

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи



ВАЛЕКЖАНИН ИЛЬЯ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ СОЛЕЙ ИЗ
ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД
МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ**

Специальность 2.8.4. – Разработка и эксплуатация нефтяных
и газовых месторождений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор химических наук,
Волошин Александр Иосифович

Уфа 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ПРОБЛЕМА ОТЛОЖЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ В ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СРЕДАХ: ПРИЧИНЫ, МЕХАНИЗМ, УПРАВЛЕНИЕ	11
1.1 Принципиальные механизмы формирования неорганических кристаллических осадков	13
1.2 Основные этапы борьбы с солеотложением. Прогнозирование солеотложения. Проектные уровни борьбы с солеотложением.....	14
1.3 Технологии предотвращения или предупреждения солеотложения	17
1.4 Мониторинг солеобразования и выноса ингибитора.....	33
1.5 Технологии удаления солеотложения	33
1.5.1 Растворение солевых отложений.....	33
1.5.2 Механические способы удаления отложений	35
1.5.3 Применение дозирующих устройств на устье скважины	38
1.6 Основные риски солеотложения.....	39
1.7 Технологии борьбы с солеотложением	40
1.8 Причины, механизм и технологии предотвращения образования хлорида натрия при добыче нефти.....	41
1.9 Геолого-физическая характеристика объекта исследований.....	68
1.10 Текущее состояние разработки объекта исследований	75
Выводы по главе 1	78
2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	79
2.1 Определение физико-химических свойств разработанного ингибитора комплексного действия.....	79
2.2 Определение совместимости разработанного реагента с водой, нефтью и жидкостями глушения	83

2.3	Определение эффективности разработанного реагента в статических и динамических условиях.....	84
2.4	Проведение фильтрационных адсорбционно-десорбционных исследований для моделирования задавки реагента в ПЗП	89
2.5	Определение влияния разработанного реагента на процесс подготовки нефти	92
2.6	Определение морфологии кристаллов солей с применением растровой электронной микроскопии	94
	Выводы по главе 2.....	95
3	РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО РЕАГЕНТА КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ КАЛЬЦИТА, ГИПСА И ГАЛИТА.....	96
3.1	Физико-химические свойства разработанного реагента	102
3.2	Совместимость реагента с попутно-добываемой и пресной водой, нефтью и жидкостями глушения	103
3.3	Эффективность разработанного реагента относительно ингибирования выпадения галита	107
3.4	Эффективность разработанного реагента относительно ингибирования выпадения кальцита	110
3.5	Эффективность разработанного реагента относительно ингибирования выпадения гипса.....	114
3.6	Влияние разработанного реагента на морфологию кристаллов солей	117
3.7	Эффективность разработанного реагента относительно ингибирования образования газовых гидратов.....	122
3.8	Адсорбционно-десорбционные исследования разработанного реагента на натуральных образцах керна рассматриваемого месторождения	125
3.9	Матрица совместимости разработанного реагента с пластовыми водами рассматриваемого месторождения различной минерализации	131

3.10	Исследование влияния разработанного реагента на процесс подготовки нефти на рассматриваемом месторождении	134
3.11	Алгоритм приготовления разработанного реагента	136
3.12	Рекомендуемые технологии применения разработанного реагента ...	137
	Выводы по главе 3	145
4	УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЗАДАВКИ ИНГИБИТОРОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ В ПЛАСТ ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ СКВАЖИН.....	147
4.1	Технология задавки реагента в пласт добывающих скважин.....	147
4.2	Критерии выбора скважин для проведения испытаний	150
4.3	Опытно-промысловые испытания фосфорсодержащих ингибиторов для защиты добывающих скважин от гипса по технологии задавки в пласт .	151
4.4	Опытно-промысловые испытания разработанного реагента для защиты добывающих скважин от галита	157
4.5	Опытно-промысловые испытания разработанного реагента для защиты добывающих скважин от гипса	158
4.6	Расчет экономической эффективности применения разработанного реагента	161
	Выводы по главе 4.....	165
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	167
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	169
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	170

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

С ростом обводнённости добываемой продукции нефтяных скважин активизируются процессы образования неорганических солей в глубинно-насосном оборудовании (ГНО) и призабойной зоне пласта (ПЗП). Для ряда месторождений Восточной Сибири, разрабатывающих пласты Усть-Кутского горизонта, помимо «традиционных» солей, таких как карбонат и сульфат кальция, интенсифицируется процесс отложения солей хлорида натрия (галит). Отложения галита, как правило, наблюдаются на месторождениях, пластовые воды которых относятся к группе рассолов. На таких месторождениях кристаллизация солей вследствие пересыщения солеобразующими ионами в изменяющихся термобарических условиях приводит к тому, что в ПЗП и на ГНО одновременно могут образовываться и осаждаться галит, гипс и кальцит, образуя единый комплекс минеральных отложений.

В практике нефтедобычи галит считается «нетрадиционной» солью и вопросам его ингибирования уделяется недостаточно внимания, в первую очередь, вследствие того, что в Урало-Поволжском регионе и в Западной Сибири отложения галита практически отсутствуют. Однако с интенсификацией разработки месторождений Восточной Сибири, а также развитием шельфовых и морских проектов, проблема образования и отложения галита становится всё более актуальной.

Управление галитообразованием в скважине в большинстве случаев осуществляется постоянной или периодической обработкой проблемных зон пресной или менее минерализованной водой. Данный метод эффективен и экономически выгоден, однако не всегда может быть реализован ввиду ряда ограничений, например отсутствием на месторождении пресной воды в требуемом объёме. В этом случае применение ингибиторов галитообразования может быть приемлемой альтернативой.

В этой связи для повышения эффективности разработки месторождений и работы с осложнённым отложением различных минеральных солей механизированным фондом скважин актуальной задачей является разработка рецептуры реагента, обладающего комплексной

ингибирующей способностью по отношению к хлориду натрия, карбонату и сульфату кальция, а также технологии его применения.

Соответствие паспорту специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.8.4. – Геолого-физические, геомеханические, физико-химические, тепломассообменные и биохимические процессы, протекающие в естественных и искусственных пластовых резервуарах и окружающей геологической среде при извлечении из недр и подземном хранении жидких и газообразных углеводородов и водорода известными и создаваемыми вновь технологиями и техническими средствами для развития научных основ создания эффективных систем разработки, обустройства и эксплуатации месторождений и подземных хранилищ жидких и газообразных углеводородов и водорода, захоронения кислых газов, включая диоксид углерода (п.2). Научные основы технологии воздействия на межскважинное и околоскважинное пространство и управление притоком пластовых флюидов к скважинам различных конструкций с целью повышения степени извлечения из недр и интенсификации добычи жидких и газообразных углеводородов (п.3).

Степень разработанности темы исследования

Значительный вклад в изучение причин и механизма образования неорганических отложений галита внесли следующие ученые: Ю.В. Антипин, А.И. Волошин, А.А. Горланов, В.Е. Кашавцев, И.П. Лебедева, Е.Ю. Невядовский, В.В. Рагулин, А.Н. Черемисин, Е.О. Чертовских, T Chen, J.W. Cobble, E. Djamali, D.M. Frigo, G. Fu, H. Guan, A.T. Kan, R. Keatch, M.A. Kelland, H. Lu, E.J. Mackay, J.E. Oddo, C. Okocha, J.L. Przybylinski, J.L. Slayer, K. Smith, K.S. Sorbie, K. Spicka, M.B. Tomson, P.J. Turner, R. Wat, P.J. Webb, J.J. Wylde и другие исследователи. Однако проблема отложений минеральных солей сложного состава (с преобладанием галита) в условиях высокоминерализованных сред, а также эффективных способы ингибирования подобных отложений требует дополнительной проработки.

Основные решения, направленные на минимизацию рисков отложений минеральных солей при добыче углеводородного сырья, касались вопросов совершенствования, оптимизации и адаптации технологий применения фосфорсодержащих ингибиторов солеотложения, направленных в основном на ингибирование карбонатных и сульфатных солей кальция. Однако

фосфорсодержащие ингибиторы солеотложения не обладают должной эффективностью ингибирования отложений хлорида натрия.

Таким образом, для месторождений, добывающие скважины которых осложнены одновременным образованием нескольких минеральных солей (галит, гипс, кальцит), требуется применение защитных технологий, использующих ингибиторы солеотложения комплексного действия.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования является система «пласт - нефтедобывающие скважины» месторождений Восточной Сибири, пластовые воды которых относятся к категории «рассолов» и для которых характерно образование и выпадение солевых отложений сложного состава.

Предметом исследования являются физико-химические процессы, протекающие в системе «пласт-скважина», в условиях образования минеральных солей сложного состава.

Целью диссертационной работы является повышение эффективности эксплуатации добывающих скважин месторождений Восточной Сибири, пластовые воды которых относятся к категории «рассолов» и для которых характерно образование и выпадение солевых отложений сложного состава с преобладанием солей хлорида натрия, путём применения технологии предотвращения выпадения неорганических солей в системе «пласт-скважина».

Основные задачи исследования

1. Изучить условия образования сложных солевых отложений, включающих хлорид натрия, сульфат и карбонат кальция из высокоминерализованных попутно-добываемых вод в скважинах, разрабатывающих пласты Усть-Кутского горизонта Восточно-Сибирского региона. Выполнить анализ мирового опыта по предотвращению и удалению солевых отложений сложного состава.

2. Разработать композиционный состав комплексного действия для предотвращения образования отложений хлорида натрия, сульфатов и карбонатов кальция, газовых гидратов в скважинах и ПЗП и технологию его применения. Определить основные физико-химические свойства и технологическую эффективность в лабораторных условиях.

3. Разработать расчетный модуль, позволяющий вычислять необходимые объёмы технологических жидкостей для проведения закачки

разработанного состава в пласт добывающих скважин для защиты от отложений минеральных солей.

4. Разработать технологию и оценить в промышленных условиях фактическую эффективность технологий предупреждения отложений хлорида натрия и сульфата и карбоната кальция, основанных на применении разработанного состава способами промывки скважин и закачки в пласт.

Научная новизна работы

1. Установлены закономерности совместной кристаллизации хлорида натрия, сульфата и карбоната кальция из высококонцентрированных рассолов, показывающие, что в скважинных условиях преимущественно на насосном оборудовании образуются многокомпонентные отложения минеральных солей.

2. Разработан новый композиционный состав для ингибирования многокомпонентных солей в высокоминерализованных средах, основанный на использовании гексацианоферрата (III) калия в комплексе с ингибитором фосфонатного типа. Показано, что эффективность ингибирования достигается за счет синергии процессов комплексообразования с ионами кальция и стабилизации пересыщенных растворов за счет адсорбции состава на центрах роста кристаллов галита.

3. Определены параметры адсорбционно-десорбционного взаимодействия разработанного композиционного состава с породой галитизированного пласта, которые описываются изотермой адсорбции Фрейндлиха.

Теоретическая и практическая значимость результатов

Теоретическая значимость работы заключается в выявлении закономерностей адсорбционно-десорбционных взаимодействий разработанного композиционного состава с породой пористой среды месторождения. Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Разработан композиционный состав комплексного действия, обладающий способностью ингибировать образование солей хлорида натрия, карбоната и сульфата кальция, а также снижающий температуру образования газовых гидратов.

2. Реализован расчётный модуль, позволяющий производить расчёт необходимых объёмов технологических жидкостей для проведения закачки

разработанного состава в пласт в зависимости от технологических параметров работы скважин и минерализации попутно-добываемой воды на планируемый срок защиты от отложений минеральных солей в ПЗП добывающих скважин.

3. Разработана матрица совместимости композиционного состава с попутно добываемыми водами рассматриваемого месторождения. Данная матрица позволяет в зависимости от минерализации и содержания ионов кальция попутно-добываемой воды подбирать концентрацию ингибирующей композиции для оптимального срока защиты скважины от отложений солей.

4. Промысловыми испытаниями доказана эффективность разработанного композиционного состава ингибировать образование минеральных солей в системе «пласт-скважина».

5. Рекомендации диссертационных исследований могут быть использованы при эксплуатации месторождений, пластовые воды которых относятся к категории «рассолов», где существует риск образования и отложения хлоридных, сульфатных и карбонатных солей.

Методология и методы исследования

Поставленные в диссертационной работе задачи решались путём проведения лабораторных и аналитических исследований, использовались как стандартные, так и оригинальные методики исследования эффективности ингибиторов солеотложения с использованием оборудования для динамического тестирования и растровой электронной микроскопии. При планировании и обосновании экспериментов использовались методы математического моделирования, обработка результатов экспериментов выполнялась с использованием методов математической статистики.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработка композиционного состава комплексного действия, состоящего из гексацианоферрата (III) калия в комплексе с ингибитором фосфонатного типа, смеси одноатомных и многоатомных спиртов, этилцеллозольва, этаноламина и воды.

2. Исследование эффективности разработанного состава для защиты ПЗП и ГНО от отложения солей хлорида натрия, карбоната и сульфата кальция и гидратообразования.

3. Определение значений параметров изотермы адсорбции разработанного композиционного состава в условиях, моделирующих

закачку разработанного состава в пласт и последующую работу добывающей скважины.

4. Оценка эффективности в промысловых условиях комплексной технологии предупреждения отложений хлорида натрия и сульфата и карбоната кальция, основанной на применении разработанного состава способами промывки скважин и закачки в пласт.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием стандартных методик тестирования ингибиторов солеотложения, сходимостью результатов компьютерного моделирования с промысловыми данными.

Результаты и основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на X юбилейной производственно-технической конференции «Эксплуатация осложнённого фонда скважин 2019» (г. Москва, 2019 г.), IX международной научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (г. Уфа, 2019 г.), 2-ом научно-техническом семинаре «Повышение надёжности эксплуатации и проектирования трубопроводов, коррозионный мониторинг и защита от коррозии, а также вопросы химизации производственных процессов» (г. Уфа, 2019 г.), X международной научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (г. Уфа, 2020 г.).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 8 научных трудах, в том числе 6 статьях в ведущих рецензируемых журналах, включённых в перечень ВАК Минобрнауки РФ. Результаты диссертационных исследований докладывались на российских и международных научно-практических конференциях и семинарах.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, основных выводов и рекомендаций и списка литературы, включающего 151 наименование. Материал диссертации изложен на 187 страницах машинописного текста, включает 37 таблиц, 63 рисунка.

1 ПРОБЛЕМА ОТЛОЖЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ В ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СРЕДАХ: ПРИЧИНЫ, МЕХАНИЗМ, УПРАВЛЕНИЕ

Образование отложений неорганических солей является одной из самых распространенных проблем в нефтяной и газовой промышленности. В основном это связано с тем, что большинство месторождений Российской Федерации находятся на поздней стадии разработки, и, следовательно, характеризуются достаточно высокой обводненностью. Как правило, солеотложение рассматривается как проблема, возникающая в призабойной зоне пласта, установках электроцентробежных насосов (УЭЦН) и на насосно-компрессорных трубах (НКТ) добывающих скважин, что может привести к снижению их коэффициента продуктивности. Также проблема солеотложения может проявляться в системах сбора, транспорта и подготовки нефти и воды, в системе поддержания пластового давления (ППД) [1-6]. В нефтегазовой промышленности Российской Федерации наиболее распространенными видами солей являются карбонатные и сульфатные отложения. Карбонатные отложения, как правило, представлены карбонатом кальция (CaCO_3 , кальцит) и в основном образуются при изменении термобарических условий в ходе движения флюида из пласта на поверхность или в поверхностной инфраструктуре. Сульфатные отложения в основном представлены сульфатом кальция (CaSO_4 , ангидрит, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гипс) и сульфатом бария (BaSO_4 , барит). Основной причиной образования сульфатных солей является химическая несовместимость пластовой и закачиваемой воды [7-9].

В настоящее время в России введен в разработку ряд крупных месторождений в Восточной Сибири (Верхнечонское, Талаканское, Ярактинское и другие) [10]. Важными особенностями многих месторождений Восточной Сибири и, в частности, месторождения NN (здесь и далее –

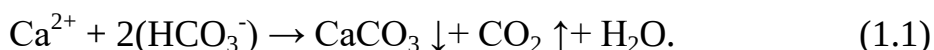
условное обозначение месторождения Восточной Сибири, на объектах которого проводились представленные исследования), являются высокая минерализация пластовых хлоридно-кальциевых рассолов (до 600 г/л) и наличие солей в поровом пространстве («галитизированность» пласта) [11, 12, 13]. На месторождении NN проблемы солеотложения связаны в первую очередь с одновременным образованием и выпадением хлоридных солей (галит) и сульфатных солей (гипс). Источником галита являются попутно-добываемые воды двух типов. Первый представлен крепким пластовым природным рассолом с минерализацией до 600 г/л и плотностью до 1,3 г/см³. Второй представлен техногенными хлоридно-натриевыми водами, которые образуются вследствие рассолонения закачиваемой водой содержащегося в межпоровом пространстве галита. Смешение данных вод приводит к интенсификации галитообразования не только на ГНО, но и в ПЗП, что приводит к ухудшению фильтрационных характеристик пласта и снижению коэффициента продуктивности скважин [14, 15, 16, 1]. Также присутствует незначительный риск образования кальцита на поверхности погружного электродвигателя (ПЭД). На текущий момент проблема образования кальцита в добывающих скважинах проявляется незначительно, однако интенсификация отложений кальцита может произойти на четвертой стадии разработки месторождения при росте обводненности скважин до 90%.

Таким образом, эффективный нефтепромысловый реагент комплексного действия должен обладать ингибирующими свойствами относительно образования галита, гипса, кальцита, а также, по возможности, обладать свойствами ингибитора гидратообразования, должен быть совместим с пластовыми водами для возможности применения по технологии задавки в пласт добывающих скважин.

1.1 Принципиальные механизмы формирования неорганических кристаллических осадков

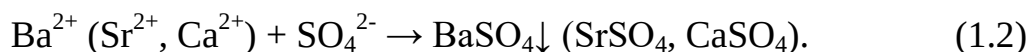
Имеется три основных механизма образования солей в нефтяных скважинах при разработке месторождений [17-20]:

- снижение давления и увеличение температуры добываемых флюидов приводит к выделению растворенного углекислого газа в газовую фазу, что приводит к выпадению осадка:



Снижение содержания CO_2 в растворе приводит к уменьшению концентрации угольной кислоты, что приводит к росту pH раствора, и, как следствие, значительно снижает растворимость CaCO_3 .

- смешение несовместимых вод (обычно добываемая вода содержит катионы кальция, бария, и стронция и смешение их с закачиваемой водой, содержащей сульфат ионы, приводит к образованию нерастворимых сульфатов, таких как барит, целестин, гипс и ангидрит):



При смешении флюидов, содержащих сероводород с флюидами, содержащими ионы железа, цинка или свинца образуется в качестве отложений сульфиды:



Испарение водных растворов при контакте с оборудованием с высокой температурой (электродвигатели УЭЦН) приводит к перенасыщению ограничено растворимых солей, таких как хлорид натрия, что приводит к высаливанию. Особенно, этот механизм опасен для скважин с высоким давлением и температурой (так называемых НР/НТ) [21, 22].

Детальный анализ этих механизмов рассмотрен в работах [23-25], в которых обсуждаются вопросы о преимущественном образовании солей в добывающих скважинах в около скважинной зоне, на поверхности

внутрискважинного оборудования, но не в нагнетательных скважинах. Технологии, имеющиеся в наличии, для контроля солеотложения могут быть разделены на четыре основных категории: выбор нагнетаемой воды, химическое ингибирование, химические или механические средства удаления солей и изменение потока жидкости.

Инженеры могут оценивать в основном риск солеотложения в добыче нефти, опираясь на оценку скорости солевых отложений, перенасыщения воды солеобразующими солями, которое образуется как в результате смешения пластовой и закачиваемой воды, так и при изменении термобарических условий в скважине при движении продукции в НКТ.

Моделировать процессы солеобразования можно, используя различные программные комплексы, например, такие как Scalechem [26, 27], Multiscale [28], OKScale [29] и Scalesoft [30]. Как правило, исходной информацией для моделирования с использованием указанных выше программных продуктов является ионный состав воды.

1.2 Основные этапы борьбы с солеотложением. Прогнозирование солеотложения. Проектные уровни борьбы с солеотложением

В ходе разработки месторождения программа менеджмента солеотложением (МС) включает два основных проектных уровня. На первом уровне реализуется программа, включающая определение возможного уровня количества солей, которое способно отложиться в скважинах или интенсивность солевых отложений и определение индекса насыщения (SI - supersaturation index) для того чтобы предсказать уровень реального солеотложения в скважинах и оценить возможные затруднения при химических и нехимических обработках. Конкретные примеры реализации первого уровня программы борьбы с солеотложением для конкретных месторождений и методов эксплуатации скважин можно найти в работах [30]

- 46]. Расширенный анализ рисков солеотложения обеспечивается на втором уровне программы МС, который включает моделирование реакционных процессов нагнетаемой воды и породы, изменение ионного состава при смешивании с пластовой водой в процессе движения нагнетаемой воды от нагнетательных к добывающим скважинам. Для оценки рисков солеотложения в пласте и околоскважинной зоне, процессы пересолевания используют стандартные программы гидродинамического моделирования, такие как FrontSim, Eclipse [37 – 41]. Используемые модели могут быть адаптированы для более полного понимания процессов, протекающих в резервуаре [40, 41], оценить влияние смешения вод на потенциал солеотложения. В терригенных коллекторах решение этих проблем – оценки тенденции вод к солеотложению при смешении важно еще и потому, чтобы определить возможные сценарии развития этого типа осложнений при закачке воды разного ионного состава. Похожая но, более сложная ситуация существует для карбонатных коллекторов. В карбонатных коллекторах, сульфат ионы при заводнении удаляются из резервуара, уменьшая риск солеотложения в добывающих скважинах. Так, при адресном моделировании резервуара возникают два ключевых вопроса: как взаимодействует закачиваемая вода с породой резервуара, и как проектировать задавку ингибитора в пласт с наивысшей эффективностью?

Программа борьбы с солеотложением должна проектироваться на стадии капитальных затрат проекта и включать:

1. Анализы пластовой и закачиваемой воды для оценки потенциала солеотложения.
2. Тестирование ингибиторов солеотложения с целью подбора наиболее эффективного для конкретных условий месторождения.
3. Изучение аналогичных месторождений для оценки рисков солеотложения и применения «лучших практик».
4. Моделирование месторождения или участка заводнения.

5. Поскважинный анализ с целью определения уровня обводненности и накопленной добычи воды.

6. Моделирование резервуара с целью определения солеотложения in situ при смешении вод и солеотложения в добывающих скважинах.

7. Экономический анализ стадий управления солеотложением, стадий МС.

В Таблице 1.1 приведены основные программы моделирования различных стадий МС.

Таблица 1.1 – Программы моделирования, используемые для управления процессами солеотложения

Название	Разработчик	Возможности программного продукта
Squeeze V	Heriot-Watt University, Edinburgh, UK	На основе лабораторных исследований позволяет: - осуществить выбор ингибитора солеотложения для задавки в ПЗП - выбрать параметры задавки ингибитора на основе моделирования
SCALEUP SCALE SCALECHEM ASP DOWNHOLE SAT SPAM SULPHATE/CaCO ₃ OKSCALE Scale 2000	Heriot-Watt University, Edinburgh, UK Amerada Hess & TR Oilfield Services Amoco Arco Baker Performance Chemicals BP Elf Oklahoma University BRGM, France TotalFinaElf	Программы для предсказания солевых отложений
ScaleSim	BRGM, France	Программа для предсказания количества выпадающих отложений
MultiSCALE	Norway	Программа для предсказания количества выпадающих отложений
ASSIST II	Heriot-Watt University, Edinburgh, UK	Программа моделирования обработок ПЗП в случае многофазового течения жидкости и использования многокомпонентного реагента

STARS	Computer modeling group, Canada	Программа оптимизации технологии ингибирования в сложных условиях (сложный компонентный состав реагента и условия течения жидкости)
IMEX	Computer modeling group, Canada	Программа оптимизации технологии ингибирования в сложных условиях (сложный компонентный состав реагента и условия течения жидкости)
WASEQ	Baker Petrolite	Программа предсказания выпадения осадка на основе вычисления индекса насыщения

1.3 Технологии предотвращения или предупреждения солеотложения

Технологии предупреждения солеотложения представляются как логическое продолжение этапа прогноза. Если установлено, что риск солеотложения очень высок, экономически целесообразно предупреждать солеотложение, чем удалять сформировавшиеся соли. Хотя для карбонатных отложений удаление солянокислотной промывкой внутрискважинного оборудования обычная процедура, то удаление сульфатных отложений, особенно барита, невозможно при помощи простых и дешевых процедур. Основным методом предупреждение отложений солей является ингибирование химическими соединениями.

К нехимическим методам предупреждения солеотложения относятся следующие методы:

- Изменение ионного состава закачиваемой воды (удаление сульфат ионов из воды, закачка воды из водоносного горизонта, закачка подтоварной воды);
- Воздействие на воду физическими полями, ультразвуковыми облучением и др.

К технологическим методам можно отнести следующие:

- Использование различных покрытий, имеющих малую величину адгезии к кристаллам солей;
- Выбор воды для заводнения продуктивных пластов, совместимой с пластовой водой;
- Селективная изоляция или ограничение притока воды в добывающие скважины и изменение направления фильтрационных потоков;
- Использование мембран для удаления сульфатных ионов из нагнетаемых морских вод.

А) Удаление солеобразующих ионов из нагнетаемой воды

Компания Epcor CFU Technology предлагает технологию, являющуюся альтернативой традиционным методам обработки воды [42]. По данным пресс-релизов компании установками десульфатизации воды оборудованы платформы Norsk Hydro, Statoil, ConocoPhillips, Petrobras, Chevron, PetroCanada и другие компании. На Рисунке 1.1 приведена принципиальная схема водоподготовки, в которой реализована мембранная технология удаления сульфат ионов.

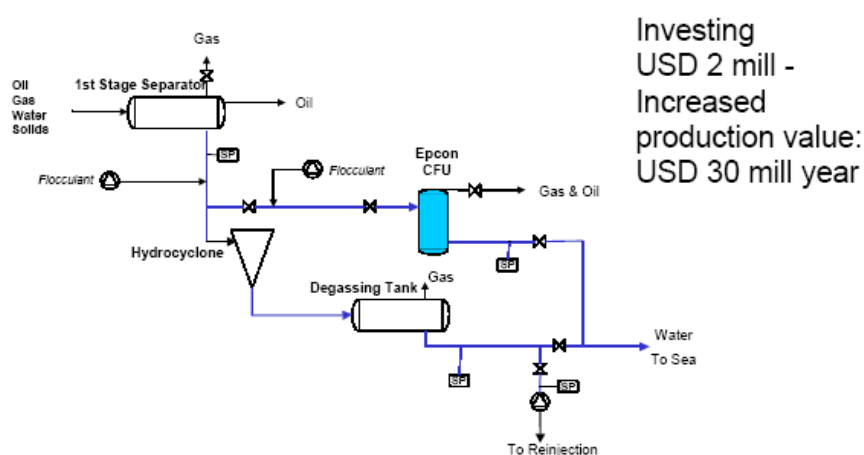


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема водоподготовки Epcor CFU Technology путем очистки пластовой воды флокулянтами перед сбросом ее в море

На Рисунке 1.2 представлен внешний вид такой установки и некоторые технические характеристики.

- CFU - SNORRE/VIGDIS (Statoil)
- Actual capacity:
2 x 37,500 bpd.
(2 x 250m³/hr) 2 units in series
and 1 x 75,000 bpd.
(1 x 500m³/hr).
- In operation since January 2003.



Рисунок 1.2 – Внешний вид установки компании Ercon CFU Technology

К очевидным преимуществам данной технологии относится:

- снижение или устранение риска отложений сульфатов бария и стронция;
- снижение риска экологического загрязнения [44].

Аналогичные установки разработаны компанией NATCO Group (Houston, USA) [45] (Рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Один из семи модулей для сепарирования сульфатов, способный производить 350,000 баррелей морской воды с низким содержанием сульфат ионов для Kizomba А месторождения в Западной Африке

Технологии, направленные на уменьшение солеобразующих ионов в нагнетаемой воде, имеют ряд существенных преимуществ. Устранение необходимости задавливания ингибитора в пласт, что в свою очередь приводит к снижению затрат, связанных с обработкой, потерей нефти, мониторинга за ингибитором солеотложения. Снижение вероятности «потерять» скважину из-за солеотложения, затрат на капитальный ремонт скважин. По данным специалистов, затраты на 2-3 капитальных ремонта скважины соответствуют затратам на оборудование для удаления сульфатных ионов. Использование данной технологии позволяет снизить концентрацию сульфатных ионов в среднем с 2650 мг/дм^3 до менее чем 50 мг/дм^3 [43, 45]. Использование фильтрационной мембраны с диаметром пор 1 нм позволяет, кроме того, удалить все частицы размерами больше чем одна тысячная микрона. В настоящее время оборудование для удаления сульфатных ионов активно используется в Северном море, Мексиканском заливе, Западной Африке и Бразилии. Работы в области удаления солеобразующих ионов продолжаются, в частности, в патенте [46] предлагается способ и система удаления ионов кальция и карбонатов каталитическим методом с одновременной обработкой магнитным полем.

Б) Технологии, основанные на физических методах

К физическим методам относят применение магнитных, электрических и акустических полей для обработки добываемой жидкости. Например: MagWELL Magnetic Fluid Conditioner (MFC) – это магнитно-гидродинамический генератор для магнитной обработки жидкости в добывающих скважинах. Магнитные поля, через которые проходит жидкость, оказывают воздействие на рост кристаллов отложений, тем самым, снижая вероятность выпадения осадка в скважинах и оборудовании [47]. В патенте [48] предлагается оборудование, основанное на использовании электрического поля для снижения рисков солеотложения.

В) Технологии, совмещенные с другими технологиями воздействия на пласт

Известен ряд технологий предупреждения солеотложений, совмещенных с технологиями водоизоляции, кислотной стимуляцией матрицы. В патенте [49] рассматривается технология задавки ингибитора солеотложения в пласт совмещенная с технологией водоизоляции. Суть патента показана на Рисунке 1.4.

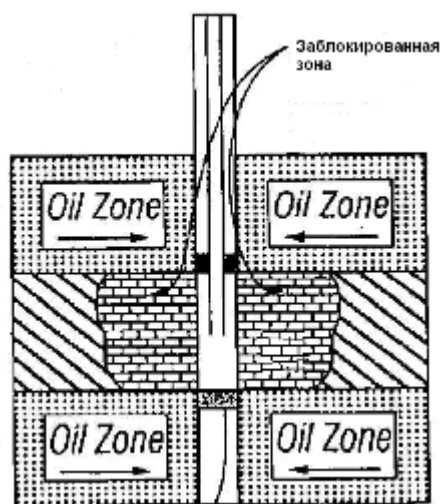


Рисунок 1.4 – Задавка ингибитора солеотложения в пласт и изоляция обводнившихся интервалов

Предлагается перед задавкой ингибитора провести водоизоляцию обводненных интервалов, затем проводить задавку ингибитора. Основной технологический эффект заключается в увеличении времени выноса ингибитора за счет снижения дебита скважины по воде.

Интересное решение предупреждения солеотложения предложено в патенте [51, 52], в котором изложена технология кислотной обработки терригенных коллекторов с ингибитором солеотложения. Близкое, по сути, техническое решение предложено в патенте [53] в котором патентуется технология обработки и включает закачку жидкости в пласт, содержащей от 1 до 30 % соляной, фосфорной, уксусной, лимонной, малеиновой кислот или их смесь и от 1 до 30 % по крайней мере один вязкоэластический суфрактант из семейства соединений общей формулой $R_3N^+-(CH_2)_n-COO^-$, где $n = 1 - 6$ и ингибитор солеотложения до 20 %. На Рисунке 1.5 приведен вынос

ингибитора до минимальной допустимой концентрации при прокачке воды через продуктивный коллектор.

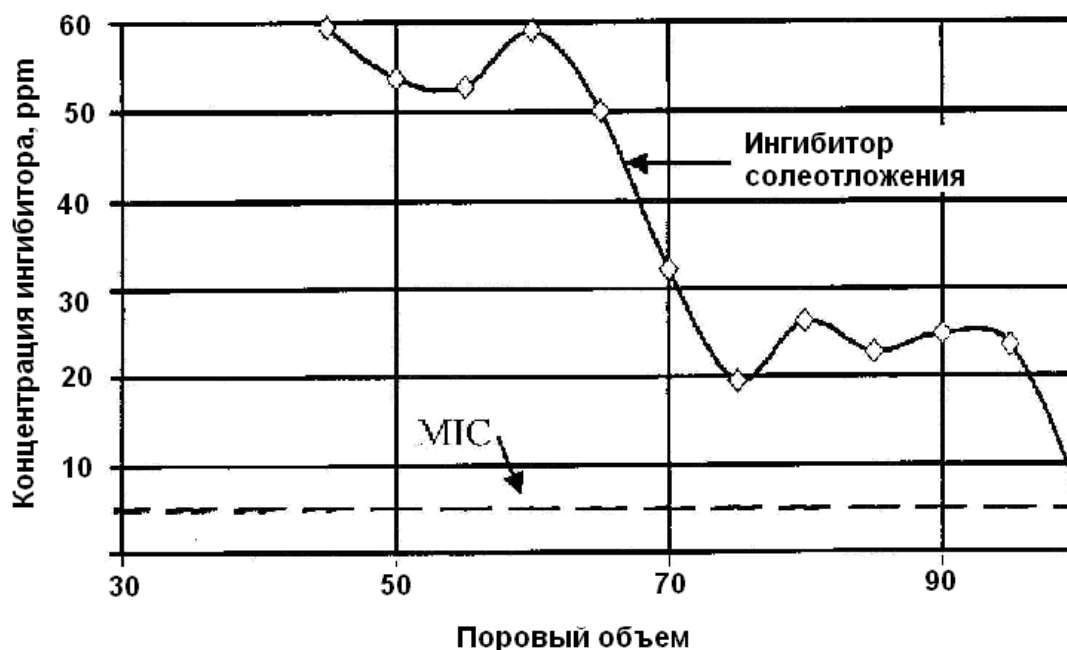


Рисунок 1.5 – Вынос ингибитора солеотложения при прокачке воды [52]

Компания Шлюмберже предлагает на основе этого патента технологию ScaleMAT для стимуляции карбонатных и песчаных коллекторов [54]. В Таблице 1.2 приведены другие технологии управления солеотложением.

Таблица 1.2 – Технологии, используемые для управления процессами солеотложения

Название	Разработчик	Суть технологии
TSMR (thickness-shear mode resonator)	Nalco/Exxon Energy Chemicals BP/Amoco	Технология контроля солеотложения при акустическом воздействии
ScaleFrac	Schlumberger	Технология закачки ингибитора при гидроразрыве пласта
ScalePROP	Schlumberger	Технология позволяет провести контроль солеотложения в скважинах, в которых был осуществлен гидроразрыв пласта.

