

Dorota Kluk

*Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Klasyfikacja osadów deponowanych w instalacjach kopalnianych pod kątem doboru metod ich usuwania

W artykule przedstawiono zagadnienia związane z depozycją osadów w instalacjach transportujących ropę naftową i gaz ziemny. Omówiono czynniki wpływające na rodzaj deponowanych osadów. Szczególną uwagę zwrócono na osady parafino-asfaltenowe, solne oraz inne – pochodzenia zarówno organicznego, jak i nieorganicznego. Istotnym zagadnieniem przedstawionym w artykule jest opis sposobów likwidowania zdeponowanych w instalacjach osadów. Materiał badawczy stanowiły osady zdeponowane w instalacjach kopalnianych. Na podstawie wyników fizycznych i chemicznych badań osadów zaproponowano dobór metod ich usuwania. Zaproponowane metody usuwania osadów dostosowane są indywidualnie do rodzaju osadu. Wybór metody dokonano na podstawie:

- oceny składu osadów zdeponowanych w rurociągach w powiązaniu z zawartością parafin, żywic, asfaltenów i węglowodorów aromatycznych,
- wyników efektywności rozpuszczania osadów w różnych rozpuszczalnikach w temperaturach 20°C i 50°C,
- podatności na biodegradację osadów, określonej podczas testów respirometrycznych, szybkość biodegradacji substancji ropopochodnych analizowano, wykorzystując zestaw OxiTop Control.

W artykule przedstawiono również wytyczne postępowania związane z ograniczeniem deponowania osadów podczas wydobywania i transportu ropy naftowej. Na podstawie uzyskanych wyników eksperymentów sformułowano wnioski dotyczące zagadnień związanych z problematyką depozycji osadów w instalacjach transportujących płyny złożowe oraz określono wytyczne, zmierzające do zapobiegania ich powstawaniu.

Słowa kluczowe: ropa naftowa, osady, asfalteny, parafina, sole.

### Classification of sediments deposited in mining installations in terms of the selection of methods for their removal

The article discusses the issues associated with the deposition of sediments in pipelines. The factors influencing the type of deposited sediments are discussed. Particular attention has been paid to paraffin-asphaltic, salt and other organic and inorganic sources. An important issue described in the article, is the description of ways of liquidating sediments deposited in installations. The research material were sediments deposited in mine installations. Based on the results of physical and chemical tests of sediments, the methods of removing them were proposed. The proposed methods of removing sediments are adapted individually to the type of sediment. The choice was based on:

- evaluation of sediment deposited in pipelines in relation to the content of paraffin, resins, asphaltenes and aromatic hydrocarbons,
- results of solubilization efficiency in various solvents at 20°C and 50°C,
- susceptibility to biodegradation of sediments identified during respirometry tests; the rate of biodegradation of petroleum substances was analyzed using the OxiTop Control set.

The article also presents guidelines for the reduction of sediment deposition during the extraction and transportation of crude oil. Based on the results of the experiments, conclusions were drawn on issues related to the deposition of sediments in fluid bed conveyor systems and guidelines were defined to prevent their formation.

Key words: crude oil, deposits, asphaltene, wax, salts.

## Wprowadzenie

Podczas eksploatacji złóż węglowodorowych często spotykanym zjawiskiem jest depozycja osadów na powierzchniach aparatury wydobywczej, rurociągów i zbiorników, co potwierdzają dane przemysłu naftowego [8, 11, 18]. Głównymi składnikami nagromadzonych w instalacjach osadów są przede wszystkim wydzielone z ropy naftowej wielkocząsteczkowe związki (węglowodory parafinowe, żywice, asfalteny) [6, 7, 9, 10, 25, 27]. Osady takie mogą też zawierać związki nieorganiczne pochodzenia złożowego [16], takie jak części skały zbiornikowej, które są transportowane wraz z wydobywanymi płynami złożowymi, czy też składniki będące efektem reakcji redox zachodzących w wyniku zmiany potencjału elektrochemicznego wydobywanych wód złożowych, z których to mogą wytrącać się osady (sole, tlenki itp.). Szczególnie niepożądanym składnikiem osadów gromadzących się w instalacjach transportujących ropę naftową i gaz ziemny są produkty z zachodzących procesów korozji materiałów konstrukcyjnych rur wydobywczych i rurociągów transportowych. Osady gromadzące się w ar-

maturze przyodwiertowej i przesyłowej, a zwłaszcza w zbiornikach magazynujących produkty naftowe, mogą być również skutkiem infekcji bakteryjnej [1, 2, 5, 12, 19–24].

Depozycja osadów w instalacjach wydobywczych powoduje trudności eksploatacyjne ze względu na wzrost oporów przepływu związanych ze znacznym zmniejszeniem, a w ekstremalnych przypadkach – aż do całkowitego zablokowania – przekroju rurociągów przesyłowych. Do udrożnienia instalacji niezbędne jest wykonywanie kosztownych zabiegów, z zaangażowaniem specjalistycznego sprzętu i serwisu [4].

Pojawiająca się problematyka związana z depozycją różnego rodzaju osadów w instalacjach transportujących płyny złożowe, skłania do prowadzenia badań ukierunkowanych na rozpoznanie ich właściwości, umożliwiających dobór optymalnych metod ich usuwania z miejsc zalegania. Ponadto znajomość składu chemicznego osadów wnosi istotny wkład do badań nad mechanizmami i sposobami zapobiegania wytrącaniu się osadów w strumieniach procesowych.

## Materiał i metodyka badawcza

Materiał badawczy stanowiły osady pobrane:

- z filtra separatora wysokociśnieniowego – osad nr 1,
- z separatora instalacji uzdatniania wody złożowej – osad nr 2,
- po tłokowaniu rurociągu terminala ekspedycyjnego – osad nr 3,
- z wkładu kolumny odgazowania wody złożowej – osad nr 4,
- z instalacji kopalni ropy naftowej – osad nr 5.

Metodykę badawczą ukierunkowano na wykonanie oznaczeń zawartości grup związków, mających tendencję do wydzielania się z płynów w postaci fazy stałej.

