УДК 622. 276

А. Н. Рафикова, Р. Р. Мингазов, Р. Р. Рахматуллин,
Н. Ю. Башкирцева

ЭКОЛОГИЧНЫЙ ИНГИБИТОР СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЦВИТТЕР-ИОННЫХ ПАВ

Ключевые слова: ингибиторы солеотложений, цвиттер-ионные поверхностно-активные вещества.

Проведены исследования цвиттер-ионных поверхностно-активных веществ на защитное действие от отложений солей. Наибольшим защитным эффектом от солеотложений обладают олеиламидопропилбетаин, кокамидопропилбетаин, алкилбетаин C_8–C_{12} и цетилтриметиламмоний хлорид. Они обеспечивают ингибирование гипсовых отложений при минимальной дозировке 20-30 г/м^3. Эффективность этих поверхностно-активных веществ при данной дозировке не уступает промышленным образцам ингибиторов солеотложений. Установлено отсутствие отрицательного влияния цвиттер-ионных ПАВ на подготовку нефти.

Keywords: scaling inhibitors, zwitterionic surfactants.

Study of zwitterionic surfactants from scaling possess is conducted. The greatest defensive effect from scaling possesses oleilamidopropyl betaine, cocamidopropyl betaine, alkyl betaine and cetyltrimethilammonium chloride. They provide inhibition of gypseous depositions at the minimum dosage 20-30 g/m^3 Performance of these surfactants at the produced dosage does not succumb to industrial samples of scaling inhibitors. Absence of negative influencing zwitterionic surfactants on an oil treatment is erected.

Введение

Отложения неорганических солей в призабойной зоне пласта, оборудовании скважины, промысловых коммуникациях и аппаратах существенно осложняют процесс добычи, подготовки и транспортирования нефти. Основные осложнения: преждевременный выход их строя погружных электроцентробежных насосов, газлифтных клапанов, теплообменного оборудования, насосов откачки; закупорка и порыв промысловых коммуникаций; резкое снижение продуктивности добывающих и приемистости нагнетательных скважин и т.д. [1]. Несмотря на разнообразие средств борьбы с осадками солей основной метод предотвращения отложений – применение специальных химических реагентов – ингибиторов солеотложений [2].

Современные промышленно применяемые ингибиторы солеотложений, в основном представлены соединениями фосфора, некоторые из которых чрезвычайно токсичны. К примеру, широко распространенный ингибитор солеотложений – оксиэтилендифосфоновая кислота обладает сильным раздражающим действием на слизистые оболочки и кожу человека. Также обладает тератогенным и эмбриотропным действием [3]. Кроме прямого вреда здоровью персонала, фосфорсодержащие соединения представляют собой большую угрозу для окружающей среды. Попадая в водоемы, они являются удобрениями и вызывают рост водорослей. Водоросли, разлагаясь, выделяют в огромных количествах метин, аммиак, сероводород, которые уничтожают все живое в воде. Зарастание водоемов и засорение медленнотекущих вод приводят к грубым нарушениям экосистем водоемов, ухудшению кислородного обмена в гидросфере и создают трудности в обеспечении населения питьевой водой [4].

Решением этих экологических проблем является создание нетоксичных, экологичных и высокоэффективных ингибиторов солеотложений.

Экспериментальная часть

Нами были выбраны в качестве ингибиторов солеотложений – реагенты на основе цвиттер-ионных ПАВ.

Отличительными особенностями ингибиторов на основе цвиттер-ионных ПАВ являются:

- нетоксичность;
- экологическая безопасность;
- отсутствие коррозионной агрессивности;
- отсутствие отрицательного влияния на подготовку нефти;
- технологичность в использовании.

К примеру, кокамидопропилбетаин – это мягкий моющий агент, получаемый из природного сырья - кокосового масла, обладающий хорошей пенообразующей способностью, очищающими свойствами и мягкостью, что делает их также идеальными компонентами для средств личной гигиены.