Ингибиторные способы защиты скважин и оборудования получили приоритетное распространение для предотвращения солеотложений в нефтепромысловой практике.

В зависимости от механизма действия ингибиторы солеотложений можно условно разделить на три типа. Хелаты – вещества способные связывать солеобразующие катионы и препятствовать их взаимодействию с солеобразующими анионами. Ингибиторы «порогового» действия, добавление которых в раствор препятствует зарождению и росту кристаллов солей. Кристаллоразрушающие ингибиторы, не препятствующие кристаллизации солей, а лишь видоизменяющие форму кристаллов.

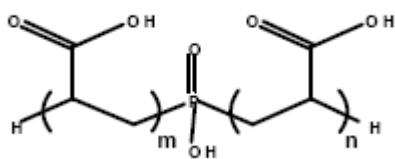
Для получения наибольшего ингибирующего действия по отношению к неорганическим солям иногда в состав ингибитора вводят несколько типов веществ.

А) Требования, предъявляемые к ингибиторам солеотложений

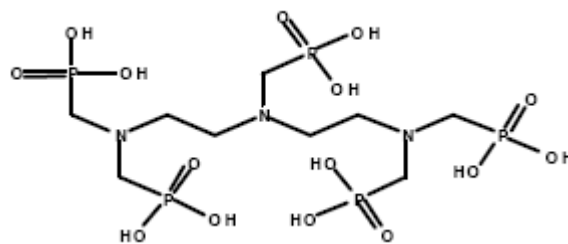
Различные геолого-физические условия залегания нефти и особенности разработки залежей требуют подбора ингибиторов предупреждения отложения солей применительно к конкретному технологическому процессу. Ингибиторы должны отвечать следующим требованиям:

- 1) обладать совместимостью с пластовыми и попутно-добываемыми водами;
- 2) обладать термостойкостью;
- 3) характеризоваться хорошей адсорбционно-десорбционной способностью;
- 4) проявлять низкую коррозионную активность;
- 5) не ухудшать качество нефти;
- 6) быть не токсичными и экологически безопасными.

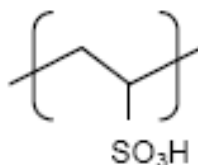
В качестве ингибиторов солеотложения нашли широкое применение фосфонаты, полифосфонаты, полимерные сульфонаты, полиакрилаты. Примеры ингибиторов приведены на Рисунке 1.6:



Фосфино поликарбокси кислота



Этилентриамин пента
(метиленфосфоновая кислота)



Поливинилсульфонат

Рисунок 1.6 – Структурные формулы действующих веществ ингибиторов
солеотложения

За последние 5-10 лет интенсивно ведется разработка новых ингибиторов солеотложения с улучшенными свойствами, эффективных для пластов с высокой температурой и давлением, на полимерной основе, обладающие хорошими адсорбционно-десорбционными свойствами. Известен ряд патентов, в которых предложены составы ингибиторов солеотложения предназначенных в основном для использования в качестве составов для задавки в продуктивный коллектор [55]. Разработка, представленная фирмой Rhodia Consumer Products Limited [56-58] заключается в применении полимера, полученного из мономера винилидендифосфоновая кислота – ВДФК (Рисунок 1.7):

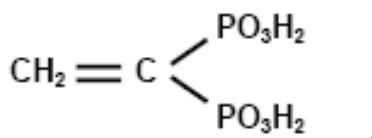


Рисунок 1.7 – Структурная формула ВДФК

Конечным продуктом процесса полимеризации и сополимеризации, является продукт, представленный на Рисунке 8.

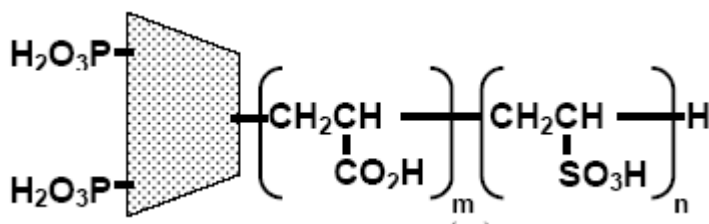


Рисунок 1.8 – Конечный продукт процесса полимеризации и сополимеризации

Различными сервисными компаниями мира предлагаются и разрабатываются различные ингибиторы, действующие как однокомпонентные системы, представленные одним типом соединения, так и многокомпонентные, способствующие как предотвращению отложений, так и направленные на решение определенных технологических проблем (например, соединения ингибитора солеотложения с ПАВ или ингибитором коррозии). В качестве примера ниже приводится ряд компаний и предлагаемых химических реагентов для удаления отложений:

TR Oil Services:

- ингибиторы солеотложения для задавки в пласт,
- реагенты для удаления сульфатных ионов на установках подготовки воды.

BJ Services Company:

- ингибиторы солеотложения (BJ Unichem TECHNICAL-HIMTM SCALE INHIBITOR Products).

ALBERMARLE Corporation:

- ингибиторы солеотложения WellGuard.

Clariant:

- ингибиторы солеотложения.

Baker Petrolite:

- ингибиторы солеотложения для задавки в продуктивный пласт.

Поскольку основным технологическим приемом борьбы с солеотложением является задавка ингибитора солеотложения в пласт (squeeze treatment), то основные усилия направлены на разработку ингибиторов и составов, прежде всего не снижающих проницаемость глинизированных коллекторов. Использование ингибирующих составов на водной основе существенно снижает проницаемость таких коллекторов.

Б) Неводные ингибиторы солеотложения

Особое место занимают безводные ингибиторы, также достаточно широко представленные на рынке услуг для предотвращения солеотложений на скважинах. К безводным ингибиторам относятся:

- Нефтерастворимые ингибиторы. Это ингибиторы растворимые в нефти до применения. Распределяются в связанной воде и преобразуются, например, в результате гидролиза, в обычные водные ингибиторы.

- Инвертные эмульсии водорастворимых ингибиторов. После задавки, в процессе добычи нефти происходит разрушение эмульсии и, следовательно, освобождение ингибитора.

- Ингибиторы, смешанные с нефтью. Это ингибиторы на водной основе, растворенные в безводной органической фазе при использовании соответствующих растворителей.

- Ингибиторы, заключенные в капсулы. Микрокапсулы с ингибитором, изготовленные на основе нефти (распределенные в олеиновой фазе). Ингибитор выходит через полупроницаемую полимерную мембрану.

Известен ряд патентов [59-61] в которых защищены составы растворимых в нефти ингибиторов солеотложения. Основным компонентом этих ингибиторов является фосфонат нейтрализованный амином, в частности в патентах [59-60] в качестве амина предлагается использовать 2-этилгексиламин.

Перспективным направлением использования ингибиторов солеотложения для водочувствительных пластов является применение

эмульсионных ингибиторов [62]. В основном применяют эмульсию водный раствор фосфоната – дизельное топливо, стабилизированную эмульгатором. Эмульсии достаточно устойчивы, их можно применять для пластов с температурой выше 100 °С. В работе [63] представлены результаты применения эмульсионного ингибитора на месторождениях Саудовской Аравии с низкими пластовыми температурами и давлением. Основным направлением исследований эмульсионных ингибиторов солеотложения это их влияние на продуктивность скважин и изучение взаимодействия с породой коллектора. На Рисунке 1.9 приведены вынос фосфоната из скважины и изменение показателей её работы за время защиты скважины.

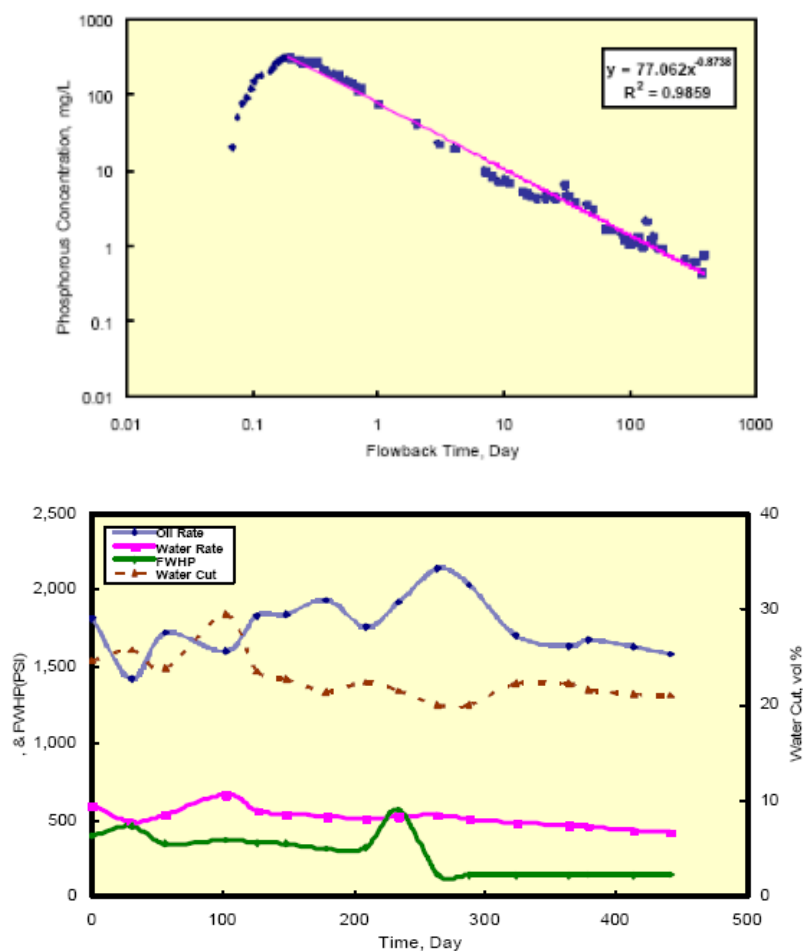


Рисунок 1.9 – Вынос ингибитора после закачки в пласт ингибиторной эмульсии и показатели работы скважины после обработки

Основные направления использования неводных ингибиторов солеотложения: превентивные задавки ингибиторов на малообводненных скважинах, задавливание в водочувствительные пласты, скважинах с ГРП. К основным достоинствам технологий задавки ингибиторов в пласт на неводной основе следует отнести:

- снижение риска набухания породы пласта;
- более длительное время остаются в пласте и не так быстро выносятся, тем самым увеличивается период защиты скважины;
- способствуют более быстрому выводу на режим скважины после обработки и, следовательно, снижаются потери нефти;
- более глубокое проникновение в зоны, не доступные для водных ингибиторов.

Важным остается параметр времени выноса ингибитора. Для того, чтобы увеличить время выноса ингибитора предложен метод осадительной задавки ингибитора солеотложения [64 – 66]. В патенте [67] предлагается новый метод закачки ингибитора в пласт по следующей схеме. В пласт закачивается раствор с более высоким рН. После этого раствор подвергается влиянию жидкости или вещества, которая понижает рН, таким образом, чтобы вызвать осаждение ингибитора в пласте. Подбор ингибитора солеотложения осуществляется по параметрам, которые характеризуют, может ли он показать существенное уменьшение растворимости между более высоким первым рН и низким вторым рН. Предлагаемый метод, таким образом, базируется на уменьшении рН раствора ингибитора солеотложения и не использует предыдущие методы осаждения ингибитора, в которых применяются двухвалентные катионы для осаждения ингибитора. Предпочтительны ингибиторы солеотложения, основанные на аминофосфонатах. Наиболее предпочтительны ингибиторы этилендиаминтетра (метиленфосфоновая) кислота и гексаметилендиаминтетра (метиленфосфоновая) кислота. Осаждение ингибитора может быть

полностью завершено выдержкой скважины. В патенте [68] предлагается разновидность метода описанного выше.

Метод ингибирования образования и отложения карбонатных солей предлагается в патенте [69]. Метод особенно эффективен для ингибирования образования и отложения солей кальция и бария в добываемой воде в процессе превращения гидрокарбоната в карбонат. Метод основан на добавлении в добываемую воду полиэпоксиянтарной кислоты, которую закачивают в пласт или добавляют в скважину. Там же рассматривают 7 разновидностей метода.

В патенте [97] рассматривается метод задавки ингибитора в пласт с длительным сроком выноса, путем закачки растворов ингибитора с различной концентрацией. По первому варианту технология включает закачку инертной или слабо реагирующей с породой пласта жидкости с целью подготовки поверхности пласта. Следующим этапом закачивают высококонцентрированный раствор ингибитора солеотложения в интервал пласта. После этого закачивается низко-концентрированная разделительная жидкость для продавки. Далее вновь повторяют закачку высококонцентрированного раствора ингибитора солеотложения, концентрация которого несколько ниже предыдущего в тот же интервал пласта. Вновь закачивают низко-концентрированную разделительную жидкость. Процедуру повторяют с большими объемами растворов, но с уменьшающимися концентрациями ингибитора с целью увеличения радиуса проникновения ингибитора. Последняя стадия – закачка жидкости для продавки ингибитора в пласт. Использование этого метода позволяет выровнять распределение ингибитора в пласте с различными проницаемостями, т.е. метод эффективен для пластов с различной проницаемостью пропластков.

Второй вариант предполагает использование растворов ингибиторов с различной плотностью и включает следующие стадии:

1. Закачка во все продуктивные интервалы пласта раствора низкой плотности, состав которой совместим с составом пласта.
2. Закачка ингибитора солеотложения первой стадии в скважину, при этом плотность раствора ингибитора выше, чем плотность предварительной жидкости и достаточна, чтобы опуститься на забой скважины для контакта с нижним продуктивным интервалом.
3. Закачка в скважину разделяющей жидкости с плотностью меньшей, чем плотность ингибитора первой стадии.
4. Закачка в скважину ингибитора второй стадии с плотностью меньшей, чем у разделителя на предыдущем этапе, чтобы препятствовать смешению растворов ингибиторов. Ингибитор второй стадии входит в интервал над нижним интервалом.
5. Закачка разделяющей жидкости с плотностью ниже, чем на предыдущем этапе.
6. Повтор закачек ингибитора и разделителя с уменьшением плотности жидкости до тех пор, пока проникновение не произойдет во все желаемые продуктивные интервалы.
7. Продавка неактивной жидкости с плотностью большей чем у любых использовавшихся жидкостей, для продвижения ингибитора в пласт и предотвращения отложения солей.

В патенте [70] предлагается технология, основанная на осаждении ингибитора в пласте в кислотном растворе. Состав раствора помимо основного действующего вещества содержит хелатообразующий агент. Наиболее предпочтителен в качестве ингибитора – органический фосфонат. Роль хелатообразующего агента заключается в предотвращении преждевременного гидролиза ионов железа в реакции с основным действующим компонентом.

В [71] описан метод задавки анионного ингибитора солеотложения в пласт, который содержит сульфат кальция CaSO_4 . Раствор с ингибитором растворяет CaSO_4 , когда закачивается в пласт, при этом происходит

высаливание солей кальция из ингибитора. В итоге ингибитор не содержит солей. Рассматривается 9 разновидностей метода.

Для обеспечения снижения солеобразования в интенсифицированных скважинах с высоким дебитом в патенте [72] предлагается метод и композиция ингибитора. Закачка композиции содержащей аминокислоту и сополимер алкенилсульфоновой кислоты в смеси с этилен ненасыщенным олигомером в количестве, достаточном для ингибирования солеотложения. Рассматривается 18 модификаций метода.

В патенте [73] предлагается для ингибирования солеобразования в водах с низким значением pH и высоким содержанием ионов Ca^{2+} использовать водные растворы фосфонатов различного строения, например, диэтиленetriамин (метиленфосфоновая) кислота. Фосфонаты могут быть использованы в форме полностью или частично нейтрализованных солей и могут быть добавлены в добываемую скважинную жидкость или закачаны в пласт через скважину как часть технологии задавки ингибитора в пласт.

Ингибитор солеотложения, высаживаемый в поровом пространстве пласта, и технология его применения представлены в патенте [74]. Осаждение ингибитора осуществляется при генерировании кислотного компонента непосредственно в пласте. Наиболее подходящими ингибиторами для этого являются соли кальция и органического фосфоната. Рассматриваются 10 различных вариантов осуществления технологии.

Метод ингибирования отложения солей на поверхности скважины добывающей совместно нефть и солеобразующий раствор. Включает: закачку в пласт кислого водного раствора с первым pH, содержащего растворенный ингибитор солеотложения, многовалентные ионы металлов и теплочувствительное pH-увеличивающее вещество, которое разлагается с ростом температуры, освобождая щелочной компаунд [75]. При нагревании раствора ингибитора и вещества, разлагающегося при температуре пласта изменяется его pH и малорастворимая соль многозарядного иона металла осаждается на поверхности пор пласта. Это обеспечит медленный вынос

ингибитора с добываемыми водами совместно с нефтью. Аналогичный метод тех же авторов описан в патенте [76].

Для эффективной эксплуатации скважин и замедления выноса ингибитора закачанного в пласт, предложен метод, описанный в [77, 78]. Этот метод предполагает закачку водного раствора поличетвертичных аминов в пласт. Раствор может быть закачан как перед, так и совместно с закачкой ингибитора солеотложения. В качестве ингибитора солеотложения предпочтителен неполимерный ингибитор.

Подготовку поверхности породы терригенных пластов ионами металлов для лучшего удержания ингибитора предлагают в патенте [79]. Суть метода заключается в следующем: в пласт закачивается раствор ПАВ и солей металлов, которые хорошо сорбируются на поверхности пласта. Далее закачивают ингибитор, который выбирается из группы карбонатов и полимерных карбоксилатов. Ингибитор реагирует с металлом и осаждается в виде карбонатов металлов или полимерных карбоксилатов, которые медленно растворяются в попутно-добываемой воде, ингибируя образование солей. Предлагается 21 разновидность метода [80].

Интересным методом, но имеющим достаточно ограниченное применение в предупреждении солеотложения является использование микрокапсулированных ингибиторов. В патентах [81-83] описан метод и приготовление ингибитора солеотложения в капсулы размером менее чем 1-5-10 микрон, причем суспензия капсулированного ингибитора закачивается в нагнетательную скважину. Сам ингибитор представляет собой сшитый полиспирт, который в свою очередь сшит с ингибитором солеотложения через эфирные мостики.

1.4 Мониторинг солеобразования и выноса ингибитора

Важным этапом является мониторинг солеотложения. В настоящее время интеллектуальные скважины обеспечиваются датчиками и системами, основная функция которых раннее обнаружение начала солеотложения. Среди разработок таких систем следует упомянуть работающие на принципе измерения электрохимических параметров, в частности, в патенте [84] описана система, работающая в режиме on-line для контроля роста неорганических отложений. Система включает чувствительный микропроцессорный контроллер, электрохимическую ячейку, способную определять изменение электрохимического потенциала в процессе нуклеации и роста кристаллов служит в качестве сенсора отложений.

В работе [85] автором представлен обзор методов, основанных на использовании инфракрасной техники, в ближней ИК-области. Отмечается, что ИК технологии широко используются для мониторинга органических отложений, а также для контроля и диагностики неорганических отложений. В работе рассматриваются несколько примеров, где ИК технология может быть использована для эффективного контроля различных коммерческих ингибиторов в пластовых условиях. Кроме того, ИК- технология позволяет проводить скрининг ингибиторов для оценки их эффективности.

1.5 Технологии удаления солеотложения

1.5.1 Растворение солевых отложений

Если для удаления карбонатных отложений достаточно применять слабые растворы соляной кислоты, то для удаления сульфатных отложений требуется применение достаточно дорогостоящих технологий. Учитывая то,

что барит образует на поверхности высокопрочные и твердые образования, механические методы в удалении барита малоэффективны. В работах [86, 87] рассмотрены технологические аспекты удаления и риски при удалении барита, целестита и ангидрита комплексоном ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) и ДТПА (диэтиленetriаминпентауксусная кислота) (аминокарбоксилаты). Показано, что наиболее эффективно растворяется сульфат стронция, а из комплексонов более эффективно работает ДТПА. В присутствии двухосновных кислот растворение сульфатов протекает с большей скоростью. Важно, чтобы химический состав достаточно хорошо проходил и достигал поверхности отложения. Поэтому основной характеристикой скорости и эффективности процесса удаления отложений является отношение площади поверхности, охватываемой реагентом, к массе (объему) реагента. Пористые поверхности быстро реагируют с закачиваемыми химическими веществами. Плотные непористые отложения слабо реагируют даже с самыми сильными растворителями. Обычно отложения в трубах достаточно протяженные и плотные, поэтому эффективность химических методов низкая.

Часто сильно проницаемые зоны в пластах поглощают используемые для удаления отложений реагенты и препятствуют растворению отложений в отдельных зонах. В связи с этим разрабатываются специальные составы, которые смешиваются с реагентами удаления отложений и способствуют проникновению и расположению реагента в нужной зоне. Эти вещества образуют сильновязкие гели при смешивании с химическими составами, но полностью разрушаются и становятся подвижными при наличии нефти или газа. Поэтому эти составы помогают пропускать растворители отложений в насыщенные нефтью зоны, избегая непродуктивных насыщенных водой зон.

Следует отметить, что использование соляной кислоты для удаления кальцита приводит к образованию продуктов реакции, являющихся превосходными источниками для образования новых отложений. Поэтому

были предложены химические составы для удаления отложений на основе комплексонов. Эти вещества растворяют отложения более медленно, чем соляная кислота, имеют более высокую растворяющую способность, чем обычные органические кислоты, такие как муравьиная и уксусная. Они стабильны при высоких температурах, нетоксичны, не вызывают коррозию сталей и не способствуют повторному осадкообразованию, делая процесс удаления отложений крайне бережным. Также такие составы используются при растворении некарбонатных отложений.

1.5.2 Механические способы удаления отложений

Механические методы удаления основаны на механическом воздействии на отложения. Наиболее широко используемые из них представлены в Таблице 1.3. Методы имеют ограничения в применении, и выбор правильного метода зависит от типа скважины и вида отложений [88].

Таблица 1.3 – Механические методы удаления солевых отложений

Средство, метод	Описание	Очистка прочных перемычек	Очистка камней в трубах	Другие преимущества	Другие недостатки
Выгодное размещение двигателя и измельчителя	Гидравлический двигатель 'Moineau' и измельчитель. Удаление отложений истиранием	Да. Скорость очистки может быть очень низкой	Положительные поверхностные признаки очистки		Статор двигателя и измельчителя дорогие и имеют одноразовый предел 150 °С. Несовместимы с растворителями отложений. Мельница может разрушаться трубами

Импульсный молот	Ударный инструмент с гидравлическим приводом. Высокие ударные усилия разбивают хрупкие отложения	Да. Скорость очистки может быть очень низкой		Положительные поверхностные признаки очистки Простой, грубый метод	Наибольшая мощность потока теряется от трения при циркуляции. Сопла низкого давления не могут удалить инертные отложения
------------------	--	--	--	--	--

Одним из самых первых методов удаления отложений было использование взрывчатых веществ. Взрывы позволяли удалять отложения, но часто повреждали трубы и соединения.

Толстые слои отложений часто очень прочны для удаления безопасным взрывом и имеют малую пористость для быстрого удаления химическими методами. В таких случаях используются различные технологии дробления, сверления и ударные частицы. Ударные инструменты, такие как молоты и дробилки, редко полностью очищают отложения со стенок труб. Когда доступ к отложениям частично затруднен из-за уменьшения диаметра трубы или образования перемычек, то используют специальные инструменты, которые позволяют устранить эти ограничения. Если такое оборудование недоступно, то можно просверлить небольшое отверстие в образовавшейся перемычке, чтобы увеличить поток жидкости. Тем не менее, остаточные отложения на поверхности труб будут способствовать накоплению новых отложений, что затрудняет использование ингибиторов для блокирования источников отложений.

Для удаления отложений со стенок труб и перфорации в течение многих лет используются системы впрыскивания жидкости, такие как Hydroblast (Halliburton) и RotoJet System (BJ–NOWSCO). Эти инструменты оснащены струйными соплами или струйными головками для указания направления жидкости и удаления отложений путем кавитации. Мягкие отложения, такие как каменная соль или обломки пород, удаляются струями

воды. Опыт показывает, что на твердых отложениях, таких как сульфаты, их эффективность ниже.

Добавление малых концентраций твердых веществ, от 1 до 5 %, в водную струю может значительно улучшить ее способность удалять отложения. К сожалению, использование таких абразивных материалов, как песок, может привести к повреждению стальных труб, поскольку, когда отложения убраны, абразивные потоки разрушают сталь так же эффективно, как и отложения.

Компромиссным решением является использование специальных материалов с определенной твердостью в качестве абразивов, способствующих минимальному повреждению стали и максимальному удалению отложений. На основе экспериментальных и физических взаимодействий между абразивными частицами и типичными материалами труб Schlumberger Cambridge Research были предложены новые абразивные материалы, названные Sterling Beads. Эти частицы по разрушительному воздействию на твердые и хрупкие отложения соответствуют песку, тогда как почти в 20 раз меньше разрушают сталь и не повредят трубу, если определенное место подвергается длительному воздействию струи. Абразивные частицы имеют сферическую форму и высокую прочность. Они растворяются в кислоте, не токсичны, что упрощает промывочные операции.

Инженерами Schlumberger Reservoir Completions Center in Rosharon, Texas, USA для удаления отложений была предложена универсальная система Jet Blaster Tool [88, 89], использующая абразивные материалы Sterling Beads. Система удаления отложений также включает в себя специально разработанную программу удаления отложений Jet Advisor Software и программу моделирования обработок скважины CoilCADE, что позволяет выбрать правильный подход к очистке скважин, включающей удаление отложений с поверхности труб, песковых фильтров и из призабойной зоны пласта. Программа Jet Advisor позволяет подобрать конфигурацию струйного инструмента и размер сопла для определенной

скважины, сделать выбор между абразивным и неабразивным (использование только жидкости) методами удаления отложений, а также предупредить о риске повреждения трубы на основе анализов повреждения стали. Программа CoilCADE позволяет выбрать параметры накачки жидкости и проследить за процессом удаления отложений.

Система удаления отложений Jet Blaster Tool успешно прошла испытания на месторождениях в Северном море, западной Африке, южном Техасе и используется как для удаления мягких, так и твердых отложений.

Применяются также акустические методы разрушения и удаления отложений. В одном из последних обзоров [90] рассматриваются результаты обширных исследований и практического применения звуковых волн высокой мощности для удаления отложений из скважины и околоскважинной зоны. Результаты исследования показали, что применение звуковых волн эффективно в удалении различных форм загрязняющих скважину материалов. Показано, что этот процесс можно применять селективно и контролировать мощность воздействия, не разрушая скважинное оборудование и цементаж колонны.

1.5.3 Применение дозирующих устройств на устье скважины

Дозирующие устройства (ДУ) для подачи химических веществ на забой скважины применяются довольно широко в добыче нефти. Прежде всего, ДУ, оборудованные капилляром для глубинного дозирования реагентов, используются для подачи ингибиторов парафиноотложения и деэмульгаторов. В литературе приводится множество конструкций и торговых марок гибких труб (coiled tubing (CT)). В частности, компания BJ Services' Coiled Tubing Division является лидером в производстве CT, ниже приведены торговые названия продукции: Tornado™ Nozzle, Roto-Jet™ Jetting Tool, Circa™ Software, Well-Vac™ Tool, Sand-Vac™ Tool, Lateral

Entry Guidance™ System (LEGS), Vortex™ Wash Nozzle, Downhole Phase Separator Tool

В работах [91-94] обсуждаются различные аспекты использования СТ, в том числе и для удаления сульфата бария. Однако технология СТ в настоящее время все более широко используется для контроля за осложнениями в добыче нефти [92].

1.6 Основные риски солеотложения

Оценка рисков солеотложения и выбор стратегии предупреждения солеотложения на конкретном месторождении должны базироваться на понимании масштабов проблемы. Это в свою очередь, должно определять экономически обоснованный подход к решению проблемы.

К наиболее распространенным рискам относятся:

- наличие и результат солеотложения (перекрытие НКТ, отказ УЭЦН и др);
- возможность эффективного удаления солеотложений (проблема правильной доставки и подачи ингибитора);
- риски, связанные непосредственно с обработкой скважины (несовместимость жидкостей с горными породами или пластовыми жидкостями, вызывающими повреждения пласта; блокирование ствола скважины и др.) [95].

Для того чтобы оценить риск от солеотложения на новых скважинах необходимо провести следующие мероприятия:

- получить информацию о составе воды;
- оценить величину риска, связанного с проблемой солеотложения на основе данных о составе воды;
- рассмотреть возможные методы борьбы с солеотложением и оценить технологическую и экономическую эффективность [95, 96].

1.7 Технологии борьбы с солеотложением

В Таблице 1.4 приведены наиболее применяемые технологии борьбы с солеотложениями.

Таблица 1.4 – Технологии борьбы с солеотложением

Технология	Компании	Предварительная подготовка и условия применения
Задавка ингибитора в ПЗП, Squeeze treatment		
Ингибитор на водной основе	ONDEO Nalko, Champion Servo, TR Oil Services, Baker Petrolite,	Моделирование процесса, Обводненность > 25- 30%, Проницаемость, 5 – 1000 мД, ВТ/ВД, ГРП
Эмульсионный ингибитор	ONDEO Nalko, Champion Servo, TR Oil Services, Baker Petrolite, Norsk Hydro, Clariant (ингибитор)	Моделирование процесса, Обводненность > 0 - 75%, Проницаемость, 5 – 1000 мД, ГРП
Нефтерастворимый ингибитор	ONDEO Nalko, Champion, TR Oil Services, Baker Petrolite, Norsk Hydro, Clariant (ингибитор)	Моделирование процесса, Обводненность > 0 - 45%, Проницаемость, 1 – 1000 мД, ВТ/ВД, ГРП
Ингибитор в капсулах	Baker Petrolite,	Проницаемость, 10 – 1000 мД,
Размещение ингибитора солеотложения в ПЗП при кислотных обработках коллектора, при ГРП с жидкостями и проппантом		
ScaleMAT	Schlumberger	При кислотной обработке коллектора
ScaleFrac, ScalePROP	Schlumberger	При ГРП, жидкости ГРП и проппант с ингибитором
Подготовка воды (удаление солеобразующих ионов)		
Десульфатизация воды	Ercon CFU Technology	
Десульфатизация воды	NATCO Group	

Физические методы		
MagWELL Magnetic Fluid Conditioner (MFC)	Baker Petrolite	Технология магнитного воздействия на флюиды
TSMR (thickness-shear mode resonator)	Nalco/Exxon Energy Chemicals BP/Amoco	Технология контроля солеотложения при акустическом воздействии
Механические и химические методы удаления солеотложений		
Jet Blaster Tool	Schlumberger	Механическое удаление абразивными материалами Sterling Beads. Моделирование процесса.
Hydroblast	Halliburton	Удаление жидкостью
RotoJet System	BJ–NOWSCO	Удаление жидкостью
Промывка комплексоном	Schlumberger	

1.8 Причины, механизм и технологии предотвращения образования хлорида натрия при добыче нефти

Образование отложений галита (NaCl) как правило, наблюдается на месторождениях, пластовые воды которых относятся к категории рассолов. Образование кристаллов галита связано со снижением его растворимости при уменьшении температуры и переходом водной фазы в пар при разгазировании водонефтяной смеси. В связи с этим, отложения галита встречаются на месторождениях, вода которых отличается высоким уровнем минерализации, с высокой пластовой температурой и давлением [97, 98], высоким газовым фактором, например газоконденсатных месторождениях [99].

Наиболее распространенной причиной образования галита является испарение воды, обычно вызванное падением давления в призабойной зоне пласта (ПЗП) и глубинно-насосном оборудовании (ГНО) [100] или в поверхностном оборудовании [101]. Другие возможные механизмы представляют собой охлаждение попутно-добываемого рассола [100], введение некоторых растворителей (метанол или этанол), смешение

несовместимых вод высокой минерализации. Указанные выше процессы приводят к снижению растворимости хлорида натрия ниже порога его растворимости в воде.

Управление галитообразованием обычно осуществляется следующими методами:

1. Постоянное дозирование низкоминерализованной воды;
2. Периодические промывки водой для удаления отложений галита.

Данная технология может применяться в комбинации с солянокислотными обработками, для удаления кислоторастворимых солей (карбонат кальция) [102];

3. Постоянное дозирование ингибитора галитообразования [100];

4. Снижение использования метанола в качестве ингибитора гидратообразования в нефтяных и газовых скважинах, или его замена на моноэтиленгликоль, который имеет существенно меньшее влияние на растворимость хлорида натрия.

Указанные выше методы имеют ограничения в применении. Постоянное дозирование воды или проведение промывок скважины водой могут быть лимитированы из-за отсутствия достаточного количества необходимой низкоминерализованной воды на месторождении. Кроме того, используемая вода должна быть подготовлена соответствующим образом, т.е. иметь низкую коррозионную агрессивность, а ее использование на скважине не приводило к проблемам, связанным с образованием газовых гидратов [100]. В случае если соответствующая вода доступна в необходимом количестве, нужно учитывать склонность данной воды к образованию солей, в частности кальцита или барита, удалить которые с помощью промывок водой не представляется возможным.

Большинство «традиционных» малорастворимых солей (кальцит, барит, гипс и т.д.), образующихся в процессе добычи нефти, имеют двухзарядный катион (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+}), в то время как хорошо растворимая в воде соль хлорид натрия образована однозарядным катионом

(Na⁺). Это одна из причин, почему большинство распространенных ингибиторов солеотложения неэффективно в борьбе с образованием галита. Даже при небольшой степени пересыщения добываемой воды по хлориду натрия, учитывая высокие концентрации его в воде, галит откладывается большими массами в скважинах и нефтепромысловом оборудовании. В этой связи требуется существенно больше реагента для эффективного ингибирования процесса галитообразования, чем для предотвращения, например, сульфатных или карбонатных солей. Обычный диапазон дозирования ингибиторов для контроля процесса образования галита составляет 100-1000 мг/л и выше, что примерно в 10 раз выше, чем для ингибирования, например, кальцита. В процессе добычи нефти попутно-добываемые рассолы с минерализацией 400-500 г/л обладают настолько высокой тенденцией к образованию NaCl, что использование ингибиторов для снижения рисков солеобразования часто является экономически невыгодной технологией.

Механизм образования галита на нефтяных и газовых месторождениях

Породы нефтенасыщенных пластов некоторых месторождений включают галит. Среди таких месторождений следует выделить месторождения Восточной Сибири [104], содержание галита в которых составляет 5 – 10% от общего количества цемента пород.

Галит, как и остальные щелочные галогениды, проявляют своеобразную особенность, а именно: идеальная структура поверхности куба {100} (Рисунок 1.10 а) и ромб-додекаэдра {110} (рисунок 1.10 б, с) не полярны, так как плоскости решетки индексов h00 и hh0 электрически нейтральны. Грани октаэдра {110} (Рисунок 1.10 d, e) нестабильны, так как электростатически полярны, поскольку положительно и отрицательно заряженные плоскости решетки чередуются по четырем эквивалентным направлениям, даже если структура кристаллического объема центральносимметрична [105], поэтому эта структура неустойчива. Эта

особенность означает, что когда галит кристаллизуется из паровой фазы, единственной формой, присутствующей в нем, является куб. Однако при выращивании из чистого водного раствора единственный октаэдр усекает куб, когда пересыщение раствора превышает критическое значение [106].

