

С.В. СУХОВЕРХОВ, П.А. ЗАДОРЖНЫЙ, Н.В. ПОЛЯКОВА

## Применение инструментальных методов для анализа объектов нефтепромысловой химии

*В обзоре представлены методические подходы к решению задач нефтепромысловой химии, разработанные и применяемые в Институте химии ДВО РАН (Владивосток). Показано, что комплексное применение современных инструментальных методов анализа, таких как газовая хроматография и газовая хромато-масс-спектрометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография и жидкостная хромато-масс-спектрометрия, методы рентгеновской дифракции и рентгенофлуоресцентного анализа, позволяет проводить химический анализ различных объектов нефтепромысловой химии, оценивать эффективность применения реагентов, подбирать эффективные способы ингибирования и удаления осадков и отложений.*

*Ключевые слова: нефтепромысловая химия, газовая хроматография, газовая хромато-масс-спектрометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография, жидкостная хромато-масс-спектрометрия, рентгено-спектальные методы.*

**Application of instrumental methods for oilfield chemistry objects analysis.** S.V. SUKHOVERKHOV, P.A. ZADOROZHNY, N.V. POLYAKOVA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*This review summarizes the methodological approaches to solving the problems of oilfield chemistry developed and used at the Institute of Chemistry of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences (Vladivostok). It is shown that the complex application of modern instrumental methods of analysis such as gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry, high-performance liquid chromatography and liquid chromatography-mass spectrometry, methods of X-ray diffraction and X-ray fluorescence analysis makes it possible to carry out chemical analysis of various objects of oilfield chemistry, to evaluate the effectiveness of reagents use, to select the effective methods of inhibiting and removing sediments and deposits.*

*Key words: oilfield chemistry, gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, high-performance liquid chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry, X-ray spectral methods.*

Более 10 лет лаборатория молекулярного и элементного анализа Института химии (ИХ) ДВО РАН занимается решением задач нефтепромысловой химии и активно сотрудничает с отечественными и иностранными нефтегазодобывающими компаниями «Сахалин Энерджи Инвестмент Компани Лтд.» – оператором крупного шельфового проекта «Сахалин-2», «Салым Петролеум Девелопмент Н.В.», занимающейся добычей нефти на месторождениях Верхнего и Западного Салыма (Западная Сибирь) и ООО «Газпром добыча шельф Южно-Сахалинск», добывающим газовый конденсат на проекте «Сахалин-3». Основные направления исследований – химический анализ нефти и отложений

---

\*СУХОВЕРХОВ Святослав Валерьевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, ЗАДОРЖНЫЙ Павел Анатольевич – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ПОЛЯКОВА Наталья Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). \*E-mail: sv28@ich.dvo.ru

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ДВЦСИ ИХ ДВО РАН при финансовой поддержке Минобрнауки, номер государственного задания 0265-2019-0002.

из нефтепроводов, изучение эффективности применения реагентов нефтепромысловой химии, анализ различных технологических растворов. Такие работы необходимы для обеспечения технологической и экологической безопасности при добыче и транспортировке нефти и газа на материке и морском шельфе. Проведение подобных исследований невозможно без использования современных инструментальных методов анализа, таких как газовая хроматография (ГХ) и газовая хроматомасс-спектрометрия (ГХ/МС), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и жидкостная хроматомасс-спектрометрия (ВЭЖХ/МС), методы рентгеновской дифракции и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

В настоящей работе обобщены практические аспекты использования инструментальных методов идентификации и количественного определения различных классов соединений в нефти, отложениях различной природы, образующихся при добыче, подготовке и транспорте товарной нефти, анализа реагентов нефтепромысловой химии, воды и технологических растворов.

Газовая хроматография достаточно давно и широко применяется для определения состава и концентрации парафинов (алканов и изоалканов) в нефти [7, 28, 34, 36]. Однако существующие методики имеют ряд недостатков: неполное разделение пиков алканов, алкенов и циклоалканов, длительность анализа и несовпадение данных ГХ-анализа с данными гравиметрического определения содержания парафинов.

В 2011–2014 гг. в лаборатории молекулярного и элементного анализа ИХ ДВО РАН была разработана методика ГХ для определения концентрации парафинов в нефти и асфальтосмолопарафиновых отложениях (АСПО) [19, 21]. Для анализа были использованы колонки DB-5HT и UltraALLOY-5HT с тонкими (0,1 мкм) пленками фазы. Разделение проводили при программировании подъема температуры термостата хроматографа от 50 до 400 °С со скоростью 20 °С/мин. Для идентификации и количественного определения н-алканов в нефти и АСПО было предложено внутренние стандарты  $C_{20}D_{42}$ ,  $C_{36}D_{74}$  и  $C_{20}H_{41}Br$ . Относительно этих стандартов для н-алканов от  $C_{16}$  до  $C_{60}$  рассчитаны время удерживания, массовые и молярные отклики. За концентрацию парафинов в нефти принимали суммарную концентрацию н-алканов от  $C_{16}$  до  $C_{60}$ .