Analizę węglowodorów z zakresu  $C_3$ – $C_{44}$ , zawartych w badanych osadach, wykonano na chromatografie Clarus 500 GC firmy Perkin Elmer. Do oznaczenia temperatury płynięcia badanych osadów wykorzystano automatyczny aparat HCP 852. Zawartość substancji rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych i nierozpuszczalnych oraz pozostałość po prażeniu oznaczono metodą wagową, natomiast zawartość wapnia, magnezu i żelaza metodą spektrofotometryczną.

Organiczną frakcję badanych osadów frakcjonowano na grupy składników o zbliżonych właściwościach, takich jak: węglowodory nasycone (*Saturate*), węglowodory aromatyczne (*Aromatic*), żywice (*Resin*) oraz asfalteny (*Asphaltenes*) (SARA). Grupy te różnią się przede wszystkim wielkością cząsteczek, z których są zbudowane – od niskocząsteczkowych węglowodorów nasyconych i aromatycznych do wielkocząsteczkowych asfaltenów. Różnice w budowie poszczególnych grup związków determinują ich polarność – od nie-

polarnych węglowodorów nasyconych do polarnych asfaltenów [14]. Właściwość tę wykorzystano do wydzielenia z ropy naftowej i osadów: węglowodorów nasyconych, aromatycznych, żywic i asfaltenów.

Analizie fracyjnej poddano organiczne części osadów, które uprzednio wyekstrahowano za pomocą toluenu. Asfalteny oznaczono jako część nierozpuszczalną w n-heptanie, natomiast węglowodory nasycone, aromatyczne i żywice rozdzielono na drodze kolumnowej chromatografii elucyjno-adsorpcyjnej.

Jednym z pierwszych badań, któremu poddano badane osady był ich rozdział na części organiczną i nieorganiczną. Wydzielenie organicznych frakcji z badanych osadów wykonano poprzez rozpuszczenie ich w rozpuszczalnikach o szerokim spektrum działania. Przetestowano dwa rozpuszczalniki (toluenu i dichlorometanu) w celu sprawdzenia, który z nich w większym stopniu rozpuszcza osad. Masę wydzielonych frakcji osadu, po odparowaniu nadmiaru rozpuszczalnika i doprowadzeniu ich masy do stałej wartości, oznaczono metodą wagową.

Nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych części osadu wyprażono w temperaturze 600°C, po czym obliczono udział pozostałości po prażeniu w masie badanego osadu. W celu rozpoznania składu osadu pozostałego po prażeniu substancji nierozpuszczalnych w stosowanych rozpuszczalnikach, dokonano ich analizy fizykochemicznej. W tym celu pozostałość po prażeniu roztworzono w stężonym kwasie solnym. Otrzymany roztwór przefiltrowano przez sącze o wielkości porów 0,45 μm. W wyniku tej operacji

otrzymano roztwór składników rozpuszczalnych w kwasie solnym oraz nierozpuszczalną pozostałość, którą po wysuszeniu w 105°C zważono i obliczono jej procentowy udział w masie pozostałości po prażeniu. Z kolei otrzymany roztwór poddano analizie chemicznej, oznaczając w nim zawartość: żelaza, wapnia i magnezu. Zawartość oznaczonych składników podano jako procentowy udział w masie pozostałości po prażeniu. Bazując na otrzymanych wynikach, wykonano bilans składu osadu. W tym celu zawartość oznaczonych składników (Fe, Ca, Mg) przeliczono na masę związków chemicznych, w których potencjalnie mogą występować ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ). Badane osady to depozyty powstałe w wyniku wydobywania ropy naftowej i gazu ziemnego, zakumulowane w skale zbiornikowej, składającej się w interwale produkcyjnym z dolomitu i anhydrytu. Zawartość oznaczonych związków podano jako procentowy udział w masie pozostałości po prażeniu.

Badane osady poddano również testom respirometrycznym, mierząc zużycie tlenu i ilości wydzielonego dwutlenku węgla w funkcji czasu. Testy te pozwalają na określenie biodegradacji tlenowej substancji ropopochodnych w osadach. Podczas testu respirometrycznego szybkość zużycia tlenu i produkcji dwutlenku węgla kontrolowano przy użyciu aparatury pomiarowej (Oxi-Top Control). Szybkości konsumpcji tlenu i produkcji dwutlenku węgla wyrażono jako [mmol/kg osadu] w odniesieniu do funkcji czasu. Na podstawie szybkości konsumpcji tlenu i produkcji dwutlenku węgla, można szacować szybkość biodegradacji tlenowej substancji ropopochodnych,

tj. szybkość ubytku substratu w czasie. Ponadto rezultaty testu respirometrycznego obrazują stopień aktywności metabolicznej badanego osadu. Im wyższe szybkości konsumpcji tlenu i produkcji dwutlenku węgla, tym substrat jest łatwiej dostępny dla mikroorganizmów. Z kolei niższe szybkości konsumpcji tlenu i produkcji dwutlenku węgla mogą świadczyć o toksyczności lub niewielkiej podatności zanieczyszczenia na biodegradację.

Kolejnymi badaniami, jakim poddano osady było dobranie optymalnych rozpuszczalników, mogących mieć zastosowanie podczas usuwania osadów w warunkach przemysłowych. W tym celu przeprowadzono test rozpuszczalności omawianych osadów w wybranych rozpuszczalnikach. Badanie to dostarczyło wstępnych informacji na temat charakteru badanych osadów, ponieważ rozpuszczalność jest ściśle powiązana z budową i obecnością określonych grup funkcyjnych. Testy rozpuszczalności wykonano:

- w temperaturze otoczenia – testowano rozpuszczalniki: TN-09022<sup>1</sup>, TN-13115<sup>2</sup>, TN-13116<sup>3</sup>, benzynę ekstrakcyjną, kondensat z odwiertu Międzychód-4, kondensat z odwiertu Międzychód-7H, toluen, ksylen, mieszaninę toluen:ksylen 1:1, mieszaninę benzyna ekstrakcyjna: $\text{CHCl}_3$ : $\text{CH}_3\text{OH}$ , kondensat  $\text{C}_{5+}$  z KRNiGZ Lubiatów, kondensat z kopalni Ciechnowo, kondensat z odwiertu Trzebusz-1,
- w temperaturze 50°C – testowano rozpuszczalniki: TN-09022, kondensat z odwiertu Międzychód-7H, kondensat  $\text{C}_{5+}$  z KRNiGZ Lubiatów, kondensat z kopalni Ciechnowo, kondensat z odwiertu Trzebusz-1.