Кроме того исследуемые цвиттер-ионные ПАВ на сегодняшний день широко применяются на нефтепромыслах в кислотных составах для обработки призабойной зоны пласта, в технологиях заводнения пласта, в составах для гидроразрыва пласта а также в качестве добавок к деэмульгаторам.

В качестве цвиттер-ионных ПАВ были использованы бетаиновые соединения: олеиламидопропилбетаин (ОАПБ), кокамидопропилбетаин (КАПБ), алкилбетаин C_8–C_{12} (АБ) и аминооксид – олеиламидопропилдиметиламиноксид (ОАПДАО). Также наряду с цвиттер-ионными ПАВ были исследованы хлориды аммония: цетилтриметиламмоний хлорид (ЦТАХ), олеиламидопропилтриметиламоний хлорид (ОАПТАХ). Особенностью исследуемых ПАВ является содержание в молекуле двух противоположно заряженных групп. Положительный заряд почти всегда обеспечивается аммониевой группой, а отрицательно заряженные группы могут быть разные; чаще всего отрицательный заряд обеспечивает карбоксилат-ион. Заряды цвиттер-ионных ПАВ изменяются в зависимости от pH, при этом при переходе от кислых к щелочным pH изменяется тип ПАВ от катионного через цвиттер-ионное до анионного. Наличие противоположно заряженных групп в молекуле цвиттер-ионных ПАВ и определяет их возможность применения при ингибировании солеотложений по комплексообразующему механизму.

Исследования эффективности ингибирования солеотложений проводились по методикам, разработанным ОАО «НИИнефтепромхим» «Определение эффективности ингибирования осадкообразования сульфата кальция и карбоната кальция». Испытания проводились на гипсовой и карбонатной водах. Методика определения эффективности ингибирования осадкообразования сульфата и карбоната кальция основана на способности химреагентов ингибиторов удерживать катионы кальция (Ca^{2+}) в объеме раствора и последующем определении остаточной концентрации катионов кальция методом комплексонометрического титрования, по изменению окраски индикатора мурексида из малиновой в фиолетовую, в щелочной среде (pH=10). Испытания проводились при дозировках 10; 20; 30; 50 г/м^3. В качестве реагента сравнения был использован наиболее широко распространенный промышленный ингибитор солеотложений – оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ).

Важными факторами при применении ингибиторов солеотложений является отсутствие у них коррозионной агрессивности и отсутствие отрицательного влияния на эффективность применяемого при сборе и подготовке нефти деэмульгатора.

Для исследования антикоррозионных свойств цвиттер-ионных ПАВ был использован электрохимический метод. Метод заключается в выдерживании образцов в течение установленного времени в специально приготовленных водно-солевых растворах, дополнительно обогащенных сероводородом.

В ходе испытаний осуществлялся строгий контроль за точностью поддержания параметров: состав коррозионной среды, температура, концентрация ингибитора и солей. В качестве коррозионной среды была использована модель пластовой воды, аналогичной по составу пластовой воде Лугового месторождения НГДУ «ТатРИТЭКнефть».

Деэмульгирующая способность реагентов определялась методом «бутылочной пробы» на естественных нефтяных эмульсиях Лугового месторождения НГДУ «ТатРИТЭКнефть». В цилиндры объемом 100 мл наливается нефтяная эмульсия, затем микрошприцом дозируется рассчитанное количество деэмульгатора, соответствующее фактическому расходу деэмульгатора на нефтепромыслах, и перемешивается в течение 10 минут. Расчёт дозировок деэмульгаторов производится, исходя из исходной обводнённости эмульсии, но без учёта плотности деэмульгатора и плотности нефти.

Для определения устойчивости нефтяной эмульсии параллельно ставится холостой опыт, т.е. исследуется эмульсия не содержащая деэмульгатор. Для более точного сравнения при холостом опыте эмульсия также встряхивается в течение 10 минут, а затем цилиндры помещаются в термостат, нагретый до заданной температуры. По количеству отделившейся воды в холостом опыте делается заключение об устойчивости используемой эмульсии.