В 2016–2018 гг. методика была модифицирована. Предложено использовать колонку со специальной поликарборанметил-силоксановой фазой DX30 (Dexsil 300) в виде пленки толщиной 0,15 мкм, а разделение проводить при программировании подъема температуры от 50 до 400 °С со скоростью 10 °С/мин [23]. Время анализа по разработанной методике составило 60 мин, погрешность 3–12 % в зависимости от природы образца и содержания парафинов. При расчетах парафинами предложено считать нормальные и изоалканы от  $C_{20}$  до  $C_{60}$  и выше. В этом случае результаты гравиметрического и хроматографического методов анализа парафинов в нефти и АСПО имеют сопоставимые значения.

Кроме того, в ИХ ДВО РАН была разработана методика использования ГХ для определения концентрации низших карбоновых кислот в воде, добываемой попутно с нефтью [25]. Анализ выполняется на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором, дополнительно оснащенный многофункциональным инжектором Optric-3 (производитель ATAS GL International B.V.) и автоматическим инжектором АОС-5000 (производитель CTC Analytics AG) с системой LINEX (производитель ATAS GL International B.V.). Разделение проводят на колонке Zebtron ZB-FFAP. Пробу воды в микропробирке объемом 5 мкл помещают в стеклянный вкладыш для инжектора. Установка и извлечение лайнеров из инжектора Optric-3 происходит автоматически с помощью системы LINEX. После анализа стеклянный вкладыш для удаления неорганических солей тщательно промывают деионизированной водой. Данная методика позволяет определять уксусную, пропионовую, масляную, изовалериановую и капроновую кислоты в концентрациях начиная от 1 мг/л.

Газовая хроматомасс-спектрометрия широко используется для анализа и идентификации органических соединений в различных сложных смесях [8, 9]. В нефтепромысловый химии метод ГХ/МС применяется для идентификации органических компонентов

и примесей в технологических растворах и осадках из них. Так, в растворе триэтиленгликоля (ТЭГ) из системы теплоносителя на морской нефтедобывающей платформе и в осадке из него методом ГХ/МС были обнаружены как продукты термодеструкции ТЭГ (1,4-диоксан, этиловый эфир этиленгликоля, этиловый эфир диэтиленгликоля), так и продукты его полимеризации – различные полигликоли [18]. Для анализа использовали газовый хроматомасс-спектрометр, оснащенный многофункциональным инжектором Optic-3, позволяющим испарять как жидкие, так и твердые пробы и проводить пиролиз при температурах до 600 °С. Дальнейшие исследования методом ГХ/МС показали, что в растворах моноэтиленгликоля (МЭГ) из технологических систем нефтедобывающих платформ образуются не только полигликоли, но и полиэтиленгликоли (ПЭГ) [22]. Для идентификации ПЭГ в растворах МЭГ использовали ГХ/МС с пиролитической приставкой Double-Shot Pyrolyzer PY-2020iD (производитель Frontier Laboratories Ltd.). Метод ГХ/МС позволил в отложениях из растворов МЭГ, а затем и в самих растворах МЭГ обнаружить третичные амины (N,N-диметил-1-додеканамин, N,N-диметил-1-тетрадеканамин и N-метил-N-бензилтетрадеканамин) – продукты разложения ингибитора коррозии [22, 38]. Идентификация третичных аминов выполнялась на газовом хроматомасс-спектрометре с многофункциональным инжектором Optic-3, разделение проводили на колонке DB-5HT при программировании подъема температуры от 50 до 380 °С со скоростью 20 °С/мин. Идентификация осуществлялась с помощью библиотеки масс-спектров NIST08. Была разработана методика для измерения концентрации третичных аминов в растворах МЭГ и ТЭГ. Для анализа использовали газовый хроматограф с термоионным (азотно-фосфорным) детектором, разделение проводили на колонке SGE SOLGEL-1MS, в качестве внутреннего стандарта применяли N,N-диметилоктиламин.

Пиролитическая газовая хроматомасс-спектрометрия (Пи-ГХ/МС) может быть использована для идентификации полимеров в различных отложениях из технологического оборудования нефтедобывающих платформ и нефтепроводов. В 2012 г. на платформе ПА-Б (проект «Сахалин-2») в теплообменнике, через который прокачивали сырую нефть из скважины, образовались отложения неизвестной природы. В отличие от АСПО, они не удалялись горячим толуолом и не были похожи на обычные отложения. Методом Пи-ГХ/МС было установлено, что одним из основных компонентов отложения является гидроксипропилцеллюлоза (ГЭЦ) [24]. ГЭЦ входила в состав растворов, использовавшихся при промывке ствола скважины после перфорации, часть раствора (до 15 м<sup>3</sup>) была поглощена. При работе скважины поглощенный раствор ГЭЦ начал вымываться из пласта добываемой нефтью, что и привело к образованию отложений на поверхности нагрева теплообменника со стороны нефти. Основным «связующим» компонентом отложений была именно ГЭЦ, растворить ее смогли горячей водой, выходящей из другой скважины.