## Omówienie wyników badań

Badane osady, będące ciemnobrunatnymi mazistymi substancjami, poddano procesowi ekstrakcji substancji organicznych. Jako ekstrahenty wykorzystano toluen i dichlorometan. Pozostałość po przeprowadzonych procesach ekstrakcji, zarówno części rozpuszczalnych w stosowanych rozpuszczalnikach, jak i części nierozpuszczalnych doprowadzono do stałej masy, zważono i obliczono procentowy udział w masie osadu surowego. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabelicy 1.

Z danych przedstawionych w tabelicy 1 wynika, że w skład badanych osadów wchodzi głównie substancje organiczne, gdyż oznaczono je w ilościach 78,4÷90,3%<sub>wag.</sub> (jako składniki rozpuszczalne w toluenie) oraz 60,2÷92,8%<sub>wag.</sub> (jako składniki rozpuszczalne w dichlorometanie). Jedynie w osadzie nr 4 zantowano mniejszą ich zawartość. Zawartość substancji nierozpuszczalnych w testowanych rozpuszczalnikach jest różna w zależności od badanego osadu. Ich oznaczona zawartość kształtuje się w granicach od 0,7%<sub>wag.</sub> (osad nr 3) do 42,7%<sub>wag.</sub> (osad nr 4) – tabela 1.

Wykonany bilans mas substancji wydzielonych z badanych osadów wykazał deficyt masy (2,8÷24,1%<sub>wag.</sub>) w stosunku do

masy osadu wziętego do oznaczenia. Ta różnica mas, w tabelicy 1 opisana jako strata, wynika głównie z niskowrzących składników badanego osadu oraz wody w nim zawartej, które podczas doprowadzania wydzielonych frakcji do stałej masy uległy odparowaniu.

Analiza chromatograficzna organicznych, rozpuszczalnych w dichlorometanie i toluenie części osadów wykazała obecność węglowodorów w zakresie  $\text{C}_8$ – $\text{C}_{44}$ , spośród których największą grupę stanowią węglowodory z zakresu:  $\text{C}_{15}$ – $\text{C}_{31}$

<sup>1</sup>TN-09022 – inhibitor parafin i asfaltenów, skład: <5% alkilofenol, 5÷15% alkohol izopropylowy, >70% produkt reakcji masy etylobenzenu oraz m- i p-ksylenu, zawiera mieszaninę izomerów ksylenu.

<sup>2</sup>TN-13115 – rozpuszczalnik, skład: 70÷90% węglowodory z zakresu  $\text{C}_{12}$ – $\text{C}_{15}$ , n-alkany, izoalkany, cykloalkany, <2% węglowodory aromatyczne, 5÷15% produkt reakcji masy etylobenzenu oraz m- i p-ksylen, 5÷15% toluen.

<sup>3</sup>N-13116 – rozpuszczalnik, skład: 70÷90% węglowodory z zakresu  $\text{C}_{11}$ – $\text{C}_{14}$ , n-alkany, izoalkany, cykloalkany, <2% węglowodory aromatyczne, 5÷15% produkt reakcji masy etylobenzenu oraz m- i p-ksylen, 5÷15% toluen.

Tablica 1. Skład osadu na podstawie rozpuszczalności w toluenie i dichlorometanie

Badany osad	Substancje rozpuszczalne w toluenie	Substancje nierozpuszczalne w toluenie (pozostałość po prażeniu)	Straty	Substancje rozpuszczalne w CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Substancje nierozpuszczalne w dichlorometanie (pozostałość po prażeniu)	Straty
	[%wag.]	[%wag.]	[%wag.]	[%wag.]	[%wag.]	[%wag.]
Osad nr 1	90,3	3,0 (0,6)	6,7	92,8	4,4 (0,8)	2,8
Osad nr 2	84,9	6,5 (3,9)	8,6	78,4	16,2 (5,0)	5,3
Osad nr 3	87,6	0,7 (0,4)	11,6	60,2	27,9 (0,4)	11,8
Osad nr 4	33,2	42,7 (35,0)	24,1	36,2	40,9 (39,1)	22,9
Osad nr 5	78,4	1,2 (0,9)	20,4	70,8	1,8 (1,2)	27,4