Природный галит преобладает в морфологии куба, формы ромбододекаэдра и октаэдра встречаются редко. Если кристаллы галита формируются в результате испарения воды, то обычно утрачивается совершенство граней куба, вследствие высоких значений пересыщения, в этой связи наряду с дендритными ветвями, появляются грани в форме бункера. Это основная причина склонности галита к слеживаемости.

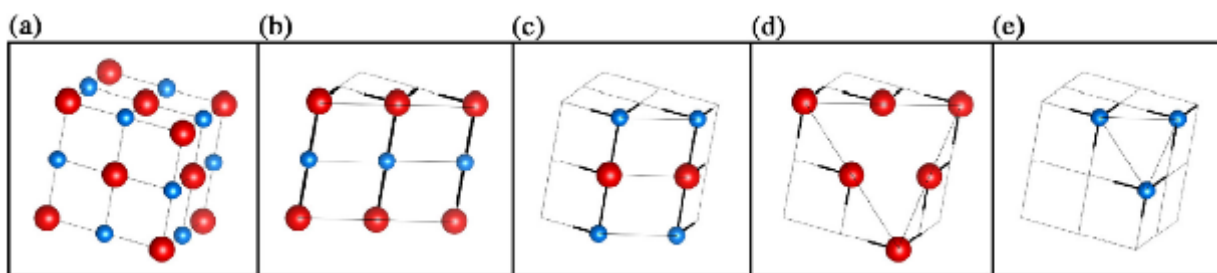


Рисунок 1.10 – Идеальная структура поверхности: (а) куб $\{100\}$; (b, c) ромбододекаэдр $\{110\}$; (d, e) октаэдр $\{111\}$

В работе [106] было установлено, что при выпаривании водного раствора NaCl переход морфологии куб в октаэдр и их стабильность определяется двумя параметрами - начальной пересыщенностью раствора и концентрацией формамида или мочевины. Объяснение этого процесса было сделано в терминах формирования стерических препятствий при взаимодействии диполей молекул формамида и мочевины на реконструированной октаполярной поверхности $\{111\}$, на которой электрическое поле достигает наибольшего значения [103]. Стабильность формы $\{111\}$ должна еще больше увеличиться (по сравнению с полученным в чистом водном растворе), так как дипольный момент мочевины и формамида определенно выше, чем у молекулы воды.

Трехмерное нарастание (3d эпитаксия) между гранями $\{111\}$ -NaCl и $\{00.1\}$ -гранями ромбоэдрической смешанной соли состава $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, образующейся из пересыщенных растворов, наблюдали авторы работы [107]. Это привело к развитию идеи изменения морфологии кристаллов галита за счет действия специфической примеси адсорбированной в виде эпитаксиального слоя.

Тем не менее, с фундаментальной точки зрения исследование механизмов кристаллизации в системе формамид–вода–кристалл NaCl представляется очень перспективной (Рисунок 1.11).

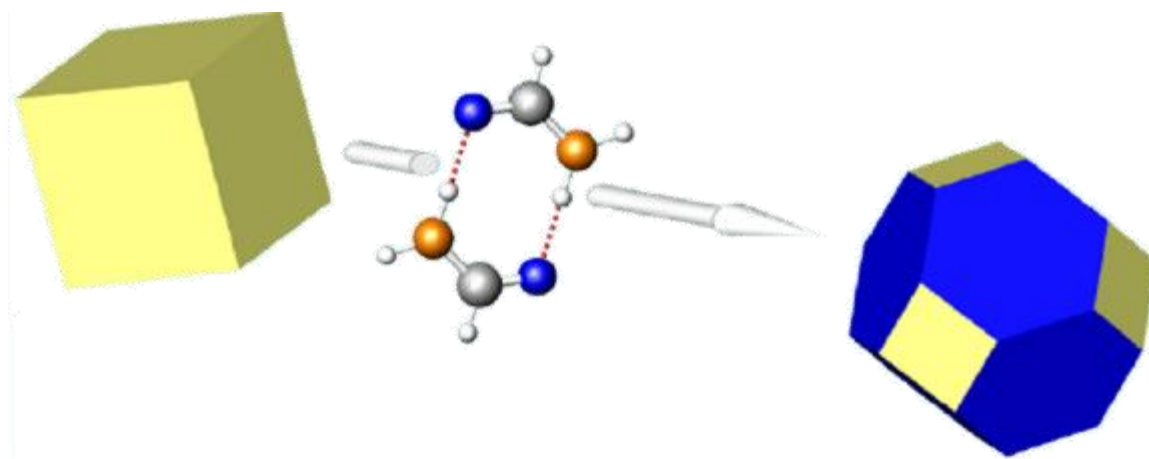


Рисунок 1.11 - Изменение кристаллов NaCl при добавлении формамида во время роста из водного раствора

Ингибирование образования кристаллических веществ (солей) в нефтедобыче

Отложение солей в добыче нефти происходит на всех её технологических этапах и на всех стадиях разработки месторождений [108-114]. Выпадение солей в призабойной зоне пласта добывающих скважин снижает их продуктивность и дебит. Солеотложение на насосном оборудовании приводит к снижению сроков его безотказной работы, к преждевременному ремонту или замене [115-117]. Убытки, вызванные солеотложением в нефтяной промышленности, во всем мире оцениваются в

десятки миллиардов долларов [118, 119]. Отлагаясь в нефтесборных сетях и водоводах, соли снижают пропускную способность трубопроводов, что увеличивает затраты на перекачку скважинных флюидов и подтоварной воды для системы поддержания пластового давления [117]. Концентрируясь на границе раздела фаз, соли повышают стабильность водонефтяных эмульсий, увеличивая затраты на подготовку товарной нефти.

Отложение галита нельзя отнести к распространенным отложениям по той простой причине, что добываемые воды не насыщены NaCl, за исключением воды, добываемой на месторождениях Восточной Сибири (Верхнечонское, Ярактинское, Даниловское, Среднеботуобинское НГКМ) [120-123], продуктивные пласты которых галитизированы [104].

Общие механизмы и модели формирования осадков солей при их кристаллизации из пересыщенных водных растворов рассмотрены в обзоре [124]. Результаты теоретического моделирования и экспериментальных исследований показали важность процессов агрегации и агломерации кристаллов при массовой кристаллизации, способствующих срастанию кристаллов. Наиболее достоверно процесс срастания кристаллов описывает модель, основанная на теории Полака, согласно которой в пересыщенных растворах между ближайшими гранями соседних кристаллов в агрегатах образуются соединяющие их зародышевые мостики. В присутствии примесей скорость кристаллизации может замедляться, более того могут нарушаться механизмы агрегирования и роста.

Специально вводимые примеси, влияющие на кристаллизацию, называют ингибиторами, в том случае если ингибитор изменяет произведение растворимости (ПР), то такие ингибиторы называют термодинамическими. В присутствие, например, комплексонов (ЭДТА, ОЭДФ, НТФ) в стехиометрическом соотношении может существенно увеличивать ПР таких солей как FeS, ZnS, нафтенатов Ca^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$ [44]. Кинетические ингибиторы работают по-другому, главным этапом ингибирования является адсорбция ингибитора на поверхность кристалла.

Кинетические ингибиторы сильно влияют на зародышеобразование при кристаллизации, изменяют скорость роста кристаллов, а также морфологию кристаллов, без существенного изменения их растворимости [126, 127]. Эффект ингибирования может быть очень значительным даже при низких концентрациях. Общеизвестно, что такие ингибиторы снижают скорость роста кристаллов, и часто приводят к модификации кристаллической формы. Влияние ингибиторов на морфологию кристаллов и скорость зародышеобразования достаточно трудно предсказать. Однако для всех случаев ингибирования обязательным первым этапом взаимодействия между ингибитором и микрокристаллом является адсорбция ингибитора на поверхность кристаллического зародыша.

Так покрытие 5% поверхности кристаллов гипса ОЭДФ полностью подавляет рост кристаллов. Нестехиометрические малые количества ингибитора может предотвратить рост кристаллов. В то же время небольшое количество ингибитора, по-видимому, не блокирует процесс кристаллизации полностью. Эксперименты показывают, что рост кристаллов кальцита полностью предотвращается, если примерно 1% поверхности будет покрыта ингибитором [127].

Влияние ингибиторов на скорость кристаллизации может привести к замедлению или увеличению скорости роста кристалла в зависимости от концентрации и степени пересыщенности раствора [128]. Предполагается, что рост кристаллов ингибируется, если кинетика адсорбции медленнее, чем молекулярный или ионный обмен между кристаллом и маточным раствором [129]. С другой стороны, в случае слабой адсорбции, когда взаимодействие ингибитора с кристаллом быстрее, чем молекул кристаллизующегося субстрата, ингибитор не способен полностью блокировать поверхность растущего кристалла. Следствием этого является снижение поверхностной энергии, энергии активации зародышеобразования и роста кристалла. Очевидно, что скорость адсорбции будет зависеть от концентрации ингибитора. В большинстве случаев, однако, наличие примеси снижает

общую скорость роста кристаллов. Эффект ингибирования веществами по механизму адсорбции, может быть эффективен при низких концентрациях ингибитора, но, как правило, эффективность растёт при повышении концентрации, а также при уменьшении пересыщения раствора [130]. Есть другой подход для объяснения замедления роста кристаллов в присутствии ингибиторов, основанный на представлении об адсорбции ингибитора на растущем кристалле и уменьшении площади поверхности кристалла, доступной для роста. Для данного подхода скорость адсорбции и десорбции по сравнению со скоростью роста слоя кристаллов имеют большое значение для оценки эффекта ингибирования. Соотношение скоростей адсорбции и десорбции ингибитора является мерой сродства ингибитора к данной поверхности. Для относительно слабой адсорбции, скорость роста кристаллов замедляется, но без включения ингибитора в кристаллическую решётку [131].

Растворение отложений галита

В работе [132] авторы разрабатывают численную модель растворения галита. Большинство кинетических явлений включают последовательность элементарных стадий реакции, каждая из которых должна преодолеть потенциальный энергетический барьер, чтобы кинетическое явление продолжалось. Теория переходного состояния характеризует скорость, с которой реагенты преодолевают каждый из этих потенциальных энергетических барьеров. При этом теория может быть использована для определения скорости реакции [133]. На Рисунке 1.12 представлена кривая потенциальной энергии растворения NaCl. Теория переходного состояния фокусируется на молекулярной конфигурации активированного комплекса (переходное состояние), который находится наверху потенциального энергетического барьера. Теория переходного состояния утверждает, что прямая скорость реакции является продуктом концентрации активированного комплекса и скорости его разложения. Что касается растворения минералов (в частности галита), данная теория утверждает, что скорости растворения

контролируются кинетикой десорбции активированного комплекса, образованного на поверхности реагирующего минерала [134].

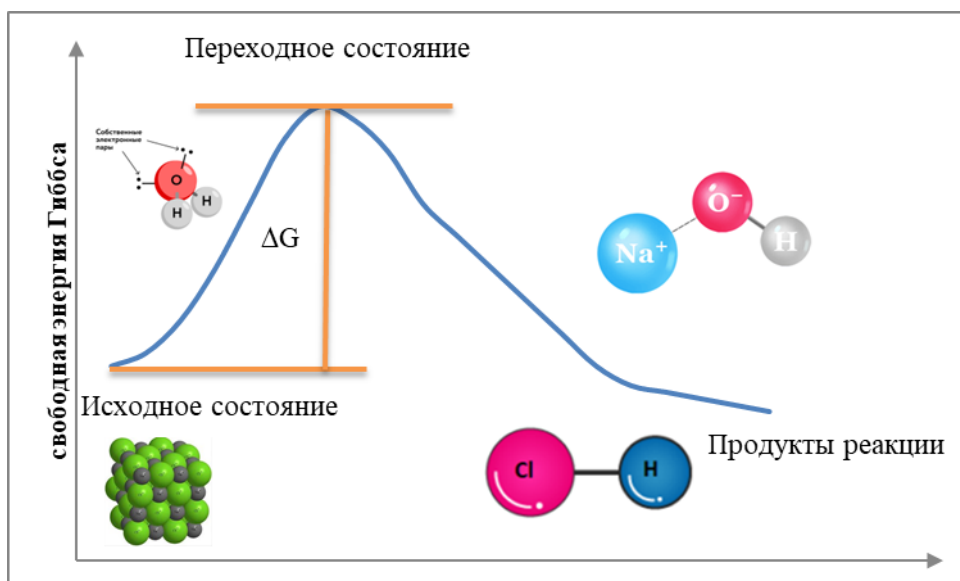


Рисунок 1.12 - Кривая потенциальной энергии растворения NaCl

Для дальнейшего тестирования разработанной модели авторами рассматривалась модель пласта. Было замечено увеличение концентрации ионов Na^+ и Cl^- в пластовой воде в течение 90 суток наблюдения. Наиболее вероятным источником избыточного количества ионов Na^+ и Cl^- является каменная соль (галит), которая содержится в породе пласта и растворяется в пластовой воде в течение времени.

Одним из основных параметров модели является равновесная концентрация ионов Na^+ и Cl^- при заданной температуре. Затем концентрации преобразуются в активность и используются в прогнозировании скорости растворения. Исследуемый авторами пласт имеет среднюю температуру около $55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворимость галита при этой температуре составляет $37\text{ г}/100\text{ г H}_2\text{O}$ или $6,217\text{ моль/л}$ ($363,347\text{ г/л}$). Это равновесие растворимости галита соответствует $142,931\text{ г/л Na}^+$ и $220,416\text{ г/л Cl}^-$.

Согласно принятым законам реактивной кинетики, которые регулируют процесс растворения, максимальная масса соли, которая может растворяться в чистом растворителе при данной температуре и давлении, является постоянной, и изменяется только в случае изменения одного из следующих параметров: температуры, давления, pH и чистоты растворителя. То есть содержит ли растворитель другие растворимые ионы. Используя в качестве примера растворение галита в чистой воде, масса частиц Na^+ и Cl^- в растворителе будет приближаться и, в конечном итоге, достигать постоянной массы равновесия растворения для каждого иона. Как упоминалось ранее, это 142,931 г/л Na^+ и 220,416 г/л Cl^- при 55 °С. Растворение галита в пласте было смоделировано с использованием этих значений и следующих допущений: пластовая температура составляет 50 °С; нейтральный pH; температура постоянна во времени; преимущественного отделения Na^+ или Cl^- от массы галита нет; другие растворенные ионы в закачиваемой жидкости и пластовой воде оказывают незначительное влияние на скорость растворения галита и состояние равновесия; другие реакции в пласте, помимо растворения галита, оказывают незначительное влияние на концентрацию ионов Na^+ и Cl^- в пластовой воде.

Механизм ингибирования галита

Существуют два основных механизма ингибирования, которые описывают химизм предотвращения отложения солей – ингибирование образования центров кристаллизации и ингибирование роста кристаллов. Различные ингибиторы используют тот или иной механизм отдельно или совместно. Данные механизмы признаны как общепринятые в нефтяной промышленности в части карбонатных и сульфатных солей.

Разумно предположить, что ингибиторы галитообразования должны работать путем одного из вышеописанных механизмов [132]. Вдобавок, галит – хорошо растворимая в воде соль, осаждение наблюдается в тех случаях, когда растворимость в воде сильно снижена падением температуры или увеличением концентрации в растворе вследствие испарения части воды

(Рисунок 1.13). Это предполагает участие других механизмов ингибирования, таких как прерывание выпадения соли из-за добавления разных видов ингибиторов. В ранних работах на данную тематику было отмечено, что некоторые ингибиторы проявляют более высокую эффективность, когда добавляются в раствор, который уже находится в пересыщенном состоянии [133].

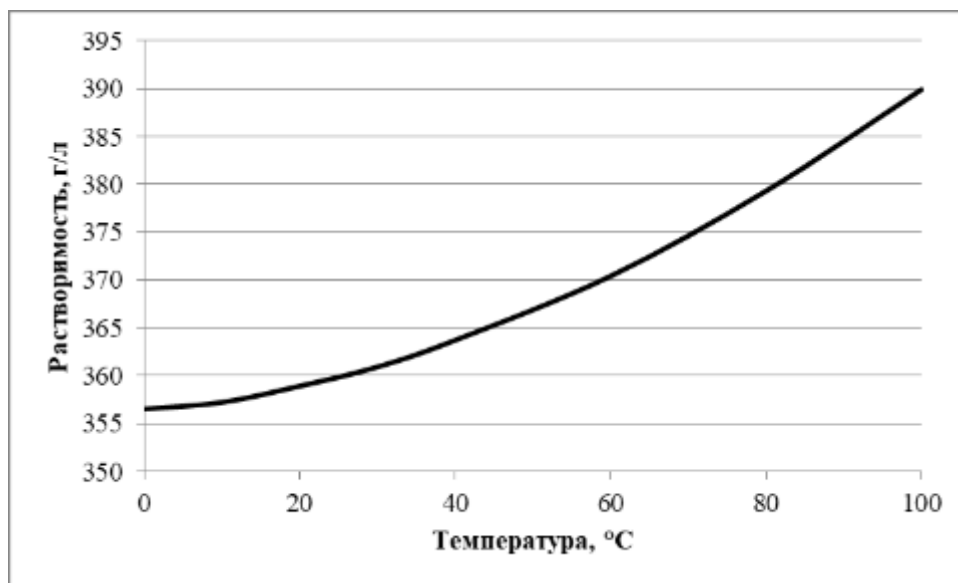


Рисунок 1.13 – Растворимость хлорида натрия в воде в зависимости от температуры

Ингибирование кристаллизации соли и последующего роста кристаллов направлено на уменьшение количества соли, которое может выпадать в осадок из раствора и, что более важно, влиять на морфологию кристаллов так, что образующиеся кристаллы очень маленькие и не способны слипаться. В общем смысле механизм образования солей можно выразить следующим образом:



Наличие пересыщенного раствора является обязательным и самым важным условием для начала кристаллизации. На Рисунке 1.14 приведена диаграмма фазового состояния раствора хлорида натрия. Диаграмма состоит из трех зон:

1) Стабильная зона: недонасыщенный раствор, где не происходит зарождение центров кристаллизации, и имеющиеся кристаллы находятся в растворенном виде;

2) Пересыщенная метастабильная зона: может происходить рост имеющихся кристаллов, однако спонтанное зарождение новых центров кристаллизации отсутствует;

3) Нестабильная пересыщенная зона: происходит быстрое и спонтанное зарождение центров кристаллизации.

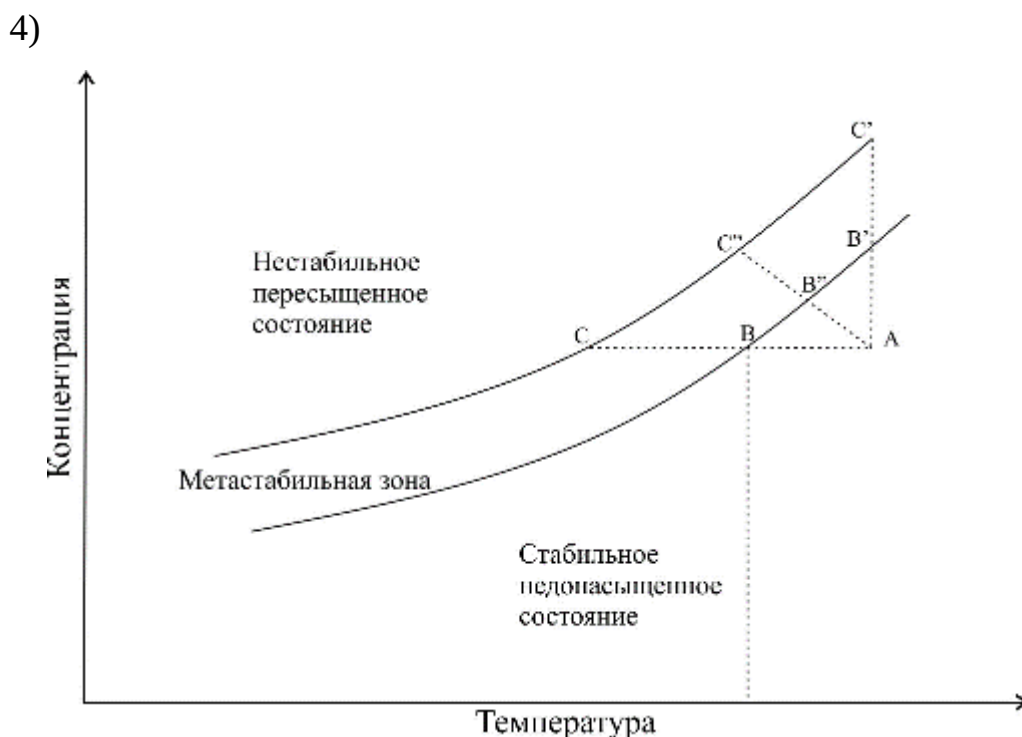


Рисунок 1.14 – Диаграмма фазового состояния раствора хлорида натрия

Пересыщенный раствор может образоваться либо путем охлаждения насыщенного раствора (линия AC на Рисунке 1.14) либо путем увеличения концентрации солеобразующих ионов вследствие испарения части воды в

растворе (линия AC'). Также пересыщенный раствор может являться следствием комбинации этих процессов (линия AC'').

Образование центров кристаллизации это первая стадия процесса кристаллизации. Считается, что образование новых центров кристаллизации запускается серией бимолекулярных столкновений, в результате которых образуются зародыши будущих кристаллов (Рисунок 1.15). До тех пор, пока размер зародышей кристаллов не превышает некое критическое значение r_c , раствор считается стабильным. После того, как критический размер зародыша превышен, образуется стабильный центр кристаллизации, который затем образует стабильный кристалл.

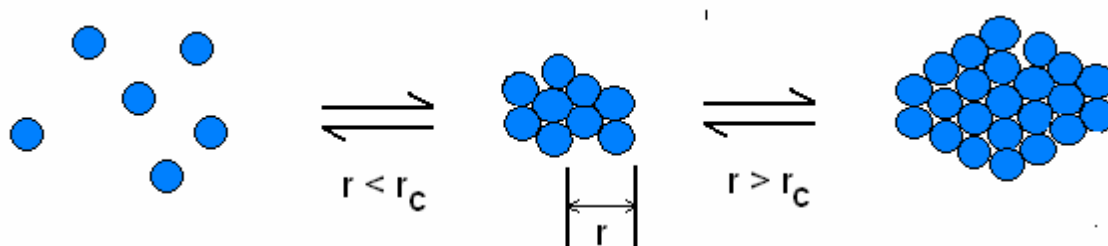


Рисунок 1.15 – Агрегация молекулярных кластеров, ведущих к зарождению кристалла

Единицы роста диффундируют из пересыщенного раствора на поверхность ядер и включаются в кристаллическую решетку, что приводит к росту кристаллов. На Рисунках 1.16-1.18 представлены типичные механизмы роста кристаллов галита. Адсорбция кристаллического элемента на поверхности растущего кристалла может произойти в трех возможных местах (Рисунок 1.16):

- 1) Поверхность. Включение на плоской поверхности, имеющей только один участок (или поверхность) для возможного межмолекулярного взаимодействия (синий кристалл);
- 2) Ступень. Включение на поверхности, имеющей два участка возможного взаимодействия (желтый кристалл);

3) Излом. Три участка возможного взаимодействия (красный кристалл).

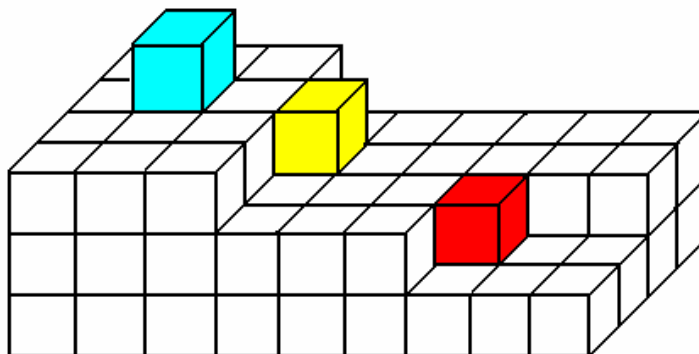


Рисунок 1.16 – Возможные места для роста кристалла

Кристаллообразующие элементы с наивысшим координационным числом наиболее сильно связаны с поверхностью. Включение на изломе является наиболее энергетически выгодным. Кроме того, включение на изломе обеспечивает два новых излома, поэтому формирование кристалла становится процессом повторяющихся шагов с увеличением поверхностей для роста. Рост кристалла может следовать двум возможным механизмам: либо спиральный рост при винтовых размещениях, либо двумерный рост.

При реализации механизма двумерного роста (Рисунок 1.17), прежде чем рост может произойти, должно образоваться монослойное островное ядро, называемое двумерным ядром. Это островное ядро является источником новых ступеней и изломов, через которые дополнительные кристаллы могут присоединиться к поверхности. Выбранный излом является приоритетным для роста кристалла до тех пор, пока поверхность не будет полностью сформирована и необходимо будет новое островное ядро для дальнейшего роста. Данный механизм реализуется только при сравнительно высоких степенях перенасыщения, так как достаточно трудно создать ядро на уже плоской поверхности кристалла.

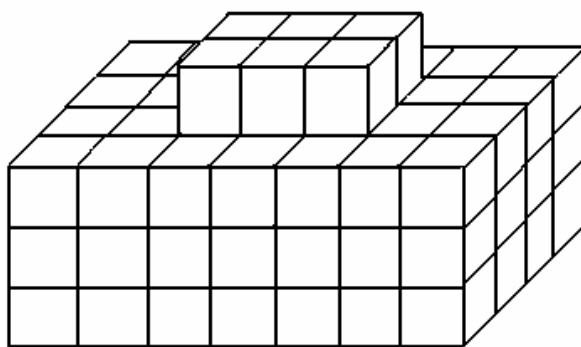


Рисунок 1.17 – Двумерный рост

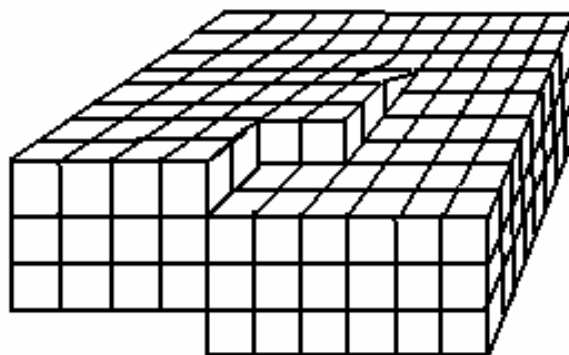


Рисунок 1.18 –
Винтовое размещение

При сравнительно низкой минерализации, рост кристаллов осуществляется по механизму винтового размещения (Рисунок 1.18). Эта модель основана на дефектах структуры кристаллической решетки, вызванных напряжением внутри кристаллической решетки, которое приводит к образованию спиральных насыпей. Эти ступени мономолекулярной высоты обеспечивают энергетически выгодные положения для дальнейшего осаждения, аналогичного местам излома двумерной модели. Винтовое размещение является постоянным источником новых шагов, обеспечивая механизм для непрерывного роста при меньшей степени перенасыщения, чем того требует реализация механизма двумерного роста.

Форма кристалла определяется различными скоростями роста разных граней кристалла. Кристаллы, такие как галит, растут почти равномерно во всех трех измерениях, и, следовательно, преимущественно представляют собой кубическую форму. Введение химических примесей может оказать глубокое влияние на скорость роста одной или нескольких граней даже при очень низких концентрациях. Эти примеси могут присутствовать в самом растворе. Например, пластовый рассол представляет собой сложную смесь различных анионов и катионов и может содержать следовые количества

тяжелых металлов и, кроме того, органических соединений из сырой нефти, которые имеют некоторую растворимость в воде.

Химические добавки или ингибиторы намеренно добавляются для получения желаемого морфологического изменения. Адсорбируясь на определенных поверхностях, эти добавки могут замедлить и, в конечном счете, даже остановить рост кристалла. Эффект адсорбции представлен на Рисунке 1.19. Большая адсорбция ингибитора (черные точки) на нижний слой препятствует росту соседнего слоя и мешает ему завершиться. Впоследствии рост следующего слоя также тормозится.

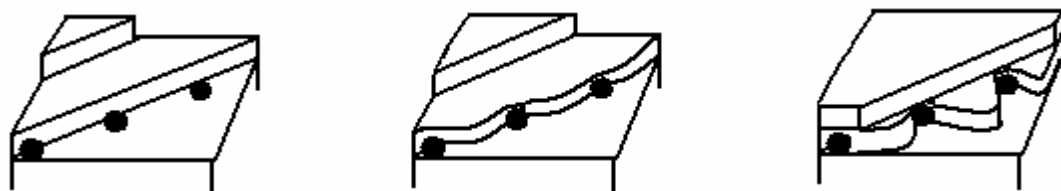


Рисунок 1.19 – Воздействие химических примесей изменяет форму и скорость роста кристаллов

Влияние ингибиторов гидратообразования на процесс образования галита

Газовый гидрат — это твердое кристаллическое вещество, внешне напоминающее лед или снег, состоящее из молекулы углеводородного газа, заключенной в «решетку» из молекул воды. Гидраты образуются в специфических термобарических условиях и могут вызывать серьезные проблемы при добыче нефти и газа. Основным методом предотвращения образования газовых гидратов является использование ингибиторов гидратообразования. Существует два типа ингибиторов гидратообразования: низкой дозировки (кинетические) и термодинамические. Кинетические ингибиторы — это химические соединения, которые замедляют процесс образования гидратов. Термодинамические ингибиторы работают по

принципу смещения критической точки начала гидратообразования в сторону более низких температур и высоких давлений.

Термодинамические свойства растворов электролитов при высоких температурах и давлениях имеют теоретическое и важное экономическое значение в горной, нефтяной и других отраслях промышленности. Несмотря на увеличение в последние годы экспериментальных данных по термодинамическим свойствам водных электролитов при высоких температурах и давлениях [134, 135], аналогичные данные для смешанных растворителей при высоких температурах, практически отсутствуют. В нефтяной и газовой промышленности органические растворители (такие как метанол, этанол, моноэтиленгликоль (МЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ)) часто используются для предотвращения образования газовых гидратов [136]. Эти типы ингибиторов в основном эффективны при высоких концентрациях активной основы. Использование высокой концентрации активной основы отрицательно влияет на образование солей. При высокой степени насыщенности раствора, например при добыче некоторых пластовых солевых рассолов, даже небольшого количества активной основы ингибитора гидратообразования часто достаточно, чтобы спровоцировать процесс выпадения солей [136].

Эффект добавления ингибиторов гидратообразования на процесс выпадения хлорида натрия представлен на Рисунке 1.20 [137]. По представленным результатам можно утверждать, добавление метанола значительно увеличивает индекс насыщения (SI , уравнение 1.4) солевого раствора относительно хлорида натрия. В тоже время, МЭГ и ТЭГ оказывают значительно меньшее влияние на растворимость хлорида натрия, чем метанол. Также для данных ингибиторов гидратообразования наблюдается снижение индекса насыщения по галиту при больших концентрациях метанола, МЭГ и ТЭГ. Данное снижение, судя по всему объясняется тем, что хлорид натрия имеет ограниченную растворимость даже в чистых метаноле,

МЭГ и ТЭГ. Например, растворимость хлорида натрия в метаноле равна 1,49 г/100 мл.

$$SI \text{ (галит)} = \log_{10}(SR) = \log_{10} \left(\frac{a_{Na^+} a_{Cl^-}}{K_{sp, NaCl}} \right) = \log_{10} \left(\frac{[Na^+] \gamma_{Na^+} [Cl^-] \gamma_{Cl^-}}{K_{sp, NaCl}} \right), \quad (1.4)$$

где:

SI – индекс насыщения;

SR – коэффициент насыщения;

a_{Na^+} и a_{Cl^-} – активность ионов Na и Cl;

$K_{sp, NaCl}$ – константа растворимости NaCl;

$[Na^+]$ и $[Cl^-]$ – концентрации ионов Na и Cl;

γ_{Na^+} и γ_{Cl^-} – коэффициент активности ионов Na и Cl.

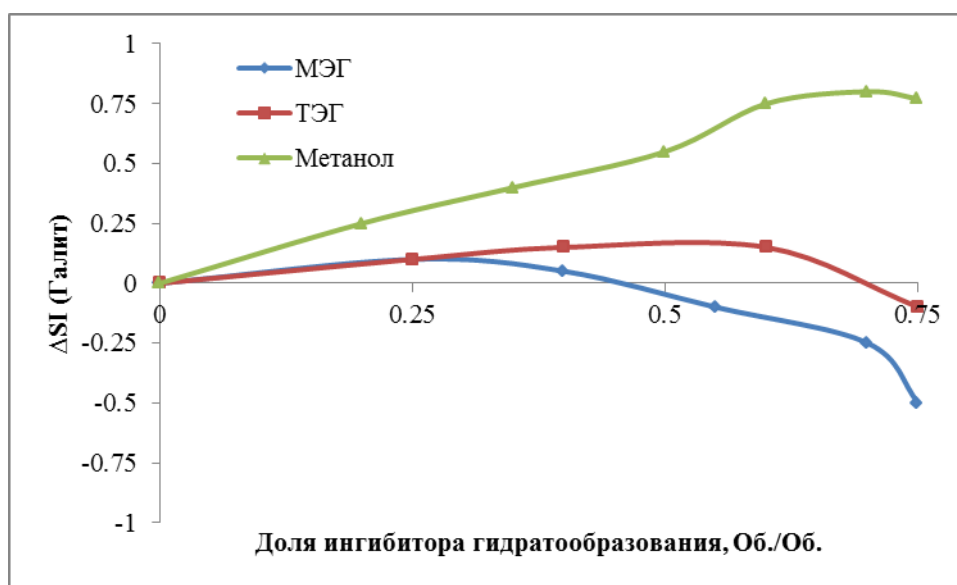


Рисунок 1.20 – Влияние добавления ингибиторов гидратообразования на индекс насыщения пластовой воды по галиту. Температура 25 °С, минерализация 303160 мг/л

Влияние метанола на отложения хлорида натрия имеет сложный характер и потенциально несет в себе опасности. Значение индекса насыщения (SI) для галита всегда существенно ниже, чем для кальцита или барита, но, ввиду его высокой растворимости в воде, любое нарушение

равновесия может спровоцировать быстрое образование и осаждение большого количества галита.

Большинство исследователей фокусируются на метаноле, как самым распространенным ингибитором гидратообразования, и, потенциально, самым опасным с точки зрения выпадения солей при взаимодействии с высокоминерализованными попутно-добываемыми водами. Замена метанола на МЭГ или ТЭГ снижает риски выпадения солей при контакте с рассолами [138]. Однако при использовании МЭГ или ТЭГ возникают другие проблемы, такие как эффективность, стоимость и экологические риски. Кинетические ингибиторы лишены вышеупомянутых рисков и могут рассматриваться как достойная замена метанолу в вопросе защиты скважин и наземной инфраструктуры от газовых гидратов.