В 2015 г. методом Пи-ГХ/МС полимер на основе полисахаридов был обнаружен в осадке из электродегидрататора на платформе ПА-А (проект «Сахалин-2») [2]. На платформе проводили гидроразрывы пласта с использованием реагентов, содержащих полимерные продукты на основе модифицированных полисахаридов. Для некоторых скважин вынос полимера наблюдался и через 3–5 лет после проведения гидроразрывов пласта. Было отмечено, что вынос полимера совпадал с началом обводнения скважин.

По соображениям охраны коммерческой тайны производители реагентов зачастую не предоставляют полной информации об их составах, а знание об основных действующих компонентах необходимо для разработки методик определения остаточного содержания реагентов в нефти, попутно добываемой воде и различных технологических растворах. Методом Пи-ГХ/МС можно определить природу полимерных компонентов в реагентах. Так, в ингибиторе солеотложений с помощью Пи-ГХ/МС был идентифицирован основной действующий компонент – высокомолекулярный сульфатированный сополимер акриловой кислоты [31]. На основе этой информации была разработана методика определения остаточного содержания ингибитора солеотложений в воде, добываемой попутно с нефтью.

Метод Пи-ГХ/МС, кроме того, незаменим при анализе различных «непонятных» отложений. Так, из скважины Среднехарьягинского месторождения (южная часть Ненецкого АО Архангельской области) были извлечены отложения неизвестного состава голубого цвета (рис. 1). Методом Пи-ГХ/МС удалось установить, что основной компонент отложений – полиэтилентерефталат (рис. 2). Наиболее вероятной причиной образования отложений стало плавление пластиковых картриджей, в которых помещается ингибитор солеотложений.



Рис. 1. Отложения из скважины Среднехарьягинского месторождения

Вода, добываемая попутно с нефтью, обычно является высокоминерализованным раствором и может стать причиной отложения солей. Существуют два ключевых фактора, способствующих процессу солеосаждения в нефтепромысловых системах: изменение физико-химических параметров системы и смешивание вод. Знание химического состава воды имеет большое значение в понимании технологических рисков, связанных с солеотложением. Катионный состав воды можно определить методом атомно-абсорбционной спектроскопии, анионный – методом капиллярного электрофореза (КЭ) или высокоэффективной ионной хроматографии [25, 27]. Использование КЭ для анализа попутно добываемых вод часто затруднительно из-за загрязнения вод нефтяными углеводородами. Ионная хроматография позволяет одновременно определять основные анионы с минимальной пробоподготовкой. Концентрации анионов в морской и пластовой воде могут различаться на несколько порядков, поэтому для оценки содержания хлоридов и сульфатов образцы необходимо разбавлять в 100–1000 раз, для определения минорных компонентов (бромиды, нитраты, фосфаты и др.) достаточно 10-кратного разбавления. Разделение проводят на колонках типа DIONEX OmniPac PAX-100 или IonPac AS9-HC, детектирование кондуктометрическое с супрессором. Ионная хроматография позволяет также определять концентрации анионов в технологических растворах МЭГ.

Для решения ряда задач нефтепромысловой химии может быть использована высокоэффективная жидкостная хроматография. Так, ВЭЖХ применяется для определения концентрации и молекулярной массы ПЭГ, образующихся в растворах МЭГ и ТЭГ [3, 20]. Разделение проводят на колонках типа Shodex Asahipak GS-220 или GF-310, в качестве подвижной фазы используют элюент ацетонитрил–вода (20 : 80), детектор рефрактометрический или лазерный светорассеивающий.

Для предотвращения осадкообразования в нефтепромысловых системах активно применяют ингибиторы солеотложений. При обработке скважин ингибитором солеотложений важно знать остаточную концентрацию ингибитора, так как этот показатель практически единственный (косвенный) критерий эффективности обработки скважин [1]. Рабочие концентрации таких ингибиторов невысоки – 1–10 мг/л, и для полимерных ингибиторов солеотложений нет общепринятых методик их применения [4]. Зачастую производитель даже не указывает, к какому классу соединений относится активный компонент ингибитора. В 2017–2018 гг. в ИХ ДВО РАН была разработана методика определения остаточного количества ингибитора солеотложения, где основным действующим компонентом был высокомолекулярный сульфатированный сополимер акриловой кислоты [31]. Для анализа использовали жидкостный хроматограф с УФ-детектором (длины волн 200 и 230 нм). Разделение проводили на последовательно соединенных колонках Shimadzu FLC-ODS и Shodex Asahipak GF-620 HQ, элюент ацетонитрил–вода (10 : 90). Чувствительность метода составила 3 мг/л, что соответствует минимальной рабочей концентрации ингибитора солеотложений.

