

А.Н. Маркин, Р.Э. Низамов, С.В. Суховерхов

НЕФТЕПРОМЫСЛОВАЯ ХИМИЯ

ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО



**Владивосток
Дальнаука**

*НЕ УЧИТЕ МНОГО, НЕ УЧИТЕ МАЛО,
А УЧИТЕ СРЕДСТВЕННО.*

Академик А.Н. Крылов

ESTABLISHMENT OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCE
INSTITUTE OF CHEMISTRY
FAR EASTERN BRANCH RAS

A.N. Markin, R.E. Nizamov, S.V. Sukhoverkhov

**PRODUCTION CHEMISTRY:
Guidance Manual**



Vladivostok
Dalnauka
2011

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ХИМИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

А.Н. Маркин, Р.Э. Низамов, С.В. Суховерхов

**НЕФТЕПРОМЫСЛОВАЯ ХИМИЯ:
практическое руководство**



Владивосток
Дальнаука
2011

УДК 622.276 + 620.193 + 661.17 + 543.5

Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288 с.

ISBN 978-5-8044-1246-4

Книга посвящена актуальным задачам нефтепромысловой химии, связанным с добычей, транспортировкой и первичной подготовкой нефти. В книге впервые обобщены и объяснены с научной точки зрения основные проблемы, возникающие при добыче и транспортировке сырой нефти, а также при ее первичной подготовке, которые могут быть решены путем применения химических реагентов. Изложены пути и методы решения этих проблем, даны практические рекомендации по выбору необходимых реагентов нефтепромысловой химии.

Книга будет полезна для специалистов, связанных с добычей, транспортировкой и первичной подготовкой нефти, работников научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий, занимающихся разработкой и производством реагентов нефтепромысловой химии, и может быть рекомендована в качестве учебного пособия для студентов нефтехимических и химических вузов.

Markin A.N., Nizamov R.E., Sukhoverkhov S.V. Production Chemistry: guidance manual. Vladivostok: Dalnauka, 2011. – 288 p.

The book addresses to day-to-day topics of production chemistry, related to crude oil production, transportation and processing. The book summarizes and scientifically clarifies for the first time the main problems occurring during crude oil production, transportation and processing that can be resolved by applying chemical technologies. Approaches and methods to resolve these problems and practical recommendations for the choosing proper chemicals are provided.

The book is useful for the specialists involved in crude oil production, transportation and processing, and for specialists of scientific research institutes involved in development of production chemistry reagents and their manufacturing. It can be also recommended to students of petrochemical and chemical institutes.

Рецензент

д.т.н. профессор *A.H. Гульков*

ISBN 978-5-8044-1246-4

© Маркин А.Н., Низамов Р.Э.,
Суховерхов С.В., 2011

© Дальнаука, редакционно-издательское оформление, 2011

ОТ АВТОРОВ

Нефтепромысловая химия – это наука о причинах и методах предотвращения и устранения проблем, возникающих при добыче, транспортировке и первичной подготовке нефти и газа. Вопросы, решаемые нефтепромысловой химией, находятся на стыке нефтехимии, аналитической, физической и коллоидной химии, а также ряда инженерных дисциплин. Как самостоятельное научное направление она сформировалась в последние годы. В частности, за рубежом были опубликованы книги Malcolm A. Kelland «Oil field chemicals» [2003], Malcolm A. Kelland «Production Chemicals for the Oil and Gas Industry» [2009], Tarek Ahmed «Working Guide to Reservoir Rock Properties and Fluid Flow» [2009], Johannes Karl Fink «Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids» [2011] и Bernt Aadnoy and Reza Looyeh «Petroleum Rock Mechanics: Drilling Operations and Well Design» [2011].

В 2003 г. в России авторами была опубликована книга А.Н. Маркина, Р.Э. Низамова « CO_2 -коррозия нефтепромыслового оборудования». В ней были рассмотрены физико-химические особенности нефтепромысловых систем, в которых коррозия протекает по углекислотному механизму, описаны модели углекислотной коррозии, предложен механизм развития мейза-коррозии. Кроме этого, были описаны основные классы ингибиторов коррозии и способы их воздействия на коррозионный процесс, даны рекомендации по выбору ингибиторов коррозии для защиты конкретного вида оборудования, изложены экономические аспекты защиты трубопроводов ингибиторами коррозии, показаны преимущества и недостатки различных методов коррозионного мониторинга в добывающих скважинах и на трубопроводах систем сбора нефти. В переработанном и дополненном виде эти материалы вошли в новую книгу.

