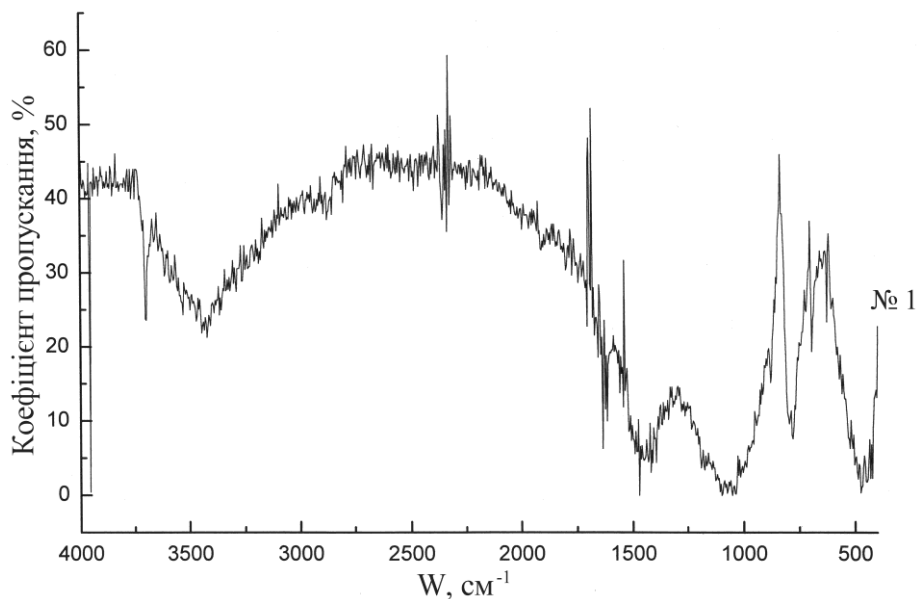


Рис. 1. ІЧ-спектр неорганічних відкладів з нижнього фрагмента труби

ІЧ-спектри зразків органічних відкладів приведені на рис. 2. Відзначимо, що ці спектри відбивають лише склад тих компонентів, які вдалося розчинити у CCl_4 . Як видно з рисунка, смуги поглинання функціональних груп усіх трьох зразків практично повністю співпадають.

Область $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$. Спектр поглинання в цій області зумовлений валентними коливаннями груп С-Н. Проявляється у вигляді складної смуги з піком при 2962 cm^{-1} , що відповідає коливанням метильної групи (антисиметричні коливання).

Піки при 2926 та 2853 cm^{-1} відносять до валентних коливань метиленової групи (ν_{as} та ν_s). Інтенсивність цих смуг залежить від числа метиленових та метильних груп у молекулі вуглеводню. Характер співвідношення інтенсивностей смуг поглинання при 2926 та 2853 cm^{-1} дозволяє стверджувати наявність у зразках № 2, 3, 4 аліфатичних вуглеводнів з кількістю атомів вуглецю $\text{C}_{14}\text{--}\text{C}_{16}$.

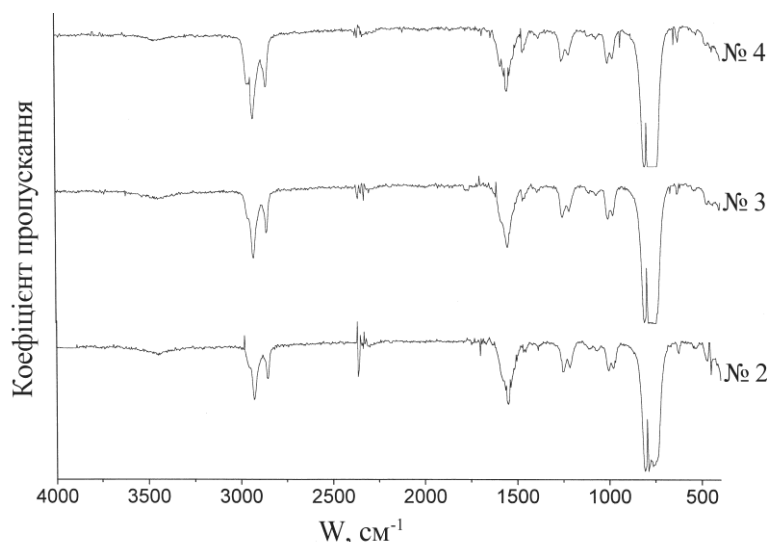


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків органічних відкладів з нижнього фрагмента труби

