

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт Химических и биологических технологий

Кафедра Химических технологий

Қалиева Салтанат Амангелдіқызы

Исследование физико-химических характеристик новых ингибиторов
солеотложения для решения проблем совместимости закачиваемых и
пластовых вод на примере месторождения Узень

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Специальность 6М072100 – «Химическая технология органических веществ»

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт Химических и биологических технологий

УДК 622.276.64

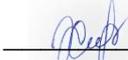
На правах рукописи

Қалиева Салтанат Амангелдіқызы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание академической степени магистра

Название диссертации	Исследование физико-химических характеристик новых ингибиторов солеотложения для решения проблем совместимости закачиваемых и пластовых вод на примере месторождения Узень
Направление подготовки	6M072100 – «Химическая технология органических веществ»

Научный руководитель,
ассоц. профессор, PhD

 Хабиев А.Т.
«7» июля 2020 г.

Нормоконтроль
ассоц. профессор, PhD

 Хабиев А.Т.
«7» июля 2020 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой
Химической и биохимической
инженерии
PhD, ассоц. профессор

 Рафикова Х.С.
« 07 » ____ 07 ____ 2020 г.

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт Химических и биологических технологий

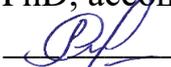
Кафедра Химических технологий

6M072100 – «Химическая технология органических веществ»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
Химической и биохимической
инженерии

PhD, асс. профессор

 Рафикова Х.С.

« 07 » 07 2020 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Қалиевой Салтанат Амангелдіқызы

Тема: Исследование физико-химических характеристик новых ингибиторов
солеотложения для решения проблем совместимости закачиваемых и
пластовых вод на примере месторождения Узень

Утверждена приказом по Университету № ___ от «__» _____ 20__ г.

Срок сдачи законченной работы «__» _____ 20__ г.

Исходные данные к магистерской диссертации:

Перечень подлежащих разработке магистерской диссертации вопросов:

- а) обзорный анализ отечественной и зарубежной литературы по вопросам причин и условий образования солеотложений;
- б) изучить механизм образования солеотложений;
- в) существующие методы предотвращения солеотложений;
- г) отличительные особенности методов по борьбе с солеотложениями;
- д) экспериментальные исследования;
- е) описание методик проведения экспериментальных исследований;
- ж) изучить основные причины образования солеотложения на месторождении Узень;
- з) анализ физико-химических свойств и составов воды, солеотложений месторождения Узень;
- и) экспериментальные исследования по совместимости различных вод

месторождения Узень;

- к) экспериментальные исследования ингибиторов солеотложений отечественного и зарубежного производства.*
- л) разработка состав для борьбы с солеотложениями на месторождении Узень.*

перечень презентационного материала:

- а) результаты изучения основных причин образования солеотложений на месторождении Узень;*
- б) результаты лабораторных исследований по подбору эффективных ингибиторов и составов для борьбы с солеотложением.*

Рекомендуемая основная литература:

1. Кащавцев В.Е., Мищенко И.Т. Солеобразование при добыче нефти. – М. ОРБИТА-М, 2004. – 432 с.
2. Галикеев И.А., Насыров В.А., Насыров А.М. Эксплуатация месторождений нефти в осложненных условиях. – Ижевск. ПарацельсПринт, 2015. – 354 с.
3. Батманов К.Б., Утесинов А.Н. Высокопарафинистые нефти Мангышлака. –А. Кенже-Пресс-Медиа, 2006. – 256 с.
4. Ибрагимов Л.Х., Мищенко И.Т., Челоянц Д.К. Интенсификация добычи нефти. –М. Наука, 2000. – 414 с
5. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. – Владивосток. Дальнаука, 2011. –288 с.
6. Елеманов Б.Д., Герштанский О.С. Осложнения при добыче нефти. – М. Наука, 2007. – 420 с.
7. Силин М.А., Магадова Л.А., Толстых Л.И. Промысловая химия. –М. ИД РГУ нефти и газа им. Губкина, 2016. – 350 с.
8. Омелянюк М.В. Солеотложение при добыче нефти: образование, предупреждение, удаление. –Краснодар. Экоинвест, 2010. – 156 с.
9. Ибрагимов Г.З., Сорокин В.А., Хисамутдинов Н.И. Химические реагенты для добычи нефти. – М. Недра, 1986. – 240 с.
10. Шайдаков В.В., Чернова К.В., Пензин А.В. Современные химические методы насосного дозирования в нефтедобыче. Учебное пособие. – М. Инфра-Инженерия, 2018. – 120 с.
11. Адаптация методов борьбы с осложнениями в процессах нефтедобычи на Узеньском месторождении / Рагулин В.В., Абдрашитов Н.З., Телин А.Г., Жапаров Н.Ж., Данабаев А.С., Дильмаганбет Н.С. //Материалы международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы эксплуатации зрелых месторождений. – Т.1. – 2019. – С. 381–393.
12. Бурдынь Т.А., Закс Ю. Б. Химия нефти, газа и пластовых вод. – М. Недра, 1975. – 216 с.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю	Примечание
1. Теоретическая работа, обзор и анализ	20.12.2018 г.	
2. Экспериментальные исследования	10.06.2019 г.	
3. Заключительная работа	30.05.2020 г.	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

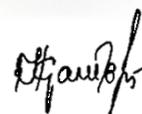
Наименование разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
1. Теоретическая работа, обзор и анализ	Хабиев А.Т., ассоц. профессор, PhD	20.12.2018 г.	
2. Экспериментальные исследования	Хабиев А.Т., ассоц. профессор, PhD	10.06.2019 г.	
3. Заключительная работа	Хабиев А.Т., ассоц. профессор, PhD	30.05.2020 г.	
Нормоконтролер	Хабиев А.Т., ассоц. профессор, PhD	07.07.2020	

Научный руководитель



Хабиев А.Т.

Задание принял к исполнению обучающийся



Калиева С.А.

Дата

«07» июля 2020 г.

АНДАТПА

Түйінді сөздер: тұз шөгінділері, тұз шөгінділерін алдын алу, тұнба түзуші қосылстар, тұз ингибиторы, кешенді әсер ету эмульсиясы, тиімділік, Өзен кенорны.

Бұл жұмыста магистерлік жұмысты орындау барысында шешілген бірқатар мақсаттар қарастырылды.

Зерттеу объектісі мен нысаны. Жұмыста бейорганикалық тұздардың қатты шөгінділері, Өзен кенорнының жер асты және ілеспе, әрі айдалатын сулары. Зерттеу объектісі ретінде әртүрлі отындық әрі шетелдік тұз ингибиторлары, композициялық құрамдар.

Жұмыстың мақсаты – Өзен кенорнының мұнай кәсіпшілік қондырғыларында тұз шөгінділерінің пайду болу және алдын алу механизмін анықтау негізінде жаңа тұз ингибиторын зерттеу.

Отандық және шетел әдебиеттерін сараптау, аналитикалық әрі кешенді тәжірибелік зерттеулер қорытындысы бойынша магистерлік диссертацияны орындау барысында Өзен кенорнының мұнай кәсіпшілік қондырғыларында тұз шөгінділерін алдын алу үшін кешенді әсер ету эмульсиясы және ИСО-СЕ ұсынылды.

Жұмыс кіріспеден, әдеби шолудан, тәжірибелік бөлімнен, нәтижелерді талқылаудан, негізгі қорытынды мен 45 атауынан құралған библиографиялық әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертациялық жұмыс 64 беттен, 10 суреттер мен 13 кестелерден және қосымшадан құралған.

АННОТАЦИЯ

Ключевые слова: солеотложение, предупреждение солеотложения, осадкообразующие соединения, ингибитор солеотложения, эмульсия комплексного воздействия, эффективность, месторождение Узень.

В данной работе рассмотрены ряд задач, которые были решены в ходе выполнения магистерской работы.

Объекты и предмет исследования. В работе использованы твёрдые отложения неорганических солей, попутно-добываемая и закачиваемая воды месторождения Узень. В качестве объектов исследования использованы различные ингибиторы солеотложения отечественного и зарубежного происхождения, композиционные составы.

Цель работы – путём исследования механизма образования и предупреждения солевых отложений в нефтепромысловом оборудовании месторождения Узень разработать новый ингибитор солеотложения.

В процессе работы над магистерской диссертацией по результатам анализа отечественной и зарубежной литературы, аналитических и комплексных экспериментальных исследований предложены составы эмульсии комплексного воздействия и ИСО-СЕ для предупреждения отложений солей в нефтепромысловом оборудовании месторождения Узень.

Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных выводов и библиографического списка литературы из 45 наименований. Диссертационная работа изложена на 64 страницах, содержит 10 рисунков, 13 таблиц и приложений.

ABSTRACT

Keywords: salt deposit, salt deposit prevention, sediment-forming compounds, salt deposit inhibitor, emulsion of complex impact, efficiency, Uzen oilfield.

In this paper a number of tasks were considered, which were solved during the master's work.

Objects and subject of study. Solid deposits of inorganic salts, stratal and injected water from the Uzen field were used in this work. As objects of research various inhibitors of salt deposits of domestic and foreign origin, composition were used.

The aim of the work is to develop a new inhibitor of salt deposits by studying the mechanism of formation and prevention of salt deposits in oilfield equipment of Uzen field.

In the course of work on the master's thesis based on the results of analysis of domestic and foreign literature, analytical and complex experimental studies the composition to prevent salt deposits in the oilfield equipment Uzen was proposed.

The work consists of an introduction, a literature review, and experimental part, discussion of the results, the main conclusions and a bibliographical list of literature consisting of 45 titles. Dissertation work is presented on 64 pages, contains 10 figures, 13 tables and applications.

СОДЕРЖАНИЕ

Нормативные ссылки	10
Обозначения и сокращения	11
Введение	12
1 Литературный обзор	14
1.1 Основные причины и условия образования отложений неорганических солей при добыче нефти	14
1.2 Механизм отложений неорганических солей	19
1.3 Методы предотвращения отложений неорганических солей	20
1.4 Ингибиторы солеотложения и их классификация	22
2 Экспериментальная часть. Объекты и методы исследования	28
2.1 Краткая характеристика месторождения узень	28
2.2 Характеристика исходных веществ и материалов	29
2.3 Физико-химические исследования	29
2.3.1 Методика определения физико-химических свойств воды	29
2.3.2 Методика определения химического состава солеотложения	34
2.3.3 Методика проведения исследований по совместимости попутно-добываемых и закачиваемых вод	35
2.3.4 Методика определения физико-химических свойств ингибитора солеотложения	36
2.3.5 Методики определения технологических свойств ингибитора солеотложения	38
2.3.5.1 Методика оценки совместимости ингибитора солеотложения с нефтепромысловыми водами	38
2.3.5.2 Методика оценка эффективности ингибитора солеотложения	39
2.4 Методика приготовления новых композиционных составов для борьбы с солеотложением	39
3 Результаты и обсуждения результатов	43
3.1 Изучение причин образования твёрдых неорганических солей на месторождении Узень	43
3.1.1 Исследование минерального и химического состава солеотложения месторождения Узень	44
3.1.2 Исследования совместимости различных вод месторождении Узень ..	45
3.1.3 Исследование химического состава закачиваемых и попутно-добываемых вод месторождении Узень	48
3.2 Исследование новых ингибиторов солеотложения в условиях месторождения Узень	51
3.2.1 Исследование физико-химических характеристик ингибиторов солеотложения	52
3.2.2 Исследование технологических свойств ингибиторов солеотложения	53
Заключение	59
Список использованной литературы	60
Приложения	63

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

СТ РК 2498-2014	Удалители (ингибиторы) солеотложений для нефтяного и нефтепромыслового оборудования. Технические условия
ГОСТ 1770 – 74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.
ГОСТ 2.105 – 95	Единая система конструкторской документации. Общие требования к текстовым документам.
ГОСТ 2.111 – 68	Единая система конструкторской документации. Нормоконтроль.
ГОСТ 23268.11-78	Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения ионов железа
ГОСТ 26449.1-85	Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа солёных вод
ГОСТ 7.1 – 2003	Библиографическая запись. Библиографическое описание.
ГОСТ 7.9 – 95 (ИСО 214 – 76)	Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Реферат и аннотация. Общие требования.
ГОСТ 7.12 – 93	Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.
ГОСТ 8.417 – 81	Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.
МВИ №05-2017	Порядок проведения лабораторных испытаний химических реагентов, применяемых в процессах добычи и подготовки нефти
МВИ №07-2017	Порядок определения химического состава отложений неорганических солей
МВИ №10-2017	Порядок определения совместимости попутно-добываемых и закачиваемых вод

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ИСО	Ингибитор солеотложения
НКТ	Насосно-компрессорные трубы
МВИ	Методика выполнения измерений
ПАВ	Поверхностно-активные вещества
ПЗП	Призабойная зона пласта
ППД	Поддержание пластового давления
ЭКВ	Эмульсия комплексного воздействия
ТПФН	Триполифосфат натрия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

В настоящее время во всем мире и, в частности, в Республике Казахстан отмечается снижение темпов добычи нефти. Многие крупные месторождения находятся на поздней стадий разработки, которые осложнены высоким уровнем обводнённости, отложением солей, асфальтено-смоло-парафинами, образованием стойких и трудноразрушаемых водонефтяных эмульсий, значительным содержанием механических примесей и повышенной коррозионной агрессивностью добываемой продукции.

Солеобразование в нефтедобывающей отрасли является актуальной проблемой, поскольку процесс характеризуется осложнением и остаётся малоизученным. Основной причиной отложения твёрдых минеральных солей в нефтедобыче связана с закачкой по химическому составу разнотипных и несовместимых между собой вод для поддержания пластового давления. Накопление твёрдых отложений минеральных солей в системе «скважина – подготовка нефти» приводит к большим материальным затратам и потери в добыче нефти, что приводит к уменьшению дебита нефти и ухудшает технико-экономические показатели производства.

Мировой и отечественный опыт показывает, что одним из перспективных методов эффективного ингибирования отложения солей является применение химических реагентов. Однако, дороговизна и присутствие в составе токсичных компонентов ароматических углеводородов и галогенопроизводных не всегда является оправданным. Поэтому продолжение научно-исследовательских работ по изучению процесса солеотложения, а также влияние на него различных ингибиторов, создание новых композиционных составов является актуальным и востребованным.

Таким образом, разработка композиционных составов с целью интенсификации нефтедобычи на поздней стадии разработки нефтяных месторождений возможна только на основе глубоких знаний химического состава отложений и механизма взаимодействия реагентов с рассматриваемыми осложнениями.

Цель работы: путём исследования механизма образования и предупреждения солевых отложений в нефтепромысловом оборудовании месторождения Узень разработать новый ингибитор солеотложения.

Объекты и предмет исследования. В работе использованы твёрдые отложения неорганических солей, попутно-добываемая и закачиваемая воды месторождения Узень. В качестве объектов исследования использованы различные ингибиторы солеотложения отечественного и зарубежного происхождения, разработаны композиционные составы.

Для решения поставленной цели были сформулированы следующие **основные задачи:**

1. Изучить основные причины и механизм отложения солей на месторождении Узень;

2. Изучение химического состава осадка неорганических солей, закачиваемых и попутно-добываемых вод месторождения Узень;

3. Лабораторные исследования по предупреждению твёрдых осадков солей различными химическими реагентами;

4. Разработка композиционного состава по предупреждению отложений солей в нефтепромысловом оборудовании.

Новизна работы:

1. Выполнен цикл лабораторных и промысловых исследований по выявлению основных причин и механизма отложения солей на месторождении Узень.

2. На основании экспериментальных данных установлено, что химический состав минералов в осадках неорганических солей месторождения Узень разный, основными составляющими которого являются кальцит, гипс и барит, а также соединения железа.