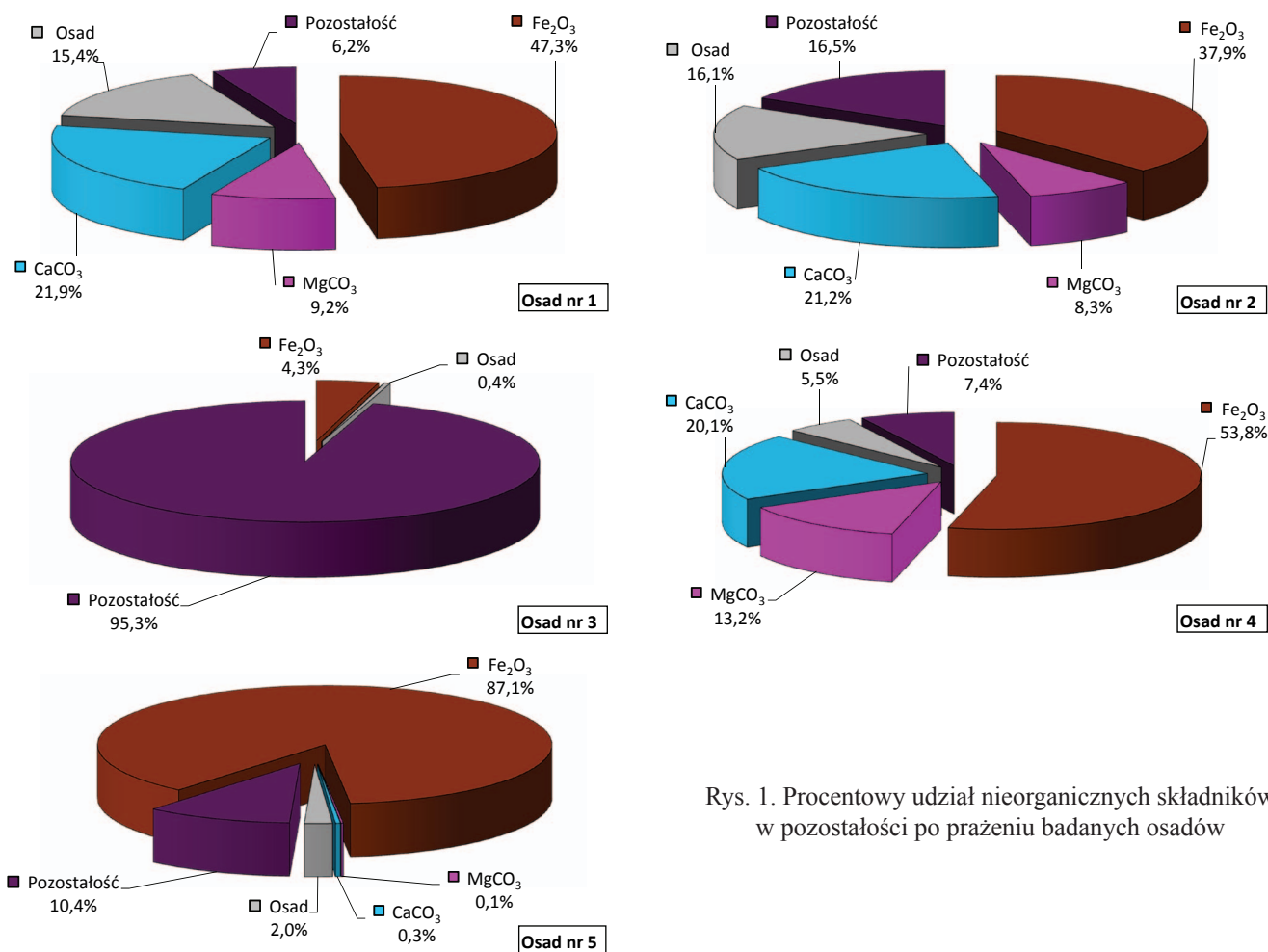
(78,6÷83,4%<sub>wag.</sub>) – osad nr 1, C<sub>14</sub>–C<sub>31</sub> (62,1÷66,2%<sub>wag.</sub>) – osad nr 2, C<sub>8</sub>–C<sub>37</sub> (65,1÷74,9%<sub>wag.</sub>) – osad nr 3, C<sub>8</sub>–C<sub>31</sub> (26,2÷35,6%<sub>wag.</sub>) – osad nr 4 oraz C<sub>8</sub>–C<sub>40</sub> (69,3÷74,2%<sub>wag.</sub>) – osad nr 5.

Wykonany pomiar temperatury płynięcia badanych osadów wykazał, że po osiągnięciu temperatury: 45°C (osad nr 1), 90°C (osad nr 2), 58°C (osad nr 3) oraz 42°C (osad nr 5), osady przechodzą w fazę płynną. Temperatura płynięcia osadu nr 4 jest wyższa od 250°C.

Pozostałości po prażeniu osadów, z których usunięto substancje organiczne za pomocą toluenu, roztworzono w kwasie solnym, po czym całość przefiltrowano, otrzymując roztwór

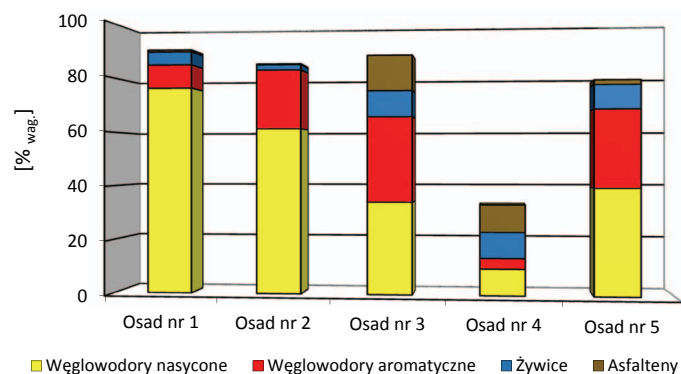
oraz nierozpuszczalne w kwasie solnym składniki osadu. Analiza chemiczna roztworu wykazała obecność żelaza, magnezu oraz wapnia. Zawartość tych składników przeliczono na masę związków, w których potencjalnie występują. Udział poszczególnych związków przedstawiono na rysunku 1.

Z przedstawionych danych wynika, że badane osady zawierają znaczne ilości tlenku żelaza (III) (4,3÷87,1%<sub>wag.</sub>). Ponadto w osadach nr 1, 2 oraz 4 oznaczono związki wapnia w ilości (20,1÷21,9%<sub>wag.</sub>) i magnezu (8,3÷13,2%<sub>wag.</sub>). Zawartość substancji nierozpuszczalnych w kwasie solnym oznaczono w granicach od 0,4%<sub>wag.</sub> (osad nr 3) do 16,1%<sub>wag.</sub> (osad nr 2).



Rys. 1. Procentowy udział nieorganicznych składników w pozostałości po prażeniu badanych osadów

Z wyników przeprowadzonych badań (rysunek 2) wynika, że zdeponowane w instalacjach kopalnianych osady składają się w dużej mierze z substancji organicznych. W wyniku ich rozfrakcjonowania na grupy o wzrastającej polarności otrzymano: węglowodory nasycone i aromatyczne, żywice oraz asfaltyny. Udział poszczególnych frakcji, przedstawiony na rysunku 2, wskazuje, że największą grupę związków organicznych stanowią węglowodory nasycone ( $9,8 \div 76,2\%_{\text{wag.}}$ ), w mniejszych ilościach występują węglowodory aromatyczne ( $3,9 \div 31,3\%_{\text{wag.}}$ ), żywice ( $2,0 \div 9,5\%_{\text{wag.}}$ ) i asfaltyny ( $0,3 \div 12,8\%_{\text{wag.}}$ ).