Разработка глубинных залежей углеводородов сопровождается коррозией трубопроводов и оборудования. Чаще всего для их защиты используют ингибиторы коррозии различной

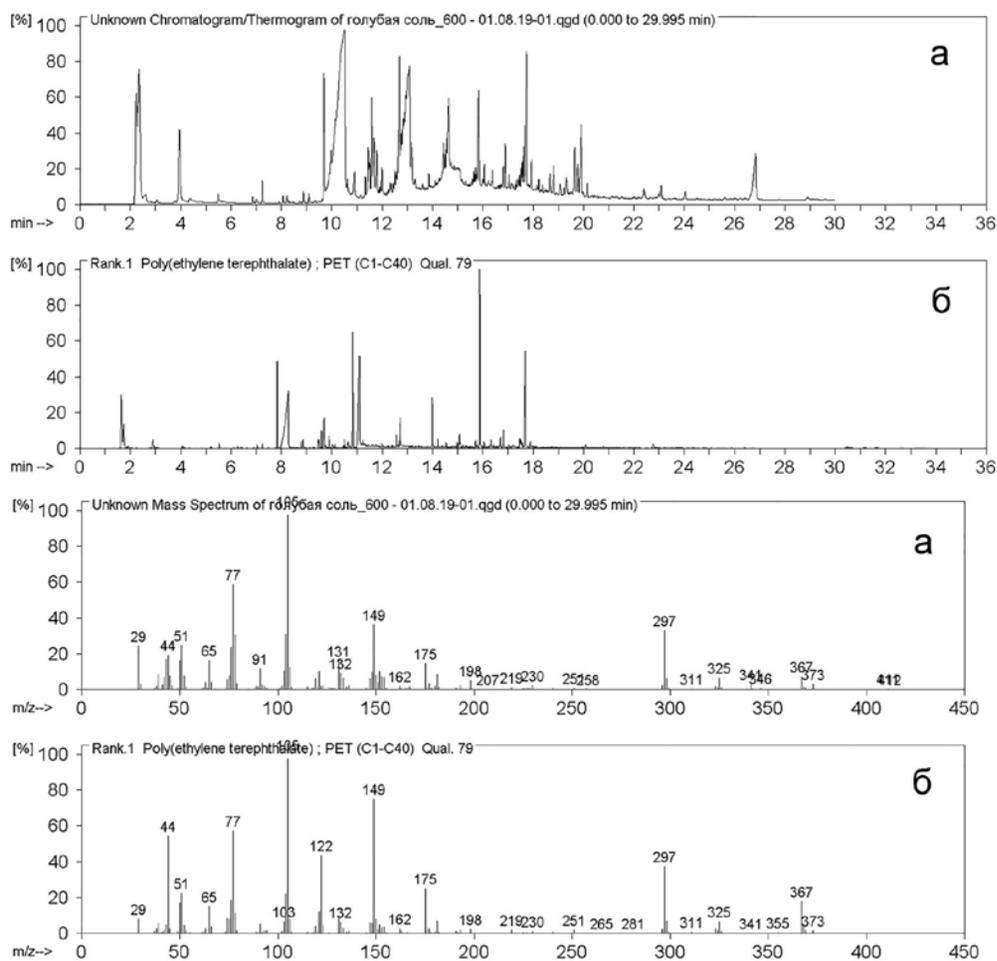


Рис. 2. Хроматограммы и полные масс-спектры отложений из скважины Среднехарьягинского месторождения (а) и полиэтилентерефталата из библиотеки F-Search “All-InOne” Ver. 3.10 (б)

природы [12, 35]. Одними из наиболее широко применяемых для этой цели веществ являются имидазолины. Простым и надежным способом анализа таких соединений служит колориметрическое определение продуктов взаимодействия имидазолинов с метиловым оранжевым, резкстрагируемых из водной системы хлороформом [33]. Однако помимо самих имидазолинов окрашенные соединения могут давать и другие органические вещества, прежде всего амины, образующиеся при деструкции активных компонентов ингибитора. Чаще всего применяемым методом определения имидазолинов в нефти и технологических растворах считается жидкостная хроматомасс-спектрометрия [29, 30, 32]. В 2010 г. в ИХ ДВО РАН была разработана методика оценки остаточного содержания активных компонентов имидазолинсодержащего ингибитора коррозии методом ВЭЖХ/МС [6, 38]. Были установлены его основные активные компоненты – C18:1- и C18:2-имидазолины и соответствующие им имидазолинамиды, а также обнаружен ряд других продуктов, связанных с особенностью производства ингибитора коррозии. Для определения остаточной концентрации ингибитора коррозии используется жидкостный хроматограф с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором в режиме ионизации распылением в электрическом поле и регистрации положительных SIM-ионов с  $m/z$  348 (имидазолины) и  $m/z$  612 (имидазолинамиды). Разделение проводят на колонке Dionex Acclaim Surfactant при градиентном элюировании вода – 0,1 М раствор ацетата аммония pH 4,0 – ацетонитрил. Расчет концентрации имидазолинов и имидазолинамидов осуществляются методом добавок.