3. Проведено детальное изучение химического состава вод месторождения Узень, их смешение, приводящее к смещению равновесного состояния, которое является основой для выпадения осадков минеральных солей.

4. Разработаны композиционные составы для предупреждения отложений сульфатов бария и кальция, а также карбоната кальция, которые обеспечивают хорошую степень ингибирования минеральных солей и достаточно экономически дешёвые за счёт применения местного, и доступного сырья.

Практическая значимость работы заключается в разработке составов эмульсии комплексного воздействия (ЭКВ) и ИСО-СЕ для предупреждения процесса солеотложения на месторождении Узень.

Личный вклад автора заключается в непосредственном выполнении экспериментальной части работы, участии в интерпретации и обобщении полученных результатов.

Достоверность результатов работы. Результаты магистерской работы, получены использованием комплекса современных физико-химических методов.

Апробация полученных результатов. Основные положения и результаты магистерской работы докладывались на Международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы эксплуатации зрелых месторождений» (г. Актау, 2019 г.); Международной научно-практической конференции «Современные методы разработки месторождений с трудноизвлекаемыми запасами и нетрадиционными коллекторами» (г. Атырау, 2019 г.).

1 Литературный обзор

1.1 Основные причины и условия образования отложений неорганических солей при добыче нефти

В настоящее время добыча нефти сопровождается извлечением на поверхность больших объёмов попутных (пластовых, закачиваемых) вод для поддержания пластового давления (ППД). В результате высокого обводнения скважинной продукции, на всех стадиях разработки месторождения, происходит образование твёрдых неорганических отложений (солеотложения). Накопление солевых отложений в системе «скважина – подготовка нефти» приводит к большим материальным затратам и потери в добыче нефти [1, 2].

Анализ литературы [3–8] показал, что образование солеотложения имеет ряд значительных последствий:

- выход из строя технологических объектов и оборудования;
- снижение пропускной способности и производительности технологических установок и объектов;
- увеличение ремонтных работ, а также межремонтного интервала, которые трудоёмки и дорогостоящие, в последствии приводит к снижению нефтедобычи;
- увеличение энергозатрат;
- ухудшение технико-экономических показателей нефтедобывающего предприятия в целом;
- влияние на окружающую среду в результате неожиданных аварий, разливов нефти и т.д.

Согласно анализу [9, 10] проблеме солеотложения при добыче нефти уделяется повышенное внимание во всех крупных нефтедобывающих странах мира: России, Казахстана, США, Канаде, Великобритании (акватория Северного моря), странах Южной Америки, Африки, Юго-Восточной Азии, на Ближнем Востоке (в зоне Суэцкого канала) и других регионах.

Не зависимо от способа эксплуатации скважин (фонтанный, насосный, газлифтный и т.д.) отложение неорганических солей является проблемой для всех месторождений на поздних стадиях разработки. Основными объектами солеотложения являются: призабойная зона пласта (ПЗП), оборудование и объекты системы «скважина–подготовка нефти», а также системы заводнения попутно-добываемыми и закачиваемыми водами [10, 11].

Основные причины образования твёрдых неорганических солей на нефтедобывающих предприятиях представлены на рисунке 1.



Рисунок 1 – Основные причины образования солеотложения [11]

Известно, что выпадение в осадок химического вещества из раствора происходит, когда концентрация вещества или иона в растворе превышает равновесную, т.е. выполняется следующие условия:

$$C_i \geq C_{i,P},$$

где C_i – концентрация соединения или иона потенциально способного к выпадению в осадок; $C_{i,P}$ – равновесная при данных условиях концентрация соединения или иона.

Из данного неравенства следует, что выпадение осадка может происходить либо за счёт увеличения левой части, т.е. возрастания концентрации иона, потенциально способного к выпадению в осадок, либо за счёт уменьшения правой части – снижения равновесной концентрации иона [11].

Процессы, влияющие на увеличение концентрации ионов [10, 12]:

- испарение растворителя – воды;
- смешение вод различного состава, т.е. несовместимых;
- насыщение подземных вод различными ионами, выщелачивающихся с горных пород, а также растворения в воде газов – свободных или растворенных в нефти.

Снижение растворимости происходит в результате [10, 12]:

- изменения термобарических условий (температуры и давления) в пласте, скважине и наземных объектах в результате разработки месторождения, добычи и транспортировки скважинной продукции;
- процесса дегазации воды из-за изменения термобарических условий;
- снижение растворимости вещества при изменении общей

минерализации и содержания в воде ионов.

Таким образом, источником выделения солей являются пластовые воды, добываемые совместно с нефтью, в которых, из-за изменения температуры и давления, содержание неорганических веществ оказывается выше предела насыщения промышленных вод малорастворимыми солями щёлочноземельных металлов. В результате перенасыщения солевые растворы теряют стабильность и выделяют малорастворимые карбонаты и сульфаты щёлочноземельных металлов, которые формируются в полидисперсный осадок, оседающий в ПЗП и на нефтепромысловом оборудовании. С течением времени осадки превращаются в твёрдые отложения, которые приводят к осложнениям [10–12].

Наиболее характерные минеральные отложения, часто встречающиеся в нефтедобыче, а также их основные кристаллические формы и источники образования приведены в таблице 1 [13].

Таблица 1–Характерные отложения минеральных солей в нефтегазодобыче

Отложения	Формула	Источник катиона солевых отложений	Источник аниона солевых отложений	Основная кристаллическая форма
Карбонат кальция	CaCO_3	Пластовая минерализованная вода	Пластовая минерализованная вода, вода водоносных горизонтов	Кальцит, арагонит, ватерит
Сульфат кальция	$\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Пластовая минерализованная вода	Пластовая минерализованная вода, вода водоносных горизонтов, поверхностная вода, морская вода	Гипс, ангидрид, бассанит
Сульфат стронция	SrSO_4	Пластовая минерализованная вода	Пластовая минерализованная вода, вода водоносных горизонтов, поверхностная вода, морская вода	Целестин
Карбонат железа	FeCO_3	Продукты коррозии, порода пласта	Пластовая минерализованная вода, вода водоносных горизонтов	Сидерит
Оксиды, гидроксиды железа	$\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4	Продукты коррозии, порода пласта	Кислородсодержащая нагнетательная вода	Магнетит, гематит
Сульфид железа	FeS , FeS_2	Продукты коррозии, порода пласта	Биогенный сероводород (биоценоз СВБ), первично-реликтовый сероводород	Пирит
Хлорид натрия	NaCl	Пластовая минерализованная вода	Пластовая минерализованная вода	Галит

Термобарические условия формирования солеотложения:

0,1÷25,0 МПа, –10÷140 °С. Тип отложения солей принято квалифицировать по преобладанию (до 69–80 %) одного из видов неорганических соединений.

По мнению авторов [3, 11] при разработке и эксплуатации нефтяных месторождений главными преобладающими типами солей в составе солеотложения являются: кальцит – $CaCO_3$, гипс – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ангидрит – $CaSO_4$, бассанит – $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, барит – $BaSO_4$, баритоцелестин – $Ba(Sr)SO_4$, галит – $NaCl$. На поздних стадиях разработки месторождения проявляются отложения сульфидных солей. В целом осадки солевых отложений не являются мономинеральными и имеют сложный состав, включающий минеральную и органическую часть. С углеводородными компонентами и продуктами коррозии в составе солевых отложений могут присутствовать десятки различных минералов: сульфаты и карбонаты магния, гидроксиды кальция и магния $Ca(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$, гидроокислы железа, окислы (кварц, иоцит– FeO , магтемит– Fe_2O_3 , магнезит Fe_3O_4 и др.), магнезиальный кальцит, доломит– $CaMg(CO_3)_2$; также могут присутствовать минеральные образования, как бишофит– $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, кизерит– $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, эпсомит– $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, гидрогалит– $NaCl \cdot 2H_2O$ и др., которые формируются из природных вод под воздействием различных факторов; в некоторых осадках фиксируются включения макинавита– FeS , пирита– FeS_2 , мельниковита– Fe_2S_4 , флюорита– CaF_2 , флогопита– $KMg_3(Si_3Al_{10})$, силикатов (этирин, серпентин, натролим, волластонит, канкренин и др.), глинистых минералов типа Na - или Mg -монтмориллонита и др.

На основании анализа научно-технической литературы можно обобщить основные факторы, влияющие на процесс выпадения солей в промысловых условиях (таблица 2) [3–16].

Таблица 2–Факторы, влияющие на процесс выпадения солей в промысловых условиях

Фактор	Характер и особенности воздействия фактора	Примечание
Смешение вод: нагнетательных и пластовых (в продуктивном пласте)	Смешение вод различного состава (несовместимых) приводит к образованию смеси с концентрацией какого-либо соединения выше равновесной	Смешение воды с высоким содержанием сульфатных ионов с водой, содержащей ионы кальция, приводит к образованию смеси вод с концентрацией гипса выше равновесной
Контактирование движущейся в пласте воды (пластовой и нагнетаемой) с породой пласта	Вода меняет свой состав в результате выщелачивания растворимых компонентов пласта. В дальнейшем с изменением условий вновь образовавшиеся в результате выщелачивания соединения могут выпадать в осадок (в ПЗП, в скважине)	Необходимым условием выщелачивания является предварительный срыв плёнки нефти с поверхности породы

Продолжение таблицы 2

Фактор	Характер и особенности воздействия фактора	Примечание
Испарение воды	Уменьшение массы растворителя (воды) приводит к прямому повышению концентрации солей и степени пересыщения ими раствора	Данный фактор в наибольшей степени проявляется на высокотемпературных промышленных объектах. «Холодное» выпаривание происходит в газлифтных скважинах, когда подаваемый с поверхности высоконапорный газ по мере подъёма в газлифтных трубах становится недонасыщенным влагой
Изменение термодинамических условий (давление, температура)	Повышение температуры снижает растворимость многих минеральных соединений в кислой, нейтральной и слабощелочной среде ($pH \leq 10$). Снижение давления может приводить к падению растворимости минеральных соединений и образованию отложений солей	Давление и температура в промышленных условиях меняются в достаточно широких пределах, что порождает многообразие условий для отложения солей
Диффузия из нефти в воду активных водорастворимых компонентов	Природные ПАВ, содержащиеся в нефти, диффузируют в водную фазу, адсорбируются на поверхности зарождающихся кристаллов соли. Это стимулирует в некоторых средах рост кристаллов и их прилипание к поверхностям оборудования, труб и горной породы	Активными компонентами нефти являются водорастворимые нефтяные кислоты и их соли
Попадание в промышленную воду искусственно синтезированных химических соединений	Некоторые химические реагенты, применяемые в процессе добычи нефти, могут способствовать отложению солей	Несовместимым химическим реагентом в некоторых случаях выступал ранее широко используемый деэмульгатор НЧК, который часто способствовал образованию гипса
Переход двуокси углерода из воды в газовую фазу	Уменьшение концентрации CO_2 в воде снижает растворимость кальцита ($CaCO_3$)	Разгазирование воды с выделением CO_2 может быть следствием падения давления, роста температуры и турбулизации потока

Однако, для выявления существенных причин выпадения и скопления солей на нефтепромысловых объектах необходимо проводить специальные физико-химические исследования на каждом конкретном месторождении.

1.2 Механизм отложений неорганических солей

Механизм солеотложения – это совокупность процессов, в результате которых образуются и накапливаются на поверхности оборудования твёрдые фазы. Рядом исследователей доказано, что солеотложения образуются в результате кристаллизации солей из перенасыщенных попутно-добываемых вод месторождения. Они наблюдаются в виде мягкой накипи, а в некоторых случаях в виде слоистой и монолитной кристаллической структуры. Однако, независимо от состава (кальцит, гипс, барит, целестин) солеотложения имеют кристаллическую структуру. Как отмечалось выше, образование и накопление солей происходит в сложных гидродинамических условиях, в широком интервале температур и давлении, в присутствии нефтяных компонентов, газовой фазы, механических примесей и других факторов, существенно влияющих на их интенсивность, свойства, характер и прочность осадкообразования [14].

В работах [6, 10] выделяют 3 основные этапы образования неорганических солей, которые могут проходить как одновременно, так и последовательно:

- зародышеобразование;
- рост кристаллов;
- перекристаллизация.

Схематично стадии образования солевых осадков можно описать следующим образом [11]: пересыщение раствора солями \Leftrightarrow молекулярные ассоциаты \Leftrightarrow образование равновесных зародышей \Rightarrow рост зародышей \Rightarrow образование и рост кристаллов \Leftrightarrow перекристаллизация \Rightarrow образование полидисперсного осадка \downarrow .

Согласно исследований [10–12] на начальной стадии раствор пересыщается солями. Далее образуются молекулярные ассоциаты, формирующиеся под влиянием местных флуктуаций ионов маленьких кристалл-зародышей. Благодаря адсорбции ионов на поверхности кристаллов, они поэтапно растут, вследствие чего увеличивают свой рост. Рост кристаллов ускоряется из-за снижения свободной поверхностной энергии, стремительно уменьшающегося с увеличением радиуса частиц после достижения критических размеров. Так, большие кристаллы будут дальше расти, а малые снова растворяться. Таким образом, увеличение роста солевых отложений обусловлено высокой степенью пересыщения и формирования зародышевых кристаллов.

Следовательно, рост кристаллов зависит от факторов: степень перенасыщения и загрязнения раствора; природа кристаллизующегося

вещества; состояние поверхности кристаллизации; интенсивность и характер перемешивания раствора.

1.3 Методы предотвращения отложений неорганических солей

В отечественной и зарубежной практике нефтедобычи существуют различные методы борьбы с солеотложением, подразделяющиеся на предотвращающие и устраняющие (удаляющие) [17]. Выбор конкретного метода борьбы с осложнениями осуществляется на основе изучения гидрохимического состава вод исследуемого месторождения, термодинамических процессов на эксплуатационных объектах, а также выявления основных причин солеобразования, геолого-физических характеристик и особенности разработки, эксплуатации месторождения [10].

Основные методы предотвращения отложений неорганических солей представлены на рисунке 2.

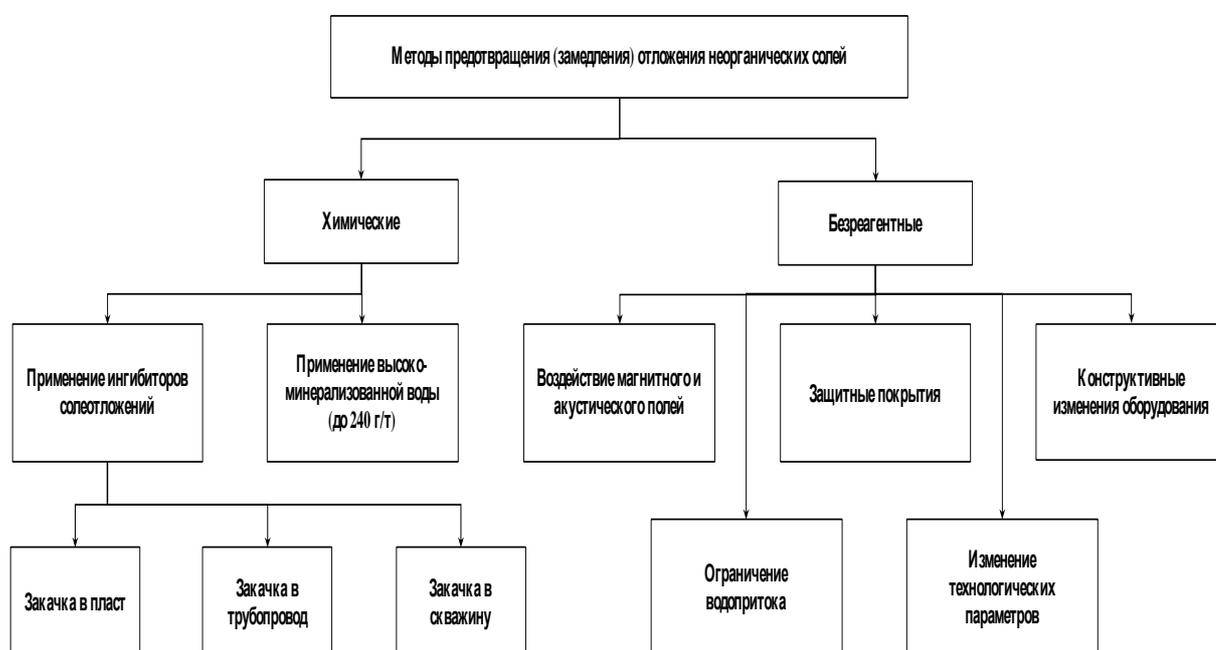


Рисунок 2 – Классификация методов предотвращения отложения неорганических солей [10]

К безреагентным методам относятся физические и технологические, в некоторых случаях и комбинированные для решения производственных проблем. Применение того или иного метода исходит из экономической целесообразности, условий и особенностей разработки месторождения, доступности технических возможностей и ряда других факторов.