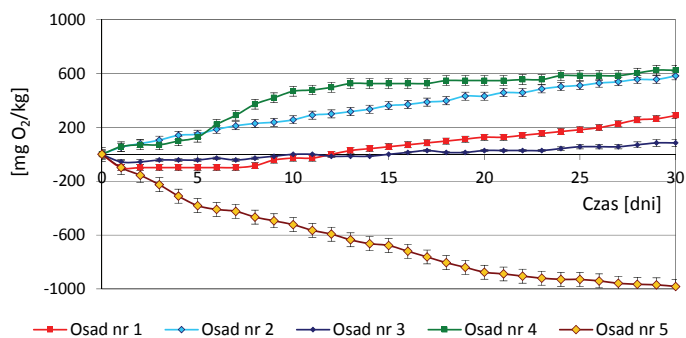
Rys. 2. Skład organicznych części osadów pobranych z instalacji kopalnianych

Badane osady poddano testowi umożliwiającemu określenie ich podatności na biodegradowalność. Badania wykonano za pomocą aparatury pomiarowej OxiTop® Control, mierzącej zużycie tlenu przez mikroorganizmy i wydzielania dwutlenku węgla w warunkach prowadzonego testu. Do sporządzenia wykresów zużycia tlenu w funkcji czasu trwania eksperymentu stosowano uśrednioną wartość z całodobowego pomiaru. Wyniki testu, przedstawione na rysunku 3, wskazują na to, że biodegradacja organicznej części badanych osadów najszybciej zachodzi w osadach nr 4 i 2. Świadczy o tym wzrost aktywności biologicznej w naczyniu reakcyjnym, czego objawem jest wzrost szybkości konsumpcji tlenu przez mikroorganizmy w funkcji czasu pomiaru. Wzrost aktywności mikrobiologicznej w środowisku reakcyjnym świadczy o wykorzystaniu przez mikroorganizmy węgla zawartego w organicznej części osadu jako źródła pokarmu. Wynikiem zwiększonej aktywności biologicznej jest zatem biodegradacja substancji organicznych zawartych w osadzie. Osad nr 5 okazał się najtrudniej biodegradowalny.

Niepewność uzyskanych wyników pomiarów oszacowano na podstawie odchylenia standardowego od średniej. Wartości te nie przekraczają  $\pm 5 \text{ mg O}_2/\text{kg}$ .

W wyniku przeprowadzonego dwugodzinnego testu rozpuszczalności badanych osadów, jako optymalne do ich usuwania wytypowano rozpuszczalniki:

1. Osad nr 1: mieszanina benzyna ekstrakcyjna:chloroform:metanol, ksylen oraz kondensaty pobrane z: odwiertu Międzychód-7H,



Rys. 3. Porównanie zużycia tlenu podczas testu respirometrycznego badanych osadów (badanie prowadzone w warunkach tlenowych)

KRNiGZ Lubiatów, kopalni Ciechnowo i odwiertu Trzebusz-1 (test wykonany w temperaturze 20°C); TN-09022, kondensat C<sub>5+</sub> z KRNiGZ Lubiatów oraz kondensat z kopalni Ciechnowo (test wykonany w temperaturze 50°C).

2. Osad nr 2: TN-13115, benzyna ekstrakcyjna, mieszanina toluenu i ksyleny (1:1), mieszanina benzyna ekstrakcyjna: chloroform:metanol, kondensaty: C<sub>5+</sub> z KRNiGZ Lubiatów, z kopalni Ciechnowo oraz z odwiertu Trzebusz-1 (test wykonany w temperaturze 20°C); TN-09022, kondensaty C<sub>5+</sub> z KRNiGZ Lubiatów oraz z odwiertu Trzebusz-1 (test wykonany w temperaturze 50°C).
3. Osad nr 3: brak efektywności rozpuszczalników testowanych w temperaturze 20°C; TN-09022, kondensaty z odwiertu Międzychód-7H, C<sub>5+</sub> z KRNiGZ Lubiatów, z kopalni Ciechnowo oraz z odwiertu Trzebusz-1 (test wykonany w temperaturze 50°C).
4. Osad nr 4: inhibitor parafin TN-09022 (testy wykonane w temperaturach 20°C oraz 50°C);
5. Osad nr 5: inhibitor parafin TN-09022, benzyna ekstrakcyjna, ksylen, mieszanina toluenu i ksyleny oraz mieszanina benzyny ekstrakcyjnej, metanolu i chloroformu (test wykonany w temperaturze 20°C); TN-09022, kondensaty: z odwiertu Międzychód-7H, C<sub>5+</sub> z KRNiGZ Lubiatów, z kopalni Ciechnowo oraz z odwiertu Trzebusz-1 (test wykonany w temperaturze 50°C).

Przedstawione wyniki badań osadów zdeponowanych w instalacjach kopalnianych wskazują na ich różnorodność. Zaproponowanie przedsięwzięć zapobiegających ich powstawaniu lub usuwania z armatury już zdeponowanych osadów wymaga przeanalizowania ich składu i właściwości.

Generowanie osadów o zróżnicowanym składzie podczas eksploatacji złóż węglowodorowych może być wynikiem zarówno składu wydobywanych węglowodorów, jak i procesów zachodzących w złożu podczas jego szczytywania (zmiana warunków PVT).

W trakcie eksploatacji naturalnej ropa naftowa przemieszcza się ze złoża do odwiertu na skutek działania energii złoża, której

źródłem są: ekspansja płynów złożowych i skały złożowej, wypieranie gazem wydzielającym się z ropy, wypieranie gazem z czapy, siły grawitacji i naporu wód podścielających lub okalających. Systemy energetyczne złóż są często wypadkową spośród wymienionych źródeł, które w powiązaniu ze składem zakumulowanych w eksploatowanym złożu płynów mogą w różny sposób przyczynić się do powstawania w nim osadów [17].