Предлагаемая вашему вниманию книга – это попытка обобщить и теоретически объяснить основные проблемы, возникающие при добыче, транспортировке и первичной подготовке нефти, наиболее характерные для месторождений России и стран СНГ. Книга разбита на пять глав, каждая из которых посвящена определенной проблеме: асфальтосмолопарафиновым отложениям; солям, содержащимся в попутно добываемой воде, и проблемам, связанным с их отложениями; коррозии нефтепромыслового оборудования и методами борьбы с ней; водонефтяным эмульсиям и реагентам-деэмульгаторам; другим проблемам, решаемым с помощью реагентов нефтепромысловой химии, в частности противогидроударным присадкам, поглотителям кислорода и сероводорода.

Для того чтобы решить какую-либо проблему, необходимо знать ее причину. Поэтому в книге значительное внимание уделено аналитическим методам, ис-

ОТ АВТОРОВ

пользуемым для выявления причины возникновения проблемы. Так как книга – это практическое руководство, то детально рассмотрены методы и способы решения проблем, возникающих при добыче, транспортировке и первичной подготовке нефти с помощью химических реагентов. В приложениях приведены основные уравнения, таблицы и методики анализа, необходимые для работы специалистам, занимающимся нефтепромысловой химией.

Надеемся, наша книга будет интересна и полезна широкому кругу специалистов нефтегазовой отрасли, а также студентам химических и нефтехимических вузов.

Авторы выражают благодарность компании «Bruker» и корпорации «Shimadzu» за финансовую поддержку, оказанную при издании книги.

Оглавление

От автора.....	5
Список сокращений	7
<i>Глава 1. ПАРАФИНЫ</i>	11
1.1. Введение: парафины и АСПО	11
1.2. Измерение температуры начала кристаллизации парафинов	17
1.3. Измерение температуры текучести нефти	21
1.4. Методы оценки стабильности нефти по асфальтенам	23
1.5. Кинетика образования АСПО	25
1.6. Анализ нефти на парафины и асфальтены	29
1.7. Ингибиторы парафиноотложений	33
1.8. Методы предотвращения образования АСПО в добывающих скважинах. Удаление АСПО	36
1.9. Методы предотвращения образования АСПО в трубопроводах. Удаление АСПО.....	41
1.10. Выбор ингибиторов парафиноотложений для предотвращения образования АСПО...	54
1.11. Выбор ингибиторов парафиноотложений для понижения температуры текучести	55
1.12. Выбор ингибиторов парафиноотложений для снижения низкотемпературной вязкости нефти	56
1.13. Выбор диспергаторов парафинов.....	57
Список литературы к главе 1	59
<i>Глава 2. СОЛИ</i>	62
2.1. Физико-химическая характеристика систем с углекислым газом в нефтяной промышленности.....	62
2.2. Анализ состава солеотложений.....	69
2.3. Прогнозирование образования солеотложений	73
2.4. Ингибиторы солеотложений	83
2.5. Выбор ингибиторов солеотложений	85
2.6. Методы предотвращения солеотложений в добывающих скважинах и наземном оборудовании	89
2.7. Удаление солеотложений. Растворители солеотложений	92
Список литературы к главе 2	93
<i>Глава 3. КОРРОЗИЯ</i>	96
3.1. Введение	96
3.2. Механизмы углекислотной коррозии стали	101
3.3. Прогнозирование углекислотной коррозии	107
3.4. Влияние гидродинамики газожидкостного потока на коррозию	110
3.5. Углекислотная коррозия подземного оборудования добывающих скважин.....	113
3.6. Влияние микроструктуры стали на коррозию	117
3.7. Углекислотная коррозия трубопроводов систем сбора нефти.....	120
3.8. Ингибиторы коррозии	123
3.9. Измерение концентрации ингибиторов коррозии в водной фазе.....	132
3.10. Защита подземного оборудования добывающих скважин ингибиторами коррозии	135
3.11. Защита трубопроводов ингибиторами коррозии	142