Степень разрушения эмульсии контролируется визуально по количеству выделившейся воды, показания снимаются через каждые 30 минут в течение 360 минут.

Обработка результатов включает расчёт степени обезвоживания нефтяной эмульсии по времени на основе данных объёма выделившейся воды и исходного содержания воды в эмульсии.

Обсуждение результатов

В результате анализа полученных данных, установлено что ОАПБ, КАПБ, АБ C_8-C_{12} и ЦТАХ обеспечивают ингибирование гипсовых отложений при минимальной дозировке 20-30 г/м^3. Эффективность этих ПАВ при данной дозировке не уступает промышленным образцам ингибиторов солеотложений. Максимальный защитный эффект исследуемых ПАВ от карбонатных отложений при максимальной дозировке 50 г/м^3 составляет 31 – 37 % (табл. 1).

Таблица 1 – Эффективность ингибирования солеотложений исследуемыми ПАВ

Наименование ПАВ	Вид отложения	Эффективность ПАВ при дозировке (г/м^3), %			
		10	20	30	50
ОАПБ	гипс.	46	92	100	100
	карб.	6	8	12	13
КАПБ	гипс.	43	89	100	100
	карб.	11	18	25	37
АБ C_8-C_{12}	гипс.	40	87	100	100
	карб.	4	16	27	31
ЦТАХ	гипс.	70	85	100	100
	карб.	7	14	21	28
ОАПТАХ	гипс.	17	25	25	25
	карб.	18	20	20	26
ОАПДАО	гипс.	14	29	43	57
	карб.	5	10	24	34
ОЭДФ	гипс.	58	96	100	100
	карб.	39	42	47	56

В то же время оказалось, что исследуемые цвиттер-ионные ПАВ не обладают достаточно высокой эффективностью ингибирования карбонатных отложений. Такая эффективность не удовлетворяет требованиями предъявляемым к ингибиторам солеотложений.

В результате исследований коррозионных свойств установлено, что применяемые ПАВ не обладают коррозионной активностью, более того, обладают дополнительными ингибирующими свойствами от химической коррозии эффективностью 13-19% (рис. 1).

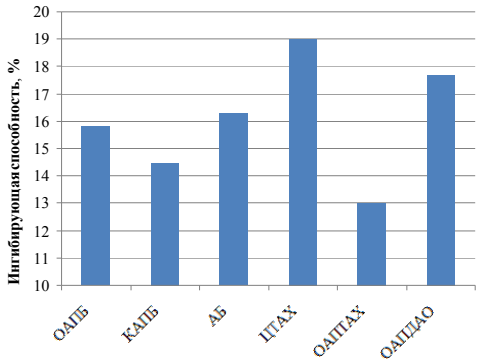

Рис. 1 – Эффективность ингибирования коррозии цвиттер-ионными ПАВ

Из исследуемых ПАВ наибольшей ингибирующей способностью обладает деэмульгатор ЦТАХ, а наименьшей – ОАПТАХ. Для бетаиновых соединений защитная способность на одном уровне и составляет 14-16 %. Таким образом, для исследуемых ПАВ степень защиты от коррозии составляет в среднем 16%.

Сравнительный анализ деэмульгирующей эффективности исследуемых ПАВ совместно с реагентами-деэмульгаторами показал, что отрицательного влияния на эффективность деэмульгаторов они не оказывают [5]. В некоторых случаях наблюдается существенное увеличение деэмульгирующей эффективности (табл. 2).