Физические методы – основаны на обработке скважинной продукции магнитными, электрическими и акустическими полями. Несмотря на положительные результаты опытно-промышленных испытаний, в настоящее время физические методы борьбы с солеотложением не нашли широкого применения в нефтегазовой отрасли [18–23]:

- широкое применение получили аппараты с магнитными полями. Магнитное воздействие на поток жидкости приводит к преобразованию структуры солей, тем самым снижает их адгезионные свойства к поверхности оборудования;

- электрические поля создаются за счёт применения двух электродов. Данный метод также реализуется на основе снижения адгезии кристаллов солей на поверхности оборудования. Однако, метод достаточно сложен с технической точки зрения, реализация которой требует потребления постоянной электроэнергии;

- воздействие акустическими полями на жидкость позволяет снизить активность кристаллизационных центров солеотложения, вследствие чего, они находятся во взвешенном состоянии в потоке, что препятствует их отложению. Метод также сложен в техническом исполнении – реализация и контроль параметров, обеспечивающие длительную и надёжную работу устройства.

В числе технологических методов предотвращения солеотложения выделяют водоизоляционные работы, которые позволяют предотвратить смешения вод (поступающих из различных горизонтов), отличающихся компонентными составами. Также следует отметить технологию, позволяющую снизить интенсивность солеотложения – селективная изоляция. Данная технология снижает обводненность пропластков продуктивного пласта и сокращает приток воды [3, 23, 24].

Изменение технологических параметров, например, выбор оптимального забойного давления, в свою очередь оказывает существенное влияние на процесс кристаллизации солей и позволяет минимизировать осадкообразование [22–25]. Конструктивные работы, т.е. изменение штуцеров, хвостовиков и диспергаторы, дают возможность контролировать процесс осаждения неорганических солей и скорость движения потока.

Практический опыт применения различного рода защитных покрытий [3, 18, 20, 23] повышают функциональность нефтепромыслового оборудования. Положительный опыт показали покрытия на основе: стёкол, эмалей, различных лаков, пентапластов, полиамидных составов, эпоксидных смол, фторопластов, лентопластов и т.д.

Согласно вышесказанному, технологические методы предупреждения отложений неорганических солей имеют положительную эффективность, однако, они не позволяют снизить процесс солеотложения. Данный метод в большую часть направлен на увеличение срока службы оборудования. К недостаткам можно отнести капиталовложения и трудоёмкость.

В настоящее время применение химических реагентов является одним из эффективных экономически и технологически целесообразным методом предотвращения отложений неорганических солей. Сегодня в мире известно достаточно большое количество ассортиментов ингибиторов солеотложений отечественного и зарубежного производства. Широкое практическое применение и адаптация химических реагентов во всех нефтепромысловых

объектах и участках, технологическая гибкость и оперативность дозирования, различие их марок, составов и товарных форм является достоинством ингибиторов солеотложения [20, 22].

Таким образом, анализ литературных данных показал, что химические методы гораздо более эффективны. Поэтому в данной работе рассматривается именно химический метод борьбы с отложением неорганических солей с применением ингибиторов солеотложения.

1.4 Ингибиторы солеотложения и их классификация

Как отмечалось выше, на сегодняшний день наиболее эффективным являются химические методы с применением ингибиторов солеотложений (ИСО). Зарубежный и отечественный опыт показывает, что применение ИСО в нефтедобывающей промышленности позволяет качественно и долгосрочно повысить защиту технологического оборудования при небольших капитальных затратах [13, 25, 26].

По механизму действия ИСО условно можно разделить на три типа [6, 10, 11, 22, 27]:

1. Комплексообразователи и хелатообразователи – вещества, действующие на микроуровне, основная задача которых связать осадкообразующие катионы в водорастворимые комплексы и удержать их в общем потоке. На рисунке 3 представлен механизм действия хелатообразователей (комплексообразователей). Согласно рисунку 3 можно сказать, что их эффективность прямо пропорциональна стехиометрии и экономический эффект о целесообразности применения зависит от солеобразующих катионов воды.

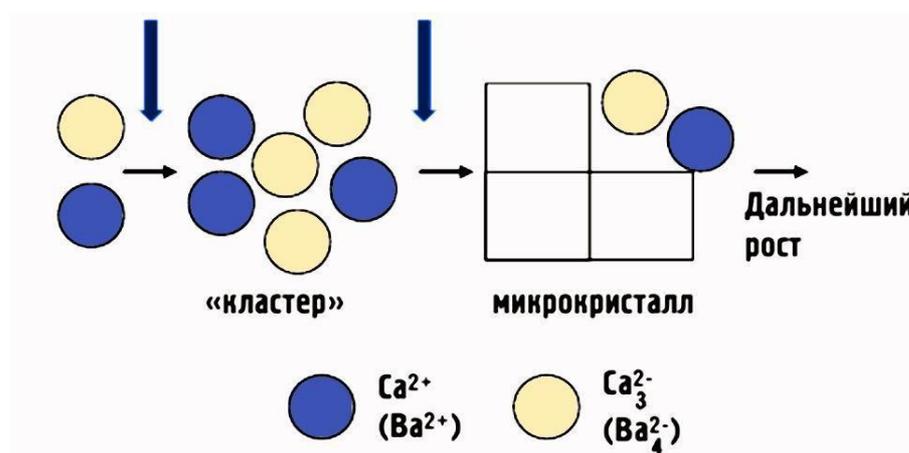


Рисунок 3 – Стадия действия ингибиторов-комплексообразователей

2. К «пороговым» ИСО относятся химические соединения, которые взаимодействуют с кристаллизационными центрами и снижают скорость роста кристаллов солей в субстехиометрическом соотношении, что

значительно сокращает капитальные затраты. «Пороговые» ИСО работают на макроуровне – гидрофилизируя охватывают образовавшиеся микрокристаллы, что препятствует их дальнейшему росту и слипанию, а также адсорбции на поверхности оборудования. Так, микродиспергированные частицы осадкообразующих солей остаются во взвешенном состоянии в потоке жидкости. На рисунке 4 представлена стадия действия ИСО «порогового» типа. В отличие от предыдущего типа ИСО, реагент можно вводить и после начала процесса кристаллизации.

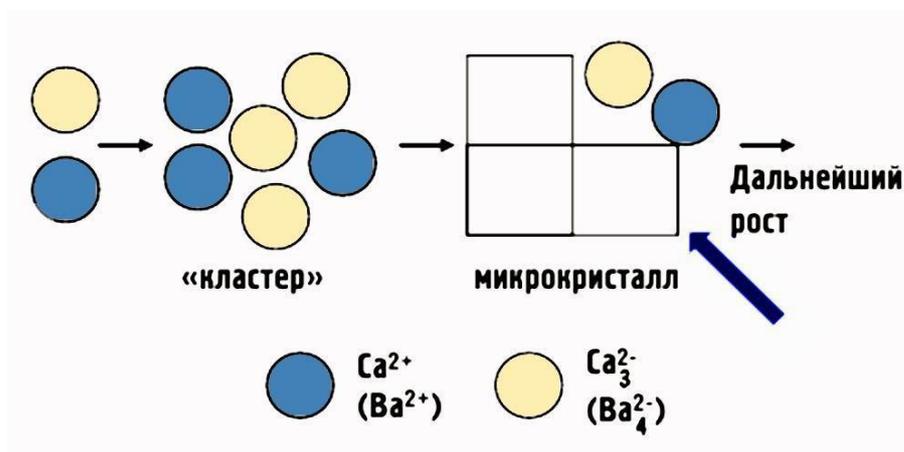


Рисунок 4 – Стадии действия ИСО «порогового» типа

3. Кристаллоразрушающие – ингибиторы не препятствуют кристаллизации осадкообразующих солей и кристаллы изменяют форму.

Принято различать три механизма ингибирования солеотложений [3, 8, 11, 12]:

- ингибитор, адсорбируясь на поверхности возникшего зародыша кристалла (центра), препятствует его дальнейшему росту;
- ингибитор, адсорбируясь на активно растущей поверхности кристалла и на дефектах кристаллической решётки, останавливает или замедляет рост кристалла – ингибирование роста кристаллов;
- ингибитор, адсорбируясь на поверхности кристаллов, препятствует взаимодействию кристаллов между собой и их агрегированию в однородные отложения – дисперсионный механизм.

Классификация ИСО представлена на рисунке 5. Основу классификаций ИСО составляет химическая природа вещества, способная ингибировать кристаллизацию солей [3, 13, 28–30].

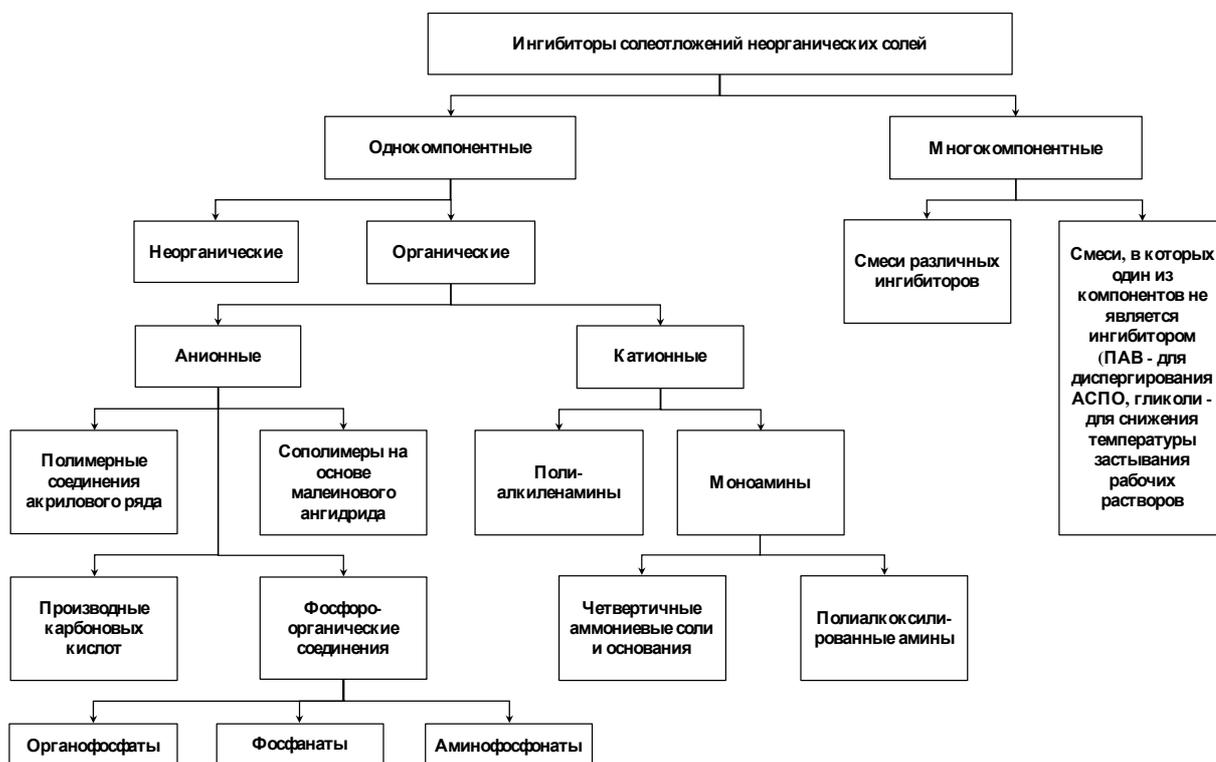


Рисунок 5 – Типы ингибиторов солеотложения [11]

Согласно классификации (рисунок 5) ИСО можно подразделить на две большие группы:

- однокомпонентные, представленные химическим соединением определённого типа;
- многокомпонентные, составленные из различных химических соединений для получения наибольшего ингибирующего действия.

Однокомпонентные ИСО, обычно, подразделяют на анионные и катионные [31]. К анионным соединениям относятся:

- органические производные фосфорной, фосфоновой и фосфиновой кислот (эфиры фосфорной, фосфоновой кислот, фосфонаты, оксифосфонаты, аминофосфонаты, фосфинаты);
- производные карбоновых кислот (полиакрилаты, сополимеры акрилатов и малеинового ангидрида, аминокарбоксилаты);
- производные сульфокислот (поливинилсульфонат);
- полиоксипроизводные (олиго-, полисахариды);
- неорганические соединения (полифосфонаты, ферроцианиды).

К катионным соединениям относятся производные аминов (полиалкиленамины, четвертичные аммониевые основания, полиэтокселированные амины).

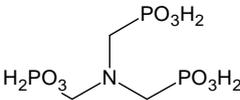
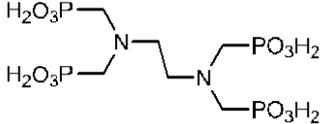
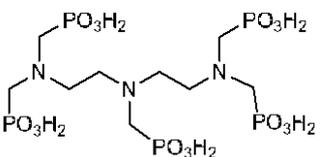
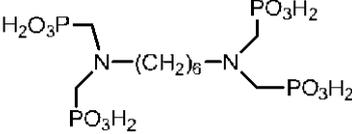
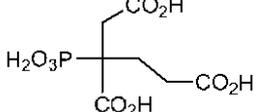
Многокомпонентные ИСО готовятся на основе двух и более компонентов и подразделяются на подгруппы:

- составы, одним из компонентов которых являются ИСО. Также композиция содержит ПАВ неионогенного типа, который усиливает состав;

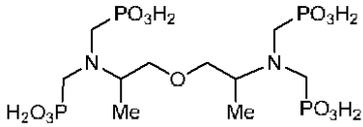
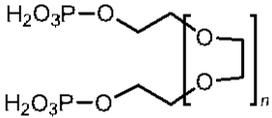
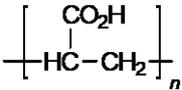
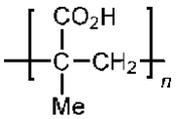
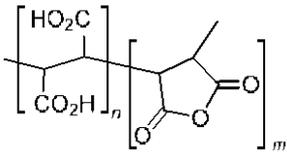
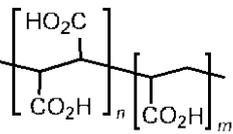
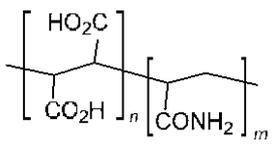
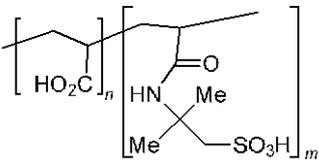
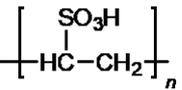
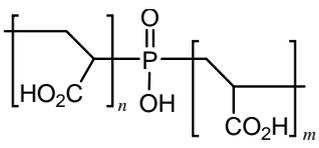
- составы, в которых все компоненты являются ИСО.