3.12. Экономические аспекты защиты трубопроводов систем сбора нефти ингибиторами коррозии.....	150
3.13. Методы коррозионного мониторинга	156
3.14. Средства коррозионного мониторинга	163
3.15. Мониторинг коррозии трубопроводов и подземного оборудования добывающих скважин.....	174
3.16. Интерпретация данных коррозионного мониторинга.....	177
3.17. Методы выбора ингибиторов коррозии.....	180
Список литературы к главе 3	184
Глава 4. ПОДГОТОВКА НЕФТИ И ВОДЫ: ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ, «ОБРАТНЫЕ» ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ, ПЕНОГАСИТЕЛИ	189
4.1. Качество подготовки нефти	189
4.2. Водонефтяные эмульсии	190
4.3. Разрушение эмульсий.....	196
4.4. Деэмульгаторы	205
4.5. Выбор и применение деэмульгаторов.....	210
4.6. «Обратные» деэмульгаторы.....	229
4.7. Пеногасители	238
Список литературы к главе 4	241
Глава 5. ДРУГИЕ ПРОБЛЕМЫ, РЕШАЕМЫЕ С ПОМОЩЬЮ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ	243
5.1. Противотурбулентные присадки	243
5.2. Поглотители кислорода.....	249
5.3. Поглотители сероводорода	256
Список литературы к главе 5	261
Приложение 1	263
Значения констант A_D и B_D уравнения Дебая–Хюккеля при температуре 0–100 °C	263
Эффективные радиусы r_i гидратированных ионов	263
Приложение 2	264
Температурные зависимости некоторых констант химического равновесия	264
Приложение 3	266
Методика определения склонности вод нефтяных месторождений к отложению CaSO_4 (по Скиллмену–Мак-Дональду–Стиффу).....	266
Приложение 4	268
Произведение растворимости сульфата бария	268
Приложение 5	269
Методика измерения концентрации фосфонатных ингибиторов солеотложений в водной фазе продукции скважин нефтяных месторождений..... Фотометрический метод	269
Приложение 6	272
Методика измерения концентрации ингибиторов коррозии в водной фазе продукции скважин нефтяных месторождений. Фотометрический метод.....	272
Приложение 7	276
Методы анализа водной фазы.....	276
Приложение 8	280
Краткие сведения о некоторых производителях реагентов для нефтегазодобывающей промышленности	280

Contents

From authors	5
List if abbreviations	7
<i>Chapter 1. WAX</i>	11
1.1. Introduction: Wax and Wax Deposition.....	11
1.2. Determination of Wax Appearance Temperature.....	17
1.3. Pour Point of Crude Oils	21
1.4. Methods to Determine Asphaltenes Stability of Crude Oils.....	23
1.5. Kinetics of Wax Precipitation.....	25
1.6. Determination of Wax and Asphaltenes in Crude Oils.....	29
1.7. Wax Inhibitors	33
1.8. Wax Deposition Preventing and Removal in Producing Wells	36
1.9. Wax Deposition Preventing and Removal in Pipelines	41
1.10. Wax Inhibitor Selection (to Prevent Wax Deposition)	54
1.11. Pour Point Depressant Selection.....	55
1.12. Crystal Modifier Selection (to Reduce Crude Viscosity)	56
1.13. Paraffin Dispersant Selection.....	57
References	59
<i>Chapter 2. OILFIELD SCALES</i>	62
2.1. Oilfield Systems with CO ₂ : Physicochemical Overview	62
2.2. Scale Analysis.....	69
2.3. Predicting Scale Formation	73
2.4. Scale Inhibitors.....	83
2.5. Scale Inhibitor Selection.....	85
2.6. Preventing Scale Formation in Downhole and Surface Equipment	89
2.7. Scale Removal Methods and Chemicals	92
References	93
<i>Chapter 3. CORROSION</i>	96
3.1. Introduction	96
3.2. CO ₂ -corrosion of Carbon Steel.....	101
3.3. CO ₂ -corrosion Predicting.....	107
3.4. The Contribution of Hydrodynamics to CO ₂ -corrosion	110
3.5. CO ₂ -corrosion of Downhole Equipment.....	113
3.6. The Contribution of Steel Microstructure to CO ₂ -corrosion	117
3.7. CO ₂ -corrosion of Pipelines	120
3.8. Corrosion Inhibitors.....	123
3.9. Determination of Corrosion Inhibitor Concentration in Water.....	132
3.10. Protection of Downhole Equipment by Corrosion Inhibitors.....	135
3.11. Protection of Pipelines by Corrosion Inhibitors	142
3.12. Protection of Pipelines by Corrosion Inhibitors: Economic Aspect	150
3.13. Corrosion Monitoring Methods	156