W złożach, w których w czapie gazowej występuje gaz kondensatowy w warunkach (temperatura i ciśnienie złożowe) przekroczonego punktu rosy, płyn złożowy występuje w dwóch fazach: ciekłej i gazowej. W wyniku spadku ciśnienia złożowego, będącego skutkiem szcerpywania złoża, następuje przyrost zawartości fazy ciekłej (kondensatu), tzw. zjawisko kondensacji wstecznej. Jako że głównymi składnikami kondensatu są lekkie węglowodory alifatyczne, będące słabymi rozpuszczalnikami żywicy i asfaltenów, w konsekwencji efekt związany z zachodzeniem wstecznej kondensacji może doprowadzić do zaburzenia równowagi w ciekłej fazie płynu złożowego, przyczyniając się do wydzielania z ropy naftowej asfaltenów, jako fazy stałej, mającej tendencję do gromadzenia się i osadzania. Wydzielone z ropy naftowej konglomeraty asfaltenowe w warunkach prowadzenia eksploatacji złoża mogą przedostawać się do rur wydobywczych odwiertu i osadzać na ich powierzchni.

W złożach ropy naftowej, w których głównym systemem energetycznym naturalnej eksploatacji jest wypieranie ropy naftowej rozpuszczonym gazem, podczas szcerpywania złoża występuje zwiększanie objętości ropy naftowej (zjawisko rozprężania). Jest to spowodowane spadkiem ciśnienia nasycenia, poniżej którego następuje wydzielenie gazu oraz dalsze rozprężanie cieczy, przy równoczesnej zmianie stosunku objętościowego ciecz–gaz. Podczas zachodzenia tego procesu następuje przechodzenie lekkich składników ropy naftowej (w tym węglowodorów małowcząsteczkowych) do fazy gazowej. Efekt ten powoduje zmianę równowagową w składzie ropy, która pozbawiona części niskowrzących węglowodorów, będących rozpuszczalnikami węglowodorów o wyższej masie cząsteczkowej może powodować ich wydzielanie się w postaci stałej, mającej tendencję do osadzania się na napotkanych powierzchniach.

Z kolei system energetyczny naturalnej eksploatacji związany z naporem wód, uwidacznia się zwykle dopiero w późniejszym okresie szcerpywania złoża. W sytuacji, kiedy w warunkach złożowych wody podścielające złożo są wysoko zmineralizowanymi solankami, będącymi jednorodną fazą ciekłą w stanie równowagi termodynamicznej, z chwilą rozpoczęcia eksploatacji złoża stan ten zostaje zachwiany (np. obniżenie temperatury, częściowe odparowanie wody itp.). Zmiana warunków złożowych może powodować przesylenie roztworu, skutkujące rozpoczęciem procesu krystalizacji soli. Wykrystalizowane kryształki mogą osadzać się w rurkach wydobywczych, tworząc kor-

ki solne. Powstałe osady solne mogą mieć strukturę sproszkowanej i spulchnionej warstwy bądź twardej, skamieniałej krystalicznej substancji. Osady takie składają się głównie z chlorków sodu, potasu, wapnia oraz magnezu, a także ze słabo rozpuszczalnych w wodzie siarczanów i węglanów wapnia, strontu i baru.

Zjawisko występowania osadów w złożu może być zatem wynikiem procesów fizycznych i chemicznych w nim zachodzących, będących efektem szcerpywania złoża. W praktyce osady gromadzące się w instalacjach wydobywczych, ropociągach oraz urządzeniach wstępnej przygotowania ropy naftowej i gazu ziemnego do transportu nie są jednorodne. W ich skład wchodzi przede wszystkim mieszanina depozytów asfaltenowo-parafinowych, nierzadko zawierających zanieczyszczenia w postaci wynoszonej z wydobywanymi węglowodorami skały zbiornikowej oraz cząstek wykrystalizowanych soli. Często występującym składnikiem osadów są produkty korozji armatury odwiertów. Wszystkie te depozycje w instalacjach prowadzą do groźnych komplikacji i dużych utrudnień w transporcie płynów złożowych.

Z ekonomicznego punktu widzenia najkorzystniejszym sposobem zapewnienia ciągłości eksploatacji złóż ropy naftowej jest wyeliminowanie zagrożenia związanego z powstawaniem osadów na jak najwcześniejszym etapie wydobywania. Można to osiągnąć poprzez dozowanie do strumieni transportowanych płynów złożowych różnego rodzaju inhibitorów powstawania osadów parafinowo-asfaltenowych, czy inhibitorów ochraniających instalacje przed korozją. Dobór inhibitorów każdorazowo należy poprzedzić badaniami laboratoryjnymi, potwierdzającymi skuteczność ich stosowania.

Niestety, pomimo stosowania coraz nowszej generacji inhibitorów korozji, czy wytrąceń parafinowo-asfaltenowych nie udaje się w sposób całkowity wyeliminować powstawania osadów, można jedynie ograniczyć ich występowanie. W przypadku usuwania osadów asfaltenowo-parafinowych najpowszechniej stosowane jest ich mechaniczne usuwanie poprzez tłokowanie zanieczyszczonego odcinka ropociągu. Sposobem usuwania nagromadzeń asfaltenowo-parafinowych jest również usuwanie ich poprzez rozpuszczenie w rozpuszczalnikach organicznych.

Nagromadzone w instalacjach osady można również skutecznie usunąć poprzez ich rozpuszczenie w rozpuszczalnikach, które należy dobrać na podstawie laboratoryjnych testów rozpuszczalności danego typu osadu.

Z przeprowadzonych badań wynika, że zdeponowane w instalacjach kopalnianych osady składają się głównie ze związków parafinowo-asfaltenowych (osady nr 1, 2, 3 oraz 5), które można usunąć poprzez podgrzanie przepływającej przez ropociąg ropy naftowej do 45–90°C, gdyż w takich temperaturach nagromadzone osady ulegają upłynnieniu.

Wykonane badania wykazały, że osad nr 4 zawiera znaczną ilość substancji nieorganicznych. Głównymi składnikami

substancji nieorganicznych badanych osadów są związki żelaza, co najprawdopodobniej jest wynikiem niedostatecznej ochrony aparatury przez stosowane inhibitory korozji. W składzie omawianych osadów stwierdzono również wapń i magnez, co wynika z natury skały zbiornikowej, w której zakumulowany jest płyn złożowy wydobywany i transportowany do poszczególnych elementów instalacji napowierzchniowych. Skałą zbiornikową w interwale produkcyjnym złoża jest bowiem dolomit i anhydryt.

