

ИССЛЕДОВАНИЯ ИННОВАЦИОННОГО ВОДО-ИЗОЛЯЦИОННОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ КАРБАМИД-ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

А. Г. Гаибова*¹, М. М. Аббасов²¹НИПИ «Нефти и газа» SOCAR, Баку, Азербайджан²Азербайджанский Государственный Институт Нефтяной Промышленности, Баку, Азербайджан

Study of Innovative Water-Insulating Composition Based on Urea-Formaldehyde Resin

A. Q. Qayibova*¹, M. M. Abbasov²¹«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan²Azerbaijan State Oil Industry Institute, Baku, Azerbaijan

ABSTRACT

The world's oil companies currently produce an average of three tons of water for every ton of oil extracted from depleting reservoirs. In Azerbaijani fields, this figure is 15 tons of water per 1 ton of oil. During repair and isolation work in production wells, it is necessary to use such water-proofing materials that selectively reduce the amount of water produced from the well, without reducing the oil production rate. The problem arose of creating a polymer cement composition based on urea-formaldehyde resin using an available catalyst (hardener) that eliminates the above disadvantages. Firstly, it was necessary to expand the temperature range, in connection with this, an aqueous 2% hydrochloric acid (HCl) solution was chosen with the addition of 5.0 to 13.0 % by weight of urea-formaldehyde resin, for temperatures from 20÷75 °C.

KEYWORDS:

Insulation;
Polymer;
Hydrochloric acid;
Urea-formaldehyde resin;
Chromium metal salts.

*e-mail: nurlanaqayibova@gmail.com<https://doi.org/10.53404/Sci.Petro.20220200030>

В настоящее время нефтяные компании мира добывают в среднем три тонны воды на каждую тонну нефти, извлекаемой из истощающихся пластов. На Азербайджанских месторождениях этот показатель составляет 15 т воды на 1 т нефти. Огромные средства тратятся ежегодно на подготовку и утилизацию добываемой воды. В процессе эксплуатации месторождения обводненность продукции постоянно увеличивается. В результате расходы на обработку воды достигают стоимости добываемой нефти, а обводненность – «экономического предела».

Поступление воды в скважину возможно как по каналам фильтрации по мере истощения залежи, так и за счет прорыва нагнетаемой воды, поступления ее посредством заколонной циркуляции сверху или снизу продуктивного горизонта, а также из-за нарушения целостности обсадной колонны.

Технологии ограничения водопритоков за счет закачки тампонирующих материалов снижают количество добываемой из скважины воды, но при этом снижают также и добычу нефти, так как неselectивно кольматируют все поры коллектора.

При ремонтно-изоляционных работах в добывающих скважинах необходимо применение таких водоизоляционных материалов, которые селективно снижают количество добываемой из сква-

жины воды, не уменьшая при этом дебита нефти.

Широкое промышленное применение в нефтедобыче нашли водорастворимые органические полимерные составы для внутрипластовой водоизоляции. Существенным недостатком применяемых полимерных композиций при внутрипластовой водоизоляции является отсутствие возможности контроля и регулирования процесса гелеобразования в системе скважина-пласт. Применение низкоконцентрированных полимерных составов приводит к снижению продолжительности эффективности технологии из-за низкой прочности. Использование концентрированных полимерных составов уменьшает глубину проникновения композиции в выработанную зону пласта. Повторные обработки применяемыми полимерными составами также снижают их эффективность.

Актуальным направлением для повышения эффективности разработки нефтяных месторождений является создание и применение технологичной внутрипластовой водоизоляции с использованием полимерных составов с регулируемым процессом гелеобразования, с повышенной прочностью и проникающей способностью. Комплексные лабораторные исследования позволяют подобрать оптимальный полимерный состав для внутрипластовой водоизоляции с учетом его физико-хими-

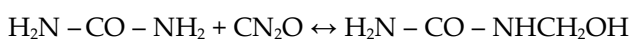
ческих, реологических и фильтрационных характеристик для конкретных геолого-физических условий нефтяных месторождений.