3.14. Corrosion Monitoring Equipment	163
3.15. Corrosion Monitoring of Pipelines and Downhole Equipment	174
3.16. Corrosion Monitoring Data Evaluation	177
3.17. Corrosion Inhibitor Selection	180
References	184
Chapter 4. CRUDE AND WATER TREATMENT: DEMULSIFIERS, REVERSE DEMULSIFIERS, AND DEFOAMERS	189
4.1. Crude Quality	189
4.2. Oilfield Emulsions	190
4.3. Breaking of Oilfield Emulsions	196
4.4. Demulsifiers	205
4.5. Demulsifiers Selection and Application	210
4.6. Reverse Demulsifiers	229
4.7. Defoamers	238
References	241
Chapter 5. OTHER OILFIELD CHEMICALS	243
5.1. Drag Reducers	243
5.2. Oxygen Scavengers	249
5.3. H ₂ S Scavengers	256
References	261
Appendix 1	263
The Debye–Hückel Equation Constants A _D and B _D	263
The Effective Hydrated Radius of the Ions	263
Appendix 2	264
Temperature Dependence of Selected Equilibrium Constants	264
Appendix 3	266
Skillman, McDonald and Stiff Method of Predicting of Gypsum (CaSO ₄) Formation in Oilfield Brines	266
Appendix 4	268
Barium Sulphide Solubility Product Constant	268
Appendix 5	269
Test Method for Phosphonate Scale Inhibitors in Oilfield Brines	269
Appendix 6	272
Test Method for Determination of Corrosion Inhibitor Concentration in Oilfield Brines	272
Appendix 7	276
List of Methods Commonly Used to Determine Water Composition	276
Appendix 8	280
Selected Oilfield Chemicals Producers Summary	280

Научное издание

*Андрей Николаевич Маркин,
Рустэм Эдгарович Низамов,
Святослав Валерьевич Суховерхов*

НЕФТЕПРОМЫСЛОВАЯ ХИМИЯ:
практическое руководство

Редактор *К.В. Коростелёва*
Художник *Г.П. Писарева*
Технический редактор *В.М. Мошкина*
Оператор верстки *О.Ю. Полянская*

Подписано к печати 03.11.2011 г.
Бумага офсетная. Формат 70×100/16. Печать офсетная.
Усл. п. л. 17,75. Уч.-изд. л. 16,9. Тираж 500 экз. Заказ 122.

ФГУП Издательство «Дальнаука» ДВО РАН
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7

Отпечатано в типографии ФГУП издательство «Дальнаука» ДВО РАН
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7



**Маркин
Андрей Николаевич.**

Кандидат технических наук, начальник отдела неф-тепромысловой химии филиала компании «Сахалин Энерджи Инвестмент Компани, Лтд.» (г. Южно-Сахалинск).

Работал старшим научным сотрудником, главным технологом нефтедобывающего предприятия, директором российского отделения компании Baker Petrolite.

Область научных интересов – различные теоретические и практические аспекты применения химических реагентов в нефтяной промышленности. Автор более 50 научных публикаций, в том числе соавтор книги « CO_2 -коррозия нефтепромыслового оборудования».



**Низамов
Рустэм Эдгарович.**

Региональный технический менеджер компании Чампион Техноджис.

Окончил Уфимский нефтяной институт в 1987 году. Работал инженером противокоррозионной защиты на российских нефтедобывающих предприятиях. С 1996 года специализируется на применении химических реагентов для нефтяной промышленности.

Автор 9 научно-технических статей в российских периодических изданиях. Соавтор книги « CO_2 -коррозия нефтепромыслового оборудования».



**Суховерхов
Святослав Валерьевич.**

Кандидат химических наук, заведующий лабораторией молекулярного и элементного анализа Института химии Дальневосточного отделения РАН.

Область научных интересов – использование хроматографии и масс-спектрометрии для анализа сложных смесей органических и неорганических соединений природного и техногенного происхождения, в том числе нефти, нефтепродуктов и реагентов нефтепромысловой химии. Автор более 50 научных публикаций, 2 патентов.