Ингибирование процесса образования галита

Галит (хлорид натрия, NaCl) в нефтяной промышленности принято считать «нетрадиционной» солью. Однако с увеличением числа месторождений, характеризующихся высокими температурами и давлениями, высоким газовым фактором, большой минерализацией пластовых вод, проблема образования и отложения галита в научной литературе получает все большее освещение [104, 139, 140]. Осаждение галита может привести к уменьшению проходного сечения насосно-компрессорных труб (НКТ) в скважине, ухудшению работы наземного технологического оборудования, заклиниванию насосов. Глубокие высокотемпературные скважины особенно восприимчивы к отложению галита, так как они могут быть подвержены большей степени охлаждения, что является одним из основных факторов отложений. В отличие от обычных карбонатных и сульфатных отложений, для галитовых отложений движущая сила осадкообразования мала, но концентрация ионов огромна [141].

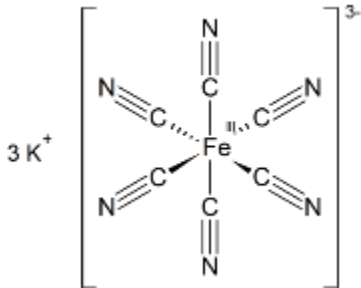
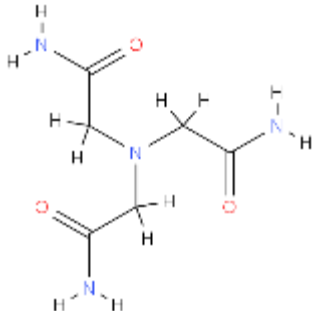
Самым распространенным методом противодействия галитовым отложениям является периодическая, либо непрерывная обработка призабойной зоны проблемных скважин пресной или менее соленой водой.

Данный подход является достаточно эффективным и экономически выгодным. Однако его реализация не всегда возможна, ввиду недоступности необходимого объема воды, а также не всегда представляется возможным вводить воду в необходимом объеме в обрабатываемые зоны. В таких случаях субстехиометрические химические ингибиторы галитообразования являются приемлемой альтернативой.

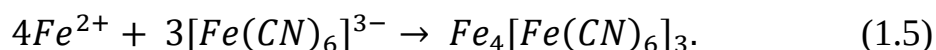
В научной литературе достаточно хорошо описаны механизмы ингибирования, однако вопрос оптимального химического состава ингибиторов галитообразования остается открытым по сей день. Ранние научные работы изучали влияние полисахаридных электролитов (каррагинан и альгинат натрия) на процесс кристаллизации галита [142]. Эксперименты по исследованию механизма зародышеобразования вместе с наблюдениями морфологии кристаллов показывают, что происходит адсорбция ингибитора на растущих поверхностях кристаллов, влияя на гетерогенный процесс зародышеобразования. Как следствие, сильно страдают гетерогенные и вторичные процессы зародышеобразования. Изучение морфологии кристаллов позволяет предположить, что добавки ингибируют зарождение краев и позволяют росту дислокаций стать доминирующим.

Двумя наиболее хорошо описанными ингибиторами в литературе являются нитрилотриацетамид (NTAA) и феррицианид калия (Таблица 1.5). NTAA успешно ингибирует образование галита, но с достаточно высокой дозировкой – от 250 до 500 мг/л. Данный реагент устойчив к высоким температурам и имеет относительно благоприятный профиль биodeградации [139, 143], хотя и дорог в производстве.

Таблица 1.5 – Наиболее распространенные действующие вещества ингибиторов галитообразования

№	Название	Химическая формула	Структурная формула
1	Гексацианоферрат(III) калия (феррицианид калия, красная кровяная соль, potassium ferricyanide)	$K_3[Fe(CN)_6]$	
2	Нитрилотриацетамид (nitrilotriacetamide, NTAA)	$C_6H_{12}N_4O_3$	

Феррицианид калия также успешно ингибирует образование галита, однако он может быть отравлен ионами двухвалентного железа, что приводит к процессам вторичного осадкообразования с выпадением нерастворимых соединений железа (уравнение 1.5) [144]. В этой связи, в комбинации с феррицианидом калия должен присутствовать хелатный агент (лимонная, нитротриуксусная кислоты и др.).



Успешный опыт промышленного применения феррицианида калия в качестве ингибитора галитообразования представлен в работе [100]. Было отмечено, что в реальных условиях эффективность реагента была снижена по сравнению с лабораторными, где эффективность составила почти 100%. Авторы связывают данное явление с неполной совместимостью реагента с попутно-добываемой водой, содержащей большое количество растворенного железа. В ходе трехмесячных опытно-промышленных испытаний полной

защиты от отложений галита добиться не удалось, однако межочистной период был значительно увеличен.

В работе [145] описан обширный и эффективный опыт промышленного применения ингибитора галитообразования в условиях высокоминерализованных вод нефтегазового бассейна Виллистона (Северная Дакота, США). Пластовые воды Баккенской формации бассейна Виллистона представляют собой рассолы минерализацией более 250 000 мг/л.

Высокая минерализация попутно-добываемых вод обуславливает большие проблемы с солеотложением, в том числе и с галитом. Проблемы с солеотложением наблюдались как в скважине, так и в поверхностном оборудовании. В поверхностном оборудовании для удаления отложений галита проводились промывки пресной водой каждые 2 – 3 суток. Для увеличения межочистного периода (МОП) было принято решение применять ингибитор галитообразования производства компании Baker Hughes (природу реагента производитель не разглашает). Реагент подавался в скважину по технологии постоянного дозирования с начальной дозировкой 1500 мг/дм³, которая в процессе опытно-промышленных испытаний ОПИ была снижена до 300 мг/дм³. Таким способом обеспечивалась защита выкидных линий. Изначально ОПИ проходили на 4 скважинах, и ввиду получения положительных результатов, объекты испытаний были увеличены до 26 выкидных линий скважин. Экономический эффект от применения данного реагента заключался в сокращении затрат на проведение регулярных промывок пресной водой и составил ~\$340,000 за скользящий год.

Следующим объектом применения данного реагента были добывающие скважины, в которых для минимизации проблем, связанных с отложением галита, применялась технология постоянного дозирования пресной воды в затрубное пространство. Однако данная технология не позволяла полностью избавиться от отложений галита. Было принято решение в подаваемую воду добавлять ингибитор галитообразования с

дозировкой 150 мг/дм³. Данное решение позволило не только полностью исключить отложения галита на глубинном насосном оборудовании (ГНО), но и сократило объем применяемой пресной воды на 30%.

Ещё одной технологией применения данного ингибитора галитообразования является добавление его в пресную воду, используемую для периодических промывок ГНО от отложений галита. Периодичность промывок составляла в среднем 1 раз в 7 суток. Добавление в промывочный раствор ингибитора галитообразования в дозировке 1500 мг/дм³ позволило увеличить межпромывочный интервал более чем в 2 раза.

В работе [146] описан опыт применения разработанного авторами нового термостабильного ингибитора галитообразования (природа ингибитора не раскрывается). Разработанный ингибитор применялся по технологии задавки в пласт на двух газовых скважинах: первая скважина высокотемпературная (216 °С), образование галита вызвано частичным испарением воды. Без применения ингибитора данная скважина нуждалась в промывках водой от галита каждые 48 – 72 часа. Объем пресной воды, необходимой для промывки, составлял 30 – 80 м³. Высокая стоимость сервисных работ в купе с потерей добычи из-за постоянных остановок скважины вынудили авторов искать новые пути борьбы с образованием галита. Первая операция по задавке разработанного авторами ингибитора позволила увеличить межпромывочный период данной скважины в 7 раз – до 21 суток. Рабочая дозировка ингибитора была принята равной 100 мг/дм³. При увеличении дозировки до 200 мг/дм³ межпромывочный период был увеличен до 40 суток. Однако по результатам ОПИ была отмечена слабая корреляция дозировок, установленных по результатам лабораторного тестирования и опытного применения.

Вторая газовая скважина, на которой применялся разработанный авторами [147] ингибитор, характеризуется более низкими пластовыми температурами (121 °С) и попутно-добываемыми водами более высокой минерализации. Промывка данной скважины от галита осуществлялась один

раз в 2-3 недели, объем промывочного раствора около 8 м³. Первичная обработка данной скважины задавкой ингибитора галитообразования в ПЗП показала хорошие результаты – скважина проработала без промывок около 4 месяцев.

Лабораторное тестирование ингибиторов галитообразования

В мировой практике отсутствует общепринятая стандартная методика тестирования осаждения галита и его ингибирования. Разные исследовательские лаборатории используют различные методики. В основе всех методик лежит моделирование процессов, происходящих в скважине: горячие насыщенные растворы охлаждаются до определенной температуры, вызывая выпадение галита. Существуют два широких направления, которые могут моделировать в лабораторных условиях данные процессы. Они условно могут быть разделены на статические и динамические.

Обычный *статический тест* достаточно хорошо освещен в литературе [104, 105]. Методология тестирования включает в себя насыщение водного раствора хлорида натрия при высокой температуре с последующим охлаждением раствора для его перенасыщения. Данная процедура проводится в присутствии и отсутствии ингибитора солеотложения, и по разнице масс выпавших солей делается заключение об эффективности применяемого реагента. Есть несколько способов проведения данного теста. Один из них — это добавление 35 г или более в 100 мл дистиллированной воды, гомогенизация раствора при температурах выше 80 °С в течение нескольких часов и последующее охлаждение раствора до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывается, высушивается и взвешивается. Основной недостаток этого метода это отсутствие возможности оценки кинетики процесса осаждения солей [100].

В других работах описывается методика достижения перенасыщения раствора путем частичного выпаривания воды из насыщенного раствора хлорида натрия [145]. Данный метод тестирования сравнительно более точно моделирует процессы, проходящие в скважине, и в данном способе глубина

пересыщения значительно меньше, по сравнению со статическим тестом. Для того чтобы достичь более глубоких степеней пересыщения раствора, в научной литературе описаны другие методики [100, 113]. Основной принцип, заложенный в этих методиках, это смешение несовместимых вод – насыщенный раствор хлорида натрия и раствор, содержащий в своем составе хлорид натрия и хлорид кальция. Данный способ позволяет добиться сравнительно большей степени перенасыщения раствора практически мгновенно, смешивая несовместимые растворы при постоянной температуре. Степень перенасыщения при использовании данной методики может варьироваться в зависимости от реальных условий на скважине. В ходе дальнейшего развития данной методики было установлено, что смешение насыщенного раствора хлорида натрия с небольшими количествами насыщенных растворов хлорида лития, кальция, магния вызывает практически мгновенное перенасыщение раствора и выпадение в осадок хлорида натрия [113]. Смешивание раствора хлорида натрия с насыщенным раствором гидроксида натрия также вызывает перенасыщение и осаждение хлорида натрия, однако значение pH полученного раствора будет сильно завышенным в сравнении с реальными скважинными условиями.

В работе [152] проведено прямое сравнения результатов динамического теста (описание методики ниже) с результатами охлаждения в статическом режиме. Было обнаружено достаточно большое расхождение результатов, полученных разными методами. Был сделан вывод, что динамическое тестирование процесса отложения галита представляет собой более воспроизводимый метод и позволяет смоделировать скважинные условия в лаборатории более полно.

При реализации в лаборатории статического теста есть возможность наблюдать *in situ* морфологию кристаллов в растворе с использованием микроскопии. Это позволяет определить, как добавление ингибитора влияет на размер, форму, характеристики роста кристаллов галита, а также какое

количество кристаллов образуется в ингибируемой и неингибируемой среде [118].

Одной из разновидностей статического теста является *тест на скорость изменения прозрачности раствора (kinetic turbidity test (KTT))* [149, 150]. В рамках данного эксперимента об эффективности тестируемого ингибитора галитообразования судят по изменению индукционного периода образования соли при различных дозировках ингибитора. Индукционный период образования соли определяется как время от начала смешения катионных и анионных растворов до времени, когда произошло фактическое образование соли.

Методика тестирования следующая: в рассчитанный объем раствора, содержащего анионную часть, добавляется определенное количество тестируемого ингибитора. Далее в данный раствор добавляется катионная часть. Тест проходит при постоянном перемешивании раствора на магнитной мешалке. Прозрачность раствора регистрируется с использованием лазерного излучения с длиной волны 650 ± 10 нм. Данный метод тестирования является достаточно простым, быстрым и эффективным способом оценить эффективность ингибитора галитообразования.

Динамическое тестирование ингибиторов галитообразования также можно проводить несколькими способами. В целом данная методология рассмотрена в научной литературе достаточно скудно. Детальное описание данной методики приведено только в работе [151]. В данной работе нагретый гомогенный раствор хлорида натрия пропускается через охлажденный капилляр с постоянным измерением давления в системе, которое позволяет увидеть начало процесса образования и отложения галита (Рисунок 1.21). Изменение давления в процессе прокачивания раствора в отсутствии и присутствии ингибитора галитообразования позволяет определить его эффективность. Данная работа показала, что из раствора определенной минерализации в процессе динамического тестирования наблюдается выпадение галита, а в процессе статического теста не наблюдается.

Причиной этого может служить образование метастабильного состояния раствора, из которого в статических условиях галит не выпадает, а при динамическом прокачивании через капилляр в условиях постоянного перемешивания наблюдается выпадение галита.

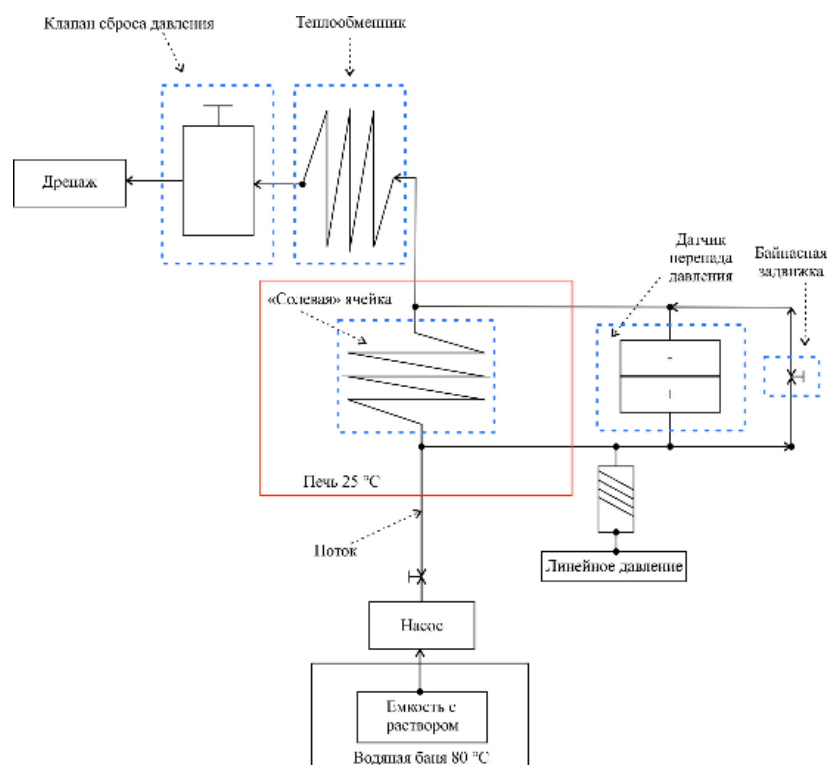


Рисунок 1.21 – Принципиальная схема установки для динамического тестирования

Существуют другие способы проведения динамического тестирования, которые учитывают некоторые особенности проведения более сложных статических тестов. Они включают в себя смешение в капилляре динамического теста несколько несовместимых растворов. Первый – раствор хлорида натрия, близкий к насыщению. Во втором растворе содержится расчетное количество хлорида кальция, магния или лития. Третий раствор также содержит хлорид натрия с добавкой тестируемого ингибитора в определенной дозировке. Изменяя соотношения растворов между собой можно установить минимально необходимую дозировку тестируемого ингибитора для обеспечения течения раствора.

1.9 Геолого-физическая характеристика объекта исследований

Рассматриваемое в настоящей работе месторождение открыто в 1978 году, введено в разработку в 2008 году. Промышленная нефтегазоносность на месторождении связана с песчаниками нижнемотской подсвиты (верхнечонские пласты Вч1, Вч2, Вч1+2), карбонатами среднемотской подсвиты (преображенный пласт Пр), карбонатами усольской свиты (осинский горизонт – пласт Ос). В работе рассматриваются терригенные отложения нижнемотской подсвиты. Стратиграфическая модель непского горизонта приведена на Рисунке 1.22.

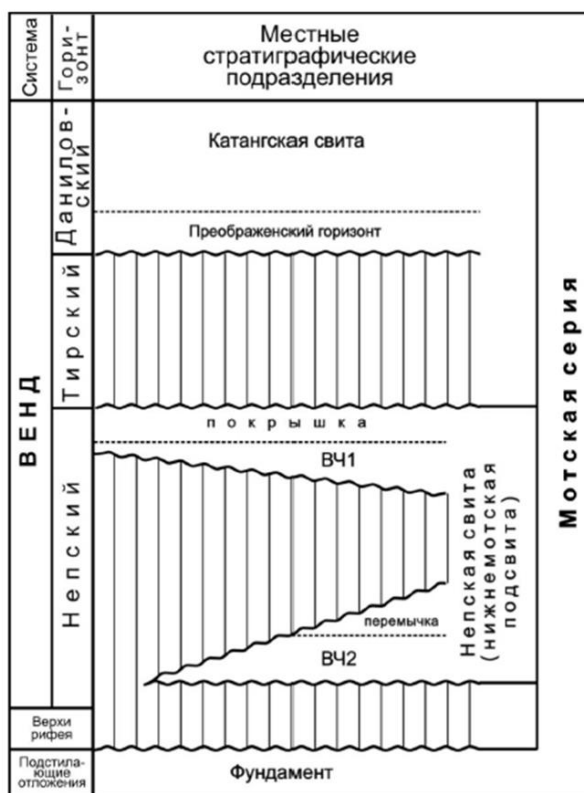


Рисунок 1.22 – Стратиграфическая модель вендского терригенного комплекса

Рассматриваемое месторождение многопластовое, сложное по степени геологического строения, пласты имеют высокую лито-фациальную

изменчивость. В разрезе отложений венда – нижнего кембрия выделяются как продуктивные объекты с доказанной нефтеносностью, так и ряд перспективных объектов. Промышленные запасы нефти и газа приурочены к карбонатным (осинский (Б1), преображенский (Б12), усть-кутский (Б3-4)), и терригенным (верхнечонский (В10, В13)) горизонтам. Возможная перспективность связывается с межсолевыми пластами усольской свиты.

Верхнечонский горизонт представлен терригенными отложениями непской свиты вендского возраста. С ним связаны основные запасы нефти месторождения. Горизонт включает в себя два пласта: верхний – ВЧ1 (или В10 в соответствии с региональной индексацией) и нижний – ВЧ2 (В13) толщиной 2,2-26,0 и 5,5-20,2 м, соответственно. Эти пласты разделяются глинистой перемычкой толщиной 1,4-24,0 м. Толщина перемычки закономерно уменьшается в северо-западном направлении и в районе скважин 102, 40, 51, 33, 52, 122, 79, 21 и др. полностью выклинивается. Здесь пласты ВЧ1 и ВЧ2 сливаются и представляют единую гидродинамически связанную зону. В этом же направлении прослеживается уменьшение и выклинивание нижнего пласта ВЧ2, отсутствие которого отмечается в северо-западной части месторождения. Кровлей верхнечонского горизонта является подошва регионально выдержанной пачки аргиллитов толщиной 6,8-10,8 м, которая служит крышкой верхнечонского горизонта. Подошвой служат отложения коры выветривания фундамента или фундамент.

Верхнечонский горизонт входит в состав непской свиты. Представлен двумя песчаными пластами (Вч1 и Вч2), разделенными в восточной и центральной частях площади глинистой перемычкой.

Общие толщины изменяются от 4,6 до 65,7 м при среднем значении 29 м. Средние эффективные толщины составляют 13,3 метров, интервал изменения от 0,8 до 29,2 м. Эффективные нефтенасыщенные толщины по пласту Вч изменяются от 0,7 м до 24,7 м. Среднее значение нефтенасыщенной толщины составляет 11,7 м. Минимальная газонасыщенная толщина 0,2 м, а максимальная 10,2 м. Среднее значение

газонасыщенной толщины составляет 2,8 м. Среднее значение песчанистости по пласту составляет 0,48 доли единиц при средней расчлененности пласта 4 (максимальное количество пропластков достигает 10).

По данным ГИС среднее значение проницаемости составляет 272 мД, пористости – 15 %, при этом значение пористости нефтенасыщенной части составляет 14 %, а газонасыщенной части – 12 %.

Пласты Вч непского горизонта сложены песчаниками, с прослоями гравелитов, алевролитов и аргиллитов. Классификация обломочных пород по гранулометрическим классам приводится в соответствии с традиционной отечественной шкалой. Пелитовая фракция – размер зерен менее 0.01 мм. Алевролиты разделены на три гранулометрические фракции: мелкозернистые алевролиты – размер зерен от 0.01 до 0.025 мм, среднезернистые – от 0.025 до 0.05 мм, крупнозернистые – от 0.05 до 0.10 мм. Песчаники разделены также на три гранулометрические фракции: мелкозернистые – размер зерен от 0.10 до 0.25 мм, среднезернистые – от 0.25 до 0.50 мм, крупнозернистые – от 0.5 до 1.0 мм. Гравелиты тоже разделены на три фракции: мелкообломочные – размер зерен от 1.0 до 2.5 мм, среднеобломочные – от 2.5 до 5.0 мм, крупнообломочные – от 5.0 до 10.0 мм.

Проведен анализ распределения по основным породообразующим минералам, определенным по данным керна в результате совместного анализа шлифов и метода РСА (Рисунок 1.23). Полученные распределения раздельно для пластов близки. Значительные отличия наблюдаются только по содержанию галита и суммарного содержания глин. Близость геологического возраста пород, содержания основных породообразующих минералов, диапазона распределения ФЕС указывают на однотипность пластов Вч1 и Вч2, что позволяет использовать единую петрофизическую модель (учитывающую глинистость и засоление) для этих объектов.

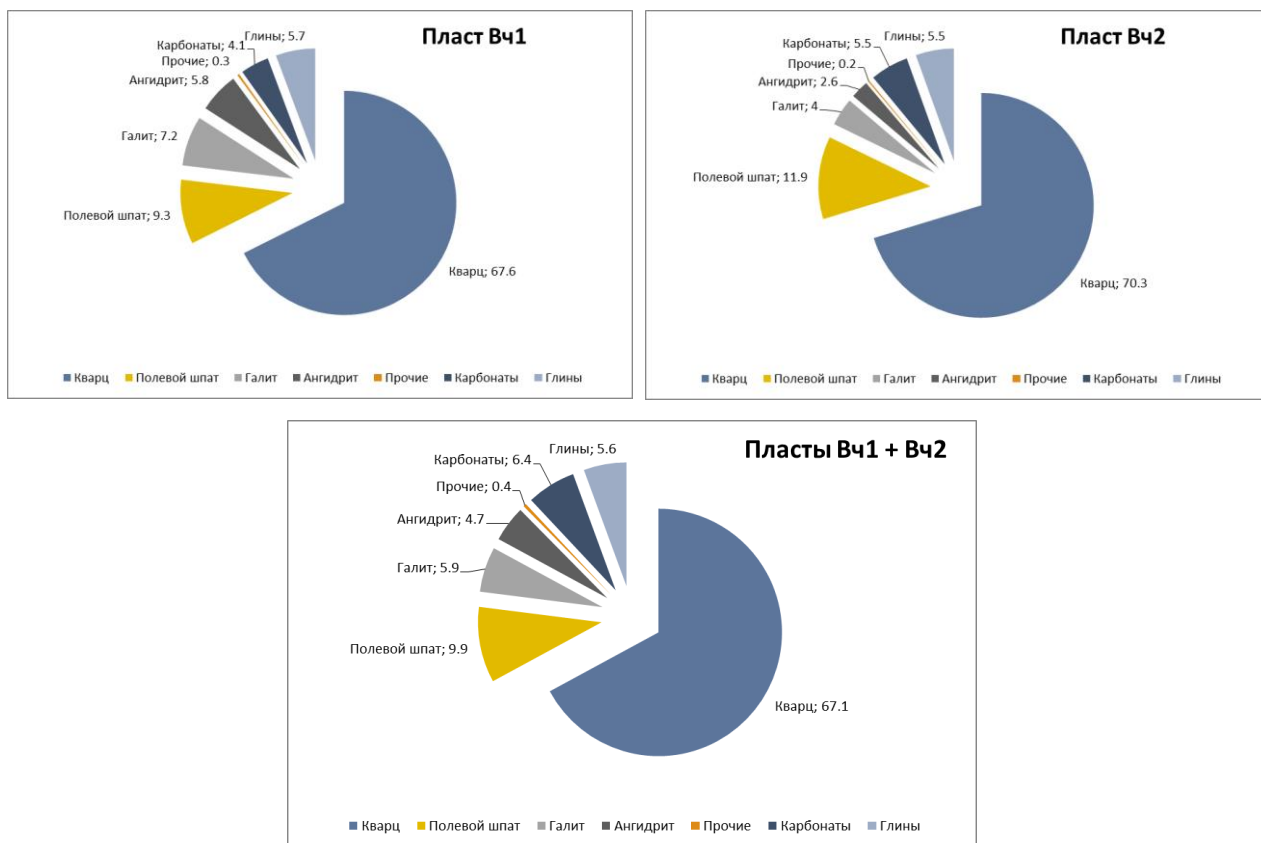


Рисунок. 1.23 – Распределение минералогического состава пород, определенного по данным РСА

Отдельно проведен анализ по исследованиям РСА глин (Рисунок 1.24).

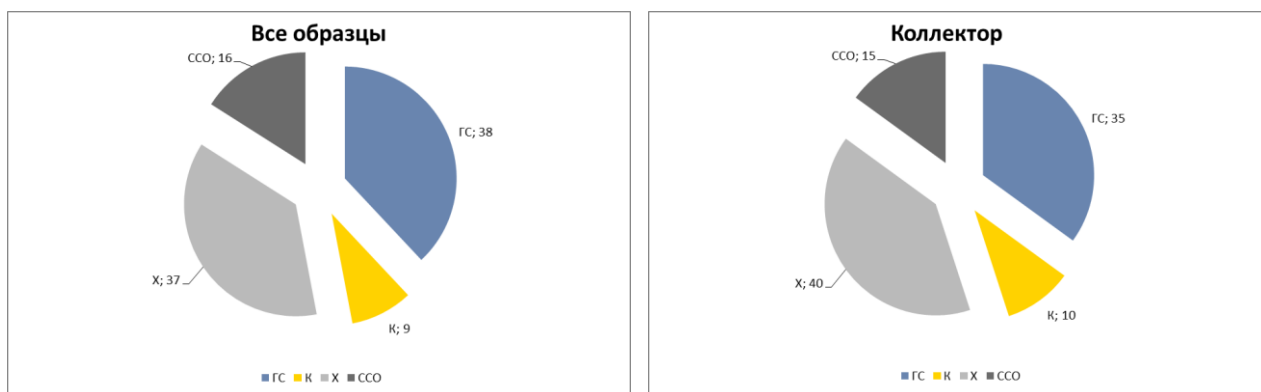


Рисунок 1.24 – Минеральный состав глинистой фракции образцов горных пород по данным рентгеноструктурного анализа по всем образцам (а) и только по коллекторам (б). Пояснение к рисунку: ГС - гидрослюда, К - каолинит, Х - хлорит, ССО – смешанно-слойные образования

Нефть объекта Вч относится к классу метановых, содержание метановых компонентов достигает 70 %. Средняя плотность нефти 0,856 г/см³, нефть малосернистая (0,53 %), парафиновая (1,79 %), смолистая (9,45 % - суммарное содержание АСПО). Плотность пластовой нефти равна 0,768 г/см³, сепарированной – 0,849 г/см³. Величина вязкости пластовой нефти 4,203 мПа·с. По данным однократного разгазирования давление насыщения нефти равняется 14,87 МПа. Газосодержание составляет 113,25 м³/т или 97,12 м³/м³, объемный коэффициент – 1,236. Плотность пластовой нефти равняется 0,774 г/см³, а сепарированной – 0,858 г/см³. Величина вязкости пластовой нефти в среднем 3,760 мПа·с. Средние результаты исследований глубинных проб нефти рассматриваемого месторождения приведены в Таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Средние результаты исследований глубинных проб нефти

Пласт	Давление насыщения, МПа	Газосодержание		Объемный коэффициент	Плотность нефти, г/м ³		Вязкость, СПЗ (мПа*с)		Коэффициент растворимости газа в нефти 10 ⁵ , м ³ /(м ³ *Па)	Плотность газа, кг/м ³	Температура насыщения нефти парафином, °С
		м ³ /т	м ³ /м ³		сепар.	пласт.	пласт. нефть	при давлении насыщения			
Однократное разгазирование											
ВЧ ₁	15.7	120.95	103.87	1.238	0.857	0.774	3.309	3.348	6.92	1.015	-1
ВЧ ₂	15.6	110	94.24	1.237	0.854	0.771	3.806	4.036	6.69	1.055	
ВЧ ₁ +ВЧ ₂	15.5	108.8	93.26	1.232	0.861	0.779	3.915	3.896	4.92	1.024	
Ступенчатое разгазирование											
ВЧ ₁		113.04	96.37	1.202	0.851	0.772	3.317		6.37		
ВЧ ₂		111.1	94.71	1.203	0.853						
ВЧ ₁ +ВЧ ₂		95.33	81.63	1.191	0.852	0.782	5.12		0.832		
Дифференциальное разгазирование											
ВЧ ₁		114.84	97.79	1.211	0.852						
ВЧ ₂		115.37	98.69	1.217	0.855						
ВЧ ₁ +ВЧ ₂		102.66	87.2	1.177	0.849	0.784				0.843	

Анализ свойств нефти пластов Вч1, Вч2 и Вч1+2 показывает, что физико-химические свойства и компонентный состав нефти и растворённого газа меняются в небольших диапазонах, как по площади, так и по пластам. На основании этого можно сделать заключение об идентичности свойств нефти в пределах всего объекта Вч.

Вода терригенных отложений верхнечонского горизонта характеризуется плотностью в пластовых и поверхностных условиях 1,29 г/см³, минерализацией – 389,81-396,07 г/л (среднее значение – 392,94 г/л), второй соленостью – 93,76-96,18 %-экв. В воде содержатся ионы: кальция – 113,23-114,22 г/л, магния – 10,44-13,37 г/л, калия и натрия – от 4 до 195 г/л, сульфатов – до 0,53 г/л, брома – 6530 мг/л. Газосодержание вод верхнечонского горизонта (по данным законтурной скважины 105) равно 0,23 м³/т. Вязкость в пластовых условиях имеет значение 3,971 мПа·с. По характеристике В.А. Сулина воды рассматриваемых пластов относятся к хлоридно-кальциевому типу. Сведения о составе и свойствах вод продуктивных пластов представлены в Таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Химический состав и физические свойства пластовых вод пласта Вч

Параметр	Среднее значение
Газосодержание, м ³ /м ³	0,3
Плотность воды, кг/м ³	
-в стандартных условиях	1,290
-в условиях пласта	1,290
Вязкость в условиях пласта, мПа*с	3,971
Химический состав, мг/дм ³	
Na ⁺ +K ⁺	12750
Ca ²⁺	113723
Mg ²⁺	11905
Cl ⁻	248360
HCO ₃ ⁻	0
SO ₄ ²⁻	280
NH ₄ ⁺	240
Br ⁻	6530
Общая минерализация, г/дм ³	392,94
Тип воды по В.А. Сулину	хлоридно-кальциевый

1.10 Текущее состояние разработки объекта исследований

Пробная эксплуатация месторождения начата в декабре 2005 года. С 2008 года началась промышленная разработка месторождения, с 2009 года на объекте Вч осуществляется формирование системы поддержания пластового давления (ППД).

На 01.01.2020 в эксплуатационном фонде рассматриваемого месторождения находится 442 добывающих и 203 нагнетательных (в том числе 5 газонагнетательных) скважин. Общий эксплуатационный фонд равен 737 скважин. Доля бездействующего фонда составляет 4,5 % (всего 33 скважины). Коэффициент эксплуатации фонда по месторождению – 0,872, коэффициент использования – 0,899.

За 2019 год по месторождению добыто 13555,4 тыс. т жидкости и 7760,0 тыс. т нефти. Обводненность продукции на конец года равна 42,8 %. Средний дебит жидкости и нефти составил, соответственно, 92,5 т/сут и 53,0 т/сут. Темп отбора от НИЗ – 2,8 %. Динамика показателей разработки по месторождению приведена на Рисунке 1.25.

С начала разработки на месторождении добыто 73 364 тыс. т нефти. Текущий КИН в целом по категории АВ1 равен 0,086, отбор от НИЗ – 30,7 %. Накопленный отбор нефти, приходящийся на одну скважину, принимавшую участие в добыче углеводородов, составил 114,3 тыс. т нефти.

Динамика добычи нефти и жидкости и объемов закачки стабилизировалась с 2014 года. Максимум приходится на 2016 год, в 2019 году снижение годовой добычи нефти на 10,4%. Месторождение находится на второй стадии разработки. На месторождении пробурено 504 добывающих скважин, из них за последний год – 31 скважина, и бурение продолжается. Проектный фонд реализован на 54,9 %.