Це підтверджується і наступними смугами поглинання в інших областях спектра: 1460 cm^{-1} – слабка смуга, що відповідає антисиметричному деформаційному коливанню

метильних груп CH_3 (δ_{os}). Симетричні коливання (δ_s) проявляються при 1380 cm^{-1} . Область 1467 cm^{-1} – смуга поглинання метиленової групи та 1460 cm^{-1} – смуга поглинання метильної групи. Вони накладаються одна на одну і в спектрах, які дають розгалужені вуглеводні, майже не розрізняються.

Область $790\text{-}720 \text{ cm}^{-1}$ – маятникові коливання груп ($-\text{CH}_2-$). В цьому випадку перекриваються із смугами поглинання розчинника CCl_4 ($820\text{-}730 \text{ cm}^{-1}$).

Область $1255\text{-}1210 \text{ cm}^{-1}$ – смуги поглинання третбутильних груп у молекулах вуглеводнів.

Область $1650\text{-}1480 \text{ cm}^{-1}$ (широка смуга) може свідчити про наявність у складі зразків № 2, 3, 4 нітросполук, нітроамінів, аліфатичних амінів.

Область $3500\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ (широка смуга невеликої інтенсивності) характеризує присутність асоційованої аміногрупи (валентні коливання N-H групи).

Область $1650\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ – смуги поглинання визначаються деформаційними коливаннями аміногрупи. Інтенсивна смуга асиметричних плоских деформаційних коливань зумовлена аміногрупою первинних амінів.

Область $1360\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ характеризує участь зв'язків C-N в скелетних коливаннях молекул.

Область $1280\text{-}1190 \text{ cm}^{-1}$ – характерні смуги поглинання для аліфатичних амінів.

Таким чином, спектрально доступні складові зразків №№ 2, 3, 4 містять суміш аліфатичних вуглеводнів нормальної та розгалуженої будови з числом атомів вуглецю $\text{C}_{14}\text{-C}_{16}$, невеликої кількості аліфатичних амінів та нітросполук.

Вивчення складу нерозчинних компонентів зразків вимагає розробки спеціальних методик.

Перетворення бікарбонату кальцію в карбонат при гідродинамічному збудженні гетерофазної системи та визначення кількості відкладів карбонату кальцію проводили в установці [4] з інтенсивним перемішуванням рідкої фази турбінною мішалкою, виконаною за принципом електровідцентрового насоса ЕЦН 5- 130 – 650.

Досліджено вплив оксіетилідендифосфонової кислоти (ОЕДФ), гексаметафосфату, триполіфосфату, пірофосфорної кислоти, пірофосфату та інгібіторів КОРСОЛ–2 [5] і РЕНА-Нафтохім-8 на бікарбонат-карбонатні перетворення та корозію трубною сталі у пластовій воді (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив фосфоровмісних сполук на кінетичні характеристики процесу перетворення $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$

Сполука	Концентрація, ммоль/л	$\frac{k_{\text{ef.інг}}}{k_{\text{ef}}}$	$\frac{m\text{CaCO}_{3\text{інг}}}{m\text{CaCO}_3}$	$\frac{\tau_{\text{інг}}}{\tau}$
ОЕДФ	0,5	0,070	0,076	2,6
Гексаметафосфат натрію	0,5	0,096	0,095	2,5
Пірофосфорна кислота	0,5	0,108	0,260	2,3
Пірофосфат натрію	0,1	0,150	0,180	2,1
Триполіфосфат натрію	0,1	0,080	0,060	2,8
КОРСОЛ-2	0,1 г/л	0,082	0,065	2,5
РЕНА-Нафтохім-8	0,1 г/л	0,102	0,190	2,0

*Примітка:

k_{ef} , $k_{\text{ef.інг}}$ – константи швидкості перетворення $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$;

CaCO_3 , $\text{CaCO}_{3\text{інг}}$ – кількість відкладів; τ , $\tau_{\text{інг}}$ – час початку спадання вмісту Ca^{2+} в розчині.