В таблице 3 приведены основные соединения ИСО, применяемых в нефтедобыче [13].

Таблица 3 – Действующие вещества ингибиторов солеотложения

Класс ингибитора	Наименование	Формула	Возможности применение и их ограничения
Неорганические полифосфаты	Гексаметафосфат натрия (ГМФН)	$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	В горячих водных растворах гидролизуется, образует соли ортофосфорной кислоты
	Триполифосфат натрия (ТПН)	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	Низкая термостабильность; при 50 °С переходит в ортофосфат и выпадает в осадок в присутствии ионов Ca^{2+}
Органические полифосфаты	1-Гидроксиэтан-1,1-дефосфанат (ОЭДФ)	$\begin{array}{c} \text{PO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{PO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Отлично ингибирует образование CaCO_3 , удовлетворительно сульфатные отложения в дозировке до 5 мг/л. В присутствии больших концентрации Ca^{2+} (>2000 мг/л) возможно образование солей
	Нитрилотриметилфосфанат (НТФ) Аминотри (метиленфосфанат)		Отлично ингибирует образование CaCO_3 , хорошо – сульфатные отложения
	Этилендиаминтетра (метиленфосфанат) (ЭДТМФ)		Очень хорошо ингибирует образование CaCO_3 и сульфатов
	Диэтилентриаминопента(метиленфосфанат) (ДЭТАПФ)		Очень хорошо ингибирует образование CaCO_3 и сульфатов
Органические полифосфаты	Гексаметилендиаминотетра(метиленфосфанат) (ГМДАТФ)		Хорошо ингибирует образование CaCO_3 и отлично – сульфатов
	2-Фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота (ФБТК)		Очень хорошо ингибирует образование CaCO_3 и сульфатов

Продолжение таблицы 3

Класс ингибитора	Наименование	Формула	Возможности применения и их ограничения
Органические полифосфаты	4-Оса-2,6-гептилиден-тетра(метилен-фосфонат)		Отлично ингибирует образование карбоната кальция и сульфатов
	Дифосфатный эфир с полиэтиленгликолем		Хорошо ингибирует образование CaCO ₃
Полимерные ингибиторы на основе поликарбоксилатов	Полиакриловая кислота (ПАК)		Чувствительны к высокой концентрации ионов Ca ²⁺ (2000 ... 5000 мг/л) в растворе. Необходимо применение высоких концентрации вещества (50...100 мг/л)
	Полиметакриловая кислота (ПМАК)		
	Гидролизованный полималеиновый ангидрид		
	Сополимер акриловой и малеиновой кислот (САМК)		
	Сополимер малеиновой кислоты с акриламидом (СМКА)		
	Сополимер акриловой кислоты с акриламидом-2-метилпропан-сульфоновой кислоты (ААПС)		
Полимерные сульфаты, фосфинополикарбоксилаты	Поливинилсульфонат (ПВС)		Чувствителен к pH среды; отлично ингибирует сульфаты Ba, Sr, Ca
	Фосфинополиакрилат (ФПА)		Отлично ингибирует сульфаты бария, стронция, кальция; термостабилен

Одновременно с созданием новых ИСО также весьма важную роль приобретают технологические способы их применения на нефтедобывающих предприятиях. В зависимости от различных факторов реализуют следующие технологии [32]:

- непрерывная или периодическая подача ИСО в систему;
- периодическая закачка ИСО в скважину с последующей задавкой в ПЗП.

Однако, возможны применения комбинированных технологий, так, например, вначале проводится периодическая закачка ИСО, спустя через некоторое время (2–6 месяцев) осуществляется непрерывная или периодическая закачка ингибитора в затрубное пространство скважины.

В настоящее время месторождение Узень находится на поздней стадии разработки, которая характеризуется высокой обводнённостью скважинной продукции и уменьшением добычи нефти [34].

2.2 Характеристика исходных веществ и материалов

Все химические вещества, используемые для синтеза и составления композиционных составов, были приобретены у фирмы АО «Химреактивснаб» (РФ, Башкортостан) и использовались в исходном виде.

Фосфорная кислота (ортофосфорная кислота, H_3PO_4) – «ч.д.а.», ГОСТ 10678-76. Бесцветная жидкость с массовой долей основного вещества 85,3 %. Плотность – 1,88 г/см³, температура плавления 42,50 °С. Массовая доля фтора, свинца, мышьяка и железа не превышает 0,0002 %.

Карбонат натрия (Na_2CO_3) – «ч.д.а.», ГОСТ 83-79. Кристаллы белого цвета. Содержание Na_2CO_3 составляет 99,8 % и остальное примеси N, SiO_2 , SO_4 , Cl, Al, Fe, K, Mg, As и Pb.

Глицерин – «ч», ГОСТ 6259-75. Жидкость с содержанием основного вещества – 99,3 %. Применялся без дополнительной очистки в качестве растворителя.

Бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$) – ГОСТ 4220-75. Кристаллы оранжевого цвета. Массовая доля двуххромовокислого калия составляет 99,8 %.

Ингибированная соляная кислота (HCl) – технический, СТ РК 2500-2014. Массовая доля хлористого водорода 20,9 % с коррозионной агрессивностью 0,19 г/м²*ч.

Оливковое масло – ГОСТ 21314-75, применяли в качестве органической добавки без дополнительной очистки.

Лёгкий углеводород (пентан-гексановая фракция) продукт разделения попутно-нефтяного газа ТОО «КазГПЗ» (г. Жана Озен). Выпускается согласно ПСТ РК 05-2014. Бесцветная и прозрачная жидкость, с содержанием C_{6+} до 55 % масс. Начало и конец кипения, соответственно, составляет 25 °С и 195 °С. ДНП – 0,12 МПа, S – 0,02 %.

ПАВ применялся для смешения полярных и неполярных растворителей без дополнительной очистки.

Далее приводятся физико-химические методы исследования.

2.3 Физико-химические исследования

2.3.1 Методика определения физико-химических свойств воды

Для изучения и прогнозирования выпадения отложения солей мной был проведён анализ попутно-добываемых и закачиваемых вод месторождения Узень. Изучено около 50 проб воды. Компонентный состав попутно-добываемых и закачиваемых вод исследуемого месторождения выполнен по ГОСТ 26449.1-85 [35].

Плотность воды определена с применением плотномера марки «DMA 5000M», с точностью измерения плотности $5 \cdot 10^{-6}$ г/см³, воспроизводимостью $1 \cdot 10^{-6}$ г/см³ при 20 °С.

Нерастворимые в воде вещества отделяют путём фильтрования испытуемой жидкости и промыванием дистиллированной водой с последующим определением массы.

Для этого объем испытуемой жидкости фильтруют через предварительно подготовленный (взвешенный) бюкс с фильтром. Далее осадок на фильтре промывают дистиллированной водой. После бюкс с осадком высушивают в сушильном шкафу в течение 1,5–2,0 часов при 105–110 °С. Охлаждают бюкс в эксикаторе при комнатной температуре (20–25 °С) и взвешивают на аналитических весах. Процесс повторяется до достижения постоянной массы бюкса.

Расчёт массовой концентрации нерастворимых в воде веществ производят по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \times 1000}{V}, \text{ мг/дм}^3,$$

где m_1 – масса бюкса с осадком, мг;
 m_2 – масса бюкса, мг;
 V – объем исследуемого раствора, взятый для анализа, см³.

Присутствие **ионов водорода (рН)** в жидкости измеряют с применением лабораторного рН-метра марки «Экотест» при 20 °С.

Карбонаты и гидрокарбонаты в пересчёте на массу карбонат- и гидрокарбонат-ионов определяют последовательным ацидиметрическим титрованием.

Для этого пробу помещают в коническую колбу, добавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют раствором HCl (0,1 М) до исчезновения розовой окраски. После к раствору добавляют 2–3 капли метилового оранжевого и титруют раствором HCl (0,1 М). Окраска раствора переходит из жёлтого в оранжевый.

Далее по результатам испытания проводят соответствующие расчёты:

- для карбонатов, мг/дм³:

$$X = \frac{2V_1 \times 0,0030 \times 1000 \times 1000}{V},$$

где V_1 – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование с фенолфталеином, см³;
0,0030 – масса карбонатов, эквивалентная массе соляной кислоты в 1 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³, г;
 V – объем исследуемого раствора, взятый для анализа, см³.

- для гидрокарбонатов, мг/дм³:

$$X = \frac{(V_2 - 2V_1) \times 0,0061 \times 1000 \times 1000}{V},$$

где V_2 – суммарный объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование с фенолфталеином и метиловым оранжевым, см³;
 $0,0061$ – масса гидрокарбонатов, эквивалентная массе соляной кислоты в 1 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента $0,1$ моль/дм³, г.

Содержание **хлоридов** в пробе определяют меркуриметрическим методом – титрованием раствора азотнокислой ртути в присутствии индикатора дифенилкарбазона.

Для этого объем пробы помещают в коническую колбу, добавляют 7 капель смешанного индикатора и по каплям HNO_3 ($0,1 M$) для изменения окраски раствора из сине-зелёной в жёлтую. Далее добавляют $0,5$ см³ HNO_3 ($0,1 M$) и титруют раствором $Hg(NO_3)_2$ ($0,025 M$). Наблюдают изменения окраски из жёлтой в сине-фиолетовую.

Результаты анализа вычисляют согласно формуле, мг/дм³:

$$X = \frac{V_1 \times K \times 0,0009 \times 1000 \times 1000}{V},$$

где V_1 – объем раствора азотнокислой ртути, израсходованный на титрование, см³;
 $0,0009$ – масса хлоридов, эквивалентная массе азотнокислой ртути в 1 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента $0,025$ моль/дм³, г;
 K – поправочный коэффициент к раствору азотнокислой ртути;
 V – объем исследуемого раствора, взятый для анализа, см³.

Присутствие солей кальция и магния в воде определяет ее **общую жёсткость**.

Присутствие **кальция** в испытуемой пробе определяют комплексонометрическим методом, основанный на титровании в щелочной среде раствором трилона Б в присутствии индикатора мурексида.

Пробу помещают в коническую колбу, добавляют 2 см³ раствора $NaOH$, $0,2$ – $0,3$ г мурексида и титруют раствором трилона Б. Титруют до перехода окраски из розово-красной в фиолетовую.

Расчёт массовой концентрации кальция проводят по формуле:

$$X = \frac{V_1 \times 0,0010 \times 1000 \times 1000}{V}, \text{ мг/дм}^3$$

где V_1 – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³;
 $0,0010$ – масса кальция, эквивалентная массе трилона Б в 1 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента $0,05$ моль/дм³, г;
 V – объем исследуемого раствора, взятый для анализа, см³.

Магний в присутствии кальция также определяется комплексонометрическим методом. Испытуемую пробу титруют раствором трилона Б в присутствии аммонийно-аммиачного буферного раствора и индикатора хромогена чёрного.

Объем пробы помещают в коническую колбу, добавляют 5 см³ буферного раствора и 0,1 г индикатора (хромоген чёрный). Титрование проводят при интенсивном перемешивании раствора трилоном Б (0,05 М) до перехода окраски из вишнёво-красной в синюю.

Массовую концентрацию магния в мг/дм³ проводят по формуле:

$$X = \frac{(V_2 - V_1) \times 0,0006 \times 1000 \times 1000}{V}$$

где V_1 – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция, см³;

V_2 – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция и магния, см³;

0,0006 – масса магния, эквивалентная массе трилона Б в 1 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/дм³, г;

V – объем исследуемого раствора, взятый для анализа, см³.

Количественное определение **сульфатов** основано на гравиметрическом методе, осаждение из горячего солянокислого раствора с помощью раствора хлористого бария. Осадок отделяют фильтрованием, далее прокаливают и взвешивают.

Пробу помещают в химический стакан, объем раствора до 100 см³ доводят дистиллированной водой. Далее добавляют 2–3 капли метилового оранжевого и HCl (1:1) до изменения окраски раствора из жёлтой в розовую, после добавляют 2 см³ HCl (1:1) в избытке. Раствор при перемешивании доводят до кипячения и добавляют 5 см³ раствор $BaCl_2$. Осаждённый раствор выдерживают 6–8 часов, после чего фильтруют через двойной фильтр. Фильтр с осадком промывают горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl^- с раствором $AgNO_3$. Далее промытый фильтр с осадком помещают в доведённый до постоянной массы тигель и прокаливают в муфельной печи при 800–850 °С в течение 1,5 часа. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе при комнатной температуре и операцию повторяют до постоянной массы тигля.

Количественное содержание сульфатов в воде рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \times 0,4115 \times 1000 \times 1000}{V}$$

где m_1 – масса тигля с осадком, г;

m_2 – масса тигля, г;

0,4115 – коэффициент для пересчёта массы сернокислого бария на массу сульфатов;

V – объем исследуемого раствора, взятый для анализа, см³.

Гравиметрический метод анализа концентрации **нефтепродуктов** в воде основан на экстракции хлороформом с последующей обработкой смеси полярных и неполярных углеводородов *n*-гексаном. Экстракт полярных

соединений удаляют пропусканием смеси через слой адсорбента (окиси алюминия) с дальнейшим выпариванием и взвешиванием остатка.

Для проведения анализа 1000 см³ пробы помещают в делительную воронку. Сосуд хранения пробы дополнительно споласкивают хлороформом и сливают его в делительную воронку. Далее добавляют 2 см³ H₂SO₄, 15–20 см³ хлороформа и интенсивно встряхивают воронку (1 мин.). После, отстоявшийся нижний слой экстракта через нижний кран делительной воронки сливают в коническую колбу. Процесс экстракции хлороформом повторяют 2–3 раза, при этом выделенные экстракты соединяют в одну колбу. Далее к экстракту добавляют 5–10 г Na₂SO₄. Через 25–30 минут экстракт фильтруют в сухую коническую колбу и отгоняют хлороформ до остаточного объёма 15–20 см³.

Оставшийся раствор количественно переносят в химический стакан и остаток хлороформа испаряют естественным путём при комнатной температуре. После в химический стакан добавляют 2–5 см³ *n*-гексана и содержимое пропускают через хроматографическую колонку. Элюент сливают в химический стакан, доведённый до постоянной массы. Хроматографическую колонку промывают 2–3 порциями *n*-гексана (2–3 см³). После промывки отгоняют *n*-гексан и взвешивают химический стакан.

Количественное содержание нефтепродуктов в воде рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \times 1000 \times 1000}{V}$$

где m_1 – масса стаканчика для взвешивания с нефтепродуктами, г;
 m_2 – масса пустого стаканчика для взвешивания, г;
 V – объём исследуемого раствора, взятый для анализа, см³.

Ионы *железа* в анализируемых пробах воды определяются титриметрическим методом по ГОСТ 23268.11-87 [36]. Данный метод основан на образовании комплексного соединения железа (III) с комплексоном III в кислой среде. Индикатором является сульфосалициловая кислота.

Для испытания пробу в количестве 25–100 см³ переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³ и подкисляют раствором HCl (1:5). После содержимое колбы подогревают до 50–60 °С, затем добавляют 20–30 мг сульфосалициловой кислоты. В присутствии Fe³⁺ водный раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Далее водный раствор титруют раствором комплексона III (0,01 н.) до исчезновения розового оттенка.