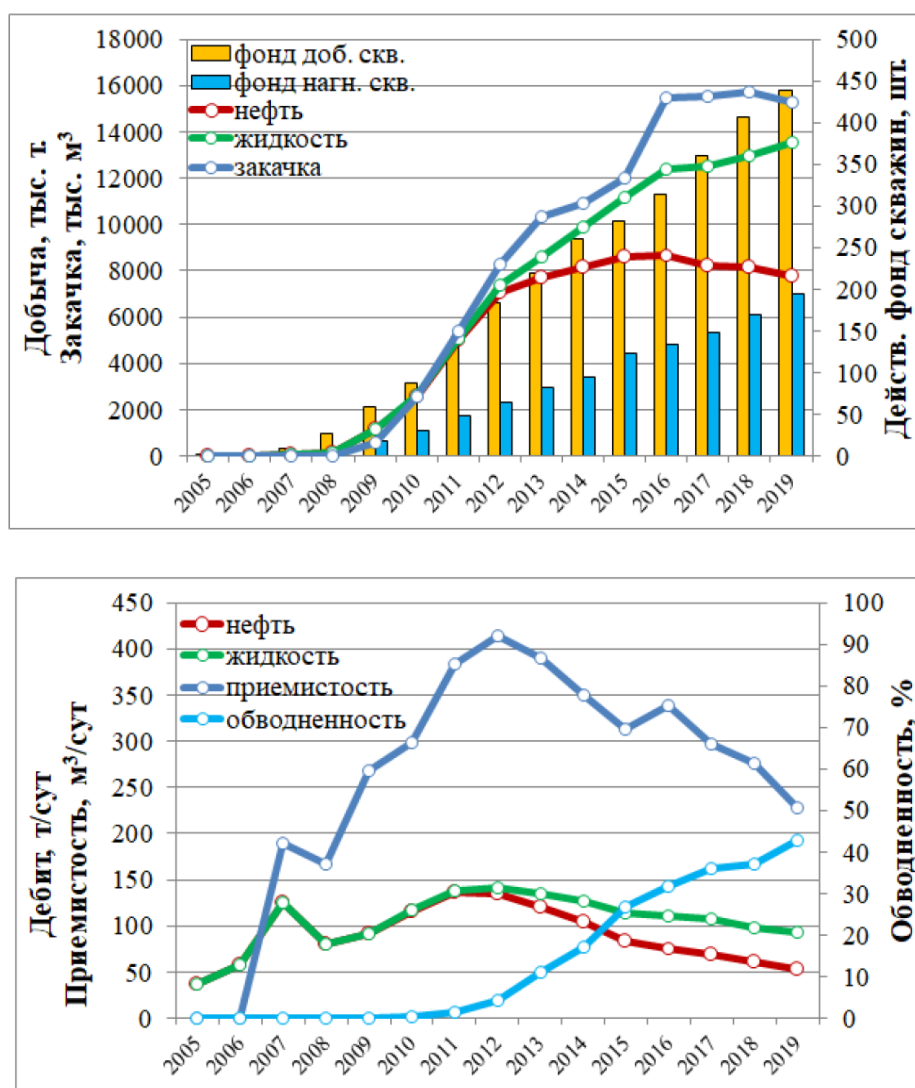


Рисунок 1.25 – Динамика основных показателей разработки рассматриваемого месторождения

На 01.01.2020 фактическая накопленная добыча нефти и жидкости по месторождению почти соответствует проектным показателям. Накопленная добыча нефти по факту – 73364 тыс. т, по проекту – 73065 тыс. т, величина отклонения 0,4 %. Накопленная добыча жидкости по факту – 97650,2 тыс. т, по проекту – 96739 тыс. т, величина отклонения равна 1,2 %.

В промышленной эксплуатации на рассматриваемом месторождении находится объект Вч. Верхнечонский горизонт представлен двумя песчаными пластами (Вч1 и Вч2), разделенными в восточной, юго-восточной и центральной частях площади глинистой перемычкой. Толщина перемычки

закономерно уменьшается в северо-западном направлении до полного выклинивания. Здесь пласты Вч1 и Вч2 сливаются и представляют единую гидродинамически связанную зону.

На 01.01.2020 в эксплуатационном фонде пласта Вч находится 438 добывающих скважин, из которых 436 действующих, 1 скважина находится в освоении, 1 бездействующая. Также 21 скважина находится в консервации, 14 переведены в другие категории, 23 находятся в отработке на нефть. По способу эксплуатации, действующие добывающие скважины объекта Вч распределяются следующим образом: 25 скважин эксплуатируются фонтанным способом, 411 скважин оборудованы ЭЦН. Эксплуатация скважин с использованием ЭЦН хорошо зарекомендовала себя при разработке залежей объекта Вч, поскольку обеспечила реализацию потенциала скважин при среднем межремонтном периоде 1717 сут. и среднем числе отказов 32 шт. за скользящий год. Среднее значение забойного давления на 01.01.2020 по механизированным скважинам – 73,3 атм., минимальное – 20,3 атм., максимальное – 151,4 атм.; среднее значение забойного давления по фонтанирующим скважинам – 127,7 атм., минимальное – 75,3 атм., максимальное – 143,9 атм.

В 2019 году при среднем дебите жидкости 92,9 т/сут и обводненности продукции 42,8 % средний дебит нефти составил 53,2 т/сут. На Рисунке 1.26 показано распределение добывающих скважинам по интервалам дебитов нефти и жидкости.

Величина обводненности большинства скважин (257 скважин, что составляет 58,9 % действующего фонда) не превышает 10 %, причем более 11 % этих скважин эксплуатируются с дебитами по нефти свыше 100 т/сут. Обводненность остальных 179 скважин (это 41,1 % фонда) изменяется в широких пределах – от 11,0 % до 99,9 %, как и их дебиты – от 2,1 т/сут до 255,2 т/сут. Доля низкопродуктивных скважин (с дебитами по жидкости менее 10 т/сут) невысока – около 4,6 %.

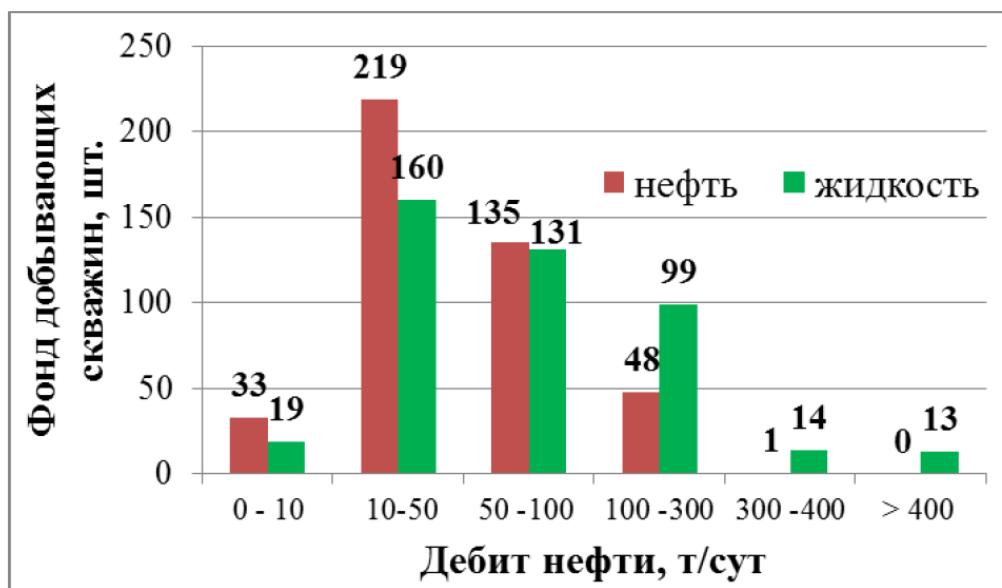


Рисунок 1.26 – Распределение действующих добывающих скважин объекта Вч по дебитам нефти и жидкости по состоянию на 01.01.2020

Выводы по главе 1

Обобщая имеющуюся информацию следует отметить, что технология задавки традиционных фосфорсодержащих ингибиторов солеотложения в пласт месторождений, пластовая вода которых характеризуется сверхвысокой минерализацией, имеет серьезные ограничения. В первую очередь это связано с совместимостью реагента с пластовыми водами и его адсорбционно-десорбционными характеристиками в данных условиях. В этой связи оптимизация и усовершенствование технологии задавки реагентов в пласт для защиты высокоминерализованных сред от солевых отложений сложного состава требует дальнейшей научной и практической проработки.

2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной главе рассмотрены методики проведения лабораторных экспериментов по исследованию процессов отложения солей и их предотвращения в пористой среде и скважинном оборудовании. Приготовление моделей пластовых вод проводилось путем добавления расчётного количества соответствующей соли в дистиллированную воду. Ионный состав моделей вод представлен в главе 3. Смешение вод или изменение термобарических условий приводило к самопроизвольному осаждению хлорида натрия, сульфата и карбоната кальция.

2.1 Определение физико-химических свойств разработанного ингибитора комплексного действия

Определение температуры застывания

Температура застывания разработанного реагента определена по ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания», метод Б. Сущность метода заключается в предварительном нагревании образца испытуемого реагента с последующим охлаждением его с заданной скоростью до температуры, при которой образец остается неподвижным. Указанную температуру принимают за температуру застывания. Пробирку с испытуемым реагентом и термометром помещают в водяную баню, нагретую предварительно до температуры $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$, и выдерживают до тех пор, пока реагент не примет температуру бани. Затем пробирку с реагентом и термометром вынимают из водяной бани, насухо вытирают ее снаружи и укрепляют при помощи пробки в муфте так, чтобы ее стенки находились приблизительно на одинаковом расстоянии от стенок

муфты. Пробирки с муфтой закрепляют в держателе штатива в вертикальном положении и оставляют при комнатной температуре до тех пор, пока реагент не охладится до температуры $(35 \pm 5)^\circ\text{C}$, затем помещают его в сосуд с охлаждающей смесью, температуру которой предварительно устанавливают на 5°C ниже намеченной для определения температуры застывания. Во время охлаждения продукта установленную температуру охлаждающей смеси поддерживают с погрешностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Когда реагент в пробирке примет температуру, намеченную для определения застывания, пробирку наклоняют под углом 45° и, не вынимая из охлаждающей смеси, держат в таком положении в течение 1 мин. После этого пробирку с муфтой осторожно вынимают из охлаждающей смеси, быстро вытирают муфту и наблюдают, не сместился ли мениск испытуемого реагента. После нахождения границы застывания (переход от подвижности к неподвижности или наоборот) определение повторяют, понижая или повышая температуру испытания на 2°C до тех пор, пока не будет установлена такая температура, при которой мениск реагента остается неподвижным, а при повторном испытании при температуре на 2°C выше он сдвигается. Эту температуру фиксируют, как установленную для данного опыта. За температуру застывания испытуемого реагента принимают среднеарифметическое результатов двух определений.

Определение кинематической вязкости

Кинематическая вязкость разработанного реагента при температуре $+20^\circ\text{C}$ определялась по методике, изложенной в ГОСТ 33-2000 «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости». Сущность метода заключается в измерении калиброванным стеклянным вискозиметром времени истечения, в секундах, определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при постоянной температуре. Кинематическая вязкость является произведением измеренного времени истечения на постоянную вискозиметра.

Вискозиметр заполняют испытуемым реагентом в соответствии с формой аппарата и помещают в баню. Наполненный вискозиметр выдерживают в бане до тех пор, пока он не прогреется до температуры испытания. Используя подсос, устанавливают высоту столбика образца в капилляре вискозиметра до уровня, находящегося приблизительно на 7 мм выше первой временной метки, если в инструкции по эксплуатации вискозиметра не установлено другое значение. При свободном истечении образца определяют с точностью до 0,1 с время, необходимое для перемещения мениска от первой до второй метки. Если время истечения меньше установленного минимального, подбирают вискозиметр с меньшим диаметром капилляра и повторяют определение. Повторяют определение для получения второго значения и записывают результат.

Кинематическую вязкость ν , мм²/с, рассчитывают по формуле

$$\nu = C * t \quad (2.1)$$

где C – калибровочная постоянная вискозиметра, мм²/с²;

t – среднее арифметическое значение времени истечения, с.

Определение плотности

Плотность разработанного реагента определяется с помощью ареометра по методике, изложенной в ГОСТ 18995.1-73 «Продукты химические жидкие. Методы определения плотности». Испытуемую жидкость помещают в чистый сухой цилиндр так, чтобы уровень жидкости не доходил до верхнего его края на 3-4 см. Цилиндр с жидкостью помещают в термостат с температурой (20±0,1) °С. Измеряют температуру испытуемой жидкости, осторожно перемешивая ее термометром. Когда температура жидкости установится (20±0,1) °С, цилиндр вынимают из термостата и устанавливают на ровной поверхности. В цилиндр осторожно опускают чистый сухой ареометр, шкала которого соответствует ожидаемому значению плотности. Расстояние от нижнего конца ареометра, погруженного в жидкость, до дна цилиндра должно быть не менее 3 см. Ареометр не выпускают из рук до тех пор, пока он не станет плавать, не касаясь стенок и

дна цилиндра. Когда прекратятся колебания ареометра, отсчитывают его показания по нижнему краю мениска (при использовании ареометров общего назначения) или по верхнему краю мениска (при использовании ареометров для нефти). При отсчете глаз должен находиться на уровне соответствующего края мениска. После определения плотности снова измеряют температуру испытуемой жидкости. Если разность температур, измеренных до проведения испытания и после него, превышает 0,3 °С, необходимо повторять испытание до тех пор, пока температура образца не установится.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 1 кг/м³ (0,001 г/см³) для ареометров с ценой деления 1 кг/м³ (0,001 г/см³) и 0,5 кг/м³ (0,0005 г/см³) для ареометров с ценой деления 0,5 кг/м³ (0,0005 г/см³).

Определение коррозионной агрессивности товарной формы разработанного реагента

Коррозионная агрессивность товарной формы разработанного реагента определялась гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007 «Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования». Суть данного метода заключается в измерении потери массы металлических образцов из углеродистой стали до и после коррозионных испытаний. Эксперимент продолжался в течение 24 часов при комнатной температуре. Измерение массы повторилось 3 раза, и потеря массы вычислялась, определяя среднее из трех измеренных значений. Максимальное стандартное отклонение результатов определения потери массы составляло ±1,0 %. Скорость коррозии металлических образцов рассчиталась по следующей формуле:

$$K_{\text{корр}} = 8760 * \frac{m_1 - m_2}{A * t * \rho}, \quad (2.2)$$

где $K_{\text{корр}}$ – скорость коррозии металлических образцов в разработанном реагенте, мм/год; m_1 и m_2 – массы металлических образцов до и после коррозионных испытаний соответственно, г; A – площадь поверхности металлических образцов, м^2 ; t – время испытания, ч; ρ – плотность металлических образцов, кг/м^3 .

2.2 Определение совместимости разработанного реагента с водой, нефтью и жидкостями глушения

Совместимость разработанного реагента с попутно-добываемой или пресной водой и жидкостями глушения

Под совместимостью понимается оценка риска проявления осложнения при контакте испытуемого реагента с попутно-добываемой или пресной водой и жидкостями глушения (ЖГ), состав которых приведен в главе 3. Среди проявления осложнений выделяют выпадение осадков, газовыделение или разогрев раствора.

В первую серию из пяти пробирок при помощи пипетки наливают по 1, 3, 5, 7, 9 см^3 минерализованной воды или раствора ЖГ, затем пипеткой вносят 9, 7, 5, 3, 1 см^3 раствора ингибитора. Концентрация ингибитора в полученных смесях равна, соответственно: 90, 70, 50, 30, 10 г/дм^3 . Смеси тщательно перемешивают, пробирки закрывают крышкой и выдерживают в течение 3 часов при 20 °С. Пробой сравнения служит минерализованная вода или раствор ЖГ без ингибитора.

Заключение о совместимости либо несовместимости химического реагента с минерализованной водой или раствором ЖГ делается по результатам визуального определения. За результат показателя совместимости химического реагента с минерализованной водой или раствором ЖГ принимается содержание химического реагента в той смеси, которая по внешнему виду не отличается от пробы сравнения. Если

наблюдается выпадение осадка или образование взвешенных коллоидных хлопьев, или выделение реагента в отдельную фазу, результат считается отрицательным.

Совместимость разработанного реагента с нефтью

Тестирование на совместимость разработанного реагента с подготовленной нефтью было выполнено при различных концентрациях при температуре 20 °С в течение 3 часов. Заключение о совместимости либо несовместимости химического реагента с подготовленной нефтью делается по результатам визуального определения. Если наблюдается выпадение осадка или образование взвешенных коллоидных хлопьев, или выделение реагента в отдельную фазу, результат считается отрицательным.

2.3 Определение эффективности разработанного реагента в статических и динамических условиях

Оценка эффективности действия разработанного реагента относительно ингибирования солеотложения проводилась статическими методами для хлорида натрия, сульфата и карбоната кальция, а также динамическим тестированием по блокированию капилляра для хлорида натрия (dynamic tube blocking test).

Статическое и динамическое тестирование разработанного реагента относительно его эффективности ингибирования отложений хлорида натрия

В мировой практике отсутствует общепринятая стандартная методика тестирования осаждения галита и его ингибирования. Разные исследовательские лаборатории используют различные методики. В основе всех методик лежит моделирование процессов, происходящих в скважине: горячие насыщенные растворы охлаждаются до определенной температуры, вызывая выпадение галита. Существуют два широких направления, которые

могут моделировать в лабораторных условиях данные процессы. Они условно могут быть разделены на статические и динамические.

Методология *статического тестирования* включает в себя насыщение водного раствора хлорида натрия при высокой температуре с последующим охлаждением раствора для его перенасыщения [23, 24]. Для этого 35-38 г хлорида натрия растворяется в 100 мл дистиллированной воды при температуре выше 80 °С до полной гомогенизации раствора. Затем в течение 24 часов раствор охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывается, высушивается и взвешивается. Данная процедура проводится в присутствии и отсутствии ингибитора солеотложения. Эффективность ингибитора определяется по формуле:

$$\Xi = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100, \quad (2.3)$$

где m_0 и m_1 – масса начального растворенного и выпавшего после охлаждения хлорида натрия, соответственно.

Динамическое тестирование (dynamic tube blocking test) используется в нефтепромысловой практике для определения минимальной рабочей концентрации (МРК) реагента при планировании его применения по технологии задавки в пласт добывающих скважин. Тест проводится следующим образом. Нагретый до 80 °С гомогенный раствор хлорида натрия пропускается через охлажденный капилляр длиной 2,5 м и внутренним диаметром 1 мм с постоянным измерением давления в системе, которое позволяет зафиксировать начало процесса образования и отложения галита. Далее к нагретому раствору добавлялся разработанной реагент в различных дозировках. Тестирование проводилось в течение 8 минут. Скорость расхода раствора с ингибитором и без него составляла 3 мл/мин. Принципиальная схема установки приведена в главе 1. Изменение давления в процессе прокачивания раствора в отсутствии и присутствии реагента позволяет определить его эффективность и установить МРК.

Статическое тестирование разработанного реагента относительно его эффективности ингибирования отложений сульфата и карбоната кальция

Приготовление раствора А:

На весах аналитических берут навеску необходимого количества компонентов раствора А, помещают в мерную колбу объемом 500 мл, растворяют в 100-150 мл дистиллированной воды, доводят до метки, перемешивают, фильтруют через фильтр «белая лента», в случае выпадения осадка. Затем определяют содержание ионов кальция. Для этого в коническую колбу объемом 200-250 мл отмеривают пипеткой Мора 5 мл приготовленного раствора, приливают 45 мл воды дистиллированной и 2,5 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия. Добавляют мурексид (до окраски жидкости в розовый цвет). Полученную смесь титруют раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в фиолетовую. Содержание ионов кальция (мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{V_T * N_T * 20.04 * 1000}{5 * 2}, \quad (2.4)$$

где: V_T – объем трилона Б, пошедшего на титрование, мл; N_T – молярная концентрация эквивалента раствора трилона Б, моль/дм³ эквивалента; 5 – объем, взятый для титрования; 2 – коэффициент, учитывающий то, что при смешении растворов А и Б в процессе определения эффективности ингибирования концентрация всех компонентов уменьшится в 2 раза; 20,04 – молярная масса эквивалента иона кальция, г/моль.

Приготовление раствора Б:

На весах аналитических берут навеску необходимого количества компонентов раствора Б, помещают в мерную колбу объемом 500 мл, растворяют в 100-150 мл дистиллированной воды, доводят до метки, перемешивают, фильтруют через фильтр «белая лента», в случае выпадения осадка.

Проведение испытания:

Эффективность разработанного реагента определяли при различных концентрациях. В колбы емкостью 250 мл пипеткой Мора вносят 50 мл раствора А, добавляют раствор реагента, затем приливают 50 мл раствора Б. Колбы закрывают полимерной пленкой и термостатируют при температуре 90 °С в течение 4 часов. Затем пробы охлаждают и фильтруют через плотный фильтр «синяя лента». Для определения содержания ионов кальция в конические колбы отбирают пипеткой Мора 10 мл фильтрата, добавляют 40 мл дистиллированной воды, 2,5 мл 20% раствора натрия гидроксида и 10-15 мг смеси мурексида и натрия хлорида. Содержание ионов кальция рассчитывается по формуле 2.4. Для сравнения параллельно проводится опыт без добавления реагента.

Эффективность действия реагента определяют по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{C_p - C_x}{C_0 - C_x} * 100, \quad (2.5)$$

где C_x – содержание ионов кальция в пробе, не содержащей реагент, мг/дм³; C_p – содержание ионов кальция в пробе, содержащей реагент, после термостатирования, мг/дм³;

C_0 – содержание ионов кальция в исходном растворе, мг/дм³.

Тестирование эффективности разработанного реагента относительно ингибирования образования газовых гидратов

Для определения ингибирующего эффекта разработанного реагента относительно газовых гидратов использовали установку, состоящую из колонки, представляющей собой разделительную емкость, и прибора для определения реологических свойств – реометра MARS (HAAKE, Германия). Исследование проводили при изобарических условиях при начальном давлении 12 МПа. Состав газа, использованный при исследованиях, представлен в главе 3. Использование разработанного реагента при данных условиях ($P = \text{const}$, снижение температуры) предполагает уменьшение температуры начала образования газогидратов и смещение ее в область более низких значений. Образование газогидратов в настоящем эксперименте

фикси́ровали по резкому изменению значения напряжения сдвига и эффективной вязкости в зависимости от температуры.

В колонку, представляющую собой разделительную емкость с вращающимся внутри поршнем, загружали водный раствор реагента объемом 18 мл. Объем раствора реагента выбран исходя из объема самой колонки, в которой будет происходить гидратообразование. Далее в нее же закачивали газ с начальным давлением 12 МПа. Колонку помещали в прибор для определения реологических свойств – реометр MARS (HAAKE), внешний вид которого представлен на Рисунке 2.1. Данное оборудование представляет собой аппаратно-программный комплекс, состоящий из измерительного устройства (ротационный вискозиметр) с цифровым интерфейсом и персонального компьютера, снабженного программным обеспечением RheoWin для управления измерительным устройством и обработки данных экспериментов. Температуру в системе доводили до 40 °С и постепенно охлаждали до -5 °С с шагом 3 °С. Температура измерения поддерживалась с помощью криостата, точность поддержания температуры составляла $\pm 0,05$ °С. Поршень внутри колонки находится в постоянном движении и при изменении вязкости раствора с понижением температуры фикси́ровали изменение напряжения сдвига поршня и эффективную вязкость раствора. Время выдержки при каждой температуре перед измерением составляло 10 минут. Скорость сдвига была постоянной и составляла 20 с^{-1} .



Рисунок 2.1 – Реометр и ячейка высокого давления для определения эффективности ингибирования образования газовых гидратов MARS (HAAKE)

Об эффективности разработанного реагента относительно ингибирования образования газовых гидратов судят по уменьшению температуры начала процесса гидратообразования при различных дозировках.

2.4 Проведение фильтрационных адсорбционно-десорбционных исследований для моделирования заправки реагента в ПЗП

Для определения адсорбционно-десорбционных свойств разработанного реагента (изотерма адсорбции) с целью получения количественных данных, необходимых для расчета объемов заправки реагента

в пласт и определения объемов защищаемой воды, были проведены лабораторные фильтрационные эксперименты на естественных образцах керна месторождения NN. Основные линейные и фильтрационно-емкостные характеристики кернов представлены в главе 3. Из двух образцов керна была составлена модель пласта. Для насыщения кернов водой и в качестве закачиваемого агента на соответствующих этапах экспериментов использовались модели пластовых вод, составы которых приведены в главе 3.

Все исследования проведены на современном экспериментальном оборудовании, в том числе установке для определения фильтрационно-емкостных свойств образцов UltraPoroPerm-500 (Core-Lab, США), фильтрационной установке УИК-5(2) (Гло-Бел Нефтесервис, г. Москва), позволяющем с высокой точностью определять исследуемые фильтрационные параметры. Принципиальная схема фильтрационной установки приведена на Рисунке 2.2.

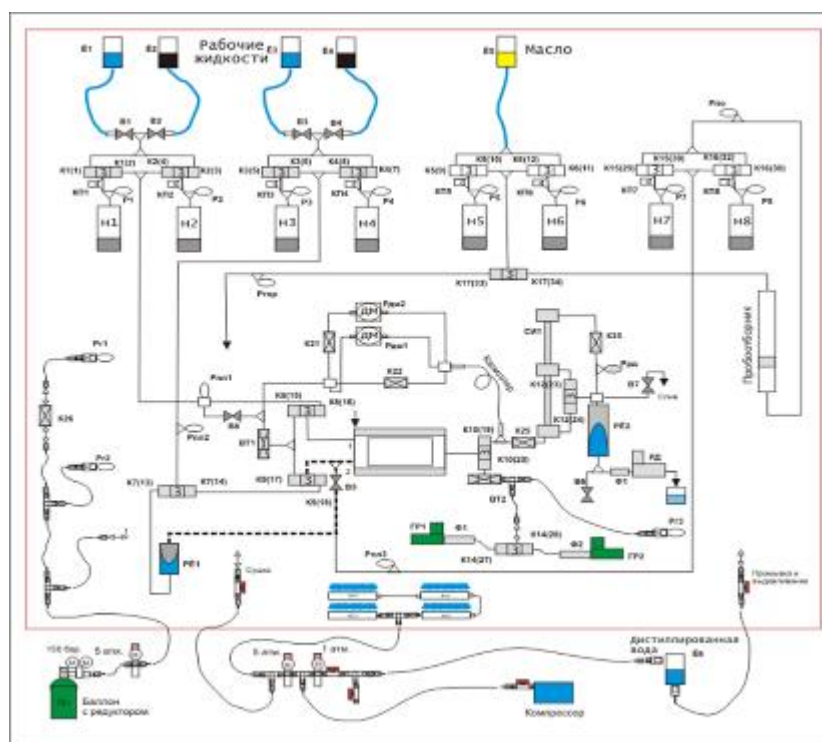


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема экспериментальной установки УИК-5(2)

Предварительно образцы керна экстрагировали спиртобензольной смесью в аппаратах Сокслета и отмывали дистиллированной водой от солей, согласно требованиям ОСТ 39-195-86. Методика проведения исследований заключалась в прокачивании через пористую среду раствора реагента с последующим его вымыванием моделью пластовой воды. Раствор реагента в 2% растворе KCl подавался в ячейку с породой с помощью насоса. Линейная скорость фильтрации флюида через породу составляла 200 м/год, температура эксперимента 20 °С.

Насыщение пористой среды реагентом осуществляли путем прокачивания 3% раствора реагента через керн. На выходе из ячейки отбиралось по 3 мл раствора, который анализировался на содержание активной основы. Концентрацию реагента в отобранных пробах определяли по калибровочным кривым. После прохождения порядка 10 поровых объемов через пористую среду и достижения концентрации реагента в выходящем растворе, соответствующей исходной концентрации, дозирование реагента прекращалось, и керн с реагентом выдерживался 4 часа для адсорбции реагента на породе. Десорбция реагента производилась пропусканием через ячейку модели пластовой воды. Режимы прокачивания не изменялись. На выходе из колонки отбиралось по 3 мл рабочего раствора, который анализировался на содержание активной основы разработанного реагента. После прохождения примерно 30 поровых объемов и достижения концентрации действующего вещества в растворе, примерно соответствующей минимальной рабочей дозировке, эксперимент прекращали.

Полученные кривые выноса ингибиторов обрабатывались с использованием программного комплекса Squeeze V, подпрограммой «ADSORPTION ISOTHERM DERIVATION MODEL». Исходными данными для этой подпрограммы являются результаты выноса ингибитора солеотложения: зависимость концентрации от объема прокачанной жидкости, выраженной как в абсолютных единицах, так и в количестве

поровых объемов. Результаты обработки полученных данных представляются в виде зависимости уравнения Фрейндлиха, связывающего величину адсорбции от текущей концентрации ингибитора.

Определение остаточного содержания реагента в попутно-добываемой воде

Остаточное содержание разработанного реагента в выходящей из фильтрационной установки попутно-добываемой воде определялось по ранее построенным калибровочным кривым. Для построения калибровочных кривых на попутно-добываемой воде (состав воды приведен в главе 3) приготавливались растворы разработанного реагента различной концентрации, и измерялась их оптическая плотность при длине волны 430 нм с использованием фотоэлектрического фотометра. Затем измерялась оптическая плотность отобранных после фильтрационной установки образцов и по калибровочным кривым определялась остаточная концентрация реагента.

2.5 Определение влияния разработанного реагента на процесс подготовки нефти

Задача исследований - определить степень влияния разработанного реагента на процесс подготовки нефти на объекте подготовки УПН-1 месторождения NN и оценить совместимость с базовым деэмульгатором.

Тестирование влияния реагента на процесс подготовки нефти проводилось стандартным методом «бутылочная проба» в статическом режиме в температурно-временных условиях, приближенных к условиям подготовки нефти на объекте УПН-1 рассматриваемого месторождения. Оценка совместимости с применяемым при подготовке деэмульгатором проводилась по скорости и глубине обезвоживания нефти в сравнении с базовым деэмульгатором и холостым опытом (без деэмульгатора). Состав

модельной воды приведен в главе 3. Для лабораторных исследований была приготовлена искусственная модельная эмульсия на основе нефти и модельной воды объекта УПН-1 с обводненностью 50 % об. (скорость вращения мешалки составляла 1200 об/мин, время перемешивания – 30 минут). В приготовленную эмульсию дозировали расчетное количество деэмульгатора, после тщательного перемешивания в течение 1 минуты дозировали разработанный реагент в рабочей дозировке.

Процесс деэмульсации с тестируемым реагентом проводился в температурно-временных режимах, приближенных к реальным условиям подготовки нефти на УПН-1 месторождения NN до стадии электрохимического обессоливания. Отстой модельной эмульсии осуществлялся по 1 ступени при температуре 9 °С в течение 20 минут, затем по 2 ступени – 15 минут при температуре 20 °С. Общее время отстоя 35 минут.

Полноту обработки эмульсии деэмульгатором оценивали с помощью кривых кинетики отстоя, которые отражают относительное количество выделяющейся воды и остаточную обводненность нефти при отстаивании эмульсии в статических условиях. Сравнение проводилось с холостой пробой эмульсии (без добавления реагентов) и эмульсией, обработанной деэмульгатором.

Количество отделившейся воды из водонефтяной эмульсии за определенный промежуток времени рассчитывается по формуле:

$$W_{\text{кол.воды}} = \frac{V_i}{V_{\text{исх}}} * 100\%, \quad (2.6)$$

где V_i – объем воды, отделившейся из эмульсии за определенный промежуток времени, мл; $V_{\text{исх}}$ – количество воды, содержащейся в исходной водонефтяной эмульсии, мл.

Содержание остаточной воды в нефти ($W_{\text{ост. воды}}$) определяются из формулы:

$$W_{\text{ост.воды}} = \frac{V_{\text{исх}} - V_i}{V_{\text{пр}} - V_i} * 100\%, \quad (2.7)$$

где V_i – объем воды, отделившейся из эмульсии за определенный промежуток времени, мл; $V_{исх}$ – количество воды, содержащейся в исходной водонефтяной эмульсии, мл; $V_{пр}$ – объем пробы, взятой на деэмульсацию, мл.

2.6 Определение морфологии кристаллов солей с применением растровой электронной микроскопии

Морфология поверхности кристаллов исследовалась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SEM JEOL JSM-6490LV. Принцип действия РЭМ основан на использовании эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов сфокусированным пучком электронов. Для получения изображения поверхности образца использовались вторичные электроны. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, рабочее расстояние 10 мм. Использовались увеличения 100-1500х. Внешний вид микроскопа приведен на Рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 - Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6490LV

Выводы по главе 2

1. Рассмотрены методики определения основных физико-химических свойств разработанного реагента.

2. Рассмотрены методики определения совместимости разработанного реагента с попутно-добываемой и пресной водой, нефтью месторождения NN и применяемыми на месторождении ЖГ, которые позволяют определить границы возможного применения разработанного реагента.

3. Рассмотрены методики оценки эффективности разработанного реагента относительно ингибирования образования хлоридных, сульфатных и карбонатных солей, а также газовых гидратов, позволяющие определить оптимальные дозировки для снижения негативного эффекта осложняющих факторов.

4. Рассмотрены методики проведения фильтрационных адсорбционно-десорбционных исследований на натурных образцах керна, которые позволяют оценить перспективы использования разработанного реагента по технологии задавки в пласт добывающих скважин.

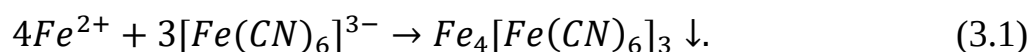
3 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО РЕАГЕНТА КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ КАЛЬЦИТА, ГИПСА И ГАЛИТА

В данной главе рассмотрена процедура разработки рецептуры реагента, который бы обладал эффективностью в ингибировании отложений галита, а также проявлял ингибирующую способность в отношении отложений гипса, кальцита и газовых гидратов.

Поскольку проблема ингибирования образования галита является очень актуальной для месторождений Восточной Сибири и, в частности, рассматриваемого месторождения и на текущий момент не полностью решенной, при разработке рецептуры реагента было принято решение в качестве приоритетного направления рассматривать способность реагента ингибировать образования галита. Также при разработке реагента были учтены следующие аспекты: компоненты реагента должны быть доступными на территории Российской Федерации, по возможности иметь положительный опыт применения в нефтегазовой отрасли, иметь максимально низкий класс опасности и относительно невысокую стоимость.

В этой связи в качестве активной основы для реагента был выбран *гексацианоферрат(III) калия (железосинеродистый калий, феррицианид калия)* - неорганическое комплексное соединение трёхвалентного железа с химической формулой $K_3[Fe(CN)_6]$. Данное вещество обладает доказанной антигалитной активностью (глава 1), имеет относительно невысокую стоимость и широкодоступно на территории Российской Федерации. Вещество представляет собой тёмно-красные кристаллы.

Одним из химических свойств гексацианоферрата калия является его взаимодействие с солями двухвалентного железа Fe^{2+} с образованием осадка темно-синего цвета (уравнение 3.1):



В рассматриваемом случае данная реакция является нежелательной, так как в реальных условиях на скважине может привести к процессам вторичного осадкообразования. С целью предотвращения данного негативного сценария в рецептуру решено было добавить стабилизатор железа. В качестве стабилизатора железа была выбрана *нитрилотриметилфосфоновая кислота* (НТФ) – вещество с химической формулой $C_3H_{12}NO_9P_3$. Выбор данного вещества обусловлен несколькими факторами. Во-первых, НТФ является эффективным стабилизатором железа, то есть способен предотвращать процессы вторичного осадкообразования. Во-вторых, данное вещество является эффективным ингибитором солеотложения, в частности отложений кальцита и гипса. В-третьих, данный реагент имеет широкий успешный опыт применения в нефтегазовой сфере. В-четвертых, НТФ является доступным реагентом на территории РФ. Таким образом, добавление НТФ в рецептуру позволит придать данной рецептуре стабильность в условиях взаимодействия с соединениями железа, присутствующими в пластовой воде, а также придать данной рецептуре свойства ингибитора солеотложения в отношении карбонатных и сульфатных солей.