В таком виде с определенными недостатками полимерный тампонажный состав не обладает свойствами, позволяющими использовать его для ремонтно-изоляционных работ в широком диапазоне температур. Исходя из вышеизложенного, возникла проблема создания полимерного тампонажного состава на основе карбаминоформальдегидной смолы с использованием доступного катализатора (отвердителя), исключающего вышеперечисленные недостатки. Во-первых, надо было расширить диапазон температур, в связи с этим выбран отвердитель водный 2% раствор соляной кислоты (HCl) с добавлением от 5.0 до 13.0 % к массе карбаминоформальдегидной смолы, для температур от 20÷75 °C [1-3].

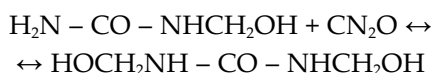
Получение карбаминоформальдегидных смол основано на процессах поликонденсации, происходящих при взаимодействии карбамида с формальдегидом. Реакции поликонденсации протекают в несколько стадий, направление которых и свойства образующихся продуктов зависят от условий процесса: соотношения исходных веществ, концентрации водородных ионов в реакционной массе, температуры и продолжительности процесса.

Реакцию образования метилолкарбамида можно представить следующим образом:

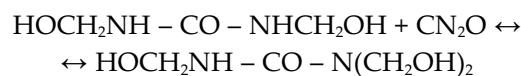
1) монометилолкарбамида



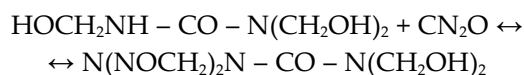
2) диметилолкарбамида



3) триметилолкарбамида



4) тетраметилолкарбамида



Карбамид хорошо растворяется в растворе формальдегида даже при комнатной температуре и очень быстро при нагревании. Процесс растворения эндотермичен. Независимо от условий протекания реакции карбамида с формальдегидом в первой ее стадии образуются оксиметиленовые (метилольные) группы. Карбамид имеет четыре реакционноспособных атома водорода и теоретически может присоединить четыре молекулы формальдегида, образуя тетраметилолкарбамида [4-11].

Технический результат был достигнут тем, что в предложенном полимерном тампонажном составе, включающем карбаминоформальдегидную смолу, кислотный отвердитель, наполнитель и растворитель, в качестве кислотного отвердителя применяется водный раствор солей хрома (CrCl_2 , CrSO_4 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cr}$), а в качестве растворителя для отвердителя является вода, кроме того, состав дополнительно содержит и другие инертные наполнители (древесная мука, древесные опилки, асбест, крахмал). В итоге к использованию разработана быстросхватывающая изоляционная смесь на основе карбаминоформальдегидной смолы, для температур 20÷120 °C, с регулируемым сроком схватывания от 15 минут до 8 часов. Добавление к изоляционному составу инертных наполнителей, таких как древесная мука, древесные опилки,

Состав и свойства полимерного изоляционного раствора и камня							Таблица
Miqdarı, %		Temperatur, °C	Начало загустевания, мин	Конец загустевания, мин	Прочность на изгиб, $\sigma_{из}$, МПа	Genişlənmə, %	
Karbamid-formaldehid qatranı	Yüksək temperaturlu bərkidici (CrCl_2 , CrSO_4 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cr}$)						
50	3	56	120	160	2.5	5	
50	3	60	110	150	3	7.5	
50	3	65	100	140	5.2	9	
50	3	70	90	120	7.5	11	
50	3	75	45	85	9.4	20	
50	2	80	40	50	10	25	
50	0.5	90	180	210	8.1	40	
50	1	100	45	60	10.3	62	
50	0.5	120	80	85	9.5	79	

асбест, крахмал, повышает прочность и регулирует плотность. Применяемый отвердитель высоких температур, медный купорос хорошо растворим в воде и разбавленном спирте. Состав и свойства предлагаемого полимерного тампонажного раствора и полученного камня показаны в таблице.

Одновременно образцы тампонажного камня определялись на прочность на изгиб и на объемное расширение.

При исследованиях наибольшее расширение достигнуто до 80% при температуре 110 °С, наибольшая прочность на изгиб 10 МПа. Из приведенной таблицы видно, что температурный диапазон предлагаемого состава увеличился и составил 60÷120 °С, время начала загустевания (потеря подвижности) составила от 40 минут до 3 часов,

что является приемлемым для ремонтно-изоляционных работ, прочность и расширение в объеме при повышении температуры соответствует требованиям к аналогичным изоляционным материалам. Сравнение предлагаемого тампонажного полимерного состава с другими аналогичными составами показало наличие нового качественного и количественного тампонажного состава с использованием в качестве кислотного отвердителя для высоких температур.