Для окисления Fe²⁺ до Fe³⁺ в ту же пробу добавляют 100 мг твёрдого (NH₄)₂S₂O₈ и титруют раствором комплексона III (0,01 н.) до исчезновения розового оттенка.

Массовую концентрацию ионов Fe³⁺, мг/дм³, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V_1 \times n \times 28 \times 1000}{V_2}$$

где V_1 – объем раствора комплексона III, пошедший на титрование ионов Fe^{3+} , cm^3 ;
 V_2 – объем воды, взятый на анализ, cm^3 ;
 n – нормальность раствора комплексона III;
 Массовую концентрацию ионов Fe^{2+} , mg/dm^3 , вычисляют по формуле%

$$X = \frac{V_3 \times n \times 28 \times 1000}{V_2}$$

где V_3 – объем раствора комплексона III, пошедший на титрование ионов Fe^{2+} после окисления, cm^3 ;
 V_2 – объем воды, взятый на анализ, cm^3 ;
 n – нормальность раствора комплексона III;

2.3.2 Методика определения химического состава солеотложения

Изучение характера выпадения неорганических солей на месторождении Узень основывался на определении химического состава солеотложения. Мною проанализированы 3 объекта (скважина–групповая установка–сборный коллектор) по 10 проб солеотложения.

Химический состав твёрдых отложений неорганических солей проведён согласно методике выполнений измерений (МВИ) филиала ТОО «КМГ Инжиниринг» «КазНИПИМунайгаз» МВИ №07-2017 «Порядок определения химического состава отложений неорганических солей» [37]. МВИ зарегистрирован в реестре ГСИ РК.

МВИ устанавливает основные методы определения химического состава отложений неорганических солей на нефтепромысловом оборудовании (рисунок 7).



Рисунок 8 – Схема исследования совместимости вод различного типа

2.3.4 Методика определения физико-химических свойств ингибитора солеотложения

Как известно, наиболее распространённым методом борьбы с солеотложением является химический метод, т.е. применение ингибиторов солеотложения. Знания их физико-химических свойств дают возможность регулирования процесса, а также защиты надземных оборудований.

Физико-химические свойства ИСО определены согласно СТ РК 2498-2014 «Удалители (ингибиторы) солеотложений для нефтяного и нефтепромыслового оборудования. Технические условия» [39]. Данный стандарт распространяется на ИСО отечественного и импортного производства, которые предназначены для применения в технологических процессах добычи, переработки и транспортировки нефти и нефтепродуктов. Основные показатели качества ИСО представлены в таблице 4.

Оценка физико-химических свойств ИСО проведены с применением следующих методов:

- **внешний вид** оценивают визуально в пробирке диаметром 16 – 20 мм по ГОСТ 25336, высотой наполнения 30–40 мм путём просмотра продукта в проходящем свете;
- **плотность** определяют по СТ РК ИСО 12185-2005, на плотномере модели «DMA 5000 M», с точностью измерения плотности $5 \cdot 10^{-6}$ г/см³ (воспроизводимость $1 \cdot 10^{-6}$ г/см³) при 20 °С;
- **температуру застывания** определяют по ГОСТ 20287-91 (метод Б) без обезвоживания и предварительного нагрева продукта;
- **кинематическую вязкость** определяют с помощью стеклянных вискозиметров при 20 °С, согласно ГОСТ 31391-2009;
- определение **массовой доли активного вещества** проводят методом термообработки навески продукта при температуре (105 ± 2) °С в течение 4 часов;
- **водородный показатель (рН)** товарной формы реагента определяют на рН-метре «ЭКОТЕСТ-2000.Т», с точностью погрешности измерения показателя активности ионов рХ (рН) $\pm 0,02$, погружением в товарную форму реагента.

Таблица 4 – Показатели качества ингибиторов солеотложения согласно СТ РК 2498-2014

Наименование показателя	Значение показателя	
	Удалители солеотложения	Ингибиторы солеотложения
Внешний вид	Жидкость бесцветная или от светло-жёлтого до коричневого цвета	
Массовая доля нелетучих веществ, % не менее	10	–
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с, не более	40	–
Температура застывания, °С, не более	–	минус 10
Водородный показатель 10 %-ного раствора при 20 °С (рН)	1–6	–
Массовая доля активного вещества, %	–	2–60
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не менее	700–1400	

Таким образом, таблица 4 устанавливает основные физико-химические показатели качества, подлежащих контролю при проведении лабораторных исследований. Однако представленные физико-химические характеристики не позволяют полностью оценить технологические показатели ИСО.

2.3.5 Методики определения технологических свойств ингибитора солеотложения

Изучение основных технологических показателей ИСО необходимы для определения удельного расхода реагента, а также знания их совместимости дают возможность избежать осложнений на объектах изучаемого месторождения. Исследование ИСО для защиты оборудования от солеобразования проводится в комплексе лабораторных исследований:

- по агрегатному состоянию в качестве ингибиторов допускаются только порошкообразные вещества и не расслаивающиеся жидкости (физико-химические свойства представлены в таблице 4). Не допускается содержание в жидкостях крупно взвешенных и оседающих примесей;
- ингибитор должен обладать полной совместимостью с минерализованной (пластовой) водой исследуемого месторождения без расслаивания и образования осадка;
- ингибитор должен быть совместим с базовым деэмульгатором. При обработке нефти месторождения смесью ингибитора и деэмульгатора не должно увеличиваться содержание солей и воды;
- эффективность ингибирования солеотложений должен обеспечивать при заданных условиях степень снижения минеральных солей не менее 90 %.

Исследования ИСО проведены согласно МВИ филиала ТОО «КМГ Инжиниринг» «КазНИПИМунайгаз» МВИ №05-2017 «Порядок проведения лабораторных испытаний химических реагентов, применяемых в процессах добычи и подготовки нефти» [40]. Данный МВИ зарегистрирован в реестре ГСИ РК.

Настоящая методика предназначена для руководства по исследованиям свойств и подбору реагентов для предупреждения солевых отложений в процессах добычи и подготовки нефти.

2.3.5.1 Методика оценки совместимости ингибитора солеотложения с нефтепромысловыми водами

Совместимость ИСО с минерализованными водами исследуемого месторождения определяется путём смешения с растворами ингибитора различной концентрации (5–50 %).

Заключение о совместимости либо несовместимости ИСО с минерализованной водой выдается по результатам визуального определения. При несовместимости реагента с минерализованной водой раствор мутнеет, и в нем происходит вязкое гелеобразование или наблюдается появление взвешенных коллоидных хлопьев. В этом случае, или же при выделении реагента в отдельную фазу, результат испытания считается отрицательным. Ингибиторная система должна иметь полную совместимость с нефтепромысловыми водами месторождения без расслаивания и образования осадков.

2.3.5.2 Методика оценка эффективности ингибитора солеотложения

Оценка эффективности ИСО проводилась путём последовательного определения ингибирующих свойств по отношению к карбонату кальция, затем по отношению к сульфатам кальция и бария.

Ингибирующую эффективность реагента для предотвращения осаждения солей (CaCO_3 , CaSO_4 или BaSO_4) оценивают, сравнивая процессы осадкообразования в ингибированной и не ингибированной средах (контрольный опыт). Эффективность ИСО оценивают по увеличению удерживающей (растворяющей) способности солей в воде в присутствии определённого количества ингибитора. Лабораторные испытания ИСО по предотвращению осадкообразования сульфата и карбоната кальция, сульфата бария проводят на искусственной воде, имитирующей сульфатную, карбонатную и бариевую воды исследуемого месторождения при температуре близких к условиям промысла в течение 5 часов при различных дозировках.



Рисунок 9 – Изучение технологических свойств новых ингибиторов солеотложений

2.4 Методика приготовления новых композиционных составов для борьбы с солеотложением

Как отмечалось выше, для предупреждения образования солей в мировой практике применяются две группы мероприятий: физические и химические.

Сущность применения физических методов заключается в применении физических воздействий для разрушения солеотложения. Однако,

необходимость применения специальных приборов и большие капитальные затраты ограничивают их применения.

Химические же мероприятия основаны на использовании химических реагентов. Их целью является предотвращение осадкообразующих ионов или же растворение и удаление образовавшихся неорганических солей и продуктов реакции с места образования. Лёгкость (относительно) применения и небольшие затраты данного метода нашли более широкое их применение.

Литературный анализ показал, зачастую в качестве ИСО применяют органические производные фосфорных соединений, а также полимеры и сополимеры на основе акриловых кислот и малеиновых ангидридов. Спирты в составе ИСО способствуют регулированию физико-химических и технологических показателей, т.е. стойкость к перепадам температур и повышают гидрофильность. Углеводородные соединения в составе ИСО имеют функцию растворителя и добавки, которые влияют на растворимость их в масляной фазе, а также смешиваемости на поверхности металла и адсорбции.

Имеется опыт, для закачки в ПЗП, восстановления продуктивности нефтяных скважин и борьбы с солеотложением, в целом, применения различных эмульсий и композиционных составов. Данные составы одновременно обеспечивают удаление как органических, так и неорганических отложений на подземном оборудовании и ПЗП нефтяных скважин.

Для борьбы с осложнением образования твёрдых неорганических солей нами были проведены научно-исследовательские работы по применению эмульсии комплексного воздействия (ЭКВ) в качестве ингибитора солеотложения.

Компонентный состав эмульсии (ЭКВ) представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Соотношение компонентов для приготовления эмульсии комплексного воздействия (ЭКВ)

Наименование	Содержание, % масс
Лёгкий углеводород	30–40
ПАВ	1,5–2,7
Бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$)	0,4–0,7
Ингибированная соляная кислота (HCl)	10–20
Вода	68,1–56,6

Для приготовления ЭКВ исходные компоненты перемешивались на гомогенизаторе до однородного состояния. Для этого в воде растворяли поверхностно-активное вещество (ПАВ), затем добавили бихромат калия (БХК). Раствор перемешивали до растворения компонентов и однородности. После в раствор добавили лёгкий углеводород. Полученная смесь тщательно перемешивалась до получения однородной и устойчивой эмульсии. Далее в

однородную смесь добавляли 12 % соляную кислоту (ингибированная), и эмульсию продолжали перемешивать на гомогенизаторе.



Рисунок 10 – Синтез ТПФН для композиционного состава ингибитора солеотложений

Наряду с приготовлением эмульсии ЭКВ были проведены и другие научно-исследовательские исследования изыскания композиции ИСО.

Триполифосфат натрия получен экстракцией фосфорной кислоты [41, 42]. Для этого смесь фосфорной кислоты и карбоната натрия (5:3) прореагировали в течение 120 минут при температуре 75 °С. После завершения процесса раствор упаривают при 105 °С до получения сухой массы. Далее проводят термообработку сухой массы при температуре 440 °С в течение 90 минут. Выход целевого продукта (ТПФН) составляет 93,2 %:



В результате серий экспериментов был выявлен композиционный состав (таблица 6) для предотвращения отложения неорганических солей. Для приготовления состава смешивали исходные компоненты в данных соотношениях (% масс.) в течение 30 минут.

Таблица 6 – Соотношение компонентов для приготовления ингибитора солеотложения (ИСО-СЕ)

Наименование	Содержание, % масс
Оливковое масло	0,6
Триполифосфат натрия (ТПФН)	48
Глицерин	51,4

Для решения поставленных задач мной были выполнены научно-исследовательские работы по разработке композиционных составов, согласно вышеописанной методике, для борьбы с солеотложением в условиях месторождения Узень. Составы разрабатывались для обеспечения эффективной защиты нефтепромысловых оборудований от отложений сульфатов бария и кальция, а также карбоната кальция. Известно, что на отечественном и зарубежном рынке производимые ингибиторы характеризуются дороговизной. Поэтому в данной магистерской работе при разработке составов для предупреждения солеотложения большое внимание уделено композициям, которые за счёт применения дешёвых местного и доступного сырья обеспечивают хорошую степень ингибирования (> 90 %).

3 Результаты и обсуждения результатов

3.1 Изучение причин образования твёрдых неорганических солей на месторождении Узень

Разработка месторождения Узень на протяжении всего периода осуществлялась с поддержанием пластового давления (ППД) путём закачки в пласт различного характера вод: артезианских, морских, пресных и сточных. На начальном этапе поддержание ППД осуществлялась с закачкой альбсеноманской воды, затем – морской. По мере роста естественной обводнённости скважинной продукции для ППД в больших объёмах закачивались сточная и попутно-добываемая воды. В настоящее время на месторождении Узень в основном закачиваются сточная и морская воды [34].

Проблема солеотложения на месторождении Узень всегда имела место быть и отложения солей отмечаются во всех звеньях цепи нефтедобычи, начиная от ПЗП, где наличие отложений солей подтверждается геофизическими исследованиями, до объектов товарной подготовки нефти.

Известно, что попутно-добываемая вода является основным источником отложения твёрдых минеральных солей в нефтедобыче. В настоящее время на объектах добычи нефти месторождения Узень наблюдается интенсивное отложение неорганических солей (рисунок 11).



Рисунок 11 – Внешний вид нефтепровода с солеотложением

Сегодня на месторождении Узень происходит перевалка огромных объёмов минерализованной воды, способной, в благоприятных условиях, создать проблему с отложениями минеральных солей любого состава. Решение данной проблемы требует более глубокого изучения.

Таким образом, для изучения причин образования твёрдых неорганических солей на месторождении Узень мной проведён комплекс лабораторных и промысловых исследований.

3.1.1 Исследование минерального и химического состава солеотложения месторождения Узень

На месторождении Узень проблема борьбы с осадком солей в нефтепромысловом оборудовании остается одной из самых актуальных среди проблем, которая вызывает осложнения при добыче и сборе нефти. Основными технологическими участками, где наблюдается интенсивное отложение минеральных солей, являются: система добычи нефти (ПЗП, НКТ, насосы и т.д.); система внутрипромыслового сбора нефти (нефтевыкидные линии, замерные устройства, нефтесборные коллектора, перекачивающие насосы и др.); система подготовки нефти и утилизации сточных вод (печи подогрева нефти, насосы и др.) [43].

Нами были отобраны и исследованы пробы солеотложений на месторождении Узень с различных участков. Согласно результатам исследования, минералы в осадках неорганических солей разные, но основными составляющими являются: кальцит (CaCO_3), гипс (CaSO_4), барит (BaSO_4) и соединения железа (Fe_2O_3 , FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$). Среднее распределение химического состава солеотложения по объектам представлено на рисунке 12.