Обязательным компонентом рецептуры должно быть вещество, которое бы обеспечивало наличие у реагента антигидратных свойств, а также понижало температуру замерзания реагента. В качестве такого вещества была выбрана смесь метанола ($MeOH$) и этиленгликоля ($C_2H_6O_2$). Выбор смеси реагентов обусловлен тем, что метанол и этиленгликоль обладают способностью осаждавать галит из высокоминерализованных вод [56]. Однако данная высаливающая способность у метанола выше, чем у этиленгликоля, поэтому в рецептуре разрабатываемого реагента преимущественно используется этиленгликоль. Факт того, что метанол и этиленгликоль могут высаливать галит из попутно-добываемой воды месторождения NN,

накладывает ограничения на использование данных компонентов в рецептуре.

Для придания реагенту поверхностно-активных свойств в рецептуру было решено добавить *этилцеллозольв* ($C_2H_5OC_2H_4OH$) - моноэтиловый эфир этиленгликоля, представляющий собой бесцветную прозрачную жидкость. Дополнительным преимуществом использования этилцеллозольва является тот факт, что он обладает свойствами взаимного растворителя. Эти свойства будут полезны при применении разработанного реагента по технологии задавки в пласт. Данный реагент доступен на территории Российской Федерации, является составной частью многих ПАВ, гидрофобизаторов и взаимных растворителей, успешно применяющихся в нефтегазовой отрасли.

Для снижения коррозионной агрессивности разработанного реагента в его состав введен *этаноламин* (моноэтаноламин, $HO-CH_2CH_2-NH_2$) – первичный аминспирт, представляющий собой вязкую маслянистую жидкость, хорошо смешивающуюся с водой. Этаноламин является эффективным компонентом многих ингибиторов коррозии и доступен на территории РФ.

Разработка рецептуры реагента началась с определения оптимальной концентрации активной основы – феррицианида калия. При определении оптимальной концентрации нужно руководствоваться следующими соображениями: концентрация активной основы должна обеспечивать удовлетворительную антигалитную активность, но не должна быть предельно высокой, так как это может вызвать ухудшение стабильности реагента во времени и увеличение его стоимости. По литературным и экспериментальным данным максимальная растворимость феррицианида калия в воде при комнатной температуре составляет 46 г на 100 мл воды. С учетом вышесказанного тестирование рецептуры было начато с концентрацией основного действующего вещества 40%. Однако, в ходе дальнейшего тестирования было установлено, что реагент с содержанием активной основы 40% нестабилен и в течение суток в нем выделяется осадок.

Путем изменения концентрации активной основы, определения стабильности и эффективности рецептуры относительно галита было установлено, что оптимальным значением концентрации активной основы является 20%. При данной концентрации активной основы реагент стабилен во времени при температурах 20 и минус 18 °С в течение 48 часов.

В качестве стабилизатора железа и вещества, обладающего ингибирующими гипс и кальцит свойствами, в итоговой рецептуре выбран НТФ. В процессе определения оптимальной композиции реагента в данном качестве также была протестирована ОЭФДК в различных концентрациях. Однако в итоговой рецептуре предпочтение было отдано НТФ, так как НТФ более эффективен в процессах ингибирования отложений гипса, что также является актуальным для условий рассматриваемого месторождения. Тестирование реагентов началось с концентрации НТФ 1%. Однако в ходе тестирования было установлено, что рецептура с содержанием НТФ 1% ингибирует отложения гипса и кальцита с эффективностью на уровне 10-20%. В этой связи в итоговой рецептуре концентрация НТФ была увеличена до 5%. Реагент с такой концентрацией НТФ не проявляет признаков нестабильности и показывает эффективность против отложений кальцита и гипса на уровне 50-60%. Методика тестирования разработанной рецептуры приведена в главе 2.

Выбор низкотемпературного и антигидратного агента между метанолом, этиленгликолем (МЭГ) и триэтиленгликолем (ТЭГ) обусловлен их различной способностью высаливать галит из высокоминерализованных попутно-добываемых вод. Высаливающую способность наиболее активно проявляет метанол, МЭГ и ТЭГ также обладают этой особенностью, но в значительно меньшей степени (Рисунок 3.1).

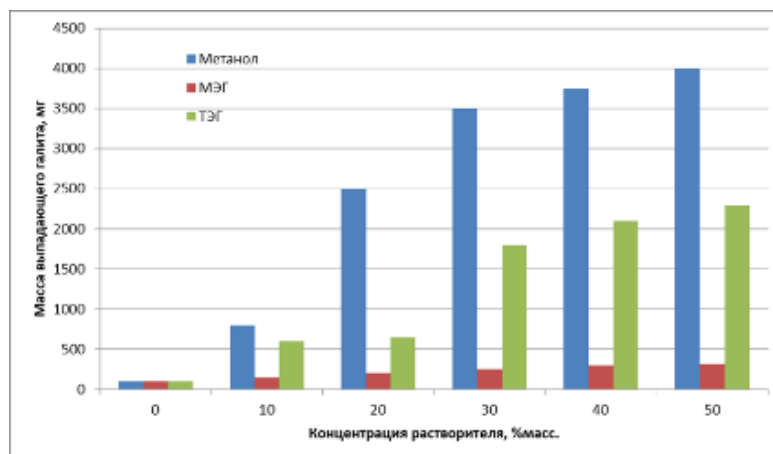


Рисунок 3.1 – Влияние концентрации растворителя на массу образующегося галита

Из Рисунка 3.1 видно, что увеличение концентрации метанола и ТЭГ выше 10% значительно увеличивает массу образующегося галита. В этой связи, при выборе низкотемпературной и ингибирующей газовой гидраты жидкости необходимо найти оптимальный баланс, при котором температура замерзания реагента не будет слишком высокой, эффективность относительно образования газовых гидратов будет удовлетворительной, но при этом при контакте с пластовой водой реагент не будет вызывать дополнительного осаждения хлорида натрия. С учетом вышесказанного в итоговой рецептуре было выбрано следующее содержание низкотемпературных агентов: метанол 3%, этиленгликоль 10%. Данная концентрация позволит реагенту показывать удовлетворительную эффективность относительно ингибирования газовых гидратов и не замерзать при относительно низкой температуре.

Для придания реагенту нормативной скорости коррозии в состав был добавлен моноэтаноламин, концентрация которого после определения минимально эффективной дозировки составила 3%. Выбор моноэтаноламина обусловлен его широким и успешным опытом применения в нефтегазовой отрасли как активной основы ингибиторов коррозии, а также его совместимостью с высокоминерализованными пластовыми водами

рассматриваемого месторождения. В ходе определения оптимальной рецептуры реагента в качестве веществ, снижающих скорость коррозии, тестировались также уротропин, тиомочевина. Однако в ходе тестирования было установлено, что критическим свойством для данного класса реагентов является совместимость в высокоминерализованными водами. Большинство реагентов, понижающих скорость коррозию, оказались несовместимы с рассматриваемыми средами с концентрацией более 1-2%, что не обеспечивало необходимой коррозионной агрессивности разрабатываемого реагента.

С учетом вышесказанного, была определена итоговая рецептура разработанного реагента, которая представлена в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Рецептура разработанного реагента

№	Вещество	Брутто формула соединения	Концентрация, % масс.	Внешний вид	Класс опасности (ГОСТ 12.1.007)
1	Феррицианид калия	$C_6N_6FeK_3$	20	Тёмно-красный кристаллический порошок	3 (ГОСТ 4206-75)
2	НТФ	$C_3H_{12}NO_9P_3$	5	Бесцветный или слегка зеленоватый кристаллический сыпучий порошок	3 (РПБ №05763441.20.4 7308)
3	Метанол	MeOH	3	Бесцветная ядовитая жидкость	3 (ГОСТ 2222-95)
4	Этиленгликоль	$C_2H_6O_2$	10	Прозрачная бесцветная жидкость слегка маслянистой консистенции	3 (ГОСТ 19710-83)
5	Этилцеллозольв	$C_2H_5OC_2H_4OH$	1	Бесцветная прозрачная жидкость	3 (ГОСТ 8313-88)

Продолжение таблицы 3.1

6	Моноэтаноламин	HO- CH ₂ CH ₂ - NH ₂	3	Бесцветная прозрачная жидкость	2 (ГОСТ 12.1.005)
7	Пресная вода	H ₂ O	58	Бесцветная прозрачная жидкость	-

С учетом данных по классу опасности компонентов разработанной рецептуры, приведенных в Таблице 3.1, можно констатировать, что разработанная рецептура относится к 3 классу опасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007.

3.1 Физико-химические свойства разработанного реагента

По методикам, представленным в главе 2, были определены основные физико-химические свойства разработанного реагента. Результаты определения физико-химических свойств представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Физико-химические свойства разработанного реагента

Наименование показателей	Ед. измер.	Фактические показатели	Методика тестирования
Внешний вид		Однородная жидкость темно-зеленого цвета	Приложение 1 Положения Компании
Температура застывания	°C	минус 20	ГОСТ 20287-91 метод Б
Кинематическая вязкость при +20 °C	мм ² /сек	1.42±0,0379	ГОСТ 33-2000
Кинематическая вязкость при -40 °C	мм ² /сек	Не определено	ГОСТ 33-2000
Плотность при 20 °C	г/см ³	1.105±0.0038	ГОСТ 18995.1-73
Коррозионная агрессивность товарной формы	г/(м ² · час)	0.080±0,0025	ГОСТ 9.905-2007

Как видно из Таблицы 3.2 разработанный реагент обладает относительно высокой для условий Восточной Сибири температурой застывания. Это обусловлено тем, что в условиях рассматриваемого месторождения существуют ограничения по использованию низкотемпературных агентов в рецептуре реагента. Однако разработанный реагент не предполагается к применению по технологии постоянного/периодического дозирования, поэтому относительно высокая температура застывания не должна являться большим препятствием для использования реагента на месторождении.

3.2 Совместимость реагента с попутно-добываемой и пресной водой, нефтью и жидкостями глушения

Проведено тестирование совместимости разработанного реагента с попутно-добываемой водой, пресной водой (вода используется для приготовления технических жидкостей и для промывок ГНО от галита), нефтью и используемыми на месторождении жидкостями глушения. Состав модельных вод, используемых при тестировании, приведен в Таблице 3.3

Таблица 3.3 – Усредненный состав попутно-добываемой и пресной воды рассматриваемого месторождения

	Попутно-добываемая вода	Пресная вода
Катионы		
	мг/л	мг/л
Ca	27030.0	200.4
Mg	3436.0	97.2
Na + K	62525.0	87.4
Сумма катионов	92991.0	385.0
Анионы		
HCO ₃	230.0	366.0
Cl	146580.0	355.0
SO ₄	377.0	278.0

Сумма анионов	147187.0	999.0
Общее содержание железа	48.0	39.0
Общая минерализация	240226.0	1423.0

Результаты тестирования на совместимость разработанного реагента с пресной и попутно-добываемой водой представлены в Таблице 3.4. Фотографии внешнего вида смеси реагента с водами сразу после смешения и после трехчасовой выдержки приведены в Таблице 3.5. Результаты тестирования на совместимость разработанного реагента с обезвоженной нефтью УПН-1 рассматриваемого месторождения представлены в Таблице 3.6.

Таблица 3.4 – Результаты тестирования совместимости реагента с пресной и попутно-добываемой водой

Совместимость ИСО с МПВ			
Вода	Соотношение МПВ/ИСО	Степень мутности	Наличие расслоения, осадок
1	2	3	4
Попутно-добываемая вода	При 20 °С		
	1/9	Отсутствует	Отсутствует
	3/7	Отсутствует	Отсутствует
	5/5	Отсутствует	Отсутствует
	7/3	Отсутствует	Отсутствует
	9/1	Отсутствует	Отсутствует
Пресная вода	При 20 °С		
	1/9	Отсутствует	Отсутствует
	3/7	Отсутствует	Отсутствует
	5/5	Отсутствует	Отсутствует
	7/3	Отсутствует	Отсутствует
	9/1	Отсутствует	Отсутствует

Таблица 3.5 – Фотографии смеси реагента с попутно-добываемой и пресной водой

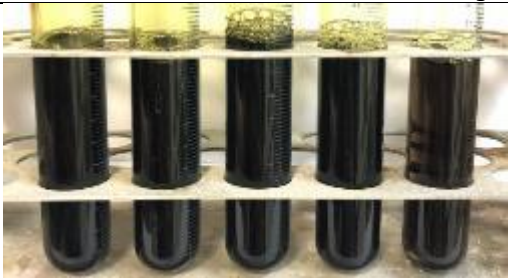
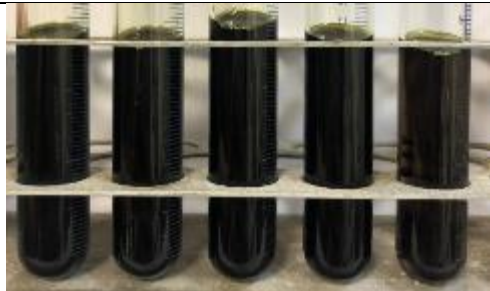
	Сразу после смешения	Через 3 часа после смешения
Попутно-добываемая вода	При 20 °С	
		
Пресная вода	При 20 °С	
		

Таблица 3.6 – Результаты исследования совместимости реагента с нефтью

Соотношение реагент : нефть УПН-1				
1:9	3:7	5:5	7:3	9:1
Совместимость при температуре 20 °С				
Совместим	Совместим	Совместим	Совместим	Совместим

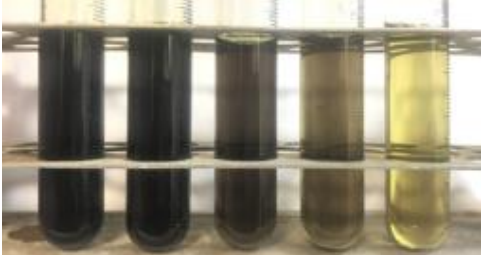
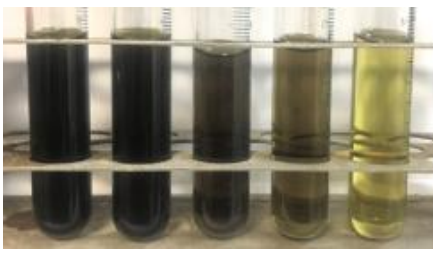
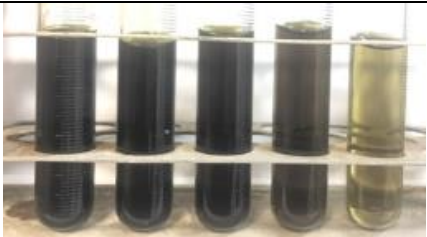
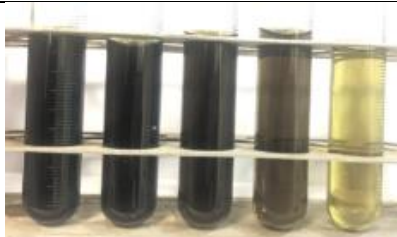
Как видно по результатам, представленным в Таблицах 3.4 – 3.6, разработанный реагент совместим с нефтью, попутно-добываемой и пресной водой рассматриваемого месторождения. Признаки несовместимости (расслоение, осадок, выделение газа) отсутствуют.

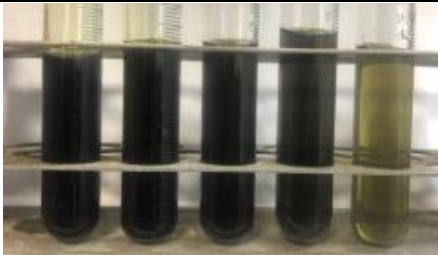
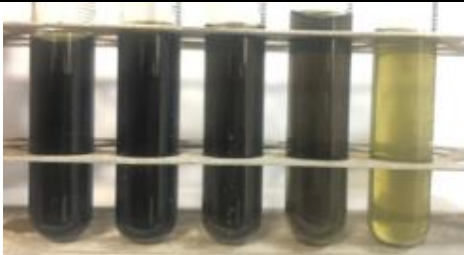
Результаты тестирования совместимости разработанного реагента с используемыми на рассматриваемом месторождении жидкостями глушения представлены в Таблице 3.7. Фотографии внешнего вида смеси реагента с жидкостями глушения сразу после смешения и после трехчасовой выдержки приведены в Таблице 3.8.

Таблица 3.7 – Результаты исследования совместимости реагента с жидкостями глушения

Совместимость ИСО с ЖГ			
ЖГ	Соотношение ЖГ/ИСО	Степень мутности	Наличие расслоения, осадок
1	2	3	4
KCl 1,16	При 20 °С		
	1/9	Отсутствует	Отсутствует
	3/7	Отсутствует	Отсутствует
	5/5	Отсутствует	Отсутствует
	7/3	Отсутствует	Отсутствует
	9/1	Отсутствует	Отсутствует
NaCl 1,18	При 20 °С		
	1/9	Отсутствует	Отсутствует
	3/7	Отсутствует	Отсутствует
	5/5	Отсутствует	Отсутствует
	7/3	Отсутствует	Отсутствует
	9/1	Отсутствует	Отсутствует
CaCl₂ 1,30	При 20 °С		
	1/9	Отсутствует	Отсутствует
	3/7	Отсутствует	Отсутствует
	5/5	Отсутствует	Отсутствует
	7/3	Отсутствует	Отсутствует
	9/1	Отсутствует	Отсутствует

Таблица 3.8 – Фотографии смеси реагента с жидкостями глушения

ЖГ	Сразу после смешения	Через 3 часа после смешения
KCl 1,16	При 20 °С	
		
NaCl 1,18	При 20 °С	
		

	При 20 °С	
		
CaCl₂ 1,30		

Разработанный реагент совместим с жидкостями глушения на основе хлорида калия (KCl) плотностью до 1.16 г/см³, на основе хлорида кальция (CaCl₂) плотностью до 1.30 г/см³ и ЖГ на основе хлорида натрия (NaCl, галит) плотностью до 1,18 г/см³ при пластовой температуре.

3.3 Эффективность разработанного реагента относительно ингибирования выпадения галита

Тестирование эффективности разработанного реагента относительно ингибирования выпадения галита было проведено по методике статического теста (глава 2). Результаты тестирования эффективности разработанного реагента относительно ингибирования галита представлены в Таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Результаты тестирования эффективности реагента против отложений галита

Обозначение (маркировка) ингибитора	Концентрация ингибитора, мг/л	Значения измеряемых величин		Расчётное значение эффективности, %	Среднее арифметическое эффективности [X], %	Стандартное среднеквадратичное отклонение [Sn]	Среднеквадратичное отклонение среднеарифметического значения [Sx]	Точность исследования [E], %
		Масса галита в холостом опыте, г	Масса галита в опыте с ингибитором, г					
Разработанный реагент	50	2.5802	2.4968	3.2	2.85	0.44	0.22	7.80
		2.5466	2.4641	3.2				
		2.7219	2.6553	2.4				
		2.6955	2.6285	2.5				
	80	2.4742	1.8026	27.1	26.51	2.14	1.07	4.04
		2.6860	1.9066	29.0				
		2.9942	2.2170	26.0				
		2.5715	1.9566	23.9				
	100	2.4838	1.6430	33.9	33.33	3.09	1.54	4.63
		2.8684	1.8364	36.0				
		2.8785	1.8825	34.6				
		2.4484	1.7411	28.9				
	200	2.9893	1.7510	41.4	42.81	2.74	1.37	3.20
		2.7723	1.5699	43.4				
		2.9292	1.7558	40.1				
		2.5907	1.3894	46.4				
	500	2.4684	1.2829	48.0	49.12	0.97	0.48	0.99
		2.8667	1.4720	48.7				
		2.9554	1.4894	49.6				
		2.8288	1.4087	50.2				

Продолжение таблицы 3.9

Обозначение (маркировка) ингибитора	Концентрация ингибитора, мг/л	Значения измеряемых величин		Расчётное значение эффективности, %	Среднее арифметическое эффективности [X], %	Стандартное среднеквадратичное отклонение [Sn]	Среднеквадратичное отклонение среднеарифметического значения [Sx]	Точность исследования [E], %
		Масса галита в холостом опыте, г	Масса галита в опыте с ингибитором, г					
Разработанный реагент	1000	3.1898	1.2682	60.2	61.13	0.99	0.49	0.81
		2.8356	1.1231	60.4				
		2.9707	1.1195	62.3				
		2.9083	1.1174	61.6				
	1500	2.9929	1.8110	39.5	43.57	5.69	2.84	6.53
		2.8894	1.4923	48.4				
		2.8795	1.7891	37.9				
		2.8760	1.4792	48.6				
	2000	3.1238	1.9751	36.8	37.72	1.48	0.74	1.96
		2.9411	1.8777	36.2				
		2.8266	1.7263	38.9				
		2.8579	1.7422	39.0				

В результате проведенных исследований установлено, что максимальная достигнутая эффективность ингибирования галита составляет 61% при дозировке 1000 мг/л. При дальнейшем повышении дозировки (до 2000 мг/л) наблюдается снижение эффективности (Рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 – Эффективность ингибирования галита в зависимости от дозировки разработанного реагента

Повышение эффективности реагента против галита путем увеличения концентрации активной основы в рецептуре не является целесообразным решением, так как увеличение эффективности, скорее всего, будет незначительным, а риски снижения стабильности реагента значительно возрастают.

3.4 Эффективность разработанного реагента относительно ингибирования выпадения кальцита

Проведено тестирование разработанного реагента относительно его способности ингибировать образование кальцита. Результаты тестирования эффективности разработанного реагента относительно ингибирования кальцита представлены в Таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Результаты тестирования эффективности реагента против отложений кальцита

Обозначение (маркировка) ингибитора	Состав среды (модельной)			Концентрация ингибитора	Значения измеряемых величин			Расчётное значение эффективности ингибитора солеотложения, %	Среднее арифметическое эффективности [X], %	Стандартное среднеквадратичное отклонение [Sn]	Среднеквадратичное отклонение среднеарифметического значения [Sx]	Точность исследования [E], %
					Содержание ионов Ca^{2+} в исходном растворе, мг/дм^3	Количество ионов Ca^{2+} в пробе, не содержащей ингибитор, мг/дм^3	Количество ионов Ca^{2+} удержанного химическим реагентом, мг/дм^3					
Разработанный реагент	Ca	27030	мг/л	50	27030	21814	23279	28.1	27.8	0.60	0.35	1.25
	Mg	3436	мг/л				23285	28.2				
	Na + K	62525	мг/л				23228	27.1				
	HCO_3	230.0	мг/л	100	27030	21814	23679	35.8	35.3	0.69	0.40	1.12
	Cl	146580.0	мг/л				23615	34.5				
	SO_4	377.0	мг/л				23675	35.7				
				150	27030	21814	23726	36.7	36.9	0.99	0.57	1.55
							23695	36.1				
							23796	38.0				
				300	27030	21814	24127	44.3	44.8	0.41	0.24	0.53
							24169	45.1				
							24156	44.9				
				500	27030	21814	24646	54.3	54.0	0.30	0.17	0.32
							24615	53.7				
							24634	54.1				
				1000	27030	21814	24863	58.5	58.3	0.19	0.11	0.19
							24859	58.4				
							24844	58.1				

Продолжение таблицы 3.10

Обозначение (маркировка) ингибитора	Состав среды (модельной)			Концентрация ингибитора	Значения измеряемых величин			Расчётное значение эффективности ингибитора солеотложения, %	Среднее арифметическое эффективности [X], %	Стандартное среднеквадратичное отклонение [Sn]	Среднеквадратичное отклонение среднеарифметического значения [Sx]	Точность исследования [E], %
					Содержание ионов Ca^{2+} в исходном растворе, мг/дм^3	Количество ионов Ca^{2+} в пробе, не содержащей ингибитор, мг/дм^3	Количество ионов Ca^{2+} удержанного химическим реагентом, мг/дм^3					
Разработанный реагент	Ca	27030	мг/л	1200	27030	21814	25023	61.5	61.5	0.31	0.18	0.29
	Mg	3436	мг/л				25036	61.8				
	Na + K	62525	мг/л				25004	61.2				
	HCO_3	230.0	мг/л	1500	27030	21814	24309	47.8	49.1	1.33	0.77	1.56
	Cl	146580.0	мг/л				24368	49.0				
	SO_4	377.0	мг/л				24447	50.5				
				2000	27030	21814	24240	46.5	44.6	1.67	0.97	2.17
							24093	43.7				
							24085	43.5				

В результате проведенных исследований установлено, что максимальная достигнутая эффективность ингибирования кальцита составляет 61,5% при дозировке 1200 мг/л. При дальнейшем повышении дозировки (до 2000 мг/л) наблюдается снижение эффективности (Рисунок 3.3). Понижение эффективности при увеличении дозировки реагента выше определенного уровня в случае ингибирования кальцита и гипса связано со сменой механизма взаимодействия ингибитора с солеобразующими ионами. Если до определенной концентрации ингибитора в растворе превалирующим механизмом ингибирования был механизм, при котором ингибитор блокирует зарождение кристалла кальцита или гипса, то при превышении некоторой концентрации ингибитора в растворе механизм ингибирования изменяется. При увеличении концентрации фосфоната (в случае разработанного реагента это НТФ) начинают образовываться кальций-фосфонатные комплексы, что приводит к изменению механизма ингибирования с блокирования зарождения кристаллов на модификацию поверхности уже имеющихся кристаллов. То есть фактически при превышении некоторого критического значения концентрации ингибитора в системе начинает появляться больше кристаллов кальцита или гипса. Именно с этим связано некоторое снижение эффективности ингибитора при больших концентрациях в случае с кальцитом и гипсом.

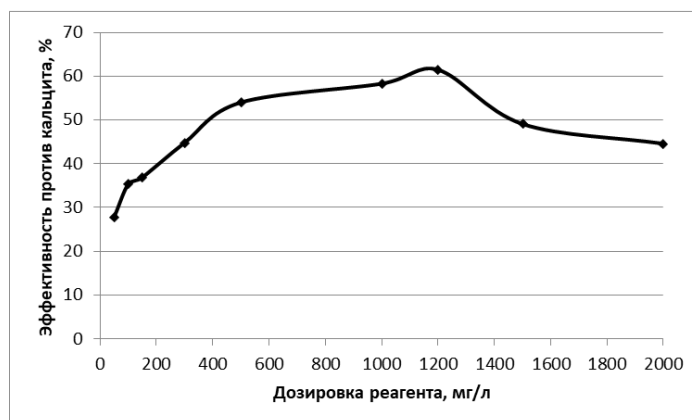


Рисунок 3.3 – Эффективность ингибирования кальцита в зависимости от дозировки разработанного реагента

3.5 Эффективность разработанного реагента относительно ингибирования выпадения гипса

Проведено тестирование разработанного реагента относительно его способности ингибировать образование гипса. Наличие такой способности обусловлено присутствием в составе реагента НТФ с концентрацией 5%. Результаты тестирования эффективности разработанного реагента относительно ингибирования гипса представлены в Таблице 3.11.

В результате проведенных исследований установлено, что максимальная достигнутая эффективность ингибирования гипса составляет 43,2% при дозировке 1200 мг/л. При дальнейшем повышении дозировки (до 2000 мг/л) наблюдается снижение эффективности (Рисунок 3.4).

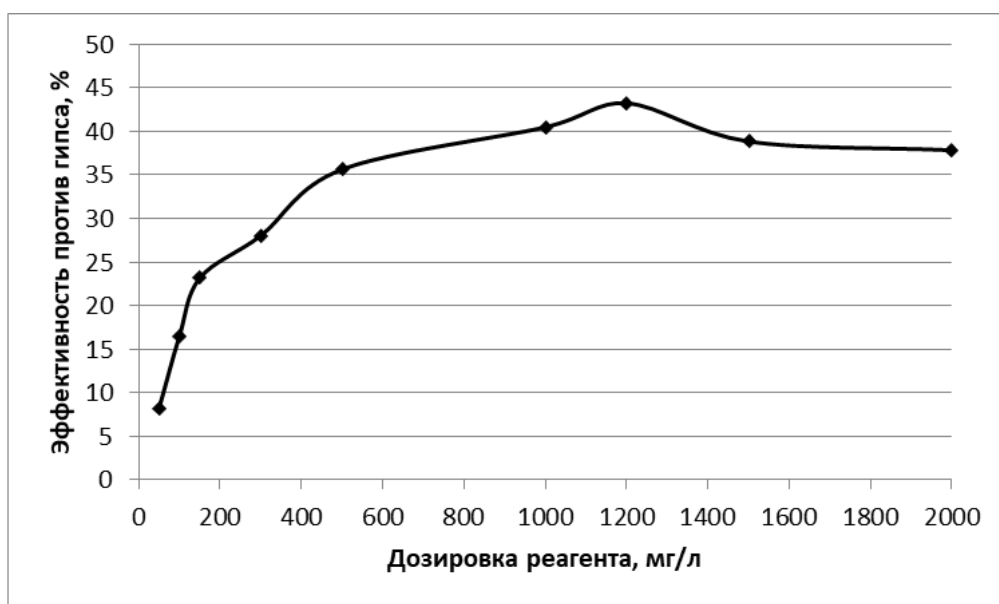


Рисунок 3.4 – Эффективность ингибирования гипса в зависимости от дозировки разработанного реагента

Таблица 3.11 – Результаты тестирования эффективности реагента против отложений гипса

Обозначение (маркировка) ингибитора	Концентрация ингибитора	Значения измеряемых величин			Расчётное значение эффективности ингибитора солеотложения, %	Среднее арифметическое эффективности [X], %	Стандартное среднеквадратичное отклонение [Sn]	Среднеквадратичное отклонение среднеарифметического значения [Sx]	Точность исследования [E], %
		Содержание ионов SO ₄ в исходном растворе, мг/дм ³	Количество ионов SO ₄ в пробе, не содержащей ингибитор, мг/дм ³	Количество ионов SO ₄ удержанного химическим реагентом, мг/дм ³					
Разработанный реагент	50	1798	1434	1462	7.7	8.2	0.48	0.27	3.33
				1465	8.5				
				1465	8.5				
	100	1798	1434	1492	15.9	16.5	0.55	0.32	1.92
				1494	16.5				
				1496	17.0				
	150	1798	1434	1525	25.0	23.2	1.59	0.92	3.95
				1515	22.3				
				1515	22.3				
	300	1798	1434	1535	27.7	28.0	1.80	1.04	3.71
				1543	29.9				
				1530	26.4				
	500	1798	1434	1557	33.8	35.6	1.79	1.03	2.90
				1564	35.7				
				1570	37.4				
	1000	1798	1434	1580	40.1	40.5	1.14	0.66	1.63
				1586	41.8				
				1578	39.6				

Продолжение таблицы 3.11

Обозначение (маркировка) ингибитора	Концентрация ингибитора	Значения измеряемых величин			Расчётное значение эффективности ингибитора солеотложения, %	Среднее арифметическое эффективности [X], %	Стандартное среднеквадратичное отклонение [Sn]	Среднеквадратичное отклонение среднеарифметического значения [Sx]	Точность исследования [E], %
		Содержание ионов SO ₄ в исходном растворе, мг/дм ³	Количество ионов SO ₄ в пробе, не содержащей ингибитор, мг/дм ³	Количество ионов SO ₄ удержанного химическим реагентом, мг/дм ³					
Разработанный реагент	1200	1798	1434	1589	42.6	43.2	0.69	0.40	0.92
				1591	43.1				
				1594	44.0				
	1500	1798	1434	1574	38.5	38.8	0.88	0.51	1.31
				1573	38.2				
				1579	39.8				
	2000	1798	1434	1570	37.4	37.8	0.42	0.24	0.64
				1573	38.2				
				1572	37.9				

3.6 Влияние разработанного реагента на морфологию кристаллов солей

Тестирование влияния разработанного реагента на морфологию кристаллов солей проведено по методике и с применением оборудования, описанного в главе 2. Изображения поверхности кристаллов галита, кальцита и гипса до и после взаимодействия с разработанным реагентом приведены на Рисунках 3.5-3.10.