Исследования показали, что в процессе эксплуатации подводных мультифазных трубопроводов проекта «Сахалин-2» соотношения действующих компонентов ингибитора изменяются, что связано с различиями в коэффициенте распределения имидазолинов и имидазолин-амидов между углеводородной и полярной фазами [38]. На коэффициент распределения и скорость выноса компонентов ингибитора коррозии с газовым конденсатом значительно влияет соотношение воды и моноэтиленгликоля (МЭГ) в технологическом растворе. Однако постоянной необходимости добавлять ингибитор коррозии нет, так как действующие компоненты длительное время остаются в технологических растворах МЭГ, циркулирующих в мультифазных трубопроводах [10]. Было предложено добавлять ингибитор в растворы МЭГ 1 раз в месяц или при снижении его концентрации ниже критических значений. Технология периодической подачи ингибитора коррозии в защищаемые трубопроводы позволила не только устранить ряд технологических проблем, вызываемых передозировкой ингибитора, но и более чем в 5 раз снизить расход реагента.

Масс-спектрометрические детекторы высокого и низкого разрешений даже без ВЭЖХ разделения позволяют достаточно быстро установить действующие компоненты ингибиторов коррозии [5]. С помощью квадрупольного масс-спектрометрического детектора было исследовано несколько ингибиторов коррозии. Ингибитор KI-3847, в котором, согласно документации, активным компонентом являются имидазолины (содержание 5–10 %), имеет самый простой масс-спектр (рис. 3, а), основной сигнал с  $m/z$  326 можно отнести к C16:0-имидазолину. Ингибитор SXT-1002 представляет собой смесь четвертичных аммониевых соединений (1–3 %) и солей имидазолинов (15–20 %). В его масс-спектре самый интенсивный сигнал с  $m/z$  304 принадлежит C12-Quat (рис. 3, б).

Для определения состава сложных ингибиторов коррозии требуются масс-спектрометрические детекторы высокого разрешения и разделение методом ВЭЖХ. С помощью разделения на колонке Dionex Acclaim Surfactant при градиентном элюировании вода – 0,1 М раствор ацетата аммония с pH 4,0 – ацетонитрил и использования масс-спектрометра Bruker micrOTOF-Q II с источником ионизации распылением в электрическом поле в режиме регистрации положительных ионов был определен состав ингибитора, содержащего несколько десятков компонентов [37]. Все компоненты ингибитора коррозии были разделены на 4 группы.

К первой группе отнесены несорбируемые и плохо сорбируемые вещества с небольшим временем выхода. Это вспомогательные вещества или исходные продукты для синтеза действующих компонентов ингибитора коррозии.

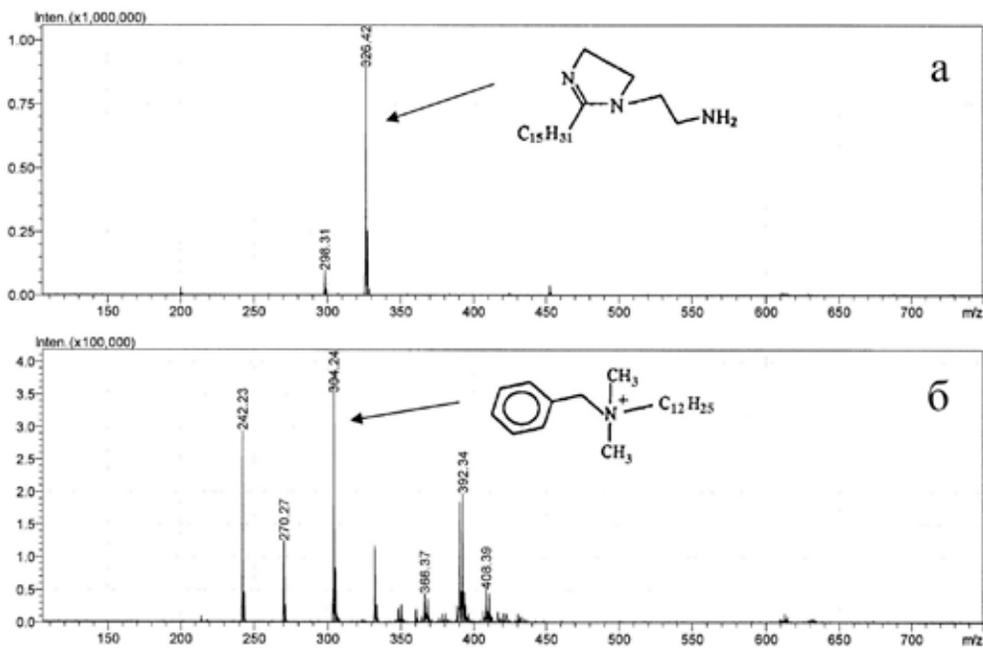


Рис. 3. Масс-спектры ингибиторов коррозии KI-3847 (а) и SXT-1002 (б)

Вторая группа веществ представлена гидроксиэтилимидазолинами и алкиламидами молекулярной массой 320–400 Да.