Procesy korozji instalacji kopalnianych, zachodzące pod wpływem kontaktu płynów złożowych z armaturą, są trudne do wyeliminowania. Można je jedynie spowolnić, jak wcześniej wspomniano poprzez dodatek inhibitorów korozji do strumieni transportowanych płynów. Istotny jest również monitoring stopnia uszkodzenia instalacji, celem wczesnego zareagowania w przypadku pojawienia się zagrożenia nieszczelnością.

Zachodzenie procesów korozji armatury zarówno odwiertów, jak i instalacji napowierzchniowych można ograniczyć poprzez jak najwcześniejszą eliminację wody złożowej, często wysokozmineralizowanej solanki, z wydobywanych płynów. Minimalizowanie zawartości wód w wydobywanych płynach złożowych można realizować poprzez zmniejszenie tempa wydobywania, co ograniczy porywanie wody z dna odwiertu. W przypadku takich działań ograniczona zostanie również ilość materiału skalnego wynoszona wraz z wydobywanymi płynami.

Ponadto istotna jest efektywna separacja wody od ropy naftowej i gazu ziemnego, co realizuje się w separatorach przyodwiertowych. Proces separacji można przyspieszyć poprzez dodatek do wydobywanych płynów złożowych demulgatora i podgrzewania wstępnego, powodujących częściowe rozdzielanie emulsji ropnej. W wyniku tego etapu wydobywana ropa naftowa jest również pozbawiana zawartości soli. W przypadku niedostatecznego pozbycia się soli z ropy przeprowadza się odsalanie poprzez jej przemywanie wodą [3].

Przeciwdziałanie depozycji osadów solnych (głównie węgla i siarczanu wapnia) może być realizowane poprzez doda-

tek inhibitorów ich powstawania. Inhibitorami takimi są przede wszystkim fosforany (np. heksametafosforan sodu czy trifosforan sodu), kwas nitrylotrimetylofosforowy (NTF) oraz poliakryloamid. Stosowane są również urządzenia magnetyczne do zwalczania osadów solnych [3]. W walce z depozycją osadów typu chlorkowego (NaCl, CaCl<sub>2</sub>) zalecane jest dawkowanie wody słodkiej na spód odwiertu. W takim przypadku niezwykle ważne jest uprzednie przebadanie wody pod kątem mikrobiologicznym w celu zapobieżenia zanieczyszczeniu złoża bakteriami, których nadmierny i niekontrolowany rozwój może być przyczyną powstania skażenia mikrobiologicznego wywołującego procesy biodegradacji węglowodorów, biogennego tworzenia siarkowodoru, czy zachodzenia procesów korozji mikrobiologicznej. W przypadku stwierdzenia niekorzystnego działania mikroorganizmów do złoża zatłaczane są biocydy, których rodzaj i dawkę ustala się w badaniach laboratoryjnych.

Innym sposobem niwelowania zagrożeń związanych z krystalizacją soli jest dodatek modyfikatora krystalizacji do stężonego roztworu solanki. Jako modyfikator krystalizacji stosowane są środki powierzchniowo czynne, których cząsteczki absorbowane są na powierzchni zarodka krystalizacji, hamując jego wzrost, a powstałe kryształy tworzą luźny szlam nieprzylegający do ścian urządzeń [26].

W przypadku odwiertów, w których istnieje zagrożenie krystalizacją soli należy wyeliminować stosowanie metanolu jako czynnika ograniczającego powstawanie hydratów [13, 15]. Metanol bowiem istotnie ogranicza rozpuszczalność soli w roztworach wodnych.

Reasumując, w niniejszym artykule pokrótce omówiono procesy generowania poszczególnych typów osadów. Rozpoznanie tych procesów wspomaga podejmowanie działań prewencyjnych ukierunkowanych na zapobieganie ich powstawaniu oraz działań, które można podjąć w trakcie eksploatacji złóż, w celu ograniczenia ilości osadów wytrączanych i depozycyjnych w instalacjach napowierzchniowych.

### Podsumowanie i wnioski

1. Eksploatacji złóż węglowodorowych towarzyszy zjawisko odkładania się osadów w instalacjach, którymi transportowany jest płyn złożowy. Depozyty takie są różnorodne, a w ich skład mogą wchodzić osady parafinowo-asfaltenowe, solne, produkty korozji armatury odwiertów, cząsteczki skały zbiornikowej wynoszone wraz z wydobywanymi płynami złożowymi itp.
2. Dobór metod likwidowania powstałych osadów zdeponowanych w instalacjach kopalnianych powinien być poprzedzony badaniami, w wyniku których zostanie ustalony skład osadu. Pozwoli to na wybór efektywnej metody ich usuwania z miejsc zalegania.
3. Na podstawie uzyskanych wyników badań zaproponowano metody usuwania zdeponowanych w instalacjach kopalnianych osadów:
  - osady składające się głównie ze związków parafinowo-asfaltenowych można usunąć poprzez podgrzanie przepływającej przez ropociąg ropy naftowej do 45÷90°C,
  - osady będące mieszaniną związków nieorganicznych i organicznych można usunąć, stosując odpowiednio dobrany rozpuszczalnik,
  - niezależnie od rodzaju osadów, pod warunkiem ich zalegania na prostych odcinkach rurociągów jako metodę ich usuwania można zaproponować metodę tłokowania.

4. Najkorzystniejszym sposobem zapewnienia ciągłości eksploatacji złóż ropy naftowej jest wyeliminowanie zagrożenia związanego z powstawaniem osadów na jak najwcześniejszym etapie wydobywania. Można to osiągnąć poprzez dozowanie do strumieni transportowanych płynów złożowych różnego rodzaju inhibitorów powstawa-

nia osadów parafinowo-asfaltenowych, czy inhibitorów ochraniających instalacje przed korozją. Ważne jest również wyeliminowanie na jak najwcześniejszym etapie ze strumienia wydobywanych płynów wody, która wpływa korozyjnie na armaturę odwiertów oraz instalacje napowierzchniowe.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2018, nr 3, s. 193–200, DOI: 10.18668/NG.2018.03.02

Artykuł nadesłano do Redakcji 14.11.2017 r. Zatwierdzono do druku 9.02.2018 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Klasyfikacja osadów parafinowo-asfaltenowych pod kątem podatności na działanie rozpuszczalników i środków zapobiegających ich wytrącaniu z ropy naftowej* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0048/KE, nr archiwalny: DK-4100-0035/17.