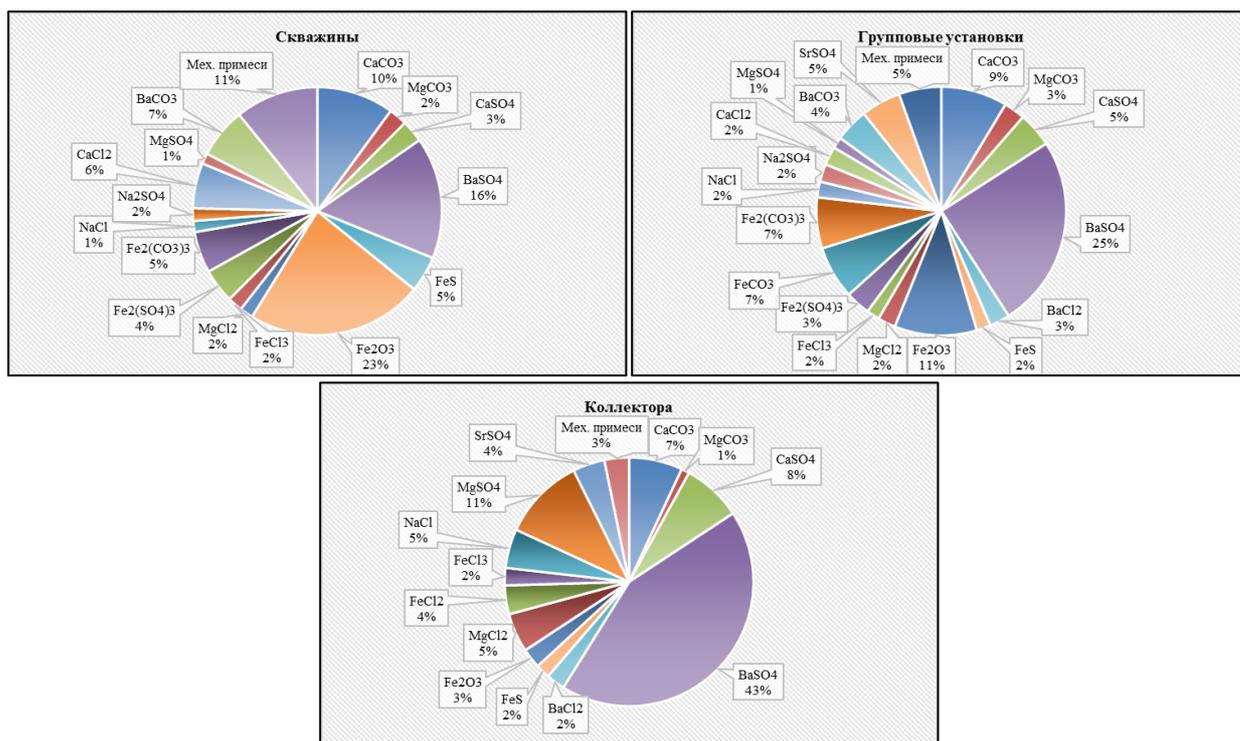


Рисунок 12 – Химический и минеральный состав отложения неорганических солей на месторождении Узень

По результатам исследования солеотложения, отобранных из различных участков месторождений Узень, можно выделить три основных групп солей – кальциты, гипс и бариты. Солевой состав представляет собой выборку наиболее характерных для месторождения Узень отложений, встречающихся

на различных объектах нефтедобычи. Самыми распространёнными являются бариты, содержания которых, составляют 21,8–57,6 %. Также отмечается повышенное содержание кальцита (9,3–16,8 %) и гипсовых отложений (10,3 %). В составе солеотложения в виде примесей присутствуют до 31,6 % окислы железа и 14,9 % механические примеси, наличие которых объясняется коррозией оборудования и небольшим выносом песчинок с жидкостью в процессе эксплуатации скважины.

Установлено, что солеотложения никогда не являются 100 % соответствующей солью. В виде постоянных компонентов минеральных отложений представлены соединения железа (оксиды, карбонаты, сульфаты) и нерастворимые в концентрированных кислотах вещества – песок, глина. Авторы работ [43] поясняют, что механические примеси, включая оксидов железа, в составе солеотложения являются центрами кристаллизации. На их поверхности происходит рост кристаллов различных солей и при образовании макроразмерных солеотложений механические примеси оказываются включёнными в состав осадков.

Приведённые результаты исследований показывают, что процесс солеотложения происходит по всей технологической цепочке нефтедобычи месторождения Узень. Поэтому процесс борьбы с осложнением солей на месторождении должен рассматриваться в комплексе мероприятий.

3.1.2 Исследования совместимости различных вод месторождения Узень

В настоящее время все более высокие требования предъявляются к качеству вод, используемых для закачки в нефтяные залежи для ППД. Одним из носителей информации о технологических процессах нефтедобычи является вода – пластовая и закачиваемая в продуктивный пласт для ППД [44].

Целью данных исследований является оценка вероятности выпадения твёрдых осадков (солеобразования) при смешении пластовой и закачиваемой вод в условиях месторождения Узень, также изучение процесса солеобразования в результате смещения физико-химического равновесия и возникновения пересыщенных растворов.

С учётом особенностей системы и технологии ППД месторождения Узень в целом, исследования проводились в нескольких экспериментальных вариациях. При этом пробы жидкости (подтоварной воды) отбирались в районе закачки морской воды (проба А) и на периферии (проба Б):

3. совместимость морской воды с подтоварной водой (пробы А и Б);
4. совместимость альбсеноманской воды с подтоварной водой (пробы А и Б).

Результаты физико-химического анализа исследуемых вод месторождения Узень, представленные в таблице 7, содержат данные по основному компонентному составу с рассчитанной суммарной минерализацией, типу воды по Сулину, плотности, рН и концентрации ионов железа, бария, стронция, углекислого газа и механических примесей.

Таблица 7 – Физико-химический состав исследуемых вод

Наименование показателя	Исследуемые воды			
	морская	альбс.	проба А	проба Б
рН среды, ед. рН	8,04	7,04	6,4	6,8
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,009	1,007	1,039	1,030
Содержание Ca ²⁺ , мг/дм ³	400,8	440,9	3607,2	2304,6
Содержание Mg ²⁺ , мг/дм ³	802,6	231,8	2188,8	1216
Содержание Na ⁺ и K ⁺ , мг/дм ³	2658,8	2606,6	11550,1	9597,2
Содержание Cl ⁻ , мг/дм ³	4714,9	3536,14	30309,8	21974,6
Содержание SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	3045,0	2437,5	18,1	181,9
Содержание CO ₂ , мг/дм ³	–	17,6	123,2	45,0
Содержание HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³	317,2	231,8	414,8	524,6
Общая минерализация, мг/дм ³	11939,2	9483,9	48088,8	35798,9
Тип воды по Сулину	Cl-Mg	SO ₄ -Na	Cl-Ca	Cl-Ca
Общая жёсткость, мг-экв/л	86	41	360	240
Содержание механических примесей, мг/дм ³	16,03	10,9	143,6	51,3
Содержание Fe _{общ.} , мг/дм ³	11	9,8	41	4,5
Содержание Ba ²⁺ , мг/дм ³	–	–	20,2	–
Содержание Sr ²⁺ , мг/дм ³	9	10	130	80

Совместимость вод оценивалась величиной образующегося осадка в ходе химических реакций при смешении вод. Растворы смешивались при температуре 36 °С и 60 °С и атмосферном давлении в соотношениях 100:0; 80:20; 50:50; 20:80 и 0:100. Общий объем каждой смеси раствора составил не менее 400 мл. Смеси отстаивались в течение 24-х часов. Выполнен химический анализ состава выделившегося осадка.

Согласно результатам исследований (таблицы 8 и 9) при смешении морской и альбсеноманской воды с подтоварными водами (пробами А и Б), а также с увеличением содержания последних вод наблюдается возрастной характер количественного образования осадка слаборастворимых солей. Экспериментальные данные показали схожую динамику, количественный и качественный состав выпавших осадков при определении совместимости подтоварных вод (проба А и Б) с альбсеноманской и морской. Максимальный объем осадка выпадает при 60 °С. Выполненный химический анализ показал, что, в основном, осадок представлен кальцитом (CaCO₃). Содержание баритовых отложений (BaSO₄) и карбоната железа незначительны.

Таблица 8 – Совместимость морской воды с подтоварной водой

Соотношение вод, % об.		Морская вода + проба А					Морская вода + проба Б				
		Кол-во осадка, мг/л	Химический состав осадка, мг/л				Кол-во осадка, мг/л	Химический состав осадка, мг/л			
			CaCO ₃	Fe ₂ O ₃	BaCO ₃	SrCO ₃		CaCO ₃	Fe ₂ O ₃	BaCO ₃	SrCO ₃
36 °С	100:0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	80:20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	50:50	32	25,0	2,9	0,3	0,8	30	25,0	0,7	0	0,5
	20:80	41	31,2	2,9	0,3	1,4	42	37,5	0,9	0	0,6
	0:100	58	–	–	–	–	58	–	–	–	–
60 °С	100:0	15	12,5	0	0	0	15	12,5	0	0	0
	80:20	42	37,5	2,4	0	1,0	59	50,	0,8	0	0,6
	50:50	84	74,1	4,3	0,9	3,5	104	100,1	0,9	0	1,5
	20:80	136	125,1	5,0	1,0	4,3	141	137,5	0,9	0	1,8
	0:100	84	–	–	–	–	126	–	–	–	–

Таблица 9 – Совместимость альбсеноманской воды с подтоварной водой

Соотношение вод, % об.		Альбсеноман + проба А					Альбсеноман + проба Б				
		Кол-во осадка, мг/л	Химический состав осадка, мг/л				Кол-во осадка, мг/л	Химический состав осадка, мг/л			
			CaCO ₃	Fe ₂ O ₃	BaCO ₃	SrCO ₃		CaCO ₃	Fe ₂ O ₃	BaCO ₃	SrCO ₃
36 °С	100:0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	80:20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	50:50	26	18,8	3,7	0,43	1,3	15	12,5	0,5	0	0,3
	20:80	36	25,02	4	0,58	1,3	36	31,2	0,9	0	0,5
	0:100	58	–	–	–	–	55	–	–	–	–
60 °С	100:0	20	18,8	0,5	0	0	20	18,8	0,5	0	0
	80:20	55	43,8	4,7	0,5	3,5	65	62,4	0,7	0	1,3
	50:50	93	81,2	5,4	0,9	4,5	112	106,0	0,8	0	1,6
	20:80	132	120	6,2	0,9	4,9	145	137,5	1,0	0	2,3
	0:100	84	–	–	–	–	126	–	–	–	–

Однако, смешение подтоварной воды с альбсеноманской водой снижает тенденцию к отложению солей. А рост температуры выше 60 °С создаёт благоприятные условия для образования гипса (CaSO₄).

Таким образом, результаты исследований показали, что основная причина отложения солей на месторождении Узень заключается в различии химических составов попутно-добываемой (подтоварной) и закачиваемой в пласт альбсеноманской и морской воды, что приводит к смещению равновесного состояния при смешивании вод и изменении термобарических

условий. Основой для выпадения осадков является химический состав подтоварной (пластовой) воды, то есть практически не зависит от природы закачиваемой воды (альбсеноманская, морская). Причиной выпадения нерастворимых солей является подтоварная вода.

3.1.3 Исследование химического состава закачиваемых и попутно-добываемых вод месторождении Узень

При образовании и отложении неорганических солей особо важную роль играет химический состав и минерализация водной среды. Различия химического состава приводят к смещению равновесного состояния при смешении и изменении термобарических условий. Установлено [45], что с увеличением минерализации повышается плотность водной среды, и соответственно, высокоминерализованная водная среда из перенасыщения ионами стремится к образованию неорганических солей в виде кристаллов.

Нами проведён физико-химический анализ закачиваемых и попутно-добываемых вод месторождения Узень (таблица 10).

Таблица 10 – Физико-химический состав вод месторождения Узень

Наименование показателя	Закачиваемые и попутно-добываемые воды		
	альбсеноманская	морская	сточная (пластовая)
Плотность, г/см ³	1,006	1,011	1,040
рН среды, ед. рН	7,5	7,3	6,4
Содержание кальция (Ca ²⁺), мг/дм ³	223,8	551,1	3260,7
Содержание магния (Mg ²⁺), мг/дм ³	123,6	790,4	1277,9
Суммарное содержание калия и натрия (Na ⁺ +K ⁺), мг/дм ³	3385,2	3526,2	15699,8
Содержание хлоридов (Cl ⁻), мг/дм ³	4403,5	5997,8	33080,2
Содержание сульфатов (SO ₄ ²⁻), мг/дм ³	1956,8	2881,8	214,8
Содержание гидрокарбонатов (HCO ₃ ⁻), мг/дм ³	215,5	308,1	344,1
Общая минерализация, мг/дм ³	10308,4	14055,35	53779,2
Тип воды по Сулину	SO ₄ -Na	Cl-Mg	Cl-Ca
Общая жёсткость воды, мг-экв/дм ³	21,3	93,0	268

По плотности и общей минерализации воды судят о количестве растворенных в ней солей. Соответственно, данные таблицы 10 дают возможность расположить исследуемые воды месторождения Узень в следующей последовательности по возрастанию их солёности: альбсеноманская – морская – сточная (пластовая). В зависимости от содержания растворенных веществ по Вернадскому воды месторождения Узень относятся к классу – рассольные воды. По водородному показателю

альбсеноманская и сточная воды характеризуются как щелочные ($pH > 7$), а сточная (пластовая) вода – кислой ($pH < 7$).

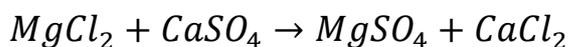
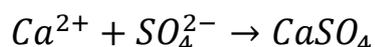
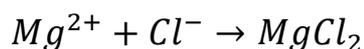
Согласно классификации по В.А. Сулину исследуемые воды имеют различный тип, и относятся:

- альбсеноманская – сульфатнатриевая;
- морская – хлормagneйевая;
- сточная – хлоркальциевая.

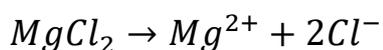
Таким образом, химический состав воды месторождения Узень характеризуются: альбсеноманская и морская – отличаются низким содержанием ионов Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} . Ионы Mg^{2+} также присутствуют, что объясняет низкую жёсткость воды, концентрации же ионов CO_3^{2-} отсутствуют, а HCO_3^- – весьма малы. Кроме указанных ионов, в водах присутствует большое количество SO_4^{2-} . Сточная (пластовая) же вода отличается высоким содержанием ионов, жёсткостью и общей минерализацией, но малой концентрацией SO_4^{2-} .

Первой и наиболее существенной причиной интенсивного отложения солей является образование перенасыщенных растворов труднорастворимых солей кальция, магния и бария в результате смешения несовместимых различных вод по химическому составу. Другой же причиной отложения неорганических солей является изменение термобарических параметров флюидов в процессе их движения по пласту и подъёма на поверхность. Воды, насыщенные труднорастворимыми солями в статических пластовых условиях при изменении этих параметров, становятся перенасыщенными, способными к осаждению на поверхности оборудования.

Из-за смешения различных по химическому составу вод, преобладающие ионы взаимодействуют и кристаллизуются в виде минеральных солей. Данный процесс, условно, можно представить следующими химическими реакциями [1, 3]:



В результате химической реакции, образовавшиеся осадки сульфатных солей ($CaSO_4$, $MgSO_4$) являются стойкими и нерастворимы в воде, хлористые соли ($CaCl_2$, $MgCl_2$) легко растворимы и быстро подвергается разложению за счёт содержания ионов хлора. Таким образом, освободившиеся из хлористых солей ($CaCl_2$, $MgCl_2$) ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} увеличивают их содержания, и снова вступают в процесс кристаллизации солей за счёт цепных реакций:



Следовательно, резко увеличивается содержание активных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , взаимодействие которых с анионами образует нерастворимые в воде

соли. Химический состав вод месторождения Узень показывает, что сульфатные соли образуются в результате перемешивания морской и пластовой (сточной) воды, также не исключено образование карбонатных солей за счёт выщелачивания пород из нефтяного пласта. Этим объясняется то, что карбонатные породы, являющиеся коллекторами для многих залежей нефти и газа, хорошо растворяются в воде и происходит обогащение пластовой воды ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} и HCO_3^- . Дальнейшее заводнение поверхностной водой пласта для ППД приводит к процессу разложения карбонатов и выпадению осадка в виде карбонатных солей.

Обсуждая проблему прогнозирования солеотложения, некоторые авторы считают [6, 11], что для отложений солей сульфата бария (BaSO_4) тенденция вполне предсказуема, для солей сульфата кальция (CaSO_4) – затруднительна, а прогнозировать тенденцию отложений солей карбоната кальция (CaCO_3) считают в настоящее время практически невозможной.