Вихідна концентрація $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 0,095\text{-}0,1 \text{ M}$; швидкість обертання мішалки 2920 об/хв .

Встановлено, що кінетика перетворення бікарбонату кальцію в карбонат підкоряється закономірностям необоротної реакції другого порядку. Присутність інгібіторів ($5 \cdot 10^{-4} \dots 10^{-3}$ М) не впливає на порядок реакції (рис. 3). Показано, що ОЕДФ, вибрана як еталон, за таких концентрацій в 13 разів зменшує кількість карбонатних відкладів. Швидкість перетворення $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ при цьому знижується в 14 разів.

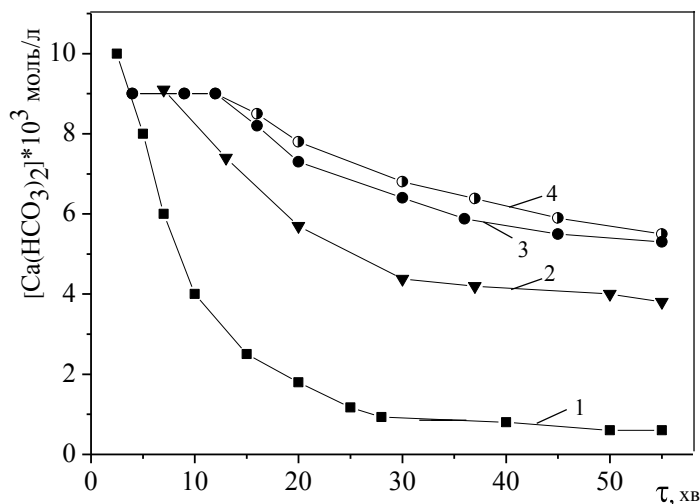


Рис. 3. Кінетичні криві перетворення $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$: 1 – без інгібіторів; 2 – 0,1 г/л РЕНА-Нафтохім-8; 3 – $5,0 \cdot 10^{-4}$ М триполіфосфат натрію; 4 – 0,1 г/л КОРСОЛ-2. Температура випробувань $t = 65^\circ\text{C}$.

Початок виведення іонів Ca^{2+} з розчину збільшується в 2,5 рази порівняно з неінгібованим середовищем. Ефективність триполіфосфату, гексаметафосфату та КОРСОЛ-2 знаходиться на рівні ОЕДФ. Однак при цьому спостерігається нерівномірне осадження органічної фази у вигляді острівків, що створює небезпеку посилення локальної корозії. Інгібітор РЕНА – Нафтохім-8 швидкість перетворення $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ знижує лише у 8 разів, однак його складові сприяють рівномірному розподілу осаджених парафінистих складових нафти. Порівняльна характеристика інгібіторів в умовах солевідкладення приведена в таблиці 2.

Таблиця 2

Порівняльна характеристика інгібіторів КОРСОЛ-2 та РЕНА-Нафтохім-8 в умовах солевідкладення $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]_0 = 1,52$ г/л. Температура випробувань $t = 65^\circ\text{C}$. Швидкість обертання мішалки 2920 об/хв

Інгібітор	Концентрація, г/л	Кількість CaCO_3 , г	Ступінь захисту від солевідкладень Z, %
-	-	0,28	-
КОРСОЛ-2	0,150	0,008-0,010	96-97
РЕНА-Нафтохім-8	0,50	0,034	85

В динамічних умовах інгібітор КОРСОЛ-2 за концентрації 0,15 г/л зменшує кількість карбонатних солевідкладень на 96%, а інгібітор РЕНА-Нафтохім-8 за рекомендованої концентрації 0,05 г/л – на 85%.