### Literatura

- [1] Angermann T.: *Mechanizm korozji biologicznej wywołanej przez bakterie beztlenowe SRB*. INNOVENT E.V. Germany, Biuletyn 2011, nr 5, s. 1–3.
- [2] Beech I.B., Gaylarde C.C.: *Recent advances in the study of biocorrosion: An overview*. Revista de Microbiologia 1999, vol. 30, nr 3, s. 177–190.
- [3] Bęben D., Janocha A.: *Środki chemiczne zapobiegające wydzieleniu się soli w odwiertach ropnych i gazowych*. Nafta-Gaz 2008, nr 11, s. 807–811.
- [4] Brzeszcz J., Turkiewicz A.: *Corrosion inhibitors – application in oil industry*. Nafta-Gaz 2015, nr 2, s. 67–75.
- [5] Chruszczyk D., Boczek G.: *Agregacja, koagulacja i wytrącanie się asfaltenów ze strumieni procesowych – przegląd literatury*. Nafta-Gaz 2016, nr 4, s. 294–299, DOI: 10.18668/NG.2016.04.09.
- [6] Djema H., Eutamene M., Khodja M., Meniai A.H., Mouloudj N.: *Asphaltene precipitation in Algerian oilfields: Experimental investigation and field mitigation*. Chemical Engineering Transactions 2014, vol. 39, s. 1663–1668.
- [7] Furchtgott-Roth D.: *Pipelines are safest for transportation of oil and gas*. Manhattan Institute 2013, vol. 23, s. 1–10.
- [8] Gaździk B., Pajda M.: *Wpływ środków powierzchniowo czynnych o działaniu dyspergującym na właściwości fizykochemiczne i funkcjonalne inhibitorów parafin do wysokoparafinowych rop naftowych*. Nafta-Gaz 2013, nr 4, s. 319–328.
- [9] Green K.P., Jackson T.: *Safety in the Transportation of Oil and Gas: Pipelines or Rail?* Fraser Research Bulletin 2015, s. 1–14.
- [10] Hirsz M.: *Tłokowanie gazociągów*. Przegląd Gazowniczy 2013, vol. 39, nr 3, s. 48–51.
- [11] Jiang T.S., Kawanaka S., Mansoori G.A.: *Asphaltene deposition and its role in petroleum production and processing*. Arabian Journal for Science and Engineering 1988, vol. 13, s. 17–34.
- [12] Kapusta P., Turkiewicz A.: *Mikroorganizmy i eksploatacja ropy naftowej. Wyspecjalizowane drobnoustroje*. Energia Gigawat 2005.
- [13] Kim S., Myerson A.S.: *Metastable solution thermodynamic properties and crystal growth kinetics*. Industrial & Engineering Chemical Research 1996, vol. 34, nr 4, s. 1078–1084, DOI: 10.1021/ie950327m.
- [14] Kluk D.: *Oznaczanie składu ropy naftowej z wykorzystaniem aplikacji SARA*. Nafta-Gaz 2009, nr 3, s. 255–261.
- [15] Kluk D., Janocha A.: *Badania wydzielenia się soli w odwiertach naftowych*. Przegląd Górniczy 2010, vol. 66, nr 1–2, s. 57–62.
- [16] Korpanty W.: *Optymalizacja warunków separacji ropy naftowej*. Nafta-Gaz 2009, nr 10, s. 768–774.
- [17] Majkrzak M.: *Zastosowanie analizy krzywych spadku wydobywania do oceny wielkości współczynnika szczytowania złoża węglowodorów na przykładzie złoża Iwonicz-Zdrój*. Nafta-Gaz 2013, nr 11, s. 821–828.
- [18] Mazela W., Pajda M.: *Osady nieorganiczne w procesach wydobywania ropy i gazu. Cz. 1, Wprowadzenie: przyczyny, problemy i rozwiązania*. Przemysł Chemiczny 2016, vol. 95, nr 5, s. 959–962.
- [19] Myers C., Neelson K.H.: *Bacterial manganese reduction and growth with manganese oxide as the sole electron acceptor*. Science 1988, vol. 240, s. 1319–1321.
- [20] Nawrocki J., Raczyk-Stanisławiak U., Świetlik J., Olejnik A., Sroka M.: *Corrosion in a distribution system. Steady water and its composition*. Water Research 2010, vol. 44, nr 6, s. 1863–1862.
- [21] Obuekwe C.O., Westlake D.W.S., Plambeck J.A., Cook F.D.: *Corrosion of mild steel in cultures of ferric iron reducing bacterium isolated from crude oil. I. Polarization characteristics*. Corrosion 1981, vol. 37, nr 8, s. 461–467.
- [22] Rajasekar A., Anandkumar B., Maruthamuthu S., Ting Y.P., Rahman P.K.: *Characterization of corrosive bacterial consortia isolated from petroleum-product-transporting pipelines*. Applied Microbiology and Biotechnology 2010, vol. 85, s. 1175–1188.
- [23] Rudakow G.W.: *Biologiczne skażenie ropy naftowej w złożach*. Przegląd Geologiczny 1971, vol. 19, nr 8–9, s. 381–383.
- [24] Starosvetsky D., Armon R., Yahalom J., Starosvetsky J.: *Pitting corrosion of carbon steel caused by iron bacteria*. International Biodeterioration and Biodegradation 2001, vol. 47, nr 2, s. 79–87.
- [25] Szurek J.: *Od wierceń po latający tłok*. Szejtk 2013, vol. 108, nr 2, s. 4–6.
- [26] Wodzińska-Glazar J.: *Zwalczanie osadów solnych w odwiertach naftowych*. Nafta 1975, nr 2.
- [27] Zhang H., Zhang S., Liu S., Tang B.: *Chatter vibration phenomenon of pipeline inspection gauges (PIGs) in natural gas pipeline*. Journal of Natural Gas Science and Engineering 2015, vol. 27, s. 1129–1140.



Mgr inż. Dorota KLUK  
 Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie  
 Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych.  
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
 ul. Lubicz 25 A  
 31-503 Kraków  
 E-mail: dorota.kluk@inig.pl