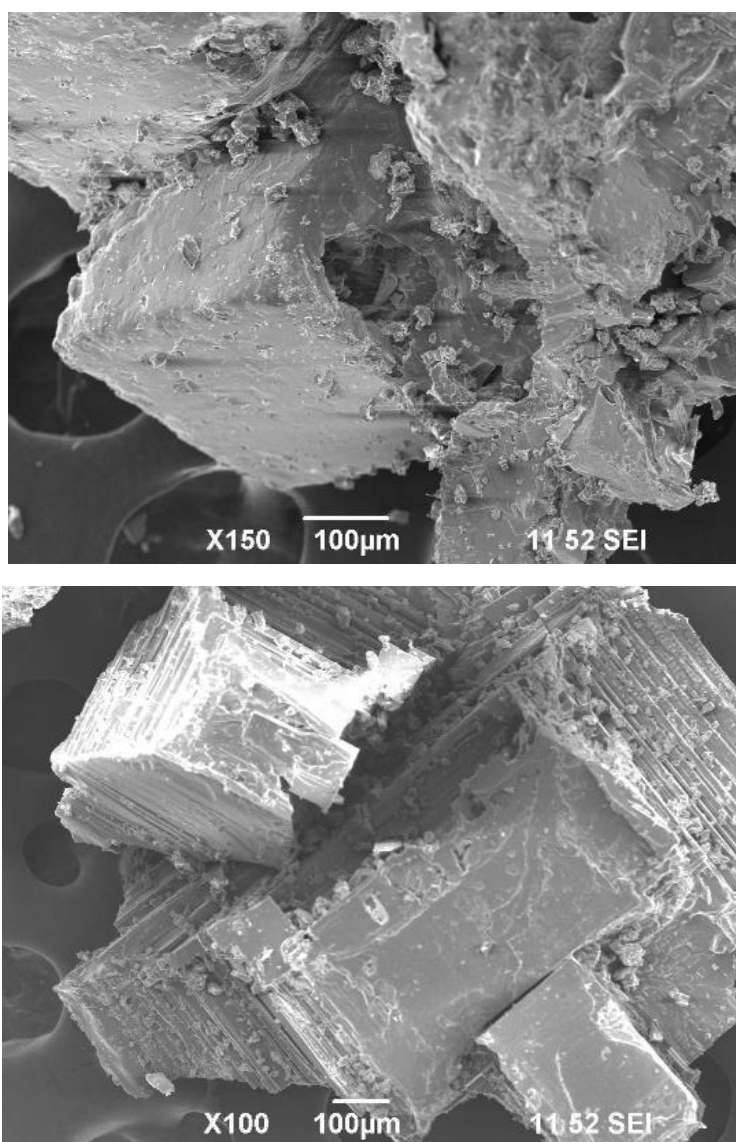


Рисунок 3.5 – Кристаллы галита в холостом эксперименте (без обработки реагента)

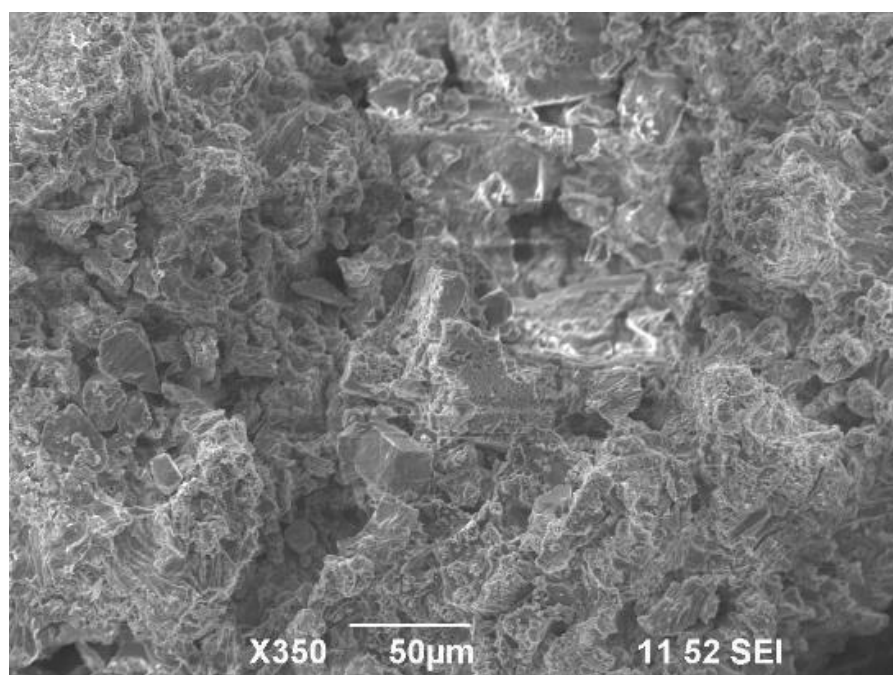
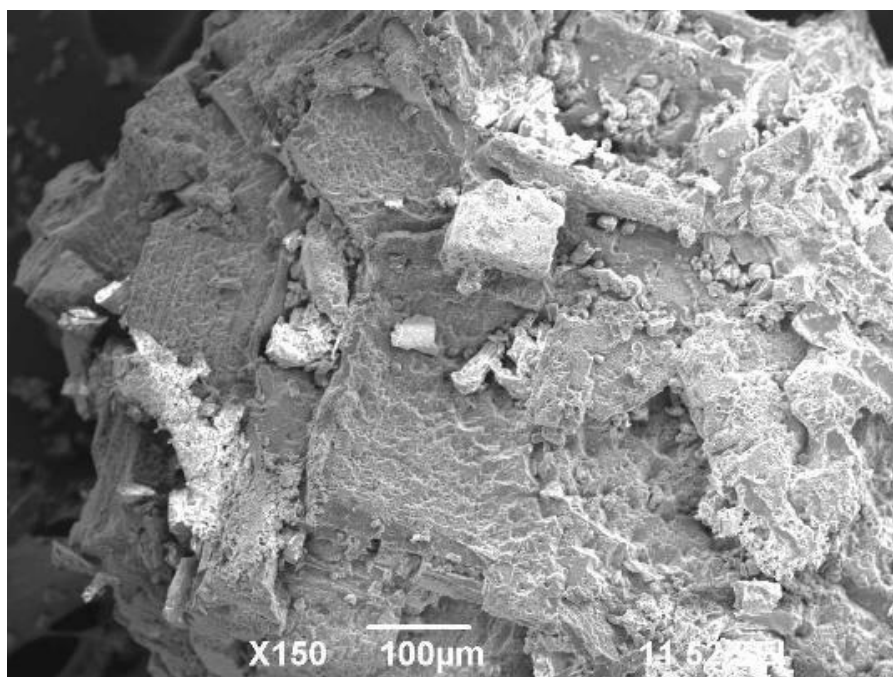


Рисунок 3.6 – Кристаллы галита после взаимодействия с разработанным реагентом

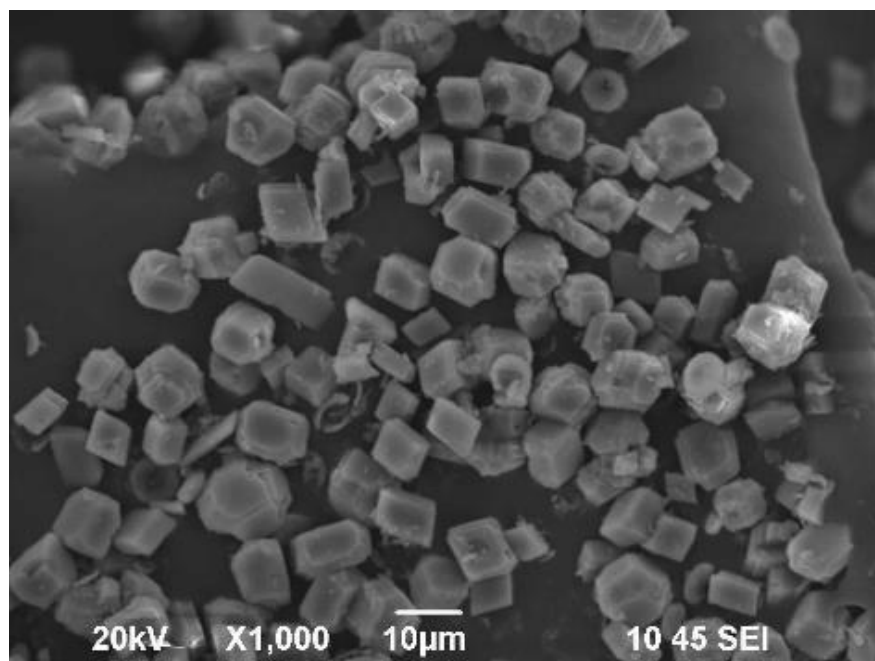


Рисунок 3.7 – Кристаллы кальцита в холостом эксперименте (без обработки реагента)

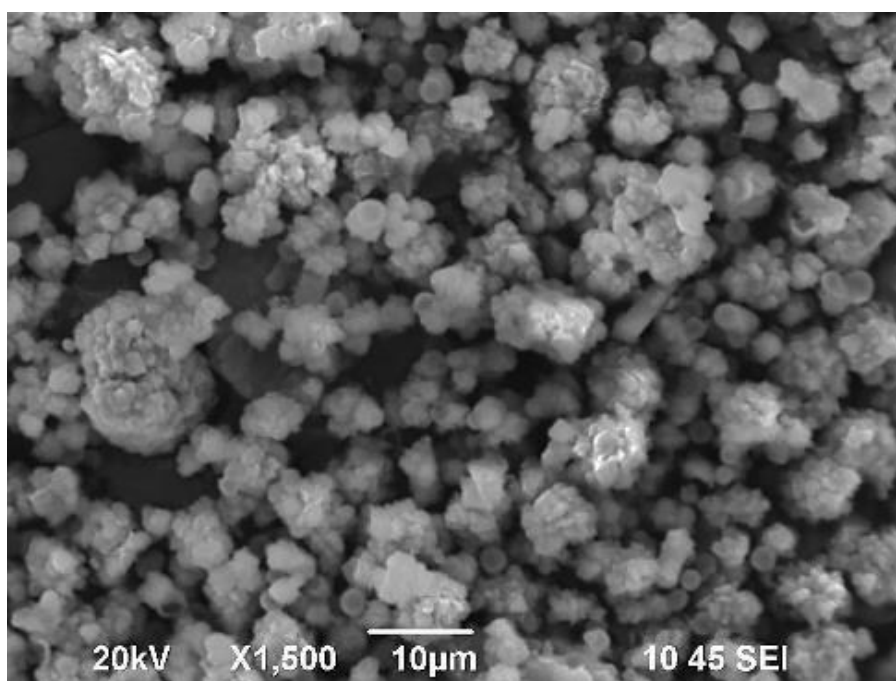


Рисунок 3.8 – Кристаллы кальцита после взаимодействия с разработанным реагентом

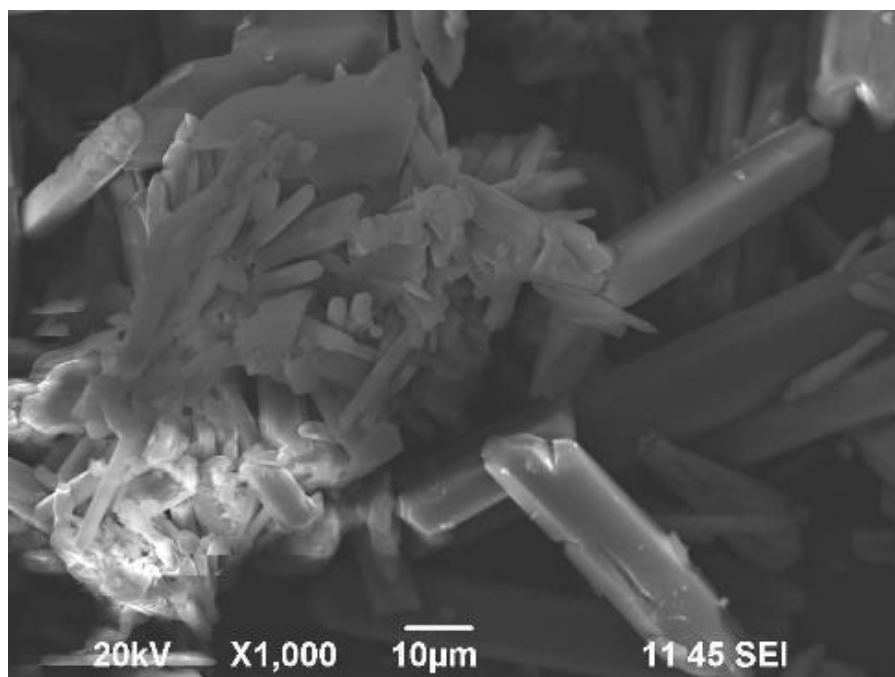


Рисунок 3.9 – Кристаллы гипса в холостом эксперименте (без обработки реагента)

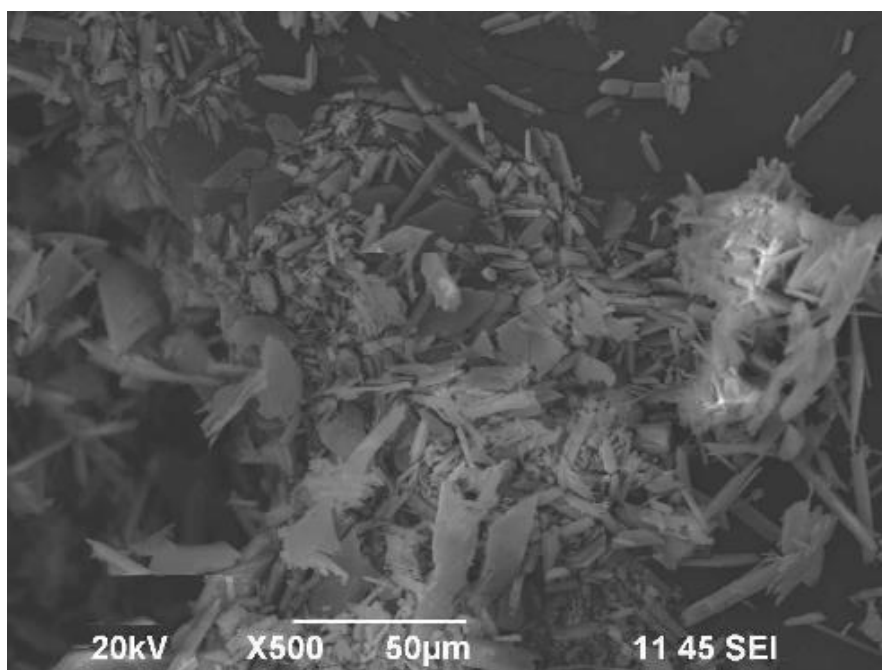


Рисунок 3.10 – Кристаллы гипса после взаимодействия с разработанным реагентом

По представленным данным видно, что после взаимодействия кристаллов солей (галит, кальцит, гипс) с разработанным реагентом

изменяется их морфология вследствие адсорбции ингибитора на поверхности.

Далее были проанализированы размеры кристаллов галита до и после взаимодействия с разработанным реагентом. Результаты приведены на Рисунке 3.11.

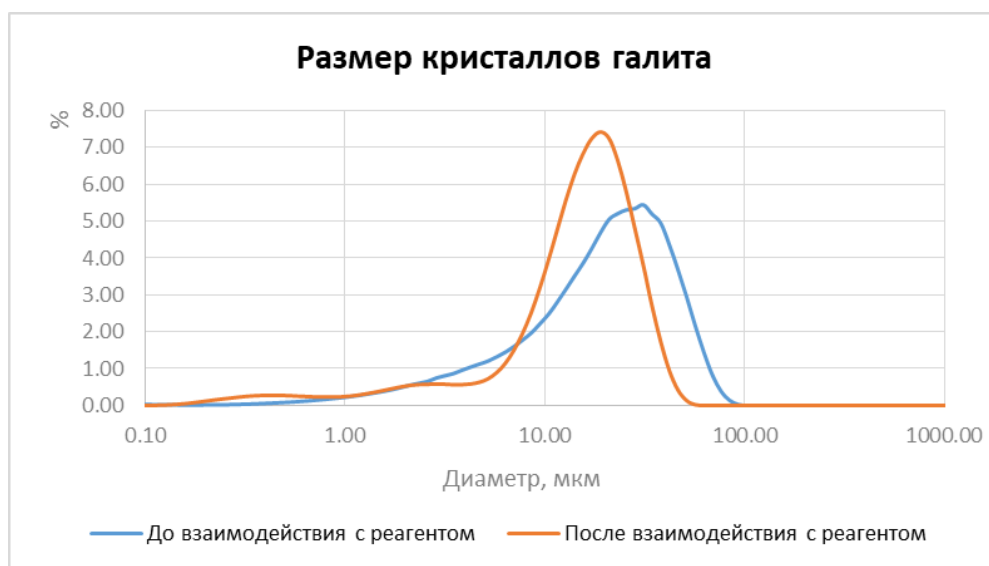


Рисунок 3.11 – Размеры кристаллов галита до и после взаимодействия с реагентом

По представленным данным видно, что после взаимодействия с разработанным реагентом размер основной фракции кристаллов галита уменьшается с 28 мкм до 21 мкм, что также свидетельствует о том, что разработанный реагент замедляет процессы кристаллообразования и препятствует их росту и укрупнению.

Таким образом, эффект ингибирования достигается как вследствие изменения поверхности кристаллов и нарушении процесса образования упорядоченных структур, так и за счет уменьшения площади поверхности кристалла, доступной для роста.

3.7 Эффективность разработанного реагента относительно ингибирования образования газовых гидратов

Определение эффективности разработанного реагента относительно его способности ингибировать образование газовых гидратов проведено по методике и с применением оборудования, описанного в главе 2. Состав газа, использованный при исследованиях, представлен в Таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Компонентный состав газа, использованный при исследованиях

Компонент	Объемная доля, %
Метан	86.8
Этан	6.38
Пропан	1.75
Изобутан	0.171
н-Бутан	0.3025
Изопентан	0.058
н-Пентан	0.063
C6+	4.4755

Исходя из расчетов, проведенных с помощью программного модуля PVTsim (Calsep), при данном давлении 12 МПа образование газогидратов следует ожидать при температуре, близкой к 19,5 °С (Рисунок 3.12).

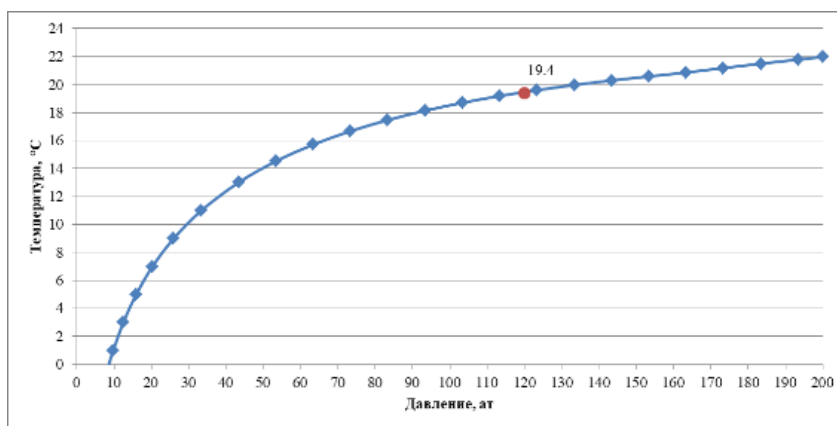


Рисунок 3.12 – Моделирование процесса гидратообразования в PVTsim (Calsep)

Использование разработанного реагента в текущих условиях ($P = \text{const}$, снижение температуры) предполагает уменьшение температуры начала образования газогидратов и смещение ее в область более низких значений. Образование газогидратов в настоящем эксперименте фиксировали по резкому изменению значения напряжения сдвига и эффективной вязкости в зависимости от температуры.

Перед проведением опытов с разработанным реагентом был проведен холостой опыт (без реагента). Зависимость напряжения сдвига от температуры для холостого опыта представлена на Рисунке 3.13.

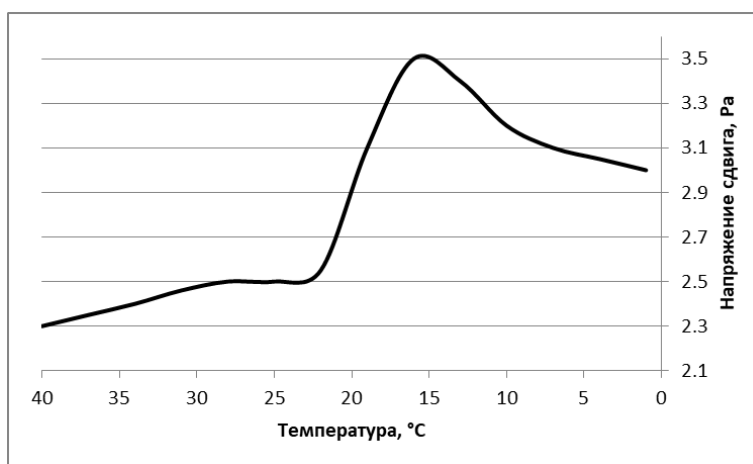


Рисунок 3.13 – Зависимость напряжения сдвига от температуры при холостом опыте

Из Рисунка 3.13 видно, что резкое повышение напряжения сдвига с понижением температуры наблюдается при значении температуры, близкой к 20 °С. Следовательно, можно сделать вывод о том, что при этой температуре начинается процесс гидратообразования в данных условиях, что хорошо согласуется с расчетными данными.

Разработанный реагент тестировали на предмет ингибирования гидратообразования при дозировках 0,5, 1, 2 об.%. Для сравнения эффективности в тех же условиях тестировали чистый метанол. Результаты

определения ингибирующей газомые гидраты способности представлены в Таблице 3.13 и на Рисунке 3.14.

Таблица 3.13 – Результаты определения температуры начала гидратообразования

Реагент	Дозировка реагента, % об.			
	0	0,5	1	2
Разработанный реагент	20 °С	18,8 °С	16,6 °С	13,8 °С
Метанол		16,5 °С	13,4 °С	9,1 °С

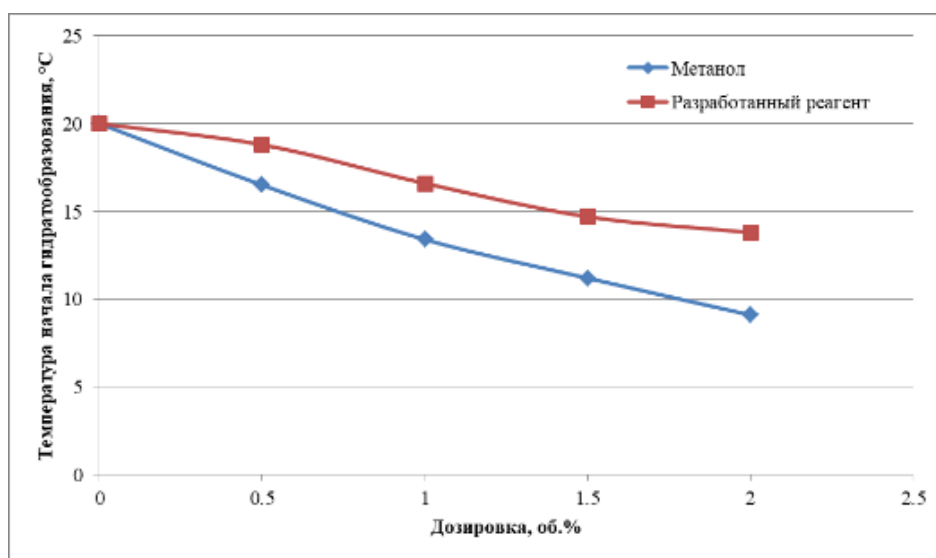


Рисунок 3.14 – Температура начала гидратообразования в зависимости от дозировки реагентов

По результатам, представленным в Таблице 3.12 и Рисунке 3.14 можно утверждать, что наличие в составе разработанного реагента метанола и этилглицоля позволяет данному реагенту проявлять свойства ингибитора гидратообразования. Температура начала гидратообразования была снижена на 6,2 °С в присутствии разработанного реагента с дозировкой 2 %об.

3.8 Адсорбционно-десорбционные исследования разработанного реагента на натуральных образцах керна рассматриваемого месторождения

Для определения адсорбционно-десорбционных свойств разработанного реагента (изотерма адсорбции), с целью получения количественных данных, необходимых для расчета объемов задавки ингибитора в пласт и определения объемов защищаемой воды, были проведены лабораторные фильтрационные эксперименты на естественных образцах керна рассматриваемого месторождения. Основные линейные и фильтрационно-емкостные характеристики кернов представлены в Таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Основная информация об используемых образцах керна в составной модели

№ п/п	Пласт	Пористость, %	Проницаемость по гелию, мД	Длина, см	Объем пор, мл
1	Вч2	11,8	219,79	6,843*	3,8*
2			213,78		

* данные приведены для составной модели

Из 2 образцов керна была составлена модель пласта. Для насыщения кернов водой и в качестве закачиваемого агента на соответствующих этапах эксперимента использовалась модель пластовой воды, состав которой приведен в Таблице 3.3.

Через составную модель, состав которой приведен в Таблице 3.14, прокачали 5 поровых объемов модели пластовой воды. После стабилизации перепада давления определили базовую проницаемость модели по жидкости, которая составила 512,7 мД. График фильтрация модели пластовой воды приведен на Рисунке 3.15.

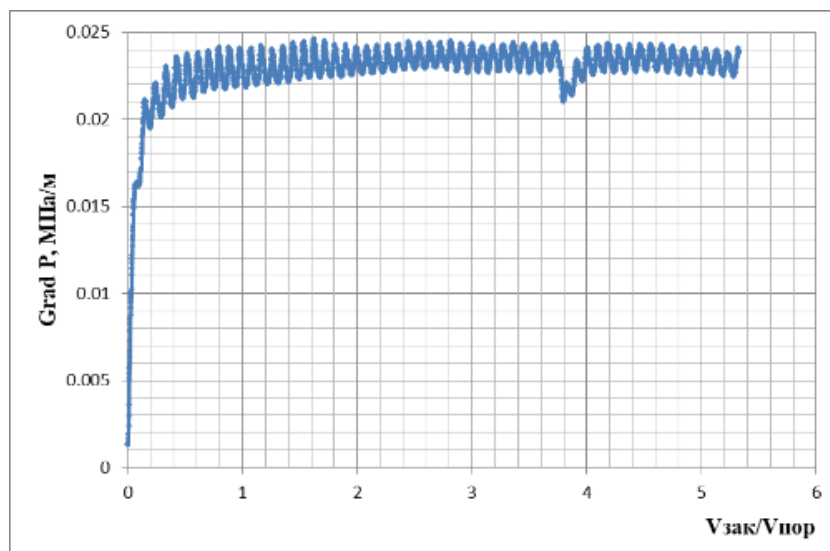


Рисунок 3.15 – Фильтрация модели пластовой воды

Насыщение пористой среды реагентом осуществляли путем прокачивания 3% раствора реагента через керн. На выходе из ячейки отбиралось по 3 мл раствора, который анализировался на содержание активной основы (феррицианида калия). Концентрацию ингибитора в отобранных пробах определяли по предварительно построенным калибровочным кривым. После прохождения порядка 15 поровых объемов через пористую среду и достижения концентрации реагента в выходящем растворе, соответствующей исходной концентрации, дозирование реагента прекращалось, и керн с реагентом выдерживался 4 часа для адсорбции реагента на породе. Определили проницаемость модели по ингибитору, которая составила 339,3 мД. Перепад давления при закачке раствора ингибитора в составную модель приведен на Рисунке 3.16.

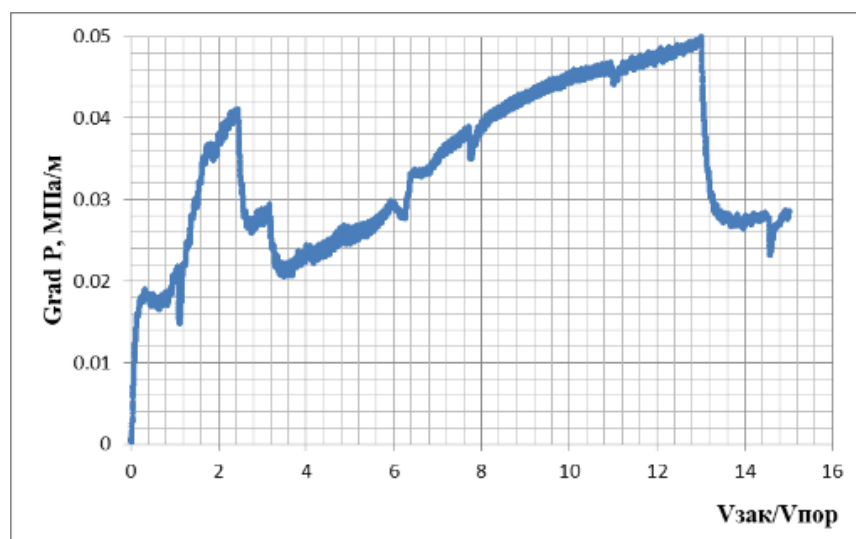


Рисунок 3.16– Закачка раствора реагента

Десорбция реагента производилась пропусканием через ячейку 15 поровых объемов модели пластовой воды. Режимы прокачивания не изменялись. После стабилизации перепада давления определили проницаемость модели по жидкости, которая составила 508,3 мД. Перепад давления при промывке составной модели пластовой водой приведен на Рисунке 3.17.

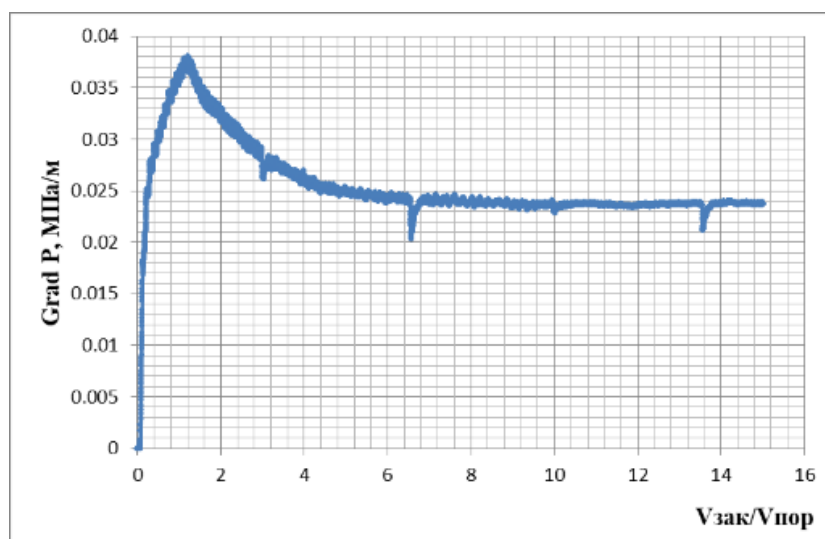


Рисунок 3.17 – Смыв реагента моделью пластовой воды

Коэффициент восстановления проницаемости, рассчитанный как отношение проницаемости составной модели по жидкости после закачки реагента и до нее, составил 99,1 %. Обобщенные результаты проведенного фильтрационного тестирования ингибитора приведены в Таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Обобщенные результаты фильтрационного эксперимента

(3% раствор реагента + модель пластовой воды)	
Фильтрация жидкости до закачки реагента	
Градиент давления, МПа/м	Проницаемость, мД (мкм ²)
0,0235	512,7 (0,5060)
Закачка реагента	
0,0273	339,3 (0,3349)
Фильтрация жидкости после закачки реагента	
0,0237	508,3 (0,5016)
Коэффициент восстановления проницаемости, %	
99,1	

С начала дозирования раствора реагента на выходе из колонки отбиралось по 3 мл рабочего раствора, который анализировался на содержание активной основы реагента (феррицианида калия). Для анализа остаточного содержания реагента в выходящей из породы воде использовались предварительно построенные калибровочные кривые. Результаты определения остаточного содержания разработанного реагента в выходящих из колонки пробах представлены в Таблице 3.16 и Рисунке 3.18.

Таблица 3.16 – Результаты определения остаточного содержания реагента

№ пробы	Vпор	C, мг/дм ³	№ пробы	Vпор	C, мг/дм ³
1	0.8	0	21	16.6	21000
2	1.6	7153	22	17.4	19923
3	2.4	12368	23	18.2	18200
4	3.2	18222	24	18.9	16578
5	3.9	29652	25	19.7	18609
6	4.7	29846	26	20.5	12546
7	5.5	29768	27	21.3	9264
8	6.3	29884	28	22.1	6522

№ пробы	Vпор	C, мг/дм ³	№ пробы	Vпор	C, мг/дм ³
9	7.1	29884	29	22.9	4650
10	7.9	30000	30	23.7	2776
11	8.7	29856	31	24.5	1888
12	9.5	29923	32	25.3	807
13	10.3	27336	33	26.1	562
14	11.1	27297	34	26.8	602
15	11.8	28453	35	27.6	485
16	12.6	29730	36	28.4	244
17	13.4	26332	37	29.2	102
18	14.2	29807	38	30	70
19	15.0	29846			
20	15.8	25000			

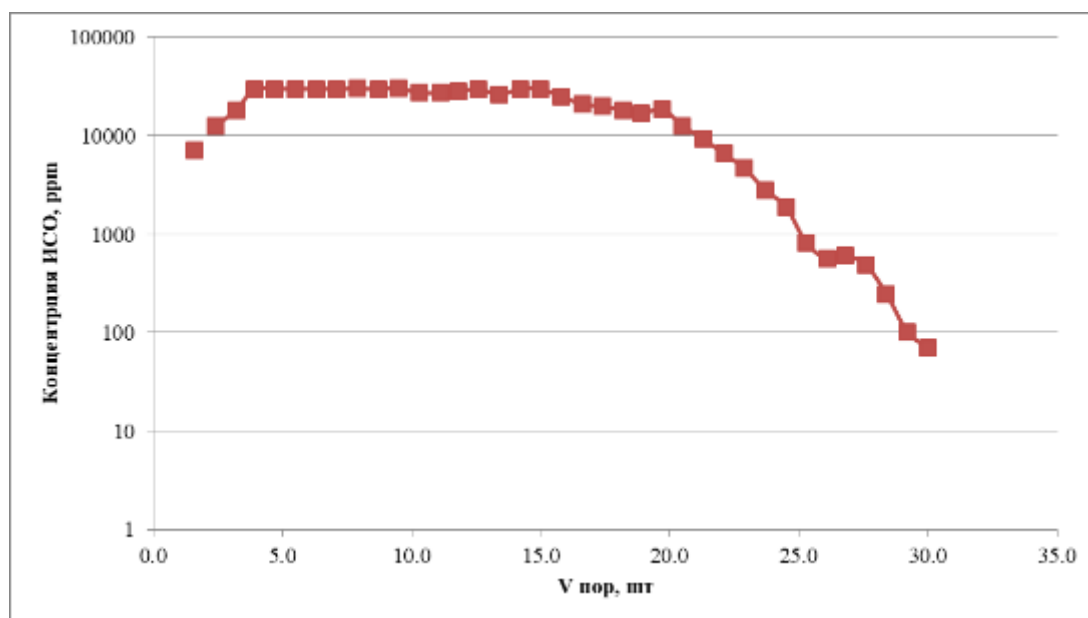


Рисунок 3.18 – Остаточное содержание реагента в пробах на выходе из колонки

Полученные данные выноса реагента обрабатывались с использованием программного комплекса Squeeze V, подпрограммой «ADSORPTION ISOTHERM DERIVATION MODEL». Исходными данными для этой подпрограммы являются результаты выноса реагента: зависимость концентрации тестируемого реагента в выходящем из порового пространства

флюиде от объема прокаченной жидкости, выраженной как в абсолютных единицах, так и в количестве поровых объемов.

Результаты обработки полученных данных приведены в Таблице 3.17 и на Рисунке 3.19 в виде равновесной текущей концентрации реагента в растворе (по оси абсцисс) и величины его равновесной адсорбции на породе (по оси ординат), описываемой уравнением Фрейндлиха:

$$\Gamma = K \times C^n, \quad (3.2)$$

где:

K, n – постоянные, полученные на основе экспериментальных данных;

C – равновесная концентрация вещества, мг/л.

Таблица 3.17 – Параметры уравнения Фрейндлиха для разработанного реагента

Параметры	Пласт Вч2
Разработанный реагент	
k	12.89
n	0.7134

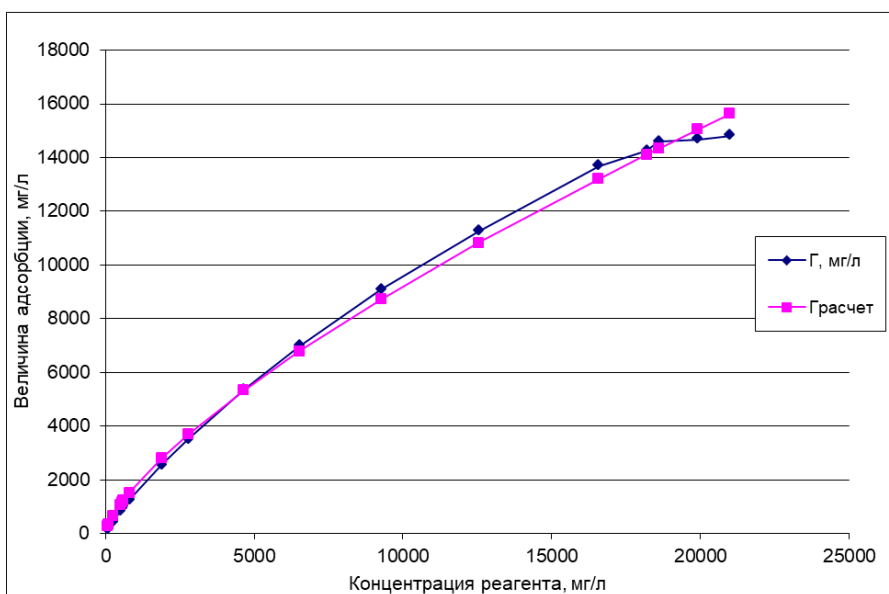


Рисунок 3.19 – Изотерма адсорбции разработанного реагента на породу пласта Вч2

3.9 Матрица совместимости разработанного реагента с пластовыми водами рассматриваемого месторождения различной минерализации

Для снижения рисков проявления несовместимости при контакте раствора реагента с пластовой водой в пластовых условиях при проведении задавки была дополнительно исследована совместимость растворов реагента различной концентрации с пластовыми водами различной минерализации. Для определения необходимых границ по минерализации и содержанию ионов кальция (основная причина проявления несовместимости) были проанализированы результаты определения ионного состава попутно-добываемых вод скважин осложненного солями фонда за период январь-июль 2019 года. Результаты распределения скважин по минерализации и концентрации ионов кальция представлены на Рисунках 3.20-3.21.