По результатам лабораторных исследований, предлагаемый тампонажный полимерный состав соответствует качественным показателям, позволяющим широко применять его для проведения ремонтно-изоляционных работ при эксплуатации, ремонте скважин.

Выводы:

- Разработан полимерный быстросхватывающий тампонажный состав на основе карбамидо-формальдегидной смолы, включающий кислотный отвердитель, инертные наполнители и воду, в качестве кислотного отвердителя используют для низких температур (20-75 °С) водный раствор соляной кислоты, а для высоких температур (75-120 °С) водный раствор солей хрома (CrCl_2 , CrSO_4 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cr}$).
- Быстросхватывающий тампонажный состав обладает регулируемыми сроками схватывания и загустевания в интервале температур от 20 до 120 °С.

Әдәбият

1. Апасов, Г. Т. (2013). Практическое применение ремонтно-изоляционных работ с комбинированными составами. *Нефтепромысловое дело*, 12, 18-24.
2. Апасов, Т. К., Апасов, Г. Т., Саранча, А. В. (2015). Проведение в скважинах водоизоляционных работ на основе карбамидоформальдегидной смолы. *Территория «Нефтегаз»*, 6, 84-88.
3. Апасов, Т. К., Грачев, С. И., Апасов, Г. Т., Леонтьев, С. А. (2017). Исследование и разработка водоизоляционного состава на основе карбамидоформальдегидной смолы. *Нефтяное хозяйство*, 9, 112-115.
4. de Jong, J. I. (2010). Kinetics of the reaction between mono-methylolurea and methylene diurea. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 72(3), 207-212.
5. Li, T., Cao, M., Liang, J., et al. (2017). New mechanism proposed for the base-catalyzed urea-formaldehyde condensation reactions: A theoretical study. *Polymers*, 9(6), 203.
6. Li, T., Du, G., Guo, X., et al. (2015). Competitive formation of the methylene and methylene ether bridges in the urea-formaldehyde reaction in alkaline solution: A combined experimental and theoretical study. *Wood Science and Technology*, 49, 475-493.
7. Li, T., Cao, M., Liang, J., et al. (2017). Theoretical confirmation of the quinone methide hypothesis for the condensation reactions in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Polymers*, 9, 45.
8. Steinhof, O., Scherrb, G., Hasse, H. (2016). Investigation of the reaction of 1,3-dimethylurea with formaldehyde by quantitative on-line NMR spectroscopy: A model for the urea-formaldehyde system. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 54, 457-476.
9. Cao, M., Li, T., Liang, J., Du, G. (2017). The influence of pH on the melamine-dimethylurea-formaldehyde co-condensations: A quantitative ¹³C-NMR study. *Polymers*, 9, 109.
10. Li, T., Liang, J., Cao, M., et al. (2016). Re-elucidation of the acid-catalyzed urea-formaldehyde reactions: A theoretical and ¹³C-NMR study. *Journal of Applied Polymer Science*, 133, 44339-44356.
11. Liang, J., Li, T., Cao, M., Du, G. (2016). Urea-formaldehyde resin structure formation under alkaline condition: A quantitative ¹³C-NMR study. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 32(4), 439-447.