Третья группа компонентов – это олигомеры N-(2-гидроксиэтил)-алкиламидополиэтилен оксида с различным числом  $C_2H_4O$ -звеньев. Общее содержание веществ этой группы 51,3 % общего содержания активной основы. В масс-спектре этих соединений присутствуют две группы сигналов. В области  $m/z$  450–700 находятся сигналы двухзарядных ионов с разницей 22 а.е.м., в диапазоне  $m/z$  700–1200 – сигналы однозарядных ионов с разницей 44 а.е.м. На хроматограмме пик имеет гребенчатый вид, что является результатом наложения индивидуальных компонентов (олигомеров), отличающихся количеством  $C_2H_4O$ -звеньев (рис. 4).

К четвертой группе компонентов отнесены вещества с временем выхода более 25 мин и молекулярной массой в пределах 452–900 Да. В данной группе был идентифицирован имидазолинамид  $C_{40}H_{76}N_3O$ , имеющий молекулярную массу 614 Да.

С использованием метода ВЭЖХ/МС низкого разрешения была разработана методика измерения концентрации ингибитора коррозии в минерализованной воде из нефтепроводов. Для анализа использовали хроматограф с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором с ионизацией в режиме распыления в электрическом поле и регистрацией положительных SIM-ионов. Разделение проводили на колонке Dionex Acclaim Surfactant. Мониторинг концентрации ингибитора коррозии осуществляли по следующим компонентам:

- 1) C17:1 – гидроксиэтилимидазолину с  $m/z$  351;
- 2) наиболее интенсивным пикам алкиламидополигликолей с  $m/z$  502, 546, 590, 634, 678, 722, 766, 810, 854, 898, 942;
- 3) C17:1 – имидазолинамиду с  $m/z$  614.

Методика применима для определения концентрации ингибитора коррозии в минерализованной воде в диапазоне от 10 до 150 мг/дм<sup>3</sup> [37].

Образование отложений в нефтепромысловом оборудовании является серьезной проблемой, поскольку приносит ежегодно миллионные убытки нефтедобывающим

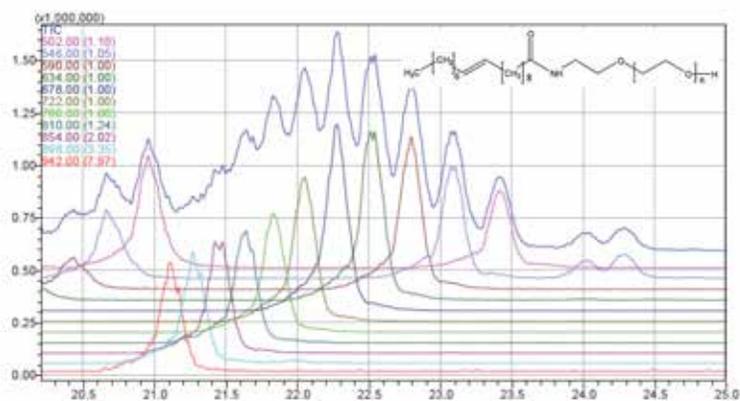


Рис. 4. Фрагмент хроматограммы активной основы ингибитора коррозии, содержащего олигомеры N-(2-гидроксиэтил)-алкенил-амидополиэтилен оксида

и транспортирующим компаниям. Максимально полная информация о составе отложений позволяет сделать правильный выбор очищающих реагентов, а также составов, ингибирующих образование отложений, и тем самым снизить техногенные риски. Образцы отложений имеют сложный состав, включающий твердые и жидкие вещества органической и неорганической природы [12]. Соотношение воды, органической и неорганической составляющих осадка изменяется в широких пределах, но неорганическая часть преобладает в большинстве образцов, за исключением АСПО.

Неорганическая часть осадка обычно представлена смесью труднорастворимых солей, чаще всего сульфатами и карбонатами щелочноземельных металлов, алюмосиликатами и оксидом кремния, а также продуктами коррозии оборудования. Среди множества методов анализа элементного состава особую роль играет энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДРФА), который позволяет одновременно определять широкий круг элементов без необходимости перевода их в раствор, что значительно сокращает время подготовки проб [15, 16].

Метод ЭДРФА может быть использован для исследования эффективности реагентов, применяемых для удаления отложений труднорастворимых солей в оборудовании морских нефтедобывающих скважин. Эффективность кислот как растворителей солей отложений определяют по остаточному содержанию карбонатов в осадке. Индикатором служит изменение интенсивности сигнала кальция в спектрах ЭДРФА. Однако большинство кислот не растворяет сульфаты бария и стронция, соли молибдена. Для этого требуются специфические реагенты, вызывающие растворение данной группы солей. Эффективность таких реагентов можно определить по уменьшению интенсивности сигналов бария, стронция и молибдена в спектрах ЭДРФА [13].

Применение рентгенофазового анализа позволяет установить минеральный состав отложений. На большинстве дифрактограмм идентифицируются сигналы различных минеральных форм карбонатов, хлоридов, сульфатов, алюмосиликатов и оксидов. В работе [11] в отложениях были идентифицированы смешанные карбонаты кальция и магния (магнезиальный кальцит). Возможность образования этих соединений из солей попутно добываемой воды была доказана как расчетами, так и прямыми экспериментами с образцами пластовой воды месторождения. Эти данные говорят о том, что образование смешанных карбонатов следует принимать во внимание при прогнозировании солеобразования в нефтепромысловых системах. В ряде случаев обнаруживаются нечасто встречающиеся в отложениях компоненты, например оливин, наиболее вероятным источником которого является вынос горной породы [13]. Использование рентгеноспектральных методов анализа и математического моделирования образования отложений позволяет

надежно идентифицировать химический состав неорганической части образца отложений [14, 17, 26].