Известно, что карбонат кальция (CaCO_3) выпадает в основном при превышении температуры добываемого флюида в скважине выше её температуры в пласте, т.е. растворимость кальцита в скважине становится меньше его растворимости в пласте. Как правило, данные условия создаются в насосах, на поверхности погружного электродвигателя, на эксплуатационной колонне в зоне расположения установки.

Согласно таблицы 7, в исследуемых водах уровень водородного показателя (рН) находится на уровне $6,4 \div 7,5$. Следовательно, продукты реакции, содержащие CO_2 и CaCO_3 , образуются по следующей схеме:



Данный процесс характерен для условий месторождения Узень, поскольку уровень содержания HCO_3^- в воде достаточно низок (~ 300 мг/л), а содержание растворенного Ca^{2+} в сточной воде – высокое, которое достигает 3261 мг/л. Это означает, что в результате смешения закачиваемой (альбсеноманской и морской) воды с попутно-добываемой (пластовой) водой содержание HCO_3^- снизится, а растворимость кальцита в скважинной продукции постепенно увеличится и пластовая вода будет насыщаться солью в пластовых условиях.

При рассмотрении солеобразования сульфата кальция (CaSO_4) необходимо учесть и геологическое строения залежей, систему их разработки, технологические особенности эксплуатации скважин и объектов промышленного сбора. CaSO_4 в основном выпадает при изменении давления и в некоторых случаях – при изменении температуры. При снижении давления с 20 МПа до атмосферного его растворимость в воде уменьшается на 10 % [15, 16]. Жидкость (вода) при движении в пласте предельно насыщена гипсом, после, при подъёме ее по стволу скважины, давление снижается и растворимость гипса уменьшается. Как следствие, жидкость (вода) перенасыщается гипсом и начинает выпадать в осадок.

Также источниками проблем гипсовых отложений являются [7–10]:

выщелачивание в закачиваемой пласт воде гипса и ангидрита, содержащихся в коллекторе; обогащение закачиваемой в пласт воды ионами сульфатов пластовых вод; окисление имеющихся в пласте сульфидов до сульфатов кислородом воздуха, поступающего с закачиваемыми водами; закачка в пласт вод с повышенным содержанием ионов сульфата (например, морская), несовместимых с пластовыми водами.

Сульфат бария ($BaSO_4$), обычно, выпадает при изменении температуры, поскольку уменьшается его растворимость. Не исключено его выпадение при смешении разнотипных и несовместимых вод.

Таким образом, на основании проведённых комплексных лабораторных исследований и сбора промысловых данных можно сделать вывод, что нижеописанные процессы влияют на образование твёрдых неорганических солей на месторождении Узень:

- температура и давление, изменение которых влияет на растворимость и вызывает образование перенасыщенных водных растворов;
- взаимодействие вод с породами нефте- и водонасыщенных коллекторов, приводящее к выщелачиванию пород и формированию вод, способствующих процессам солеобразования;
- основной причиной солеобразования является различие химического состава и смешение закачиваемой (морской, альбсеноманской) и попутно-добываемой (пластовой) воды.

Анализируя причины осложнений на месторождении Узень, выявлено, что для борьбы с отложением минеральных солей необходимо обратить особое внимание на выбор ингибиторов для предотвращения отложения кальцита, гипса и барита.

3.2 Исследование новых ингибиторов солеотложения в условиях месторождения Узень

Установлено, что мероприятия по предотвращению отложений минеральных солей решают множество вопросов, связанных с процессом солеотложения в системе нефтедобычи и капитальными затратами. На сегодня химические методы (с использованием ингибиторов солеотложения) по борьбе с осложнениями солей являются наиболее действенными и экономически оправданными [43].

Подбор и выбор наиболее эффективных ингибиторов солеотложений (ИСО), сконцентрированных на предотвращение образования отложений минеральных солей в нефтедобыче, является неотъемлемой и важной частью в комплексе мероприятий. С этой целью нами проведён комплекс лабораторных исследований отечественных и зарубежных ИСО, а также оценка их эффективности для решения поставленных задач.

3.2.1 Исследование физико-химических характеристик ингибиторов солеотложения

Перед началом испытания ИСО повышенное внимание уделялось контролю их физико-химических и технологических свойств. Физико-химические характеристики испытуемых ИСО проведены согласно СТ РК 2498-2014 и методик, описанной в главе 2.6. Результаты представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Физико-химические свойства испытуемых ингибиторов солеотложений

№	Наименование реагента	Физико-химические показатели качества					
		Внешний вид	Плотность при 20°С, кг/м ³	Массовая доля активного вещества, %	Кинематическая вязкость при 20°С, мм ² /с	Температура застывания, °С	рН среды, ед. рН
1.	Норма по СТ РК 2498	<i>жидкость бесцветная или от светло-жёлтого до коричневого цвета</i>	700–1400	2–60	<i>не норм.</i>	<i>не более минус 10</i>	<i>не норм.</i>
2.	Образец №1	однородная жидкость, темно-коричневого цвета	983,46	43,09	10,74	минус 42 не застывает	7,72
3.	Образец №2	однородная прозрачная, бесцветная жидкость	1081,51	26,88	4,085	минус 42 не застывает	0,94
4.	Образец №3	однородная прозрачная, бесцветная жидкость	1067,58	35,94	9,100	минус 42 не застывает	8,06
5.	Образец №4	однородная прозрачная, бесцветная жидкость	983,39	30,20	5,836	минус 42 не застывает	9,24
6.	Образец №5	однородная жидкость светло-жёлтого цвета	1089,12	25,44	5,345	минус 42 не застывает	4,49
7.	Образец №6	однородная жидкость бледно-жёлтого цвета	1086,68	29,37	8,894	минус 42 не застывает	7,60

Продолжение таблицы 11

№	Наименование реагента	Физико-химические показатели качества					
		Внешний вид	Плотность при 20°С, кг/м ³	Массовая доля активного вещества, %	Кинематическая вязкость при 20°С, мм ² /с	Температура застывания, °С	рН среды, ед. рН
9.	ЭКВ	однородная жидкость, темно-синего цвета, без видимых дисперсных частиц	1117,0	11,28	54,7	минус 30	6,40
10.	ИСО-СЕ	однородная жидкость светло-жёлтого цвета	1869,40	45,6	67,1	минус 40	8,70

Приведённые результаты в таблице 11 показывают, что все испытуемые ИСО, включая разработанные составы ЭКВ и ИСО-СЕ, представляют собой однородную жидкость с допустимыми значениями плотности, вязкости и массовой доли активных веществ, устойчивые к отрицательным температурам (минус 40 °С).

Таким образом, рассматриваемые химические реагенты удовлетворяют требованиям СТ РК 2498-2014, предъявляемым к физико-химическим и технологическим свойствам жидких ингибиторов солеотложений.

3.2.2 Исследование технологических свойств ингибиторов солеотложения

Помимо высоких защитных свойств химические реагенты против солей должны быть технологичными и применимы в условиях нефтяного месторождения Узень. Ингибиторы для защиты нефтепромыслового оборудования от осадков солей должны быть совместимы с минерализованными водами. Поскольку без предварительных лабораторных исследований ИСО с учётом состава пластовой воды месторождения Узень может привести к выпадению осадка в пористой среде ПЗП и других наземных объектах. Вероятность осаждения солей (высаливание) достаточно велика, так как обычно в ПЗП создаются условия для нарушения химического равновесия вследствие изменения термодинамических условий течения жидкостей и смешивания несовместимых вод.

С этой целью проведены исследования по определению совместимости ИСО с минерализованной (пластовой) водой исследуемого месторождения. Для исследования использовали образцы пластовой воды месторождения

Узень, которые предварительно освобождали от нефти и механических примесей путём фильтрования. Совместимость испытуемых ИСО с пластовой водой определялась путём смешения при концентрациях $90 \div 10$ г/дм³. При этом смеси тщательно перемешивают и выдерживают в течение 3 часов при комнатной температуре. Пробой сравнения служит минерализованная вода без ингибитора.

Как упоминалось выше, заключение о совместимости, либо несовместимости ингибитора с минерализованной водой делается по результатам визуального определения. При несовместимости ингибитора с пластовой водой раствор мутнеет и в нем возникает вязкий гель или образуются взвешенные коллоидные хлопья. В таком случае, а также при выделении реагента в отдельную фазу, результат испытания считается отрицательным. Ингибиторная система должна иметь полную совместимость с нефтепромысловыми водами месторождения без расслаивания и образования осадков. Результаты испытания представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты определения совместимости ингибиторов солейотложений с пластовой водой месторождения Узень

№	Наименование реагента	Концентрация, г/л	Степень мутности	Наличие расслоения, геля	Наличие осадка
1.	Образец №1	10	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		30	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		50	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		70	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		90	отсутствует	отсутствует	отсутствует
2.	Образец №2	10	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		30	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		50	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		70	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		90	отсутствует	отсутствует	отсутствует
3.	Образец №3	10	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		30	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		50	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		70	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		90	отсутствует	отсутствует	отсутствует
4.	Образец №4	10	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		30	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		50	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		70	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		90	отсутствует	отсутствует	отсутствует

№	Наименование реагента	Концентрация, г/л	Степень мутности	Наличие расслоения, геля	Наличие осадка
5.	Образец №5	10	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		30	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		50	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		70	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		90	отсутствует	отсутствует	отсутствует
6.	Образец №6	10	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		30	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		50	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		70	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		90	отсутствует	отсутствует	отсутствует
7.	Образец №7	10	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		30	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		50	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		70	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		90	отсутствует	отсутствует	отсутствует
8.	Образец №8	10	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		30	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		50	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		70	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		90	отсутствует	отсутствует	отсутствует
9.	ЭКВ	10	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		30	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		50	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		70	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		90	отсутствует	отсутствует	отсутствует
10.	ИСО-СЕ	10	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		30	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		50	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		70	отсутствует	отсутствует	отсутствует
		90	отсутствует	отсутствует	отсутствует

Исследуемые ингибиторы солеотложения водорастворимы, при смешении с минерализованной (пластовой) водой месторождения Узень при дозировках 10÷90 г/л растворы не мутнеют, не образуют вязкую гелеобразную массу или твёрдый осадок, не вызывают расслоения жидкости. Результаты исследований показали, что исследуемые ингибиторы солеотложения совместимы с минерализованной (пластовой) водой месторождения Узень.

Как показал анализ причин отложения минеральных солей на месторождении Узень, основными солеобразующими соединениями являются бариты, гипс и карбонаты. Поэтому лабораторные испытания новых ИСО проводились путём последовательного определения ингибирующих свойств по отношению к карбонату кальция, затем по отношению к сульфатам кальция и бария. Исследования ИСО по предотвращению осадкообразования сульфата и карбоната кальция, сульфата бария проводились на искусственной воде, имитирующей сульфатную, карбонатную и бариевую воды при дозировках 10, 15, 20, 25, 30 и 50 мг/л. Раствор соли готовят смешением эквивалентных количеств солеобразующих ионов.

Химический состав вод, используемых в испытаниях, приведён в таблице 13.

Таблица 13 – Состав осадкообразующей модельной воды месторождения Узень

№	Наименование раствора	Состав имитата (модели) воды, мг/л					
		CaCl ₂	MgCl ₂ ·H ₂ O	NaCl	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄	BaCl ₂ ·H ₂ O
1.	Карбонатная (кальцит) вода	10544,4	10160,8	38622,9	470,3	–	–
2.	Сульфатная (гипс) вода	10544,4	10160,8	38632,1	–	331,2	–
3.	Бариевая (барит) вода	–	–	55607,9	–	331,2	2,7

Правильный подбор ИСО должен обеспечить технологически полное предупреждение отложения минеральных солей на всех этапах движения скважинной продукции от забоя скважин до пунктов нефтеподготовки. Известно, что ИСО в первую очередь, применяются для защиты насосного оборудования, т.к. солеотложения на рабочих деталях существенно осложняют их работу и приводят к преждевременному выходу из строя. Как правило, отложение солей уменьшает наработку на отказ насосов (скважинных) в 3–5 раз и более.

Как и для других химических реагентов, одним из основных критерий при выборе ИСО является соотношение их эффективности и удельного расхода. Комплекс лабораторных испытаний ИСО проводился путём последовательного определения ингибирующих свойств по отношению к карбонату кальция, затем по отношению к сульфатам бария и кальция, по методике, описанной в предыдущем разделе. Испытаны 9 разновидностей химических реагентов (ИСО), включая разработанных композиционных составов.

На рисунке 13 представлены результаты оценки эффективного действия различных ингибиторов солеотложений от их дозировки.

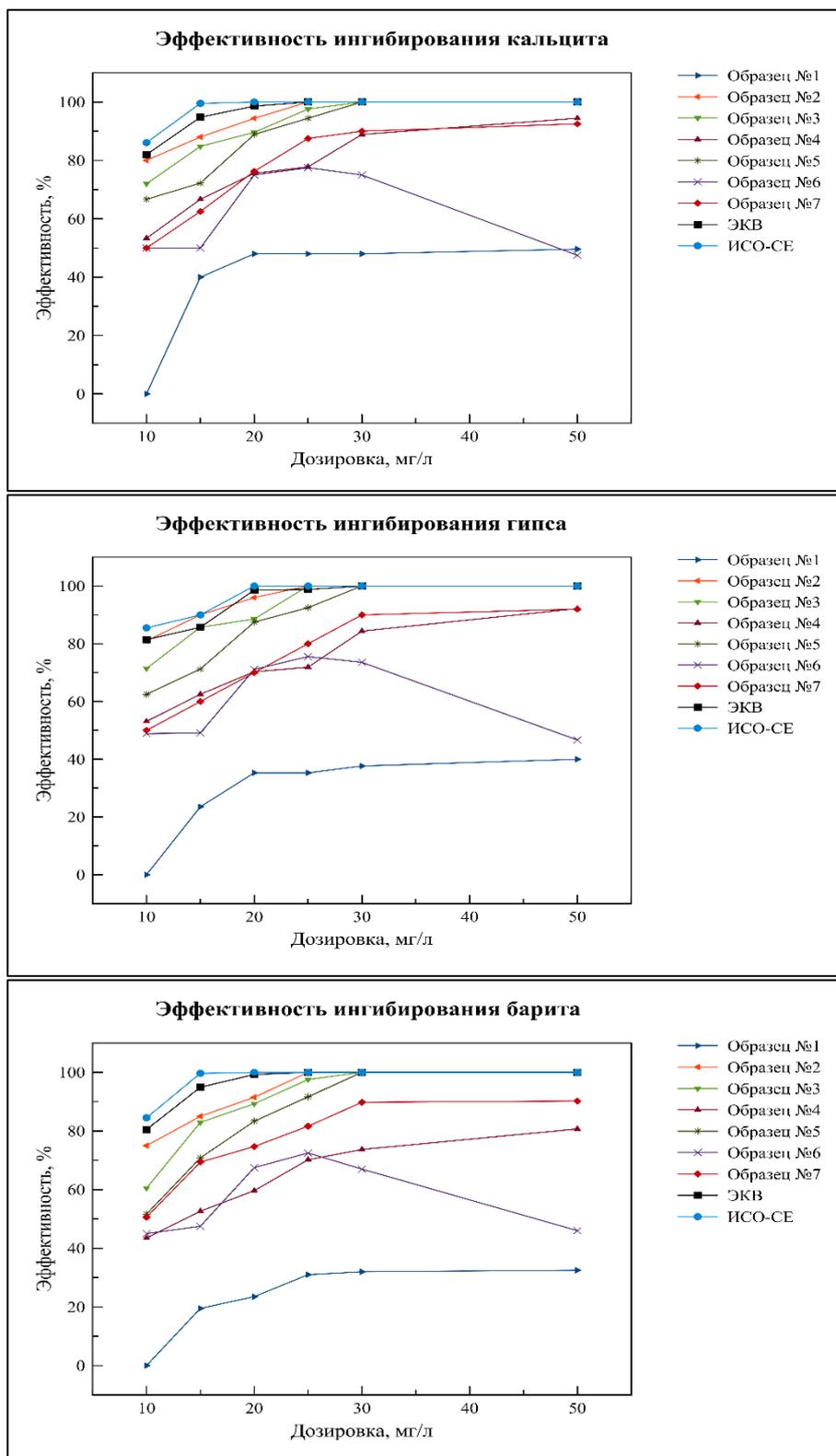


Рисунок 13 – Зависимость эффективности ингибиторов солеотложений от дозировки при 60 °С

Как показано на рисунке 13, среди испытываемых образцов наиболее эффективным ингибитором является новый композиционный состав ЭКВ. Также положительные результаты для предупреждения выпадения осадка

CaCO_3 , CaSO_4 и BaSO_4 показали образцы №2, №3 и №5 с эффективностью $\geq 90\%$ при содержании 20 мг/л и выше. Согласно полученным результатам установлено, что эффективность исследуемых образцов ИСО различается, но всегда прямо пропорционально зависит от дозировки. Однако, обратная тенденция передозирования наблюдается у образца №6.