References

1. Apasov, G. T. (2013). Practical usage of repair-isolation works with combined compositions. *Oilfield Engineering*, 12, 18-24.
2. Apasov, T. K., Apasov, G. T., Sarancha, A. V. (2015). Performance of water insulation works in wells on the basis of carbamide formaldehyde resin. *Territoriya «Nefteqaz»*, 6, 84-88.
3. Apasov, T. K., Grachev, S. I., Apasov, G. T., Leontiev, S. A. (2017). Research and development of waterproofing composition based on urea-formaldehyde resin. *Oil Industry*, 9, 112-115.
4. de Jong, J. I. (2010). Kinetics of the reaction between mono-methylolurea and methylene diurea. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 72(3), 207-212.
5. Li, T., Cao, M., Liang, J., et al. (2017). New mechanism proposed for the base-catalyzed urea-formaldehyde condensation reactions: A theoretical study. *Polymers*, 9(6), 203.
6. Li, T., Du, G., Guo, X., et al. (2015). Competitive formation of the methylene and methylene ether bridges in the urea-formaldehyde reaction in alkaline solution: A combined experimental and theoretical study. *Wood Science and Technology*, 49, 475-493.
7. Li, T., Cao, M., Liang, J., et al. (2017). Theoretical confirmation of the quinone methide hypothesis for the condensation reactions in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Polymers*, 9, 45.
8. Steinhof, O., Scherrb, G., Hasse, H. (2016). Investigation of the reaction of 1,3-dimethylurea with formaldehyde by quantitative on-line NMR spectroscopy: A model for the urea-formaldehyde system. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 54, 457-476.
9. Cao, M., Li, T., Liang, J., Du, G. (2017). The influence of pH on the melamine-dimethylurea-formaldehyde co-condensations: A quantitative ¹³C-NMR study. *Polymers*, 9, 109.
10. Li, T., Liang, J., Cao, M., et al. (2016). Re-elucidation of the acid-catalyzed urea-formaldehyde reactions: A theoretical and ¹³C-NMR study. *Journal of Applied Polymer Science*, 133, 44339-44356.
11. Liang, J., Li, T., Cao, M., Du, G. (2016). Urea-formaldehyde resin structure formation under alkaline condition: A quantitative ¹³C-NMR study. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 32(4), 439-447.

Исследования инновационного водо-изоляционного состава на основе карбамид-формальдегидной смолы

A. G. Гаубова¹, M. M. Аббасов²

¹НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан

²Азербайджанский Государственный Институт Нефтяной Промышленности, Баку, Азербайджан

Реферат

В настоящее время нефтяные компании мира добывают в среднем три тонны воды на каждую тонну нефти, извлекаемой из истощающихся пластов. На Азербайджанских месторождениях этот показатель составляет 15 т воды на 1 т нефти. При ремонтно-изоляционных работах в добывающих скважинах необходимо применение таких водоизоляционных материалов, которые селективно снижают количество добываемой из скважины воды, не уменьшая при этом дебита нефти. возникла проблема создания полимерного тампонажного состава на основе карбамидо-формальдегидной смолы с использованием доступного катализатора (отвердителя), исключающего вышеперечисленные недостатки. Во первых, надо было расширить диапазон температур, в связи с этим выбран отвердитель водный 2% раствор соляной кислоты (HCl) с добавлением от 5.0 до 13.0 % к массе карбамидо-формальдегидной смолы, для температур от 20÷75 °С.

Ключевые слова: изоляция; полимер; соляная кислота; карбамидо-формальдегидная смола; соли металлов хрома.

Karbamid-formaldehid qatranı əsasında innovativ su təcrid edici tərkibinin öyrənilməsi

A. H. Qayıbova¹, M. M. Abbasov²

¹«Neftqazəlmütədiqatlayihə» İnstitutu SOCAR, Bakı, Azərbaycan

²Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Hazırda dünya neft şirkətləri tükənən laylardan çıxarılan hər ton neft üçün orta hesabla üç ton su hasil edir. Azərbaycan yataqlarında bu rəqəm 1 ton neftə 15 ton su təşkil edir. İstismar quyularında təmir-təcrid işləri zamanı neft hasilatını azaltmadan quyudan hasil edilən suyun miqdarını selektiv şəkildə azaldan materiallardan istifadə etmək lazımdır. Problem yuxarıda göstərilən çatışmazlıqları aradan qaldıran mövcud katalizatorlardan (tikicilərdən) istifadə edərək, karbamid-formaldehid qatranına əsasında polimer sement kompozisiyasının yaradılmasıdır. Birincisi, temperatur diapazonunu genişləndirmək lazım idi, bununla əlaqədar olaraq, 20÷75 °С arasında olan temperatur üçün 5.0-13.0 % karbamid-formaldehid qatranı əlavə edilməklə hidroklor turşusunun (HCl) 2 % sulu məhlulu seçildi.

Açar sözlər: izolyasiya; polimer; xlorid turşusu; karbamid-formaldehid qatranı; xrom metal duzları.