Таким образом, комплексное применение современных инструментальных методов анализа, таких как газовая хроматография и газовая хромато-масс-спектрометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография и жидкостная хромато-масс-спектрометрия, методы рентгеновской дифракции и рентгенофлуоресцентного анализа, позволяет проводить химический анализ различных объектов нефтепромысловой химии, оценивать эффективность применения реагентов и подбирать эффективные способы ингибирования и удаления осадков и отложений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бриков А.В., Маркин А.Н. Нефтепромысловая химия: практическое руководство по борьбе с образованием солей. М.: Делибри, 2018. 336 с.
2. Бриков А.В., Кузовкин И.И., Суховерхов С.В., Маркин А.Н. Осложнения при подготовке нефти, вызванные выносом полимеров на основе полисахаридов на нефтедобывающей платформе «Пильтун-Астохская-А» (о. Сахалин) // Технологии нефти и газа. 2016. № 2. С. 3–7.
3. Бриков А.В., Суховерхов С.В., Маркин А.Н. Показатели качества триэтиленгликоля в системах теплоносителя морских нефтедобывающих платформ // Нефтепромысловое дело. 2015. № 8. С. 50–55.
4. Бриков А.В., Маркин А.Н., Суховерхов С.В., Задорожный П.А. Современные методы анализа концентрации ингибиторов солеотложений в воде // Нефтепромысловое дело. 2018. № 8. С. 66–69.
5. Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Семенова Т.Л., Маркин А.Н. Идентификация и анализ действующих компонентов ингибиторов коррозии // Успехи масс-спектрометрии в нефтехимии, охране окружающей среды и пищевой химии: материалы IX Междунар. масс-спектрометрической конф. по нефтехимии, охране окружающей среды и пищевой химии ПЕТРОМАСС-2011. М.: ИНХС РАН, 2011. С. 65–69.
6. Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Семенова Т.Л., Маркин А.Н. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием для анализа имидазолинсодержащего ингибитора коррозии // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 80–84.
7. Иванова Л.В., Гордадзе Г.Н., Кошелев В.Н. Определение массового содержания твердых парафинов в нефти методом капиллярной газожидкостной хроматографии // Тр. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2011. Т. 264, № 3. С. 61–68.
8. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
9. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. М.: Техносфера, 2013. 632 с.
10. Маркин А.Н., Калашников В.И., Суховерхов С.В., Задорожный П.А. Защита ингибитором коррозии мультифазных трубопроводов проекта «Сахалин-2» // Территория нефтегаз. 2011. № 12. С. 12–15.
11. Маркин А.Н., Трухин И.С., Полякова Н.В., Задорожный П.А., Суховерхов С.В. Исследование образования карбонатных осадков в нефтепромысловом оборудовании Пильтун-Астохского месторождения (о. Сахалин) // Нефтяное хоз-во. 2019. № 4. С. 90–93.
12. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практ. руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011. 288 с.
13. Полякова Н.В., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Логвинова В.Б., Трухин И.С., Маркин А.Н., Тарский В.Н. Исследование состава отложений из морской добывающей скважины // Нефтяное хоз-во. 2021. № 2. С. 86–89.
14. Полякова Н.В., Задорожный П.А., Трухин И.С., Маркин А.Н., Суховерхов С.В., Авраменко В.А. Моделирование солеосаждения в нефтепромысловом оборудовании платформы Пильтун-Астохская-А // Вестн. ДВО РАН. 2017. № 6. С. 98–105.
15. Полякова Н.В., Задорожный П.А., Трухин И.С., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Авраменко В.А., Бриков А.В. Определение химического состава попутно добываемых пластовых, морских вод и отложений солей из нефтепромысловых систем платформы «Моликпак» // Нефтяное хоз-во. 2018. № 4. С. 43–47.
16. Полякова Н.В., Крысь Ю.И. Определение элементного состава отложений солей из добывающих скважин методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа // Нефть и газ: Горный информ.-аналит. бюл. 2015. № 9 (спец. вып. 36). С. 156–163.
17. Полякова Н.В., Трухин И.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Авраменко В.А. Сравнение данных физико-химического моделирования и реального состава солеотложений в узлах нефтепромыслового оборудования платформы Пильтун-Астохская-Б // Технологии нефти и газа. 2017. № 3. С. 26–32.
18. Суховерхов С.В., Маркин А.Н. Использование многофункционального инжектора Optic-3 для установления состава осадков из системы теплоносителя нефтедобывающей платформы // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 91–95.
19. Суховерхов С.В., Прокуда Н.А., Маркин А.Н. Определение парафинов в нефти и асфальтосмолопарафиновых отложениях методом газожидкостной хроматографии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, № 9. С. 10–14.