Таблица 2 – Деэмульгирующая эффективность цвиттер-ионных ПАВ

Наименование реагента	Степень обезвоживания (% об.)	Остаточное содержание воды, % об.
Л 6003-2Б-18 *	68	22,8
Л 6003-2Б-18 + ОАПБ	73	20,0
Л 6003-2Б-18 + КАПБ	79	16,2
Л 6003-2Б-18 + АБ C_8-C_{12}	81	14,9
Л 6003-2Б-18 + ЦТАХ	64	25,2
Л 6003-2Б-18 + ОАПТАХ	73	20,2
Л 6003-2Б-18 + ОАПТАО	60	26,8
СТХ -2124 **	50	31,6
СТХ -2124 + ОАПБ	63	25,5
СТХ -2124 + КАПБ	75	18,8
СТХ -2124 + АБ C_8-C_{12}	68	22,8
СТХ -2124 + ЦТАХ	55	29,3
СТХ -2124 + ОАПТАХ	75	18,5
СТХ -2124 + ОАПТАО	57	28,3
ОУ-1 ***	35	37,5
ОУ-1 + ОАПБ	75	18,8
ОУ-1 + КАПБ	83	13,6
ОУ-1 + АБ C_8-C_{12}	85	12,2
ОУ-1 + ЦТАХ	73	20,2
ОУ-1 + ОАПТАХ	73	20,0
ОУ-1 + ОАПТАО	81	14,8

** – простой трехфункциональный полиэфир с молекулярной массой 6000, полученный реакцией полиприсоединения окисей этилена и пропилена с использованием стартового вещества глицерина.*

*** – блоксополимер окисей этилена и пропилена с молекулярной массой 3500, полученный реакцией полиприсоединения с использованием стартового вещества этиленгликоля.*

**** – деэмульгатор олигоуретанового типа, полученный в результате взаимодействия блоксополимеров окисей этилена и пропилена (Лапрол 5003-2Б-10 и ПП 4202-2Б-30) и 2,4-толуилендиизоцианата [6].*

Заключение

Таким образом, в результате исследований установлено, что практически все исследуемые цвиттер-ионные ПАВ обладают защитными свойствами от гипсовых отложений. Однако, в связи с тем, что одним из главных свойств ингибиторов солеотложений является универсальность к разным отложениям, необходимо добиться эффективности предотвращения разрабатываемыми ингибиторами как гипсовых так и карбонатных отложений. Универсальности ко всем отложениям можно добиться созданием композиционных составов с применением различных ПАВ.

Немаловажным свойством разрабатываемых ингибиторов солеотложений на основе цвиттер-ионных ПАВ является отсутствие у них коррозионной агрессивности и отсутствие отрицательного влияния на эффективность применяемого при сборе и подготовке нефти деэмульгатора.

Полученные результаты исследований дают предпосылки по созданию перспективных и более экологичных ингибиторов солеотложений на основе цвиттер-ионных ПАВ.

Литература

1. А.А. Абрамзон, В кн. *Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение.* Химия, Ленинград, 1981. С. 304.
2. Г.З. Ибрагимов, В кн. *Справочное пособие по применению химических реагентов в добыче нефти.* Недра, Москва, 1983. С. 208.
3. И.Н. Андреев, В кн. *Коррозия металлов и их защита*. Татарское книжное издательство, Казань, 1979. С. 28.
4. Д.Н. Левченко, В кн. *Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях.* Химия, Москва, 1985. С. 168.
5. Р.Р. Мингазов, О.Ю. Сладовская, Н.Ю. Башкирцева, В.П. Нефедов, А.В. Кулагин. *Вестник Казан.техно.ун-та*, 10, 181-186 (2011).
6. И.Н. Дияров, Н.Ю. Башкирцева, О.Ю. Сладовская, Р.Р. Мингазов, Ю.А. Ковальчук, А.В. Лужецкий. *Вестник Казан.техно.ун-та,* 5, 343-348 (2009).

© А. Н. Рафикова – магистр КНИТУ; **Р. Р. Мингазов -** к.т.н., асс. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, rifat18@mail.ru; **Р. Р. Рахматуллин -** к.х.н., доц. каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ; **Н. Ю. Башкирцева –** д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ,bashkircevan@bk.ru.