Вплив модифікацій КОРСОЛУ та РЕНА-Нафтохім-8 на швидкість корозії трубної сталі у пластовій воді кількох родовищ (табл.3) є достатньо помітним.

Найбільше гальмування корозійного процесу спостерігається в присутності інгібітора КОРСОЛ –2 за концентрації 0,15 г/л. Інгібітор РЕНА- НАФТОХІМ –8 за концентрації

ції 0,05 г/л теж достатньо ефективно знижує швидкість корозії. Слід відзначити, що хоча води перерахованих родовищ мають приблизно однакове рН, їх корозійна активність і відповідно ефективність інгібіторного захисту помітно відрізняються.

Таблиця 3

*Вплив інгібіторів на швидкість корозії трубної сталі у пластових водах.
Концентрація інгібітора 0,15 г/л. Температура випробувань $t = 65^{\circ}\text{C}$, перемішування*

Родовище	рН	Швидкість корозії, $K_m \cdot 10^5$, г/см ² ·год			
		-	КОРСОЛ-1	КОРСОЛ-2	РЕНА-Нафтохім-8
Скороходівське	5,32	5,75	0,95	0,80	0,89
Бугруватівське	5,35	5,13	0,48	0,35	0,51
Рибальське	5,18	2,52	1,02	0,75	0,91
Козіївське	5,55	2,73	0,42	0,21	0,48

Таким чином, захист внутрішніх поверхонь труби від корозії в пластових водах та регулювання осадження захисної плівки можливе шляхом застосування інгібіторів, які в своєму складі містять сполуки, що сприяють диспергуванню парафіністих складових нафтової фази.

Висновки

1. Визначено склад неорганічної та органічної складових відкладів, знятих з нижнього фрагмента труб, що перекачують пластові води: а) суміш карбонатів та силікатів з певною кількістю силанових груп і зв'язаної води; б) суміш аліфатичних вуглеводнів нормальної та розгалуженої будови (C_{14} – C_{16}), аліфатичних амінів та нітросполук.

2. Встановлено, що кінетика перетворення бікарбонату кальцію в карбонат підкоряється закономірностям необоротної реакції другого порядку, який не змінюється в присутності інгібіторів – фосфоровмісних сполук.

3. Показано, що досліджені інгібітори знижують швидкість бікарбонат-карбонатного перетворення у 8 – 14 разів та одночасно гальмують швидкість корозії трубної сталі у пластових водах.

Список використаних джерел

1. Саакіян Л.С. Защита нефтегазопромышленного оборудования от коррозии / Саакіян Л.С., Ефремов А.П. – М.: Недра, 1982. – 227с.

2. Каримов Р.С. Защита нефтепромышленного оборудования ПО “Удмуртнефть” от коррозии / Каримов Р.С., Жовнірчук В.М., Бабей Ю.И. – Львов, 1985. – 62с. – (Препринт. / ФМИ АН УССР; № 80).

3. Булатов М.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / Булатов М.И., Калинин И.П. – Л.: Химия, 1968. – 382с.

4. Михайловский В.Я. Пути воздействия ингибиторов на процесс превращения бикарбоната кальция в карбонат / Михайловский В.Я., Иванов А.М., Червинский К.А. // Журнал прикл. химии. – 1980. – № 3. – С.481-484.

5. Патент UA 20906A, МПК⁷ C23F11/08. Інгібітор корозії та солевідкладення / З.В. Слободян, Д.М. Завербний, В.М. Жовнірчук, М.М. Берьозкін, В.О. Коровкін, Л.А. Маглатюк (Україна). – № 96041312; заявл. 04.04.96; опубл. 27.02.98, Бюл. № 1. – 7 с.