20. Суховерхов С.В., Бриков А.В., Маркин А.Н. Показатели качества моноэтиленгликоля в системах регенерации гликоля морских нефтедобывающих платформ // Нефтепромысловое дело. 2015. № 3. С. 36–42.
21. Суховерхов С.В., Прокуда Н.А., Логвинова В.Б., Маркин А.Н. Сравнение методов определения концентрации парафинов на примере нефти «Витязь» // Нефть и газ: Горный информ.-аналит. бюл. 2015. № 9 (спец. вып. 36). С. 200–206.
22. Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Задорожный П.А., Полякова Н.В., Прокуда Н.А., Павлов А.Д., Калашников В.И. Химический состав и механизм образования отложений в системах регенерации моноэтиленгликоля // Нефтепромысловое дело. 2013. № 1. С. 48–54.
23. Суховерхов С.В., Логвинова В.Б. Экспресс-методы определения содержания парафинов в нефти, нефтепродуктах и нефтесодержащих отложениях // Хим. технология. 2019. Т. 20, № 13. С. 579–582.
24. Тарабарина К.Ю., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Прокуда Н.А., Павлов А.Д., Полякова Н.В. Образование твердых отложений в теплообменнике нефтедобывающей платформы «Пильтун-Астохская-Б» (о. Сахалин) и их удаление // Нефтепромысловое дело. 2013. № 8. С. 51–55.
25. Трухин И.С., Прокуда Н.А., Азарова Ю.А., Задорожный П.А., Суховерхов С.В. Изучение химического состава попутно добываемых пластовых и окружающих морских вод на нефтегазодобывающих платформах проекта «Сахалин-2» // Нефть и газ: Горный информ.-аналит. бюл. 2015. № 9 (спец. вып. 36). С. 225–234.
26. Трухин И.С., Полякова Н.В., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Авраменко В.А. Моделирование процессов солеотложения в системе поддержания пластового давления платформы «Пильтун-Астохская-А» (проект «Сахалин-2») // Вестн. ДВО РАН. 2017. № 6. С. 106–112.
27. Трухин И.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Савин К.И. Определение хлорид- и сульфат-ионов в пластовых водах и технологических растворах нефтепромысловых систем // Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология-2013): сб. науч. докл. X Междунар. науч.-техн. конф. Уфа: УГАТУ, 2013. С. 312–317.
28. Ganeeva Yu.M., Foss T.R., Yusupova T.N., Romanov A.G. Distribution of high-molecular weight n-alkanes in paraffinic crude oils and asphaltene-resin-paraffin deposits // Petr. Chem. 2010. Vol. 50, N 1. P. 19–24.
29. Gough M.A., Langley G.J. Analysis of oilfield chemicals by electrospray-mass spectrometry // Rapid Comm. Mass Spectrom. 1999. Vol. 13. P. 227–236.
30. Grigson S.J.W., Wilkinson A., Johnson P., Moffat C.F., McIntosh A.D. Measurement of oilfield chemicals residues in produced water discharges and marine sediments // Rapid Comm. Mass Spectrom. 2000. Vol. 14. P. 2210–2219.
31. Markin A.N., Sukhoverkhov S.V., Zadorozhny P.A., Polyakova N.V., Brikov A.V. Measurement and calculation of polymeric scale inhibitor concentration in water // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2018. Vol. 7 (2). P. 250–259.
32. McCormack P., Jones P., Rowland S.J. Liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometric investigation of imidazoline corrosion inhibitors in crude oils // Rapid Comm. Mass Spectrom. 2002. Vol. 16. P. 705–712.
33. Silverstein R.M. Spectrophotometric determination of primary, secondary, and tertiary fatty amines in aqueous solution // Anal. Chem. 1963. Vol. 35 (2). P. 154–157.
34. Thanh N.X., Hsieh M., Philp R.P. Waxes and asphaltenes in crude oils // Org. Geochem. 1999. Vol. 30. P. 119–132.
35. Tiu B.D.B., Advincula R.C. Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: design principles and mechanism // Reactive and Functional Polymers. 2015. Vol. 15. P. 25–45.
36. Roehner R.M., Fletcher J.V., Hanson F.V. Comparative compositional study of crude oil solids from the Trans Alaska Pipeline System using high-temperature gas chromatography // Energy and fuels. 2002. Vol.16. P. 211–217.
37. Zadorozhny P.A., Sukhoverkhov S.V., Markin A.N. Application of HPLC/MS method for identification of corrosion inhibitor composition and assess its residual concentration in produced water // Proceedings of 2019 International Corrosion Engineering Conference (ICEC 2019), October 13–17, 2019, Incheon, Korea. Incheon, 2019. P. 387–399.
38. Zadorozhny P.A., Sukhoverkhov S.V., Markin A.N., Savin K.I., Prokuda N.A. Monitoring of the content of imidazoline-containing corrosion inhibitor // Corrosion Sci. and Technol. 2017. Vol. 16 (4). P.161–166.