Высокоэффективным ингибитором среди испытуемых реагентов является ЭКВ и ИСО-СЕ, эффективность которого выше 90 % при удельном расходе 15–20 мг/л, и 100 %-ная степень снижения выпадения минеральных солей при 25 мг/л. Из всех испытанных реагентов, отечественных и зарубежных, эффективными оказались образцы №2, №3, №5. Сопоставление образцов №2, №3 и №5 при дозировке 25 мг/л показывает, что образец №2 эффективнее образца №3 и №5. Эффективность других исследуемых образцов при удельном расходе 20–30 мг/л составляет менее 90 %.

Исследования по изучению свойств разработанных составов ЭКВ и ИСО-СЕ, представляющие собой смесь различных углеводов и кислот показали, что при 15 мг/л защитный эффект для предупреждения выпадения осадка CaCO_3 , CaSO_4 и BaSO_4 превышает 95 %. Последующее увеличение дозировки ЭКВ и ИСО-СЕ позволяет достичь 100 % эффективность ингибирования осадкообразующих солей.

Таким образом, по результатам комплексных лабораторных исследований установлено, что дозировки ЭКВ и ИСО-СЕ равные 20 мг/л, являются наиболее оптимальными (~ 99 %) для предупреждения отложений сульфатов бария и кальция, а также карбоната кальция и следует обратить внимание на разработанные составы в качестве альтернативы существующим на рынке дорогим ИСО. Поскольку разработанные композиции обеспечивают не только хорошую степень ингибирования минеральных солей, но и достаточно экономически дешёвый за счёт применения местного и доступного сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполнен цикл лабораторных и промышленных исследований по выявлению основных причин и механизма отложения солей на месторождении Узень.

2. Установлено, что химический состав минералов в осадках неорганических солей месторождения Узень разный, но основными составляющими являются кальцит (CaCO_3), гипс (CaSO_4), барит (BaSO_4) и соединения железа (Fe_2O_3 , FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$). Самыми распространёнными отложениями являются бариты (до 57,6 %), кальцит (до 16,8 %) и гипс (до 10,3 %). В составе солеотложения в виде примесей присутствуют до 31,6 % окислы железа и 14,9 % механические примеси, наличие которых объясняется коррозией оборудования и небольшим выносом песчинок с жидкостью в процессе эксплуатации скважины.

3. Показано, что основная причина отложения солей на месторождении Узень заключается в различии химических составов попутно-добываемой (подтоварной) и закачиваемой в пласт альбсеноманской и морской воды, что приводит к смещению равновесного состояния при смешивании вод и изменении термобарических условий. Основой для выпадения осадков является химический состав подтоварной (пластовой) воды, то есть практически не зависимо от природы закачиваемой воды (альбсеноманская, морская), причиной выпадения нерастворимых солей является подтоварная вода.

4. Установлено, что по химическому составу воды месторождения Узень характеризуются: альбсеноманская и морская – отличаются низким содержанием ионов Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} . Ионы Mg^{2+} также присутствуют, что объясняет низкую жёсткость воды, концентрации же ионов CO_3^{2-} отсутствуют, а HCO_3^- – весьма малы. Кроме указанных ионов, в водах присутствует большое количество SO_4^{2-} . Сточная (пластовая) же вода отличается высоким содержанием ионов, жёсткостью и общей минерализацией, но малой концентрацией SO_4^{2-} .

5. Проведённый комплекс лабораторных исследований по оценке эффективности различных ингибиторов солеотложения показал, что их применение позволяет эффективно предупредить выпадение осадков CaCO_3 , CaSO_4 и BaSO_4 .

6. Разработанные составы являются наиболее оптимальными при дозировке 20 мг/л (~99 %) для предупреждения отложений сульфатов бария и кальция, а также карбоната кальция и следует обратить внимание на разработанные композиции в качестве альтернативы существующим на рынке дорогим ИСО. Поскольку разработанные композиции обеспечивают не только хорошую степень ингибирования минеральных солей, но и достаточно экономически дешёвый за счёт применения местного и доступного сырья.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аяпбергенов Е.О. Исследование ингибиторов солеотложений и асфальтосмолопарафиновых отложений для месторождения Узень // Материалы Международной научно-практической конференции «Инновационное развитие нефтегазового комплекса Казахстана. –Т.2. – 2013. – С. 316–322.
2. Классификация отложений солей, их состав и структура на месторождениях Ноябрьского региона / Сагирова Л.Р., Котенёв Ю.А. // Нефтегазовое дело. – 2011. –№5. – С. 189–195. –ISSN 2073-0128.
3. Кащавцев В.Е., Мищенко И.Т. Солеобразование при добыче нефти. – М. ОРБИТА-М, 2004. – 432 с.
4. Галикеев И.А., Насыров В.А., Насыров А.М. Эксплуатация месторождений нефти в осложненных условиях. – Ижевск. ПарацельсПринт, 2015. – 354 с.
5. Батманов К.Б., Утесинов А.Н. Высокопарафинистые нефти Мангышлака. –А. Кенже-Пресс-Медиа, 2006. – 256 с.
6. Ибрагимов Л.Х., Мищенко И.Т., Челоянц Д.К. Интенсификация добычи нефти. –М. Наука, 2000. – 414 с
7. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. – Владивосток. Дальнаука, 2011. –288 с.
8. Malcolm A. Kelland. Production chemicals for the oil and gas industry. – USA. Taylor and Francis Group, 2009. – 415 p.
9. Брагинский О.Б. Нефтегазовый комплекс мира. – М. ИД РГУ нефти и газа им. Губкина, 2006. – 526 с.
10. Елеманов Б.Д., Герштанский О.С. Осложнения при добыче нефти. – М. Наука, 2007. – 420 с.
11. Силин М.А., Магадова Л.А., Толстых Л.И. Промысловая химия. –М. ИД РГУ нефти и газа им. Губкина, 2016. – 350 с.
12. Омелянюк М.В. Солеотложение при добыче нефти: образование, предупреждение, удаление. –Краснодар. Экоинвест, 2010. – 156 с.
13. Ингибиторы для предотвращения солеотложения в нефтедобыче / Волошин А.И., Гусаков В.Н., Фахреева А.В., Докичев В.А. // Нефтепромысловое дело. – 2018. – №11. – С. 60–72. –ISSN 2073-0128.
14. Ибрагимов Г.З., Сорокин В.А., Хисамутдинов Н.И. Химические реагенты для добычи нефти. – М. Недра, 1986. – 240 с.
15. Обоснование технологий борьбы с солеотложениями в скважинах Мамонтовского нефтяного месторождения / Салов С.А., Очерedyкo Т.Б. // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2017. – №4. – С. 51–73. – ISSN 2309-3250.
16. К вопросу о солеобразовании в процессе добычи нефти на севере западной Сибири / Сильнов Д.В., Сиднев А.В. // Advances in current natural sciences. – 2011. – №3. – С. 46–47.

17. Сравнение эффективности импортного и отечественного ингибиторов солеотложений и коррозии / Чаусов Ф.Ф., Казанцева И.С. // Новости теплоснабжения. – 2009. – №7. – С. 50–52.
18. Ликвидация отложения солей при эксплуатации скважин / Дунаев Н.П., Маринин Н.С., Ярышев Г.М. // Нефтяное хозяйство. – 1979. – № 10. – С. 51–54.
19. Инюшин Н.В., Ишемгужин Е.И., Каштанова Л.Е. Аппараты для магнитной обработки жидкостей. – Уфа. Реактив, 2000. – 147 с.
20. Люшин С.Ф., Глазков А.А., Галеева Г.В. Отложения неорганических солей в скважинах, в призабойной зоне пласта и методы их предотвращения. – М. ВНИИОЭНГ, 1983. – 100 с.
21. Исследование акустического метода борьбы с отложениями солей в нефтепромысловом оборудовании. Сергеев В.Н. // Нефтепромысловое дело. – 1980. – № 8. – С. 21–22.
22. Хусаинова Д.А. Обоснование технологии предупреждения образования солеотложений и коррозии оборудования в нефтяных скважинах с использованием ингибиторов комплексного действия. – Дис. канд. техн. наук. – СПб.: Фонд СПГУ, 2018. – 118 с.
23. Кащавцев В.Е., Мищенко И.Т. Прогнозирование и контроль солеотложений при добыче нефти. – М. РГУ нефти и газа им. Губкина, 2001. – 134 с.
24. Виды коррозии корпусов ПЭД и ЭЦН на месторождениях ТНК-ВР. / Якимов С.Б., Завьялов В.В. // Инженерная практика. – 2010. – № 6. – С. 48–56.
25. Комплексная технология предотвращения отложений неорганических солей при добыче нефти / Хормали А., Петраков Д.Г. // Территория нефтегаз. – 2017. – №10. – С. 50–55.
26. Экологичные ингибиторы коррозии и солеотложения для систем водяного охлаждения. Часть 2. Ингибирование процесса солеотложений / Горшков А.Н., Хасанова Д.И., Ившин Я.В. // Вестник технологического университета. – 2017. – Т.20. – №24. – С. 44–46.
27. Менеджмент солеотложения на месторождениях «НК «РОСНЕФТЬ» / Кудряшов С.И. // Нефтегазовое дело. – 2006. – №2. – С. 3–15.
28. Scale formation and control in oil and gas fields: A review / J. Li, M. Tang, Z. Ye, L. Chen, Y. Zhou // J. of Dispersion Science and Technology. – 2017. – Vol. 38. – № 5. – P. 661–670.
29. Fink J.K. Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids. – Waltham, USA: Gulf Professional Publishing, 2012. – P. 253–274.
30. Kelland M.A. In production chemicals for the oil and gas industry. Scale Control. – CRC press, 2014. – 51 p.
31. Graham G.M., Mackay E.J., Dyer S.J. The Challenges for scale Control in Deepwater Production Systems: Chemical Inhibition and Placement // NASE. – 2002. – № 02316.
32. Шайдаков В.В., Чернова К.В., Пензин А.В. Современные химические методы насосного дозирования в нефтедобыче. Учебное пособие. – М. Инфра-Инженерия, 2018. – 120 с.

33. Кажегельдина А.М., Абдуллина А.А., Беспяева Х.А., Воцалевского Э.С., Даукеева С.Ж., Мирошниченко Л.А. и др. Месторождения нефти и газа. Справочник. – А., 1996. – 325 с.
34. Елеманов Б.Д. Основные проблемы разработки нефтяных месторождений, осложненной коррозией, отложениями парафина и солей (на примере месторождений Республики Казахстан: Тенгиз, Карачаганак, Узень и Жетыбай). – Дис. докт. техн. наук. – М., 2003. – 438 с.
35. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа солёных вод. ГОСТ 26449.1-85. – М.: Изд. стандартов, 2003. – 101 с.
36. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения ионов железа. ГОСТ 23268.11-78. – М.: Изд. стандартов, 1983. – 5 с.
37. Порядок определения химического состава отложений неорганических солей. МВИ №07-2017. – Актау: КазНИПИмунайгаз, 2017. – 23 с.
38. Порядок определения совместимости попутно-добываемых и закачиваемых вод. МВИ №10-2017. – Актау: КазНИПИмунайгаз, 2017. – 13 с.
39. Удалители (ингибиторы) солеотложений для нефтяного и нефтепромыслового оборудования. Технические условия. СТ РК 2498-2014. – Астана: Мемстандарт, 2014. – 11 с.
40. Порядок проведения лабораторных испытаний химических реагентов, применяемых в процессах добычи и подготовки нефти. МВИ №05-2017. – Актау: КазНИПИмунайгаз, 2017. – 47 с.
41. Патент РФ №2378191, 04.06.2008. Способ получения триполифосфата натрия из экстракционной фосфорной кислоты // Патент РФ №2378191. 2008. Бюл. №1. / Колосс К.Ю., Малык Г.А., Муллаходжаев Т.И., Олифсон А.Л., Степанов А.Ю., Ханина Т.Г.
42. Патент СССР №1011510, 18.01.82. Способ получения триполифосфата натрия // Патент СССР №1011510. 1983. Бюл. №14. / Силантьева Н.И., Соколова М.Е., Богданова Г.А., Фомана Е.А., Шкарупа Ю.В., Ким Р.Т., Шепелев В.А., Гармаш В.А.
43. Адаптация методов борьбы с осложнениями в процессах нефтедобычи на Узеньском месторождении / Рагулин В.В., Абдрашитов Н.З., Телин А.Г., Жапаров Н.Ж., Данабаев А.С., Дильмаганбет Н.С. //Материалы международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы эксплуатации зрелых месторождений. – Т.1. – 2019. – С. 381–393.
44. Прогнозирование солеобразования при заводнении нефтяных пластов различными типами вод на месторождении Узень / Барманбекова Б.С., Дориева Б.О., Аяпбергенов Е.О. // Современные научные исследования и инновации. – 2013. – №9(29). – С. 5–6. –ISSN 2307-779X.
45. Бурдынь Т.А., Закс Ю. Б. Химия нефти, газа и пластовых вод. – М. Недра, 1975. – 216 с.



ЦЕНТР НАУЧНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
Филиал ТОО «КМГ Инжиниринг» «КазНИПИМунайгаз»
г. Актау, микрорайон 35, здание 6
тел.: 8(7292) 470 290
факс: 8(7292) 470 280

СПРАВКА

В ходе выполнения магистерской диссертации магистрантка Калиева С.А. самостоятельно провела комплекс лабораторных исследований по синтезу, составлению композиций ЭКВ (эмульсия комплексного воздействия) и ИСО-СЕ и оценке их эффективности в лаборатории промышленной химии центра научно-лабораторных исследований КазНИПИМунайгаз.

Заведующий лабораторией
промышленной химии,
магистр техники и технологии

Аяпбергенов Е.



ЦЕНТР НАУЧНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
Филиал ТОО «КМГ Инжиниринг» «КазНИПИМунайгаз»
г. Актау, микрорайон 35, здание 6
тел.: 8(7292) 470 290
факс: 8(7292) 470 280

СПРАВКА

Все образцы ингибиторов солеотложений применённых в магистерской диссертации Калиевой С. «Исследование физико-химических характеристик новых ингибиторов солеотложения для решения проблем совместимости закачиваемых и пластовых вод на примере месторождения Узень» были закодированы согласно внутренней политике по хранению образцов испытания и конфиденциальности перед производителями химической продукции для нефтегазовой промышленности.

Заведующий лабораторией
промышленной химии,
магистр техники и технологии

Аяпбергенов Е.