Рисунок 3.20 – Распределение скважин осложненного солями фонда по минерализации их попутно-добываемых вод

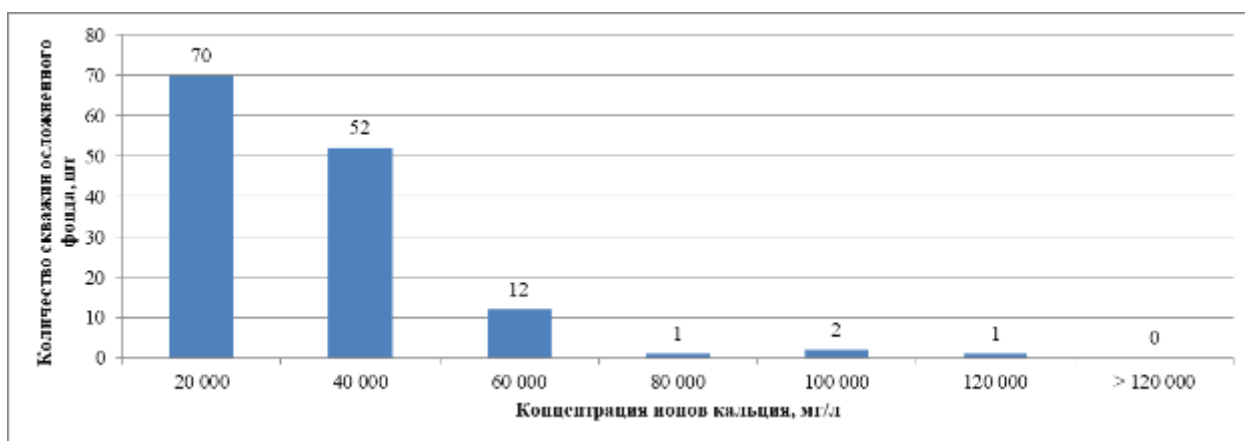


Рисунок 3.21 – Распределение скважин осложненного солями фонда по содержанию ионов кальция в их попутно-добываемых водах

По результатам, представленным на Рисунках 3.20 и 3.21 видно, что подавляющее большинство скважин осложненного солями фонда рассматриваемого месторождения имеют минерализацию попутно-добываемых вод до 400 000 мг/л (включительно) и содержание в них ионов кальция до 40 000 мг/л (включительно). В этой связи для установления границ совместимости было разработана матрица тестирования совместимости с изменением минерализации и концентрации разработанного реагента в растворе для задавки в пласт. Результаты тестирования совместимости в соответствии с разработанной матрицей совместимости представлены в Таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Матрица совместимости

Минерализация, мг/л	Концентрация реагента, %			
	3	5	7	10
200000 и менее Состав воды мг/л: Na + K 104082 Ca 22044 Mg 3889 Cl 210431 HCO ₃ 214 SO ₄ 283	без осадка	без осадка	без осадка	осадок

Продолжение таблицы 3.18

200000 - 300000 Состав воды мг/л: Na + K 42671 Ca 29559 Mg 3342 Cl 127195 HCO ₃ 214 SO ₄ 665	без осадка	без осадка	осадок	осадок
300000 - 400000 Состав воды мг/л: Na + K 87206 Ca 40080 Mg 6381 Cl 223583 HCO ₃ 168 SO ₄ 337	без осадка	осадок	осадок	осадок
500000 и более Состав воды мг/л: Na + K 88311 Ca 90180 Mg 12458 Cl 331812 HCO ₃ 153 SO ₄ 121	осадок	осадок	осадок	осадок

На основании данных, представленных в Таблице 3.18, можно утверждать, что разработанный реагент может быть рекомендован к применению по технологии задавки в пласт с концентрацией 3% на скважинах, минерализаций которых не превышает 500 000 мг/л и концентрация ионов кальция в попутно-добываемых вода не превышает 40 000 мг/л. Задавка раствора реагента в пласт с более высокой минерализацией или большим содержанием ионов кальция в попутно-добываемых водах несет в себе повышенные риски несовместимости и ухудшения фильтрационных свойств ПЗП данных скважин.

3.10 Исследование влияния разработанного реагента на процесс подготовки нефти на рассматриваемом месторождении

С целью установления отсутствия негативного влияния разработанного реагента в рабочей дозировке на процесс подготовки нефти было определено его влияние на базовый деэмульгатор (дозировка 38 г/т) объекта подготовки УПН-1 рассматриваемого месторождения.

Тестирование влияния разработанного реагента в рабочей дозировке 1000 мг/л на процесс подготовки нефти проводилось в соответствии с методиками, представленными в главе 2. Состав использованной модельной воды приведен в Таблице 3.3. Результаты исследования приведены на Рисунках 3.22-3.23 и Таблицах 3.19 и 3.20.

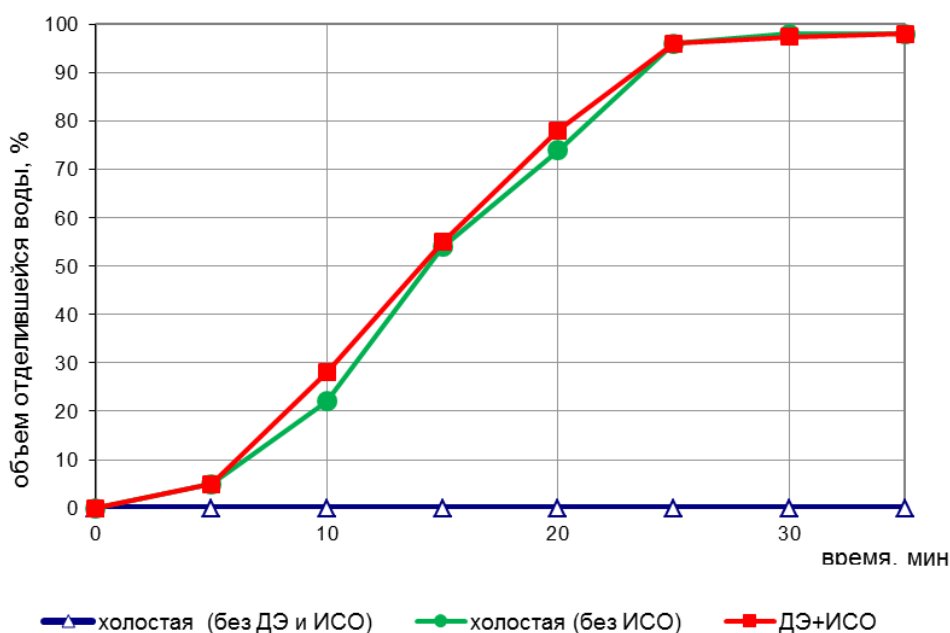


Рисунок 3.22 - Динамика отстоя эмульсий (обводн. 50 %) на основе нефти месторождения NN с добавкой реагента в условиях УПН-1 по объему отделившейся воды

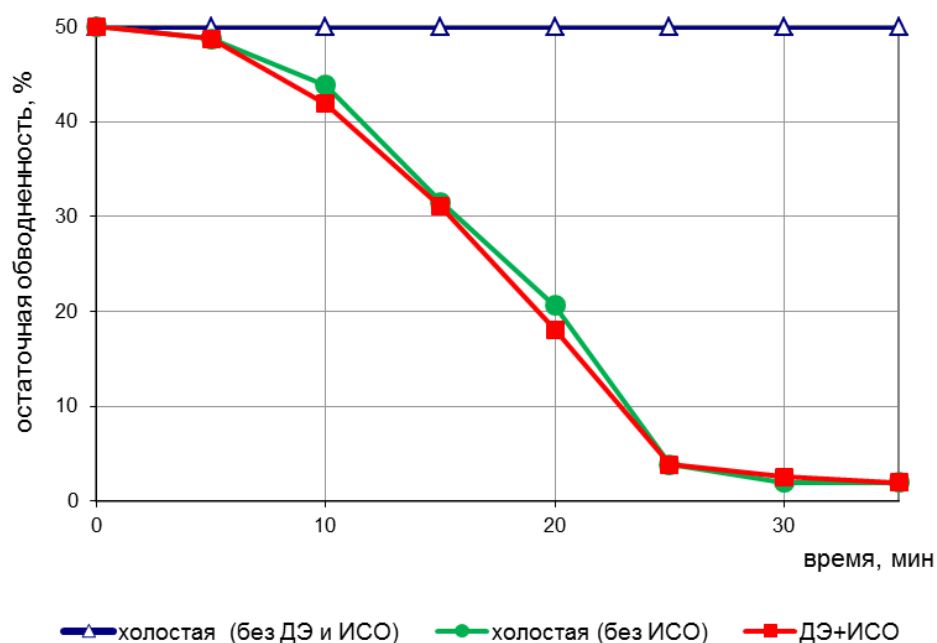


Рисунок 3.23 - Динамика отстоя эмульсий (обводн. 50 %) на основе нефти месторождения NN с добавкой реагента в условиях УПН-1 по содержанию остаточной воды

Таблица 3.19 – Количественные результаты динамики отстоя эмульсии

Температура, °С	Время, мин	Холостая (без ДЭ и ИСО)			Холостая (без ИСО)			ДЭ+ИСО		
		объем отделившейся воды		остаточ. н. обв., %	объем отделившейся воды		остаточ. н. обв., %	объем отделившейся воды		остаточ. н. обв., %
		мл	%		мл	%		мл	%	
9	0	0.0	0.0	50.0	0.0	0.0	50.0	0.0	0.0	50.0
	5	0.0	0.0	50.0	2.5	5.0	48.7	2.5	5.0	48.7
	10	0.0	0.0	50.0	11.0	22.0	43.8	14.0	28.0	41.9
	15	0.0	0.0	50.0	27.0	54.0	31.5	27.5	55.0	31.0
	20	0.0	0.0	50.0	37.0	74.0	20.6	39.0	78.0	18.0
20	25	0.0	0.0	50.0	48.0	96.0	3.8	48.0	96.0	3.8
	30	0.0	0.0	50.0	49.0	98.0	2.0	48.7	97.4	2.5
	35	0.0	0.0	50.0	49.0	98.0	2.0	49.0	98.0	2.0
Горячее центрифугирование среднего слоя, %		46.0			1.2			0.8		
Примечание		вода не отделилась			чистая прозрачная вода			чистая прозрачная вода		

Таблица 3.20 – Обобщенные результаты обезвоживания эмульсии на основе нефти месторождения NN в условиях УПН-1

Реагенты		Содержание остаточной воды в нефти, %	
Дезэмульгатор	Разработанный реагент	расчетное	экспериментальное (центрифугированием среднего слоя)
-	-	50,0	46,0
Базовый дезэмульгатор	-	2,0	1,2
Базовый дезэмульгатор	1000 мг/л	2,0	0,8

По представленным результатам можно констатировать, что разработанный реагент в рабочей дозировке 1000 мг/л не оказывает негативного влияния на процесс подготовки нефти на УПН-1 рассматриваемого месторождения.

3.11 Алгоритм приготовления разработанного реагента

Для приготовления разработанного реагента следует руководствоваться следующей последовательностью действий:

1. В чистую емкость наливается необходимый объем пресной/низко минерализованной воды;
2. В воду при постоянном перемешивании постепенно добавляется расчетное количество основного действующего вещества – феррицианида калия. Раствор приобретает темно-красную (бордовую) окраску. Перемешивание осуществляется до полного растворения действующего вещества;
3. Далее в раствор добавляется расчетное количество стабилизатора железа – нитрилотриметиленфосфоной кислоты (НТФ). Раствор становится темно-зеленого цвета. Перемешивание осуществляется до полного растворения;

4. Далее в гомогенный раствор последовательно при постоянном перемешивании добавляется метанол и моноэтиленгликоль, моноэтаноламин и этилцеллозольв в расчетных количествах.

Приготовление раствора предпочтительно проводить при температуре окружающей среды не ниже 20 °С.

3.12 Рекомендуемые технологии применения разработанного реагента

Для защиты призабойной зоны пласта и добывающих скважин от отложений солей существуют различные технологии применения химических реагентов, наиболее распространенные из которых приведены на Рисунке 3.24. Однако физико-химические и технологические свойства разработанного реагента накладывают на него определенные ограничения, что делает невозможным или экономически нерентабельным его применение по некоторым технологиям.

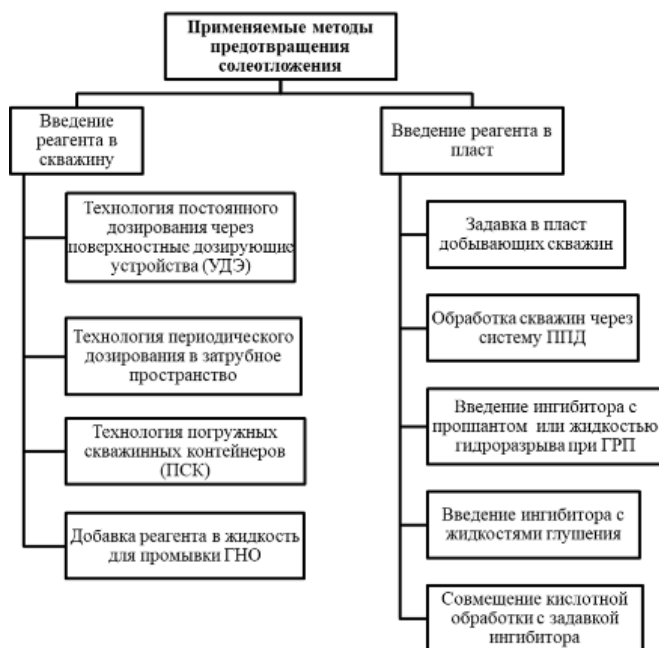


Рисунок 3.24 – Возможные технологии применения ингибитора

Трудности с применением разработанного реагента по технологиям постоянного или периодического дозирования связаны со следующими факторами: во-первых, температура замерзания разработанного реагента около минус 20 °С, что создает препятствия к его использованию в зимний период в условиях Восточной Сибири. Во-вторых, рекомендуемая дозировка реагента составляет 1000 мг/л. Учитывая достаточно высокие средние дебиты добывающих скважин (более 100 м³/сут), потребуется частая перезаправка УДЭ. Также, учитывая высокую дозировку и стоимость реагента, его применение по данной технологии представляется экономически не выгодным. По тем же причинам использование реагента по технологии погружного скважинного контейнера (ПСК) вкуче с большими наработками скважин на отказ не представляется целесообразным.

Технология обработки добывающих скважин ингибитором через систему ППД имеет ряд известных недостатков, в частности большой необходимый объем ингибитора ввиду значительных невозвратных потерь реагента на адсорбцию в пласте. С учетом высокой дозировки разработанного реагента его применение по данной технологии также не может быть рекомендовано, так как потребует значительных непроизводственных затрат на реагент.

С учетом вышесказанного приоритетной технологией для комплексной защиты добывающих скважин рассматриваемого месторождения от осложняющих факторов, вызванных образованием хлоридных, сульфатных и карбонатных солей, а также газовых гидратов следует считать технологию задавки разработанного реагента в пласт под давлением. Применение разработанного реагента по технологии задавки в пласт позволит добиться следующих эффектов:

- Одновременное снижение негативного влияния, вызванного отложением галита, кальцита, гипса и газовых гидратов;
- Снижение интенсивности образования галита позволит увеличить интервал между промывками ГНО от галита пресной водой;

- Снижение интенсивности образования гипса позволит снизить частоту очистки ПЗП и замедлить темпы падения коэффициента продуктивности скважин, вызванного образованием гипса в ПЗП.

С целью демонстрации необходимых объемов технологических жидкостей для проведения задавки реагента в пласт было проведено моделирование на условной скважине, параметры которой приведены в Таблице 3.21. Для моделирования были рассмотрены условия с дебитом по воде 20, 125 и 450 м³/сут и сроком защиты 30, 90 и 180 суток.

Таблица 3.21 – Параметры условной скважины для предварительного моделирования задавки

Условная скважина	
Пористость	0.118
Нперф, м	350
С р-ра инг., %	3
Мин. раб. доз., мг/л	50
Vпрод/Vзак	0.1
Qв	-
Изотерма:	
k	12.9
n	0.713

Результаты предварительного моделирования для вышеописанных условий представлены в Таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Результаты предварительного моделирования для условной скважины

$Q_B = 20$ $\text{м}^3/\text{сут}$	Vзак предот., м^3	C p-ра инг. предот., %	Vзак осн., м^3	C p-ра инг. осн., %	Vпрод, м^3	m инг, кг	V сумм, м^3	Тзаш, сут.
	2.3	0.3	23	3	2.3	696.9	27.6	46
	2.5	0.3	25	3	2.5	757.5	30	94
	3	0.3	30	3	3	909	36	196
$Q_B = 125$ $\text{м}^3/\text{сут}$	Vзак предот., м^3	C p-ра инг. предот., %	Vзак осн., м^3	C p-ра инг. осн., %	Vпрод, м^3	m инг, кг	V сумм, м^3	Тзаш, сут.
	3	0.3	30	3	3	909	36	32
	7	0.3	70	3	7	2121	84	96
	22	0.3	220	3	22	6666	264	181
$Q_B = 450$ $\text{м}^3/\text{сут}$	Vзак предот., м^3	C p-ра инг. предот., %	Vзак осн., м^3	C p-ра инг. осн., %	Vпрод, м^3	m инг, кг	V сумм, м^3	Тзаш, сут.
	9	0.3	90	3	9	2727	108	33
	45	0.3	450	3	45	13635	540	88
	150	0.3	1500	3	150	45450	1800	180

Достаточно значимые объемы реагента и технологических жидкостей, необходимые для защиты скважины на разные периоды (Таблица 3.22), обусловлены следующими факторами:

- Относительно слабая адсорбция активной основы реагента (феррицианид калия) на породу пласта Вч2 месторождения NN;
- При моделировании была использована высокая минимальная рабочая концентрация (МРК) реагента. Это обусловлено тем, что для достижения удовлетворительной эффективности в отношении ингибирования галита необходима высокая дозировка реагента (60% эффективности при дозировке 1000 мг/л);
- Практически весь осложнённый солями фонд скважин рассматриваемого месторождения является горизонтальным, что также значительно увеличивает необходимые объемы;
- Средние высокие дебиты добывающих скважин рассматриваемого месторождения также обуславливают значительные объемы реагентов.

Для расчета объемов технологических жидкостей, необходимых для проведения процедуры задавки реагента в пласт конкретной скважины разработан расчетный модуль, внешний вид которого представлен на Рисунке 3.25.

Расчет технологии предотвращения отложения галита		
Тип планируемой операции		задавка реагента в пласт ▼
Фактические параметры работы скважины:		
Дебит жидкости	м³/сут	300
Обводненность	%	75
Диаметр ЭК внутренний	мм	160
Диаметр НКТ внутренний	мм	62
Глубина спуска НКТ (по стволу)	м	1600
Тип скважины	ГОР ▼	
Глубина до верхних дыр перфорации (для ВЕРТ)	м	1800
Интервал перфорации (для ВЕРТ)	м	55
Диаметр хвостовика (для ГОР)	мм	101
Эффективная длина гор. скважины (для ГОР)	м	350
Планируемые параметры обработки:		
Предполагаемое время защиты	сут.	90
Планируемый объем промывки	м³	30
Результаты расчета:		
Необходимый объем предоторочки (0,3 %)	м³	10,0
Необходимый объем раствора ингибитора (3 %)	м³	171,8
Объем жидкости для продавки:		
внутри скважинного оборудования	м³	7,6
рассеивания по пласту	м³	10,0
суммарный объем жидкости	м³	17,6
Масса использованного ингибитора	кг	5185
Примечание		

Рисунок 3.25 – Внешний вид разработанного модуля

Модуль расчета дизайна закачки ингибитора в призабойную зону пласта предназначен для подбора объемов закачки раствора ингибитора и расчета времени, в течение которого будет обеспечиваться защита от солеотложения. В основу модели положены результаты лабораторных исследований по определению эффективности и адсорбционно-десорбционных свойств разработанного состава на образцах керна рассматриваемого месторождения.

Исходные данные для расчета сгруппированы в два блока:

1. Фактические текущие параметры работы скважины:

- дебит скважины по жидкости, м³/сут.,
- обводненность продукции, %,

- диаметр эксплуатационной колонны внутренний, мм,
- диаметр НКТ внутренний, мм,
- глубина спуска НКТ (по стволу), м,
- тип скважины: вертикальная или горизонтальная,
- глубина до верхних дыр перфорации (для ВЕРТ), м,
- интервал перфорации скважины (для ВЕРТ), м,
- диаметр хвостовика (для ГОР), мм,
- эффективная длина горизонтальной скважины (для ГОР), м.

2. Предполагаемые параметры закачки раствора реагента:

- необходимый объем предоторочки, м³,
- необходимый объем раствора реагента, м³,
- объем жидкости для продавки, м³,
- масса используемого ингибитора, кг.

В результате расчета определяется требуемая масса реагента, необходимая для приготовления раствора для защиты скважины от солеотложения на планируемое время, в течение которого концентрация ингибитора в попутно-добываемой воде будет превышать минимальную рабочую дозировку. Кроме того рассчитывается объем воды, необходимый для продавки пачки раствора ингибитора для его оптимального размещения в призабойной зоне пласта.

Модуль реализован в виде отдельного файла MS Excel с окном для ввода исходных данных и расчета предполагаемых параметров закачки. Пользователь задает параметры работы скважины и предполагаемое время защиты. Модуль автоматически рассчитывает оптимальный объем пачки для продавки ингибитора.

Необходимый объем раствора реагента определяется по эмпирической формуле:

$$V_{\text{зак}} = (a * Q_{\text{в}}^b) * T_{\text{защ}}^2 + (c * Q_{\text{в}} + d) * T_{\text{защ}} + (e * Q_{\text{в}} + f),$$

где $V_{\text{зак}}$ – объем предполагаемой закачки раствора, м³,

Q_v – рассчитанный дебит скважины по воде, м³/сут,

$T_{\text{защ}}$ – предполагаемое время защиты, сут,

a, b, c, d, e, f – индивидуальные коэффициенты для разработанного реагента для применения на рассматриваемом объекте.

Коэффициенты определены обработкой результатов расчетов и фильтрационных исследований в программе SQUEEZE V.

Основным целевым расчетным параметром является требуемая масса реагента для защиты скважины от отложений солей на запланированное время при выбранных условиях. Также дополнительно рассчитываются другие параметры закачки:

а. Объем жидкости для продавки пачки раствора ингибитора внутри скважинного оборудования. Он определяется геометрическими размерами скважинного оборудования и типом скважины.

При закачке раствора ингибитора в вертикальной скважине:

$$V_{\text{прод}} = \frac{\pi \cdot D_{\text{НКТ_вн}}^2 \cdot H_{\text{сп}}}{4} + \frac{\pi \cdot D_{\text{ЭК_вн}}^2 \cdot (H_{\text{вд}} - H_{\text{сп}} + H_{\text{перф}})}{4},$$

где $D_{\text{НКТ_вн}}$ – внутренний диаметр НКТ, м,

$D_{\text{ЭК_вн}}$ – внутренний диаметр эксплуатационной колонны, м,

$H_{\text{вд}}$ – глубина до верхних дыр перфорации, м,

$H_{\text{сп}}$ – глубина спуска НКТ, м,

$H_{\text{перф}}$ – интервал перфорации скважины, м.

При закачке раствора ингибитора в горизонтальной скважине:

$$V_{\text{прод}} = \frac{\pi \cdot D_{\text{НКТ_вн}}^2 \cdot H_{\text{сп}}}{4} + \frac{\pi \cdot D_{\text{ХБ}}^2 \cdot L_{\text{ХБ}}}{4},$$

где $D_{\text{НКТ_вн}}$ – внутренний диаметр НКТ, м,

$D_{\text{хв}}$ – диаметр хвостовика, м,

$H_{\text{сп}}$ – глубина спуска НКТ, м,

$L_{\text{хв}}$ – длина хвостовика, м.

б. Объем жидкости для продавки пачки раствора ингибитора в пласт (рассеивания). Он определяется объемом основной пачки реагента.

в. Суммарный объем жидкости для продавки пачки раствора ингибитора, определяющийся, соответственно, суммой первых двух объемов.

Выводы по главе 3

1. Разработана рецептура реагента, обладающего ингибирующей активностью против галита, кальцита, гипса и газовых гидратов.

2. По физико-химическим свойствам разработанный реагент соответствует требованиям для применения в условиях месторождений Восточной Сибири по всем показателям, кроме температуры застывания товарной формы. Невозможность снижения температуры застывания реагента связана с ограничениями по использованию в рецептуре реагента низкотемпературных агентов (метанол, этиленгликоль). Добавление данных веществ в рецептуру реагента будет способствовать дополнительному «высаливанию» галита из пластовой воды рассматриваемого месторождения при ее контакте с разработанным реагентом.

3. Установлено, что разработанный реагент полностью совместим с пластовой и пресной водой, нефтью рассматриваемого месторождения, а также применяемыми на месторождении жидкостями глушения на основе KCl , NaCl и CaCl_2 .

4. По результатам тестирования определено, что максимальная эффективность разработанного реагента:

- относительно ингибирования отложений галита составляет 61% при дозировке 1000 мг/л;
- относительно ингибирования отложений кальцита – 61,5% при дозировке 1200 мг/л;
- относительно ингибирования отложений гипса – 43% при дозировке 1200 мг/л.

5. По результатам тестирования определено, что добавление разработанного реагента с дозировкой 2 об. % позволяет снизить температуру начала гидратообразования на 6.2 °С.

6. Исследовано влияние разработанного реагента на процесс подготовки нефти в условиях технологического режима УПН-1 рассматриваемого месторождения. Показано, что добавление разработанного реагента в рабочей дозировке не оказывает негативного влияния на процесс подготовки нефти.

7. Проведено адсорбционно-десорбционное тестирование разработанного реагента на натурном керне пласта Вч2 рассматриваемого месторождения. На основании полученных результатов разработан модуль для расчета параметров задавки разработанного реагента в пласт.

4 УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЗАДАВКИ ИНГИБИТОРОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ В ПЛАСТ ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ СКВАЖИН

4.1 Технология задавки реагента в пласт добывающих скважин

Для достижения максимальной эффективности применяемых ингибиторов солеотложения данные реагенты должны быть добавлены в попутно добываемую воду до начала процесса кристаллообразования солей. На рассматриваемом месторождении образование солей начинается уже в призабойной зоне пласта. В этой связи наиболее технологически и экономически эффективной технологией защиты добывающих скважин от отложений солей (начиная с ПЗП) следует рассматривать технологию задавки реагентов в пласт.

Технология задавки реагентов в пласт состоит из следующих этапов (Рисунок 4.1):

1. Предоторочка (preflush) – предварительный объем закачиваемого 2% раствора KCl на пресной/низко минерализованной воде с добавлением разработанного реагента с дозировкой 0.3%. Добавка KCl в технологическую жидкость обязательна и направлена на снижение набухаемости глин. Главная цель данной стадии – разбавление пластовой воды и основной пачки раствора реагента для предотвращения возможного проявления несовместимости. Добавка разработанного реагента в предоторочку в незначительной концентрации направлена на дополнительную подготовку пласта и улучшение адсорбции реагента из основной пачки;
2. Основная обработка (main pill), в рамках которой в пласт под давлением помещается раствор ингибитора солеотложения (как правило, концентрация раствора ингибитора варьируется в диапазоне 2 – 20%);

3. Продавка (overflush) с целью поместить ингибитор глубже в призабойную зону пласта для достижения заданного срока защиты скважины от осложняющих факторов;

4. Технологический отстой (shut-in) – временной интервал (как правило, 4 -24 часа), позволяющий реагенту адсорбироваться на породе пласта;

5. Вывод скважины на режим.

Как правило, раствор реагента и продавка осуществляется пресной водой. Однако на рассматриваемом месторождении, когда галитизированность пласта в ряде случаев может достигать до 30%, закачка в пласт больших объемов пресной воды может негативно сказаться на фильтрационно-емкостных свойствах породы ввиду растворения части галита. В этой связи, в настоящей работе растворы реагентов и продавочный раствор готовились на воде с минерализацией порядка 50 г/л.

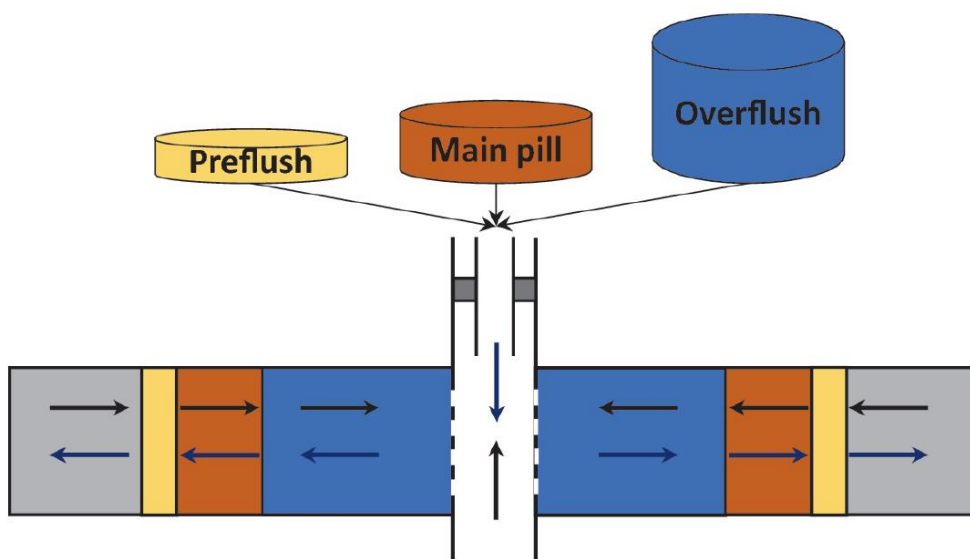


Рисунок 4.1 - Схематическое изображение технологии задавки реагентов в пласт добывающих скважин

Эффективность задавки, или, другими словами, продолжительность защиты скважины от отложений солей, зависит от взаимодействия

ингибитора солей отложений и породы пласта. Ингибиторы солей отложения удерживаются в породе за счет адсорбции и осаждения (образования кальций-фосфонатных комплексов). Совместные процессы адсорбции и осаждения или «кажущаяся» адсорбция могут быть определены экспериментально. К «кажущейся» адсорбции относятся случаи, когда адсорбция и осаждение могут происходить одновременно (Рисунок 4.2). Для чистой адсорбции степень удерживания ($C_{10}-C_{1f}$) не зависит от соотношения масса субстрата/объем (m/V). Построение графика зависимости кажущейся адсорбции от конечной концентрации приводит к получению гладкой одиночной изотермы адсорбции. Если происходит отклонение от этой изотермы в зависимости от соотношения m/V , то это свидетельствует о том, что адсорбция и осаждение происходят одновременно.

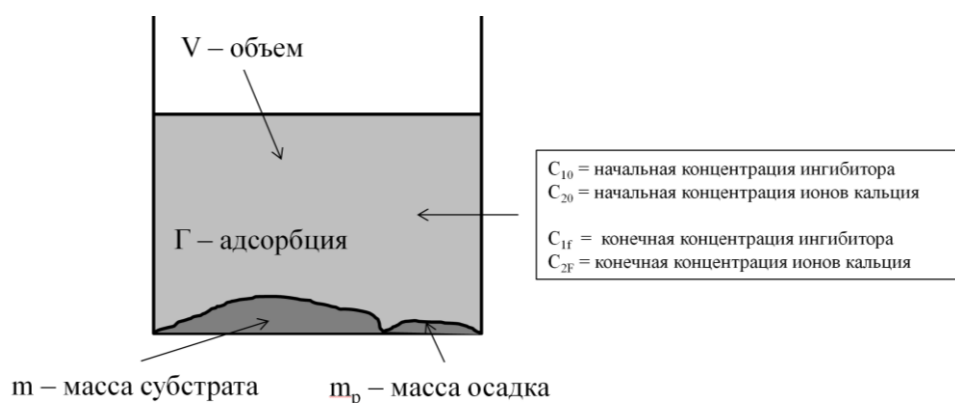


Рисунок 4.2 - Совместные процессы адсорбции и осаждения или «кажущаяся» адсорбция

«Кажущаяся» адсорбция Γ_k может быть определена по уравнению:

$$\Gamma_k = \frac{V (C_{10} - C_{1f})}{m}.$$

С учетом вышесказанного можно обоснованно предположить, что выполненные в рамках настоящей работы задавки реагентов в пласт на рассматриваемом месторождении проходили по механизму адсорбции и осаждения одновременно.

4.2 Критерии выбора скважин для проведения испытаний

Для проведения оценки фактической эффективности тестируемых реагентов был проведен ряд опытно-промышленных испытаний на добывающих скважинах рассматриваемого месторождения. При выборе скважин-кандидатов для проведения испытаний были применены следующие критерии:

- Добывающая скважина эксплуатирует пласт Вч1+2 рассматриваемого месторождения;
- Добывающая скважина входит в осложненный фонд «Солеотложение», т.е. на скважины был подтвержденный отказ оборудования по причине «Солеотложение», при подъеме оборудования на УЭЦН были обнаружены твердые отложения, был проведен их минералогический анализ и установлено, что солевые отложения состоят из смеси сульфата кальция, хлорида натрия и механических примесей;
- Обводненность добываемой продукции не менее 60%;
- Средняя наработка на отказ скважины-кандидата не должна превышать среднюю наработку на отказ по добывающему фонду;
- Наличие технической возможности отбора проб скважинной жидкости;
- На скважине не реализуются технологические, физические или иные не химические технологии защиты от отложений солей (низкоадгезионные покрытия, магнитные, акустические обработки и т.д.).

4.3 Опытные-промысловые испытания фосфорсодержащих ингибиторов для защиты добывающих скважин от гипса по технологии задавки в пласт

В качестве базового метода предупреждения отложений гипса на рассматриваемом месторождении используется метод постоянного дозирования товарной формы ингибитора в затрубное пространство добывающих скважин с помощью СУДР. Для удаления отложений гипса с ГНО добывающих скважин применяется метод промывки скважин 15-20% раствором каустической соды. Технология заливок ингибитора солеотложений в пласт на рассматриваемом месторождении ранее не испытывалась. Однако при наличии риска отложения солей в ПЗП возникает необходимость апробации и промышленного применения данной технологии для защиты добывающих горизонтальных скважин.

Наибольшее распространение в качестве ингибиторов солеотложения получили реагенты на основе фосфонатов: ОЭДФ, НТФ, ЭДФ, ЭДФМФ. Фосфонатные ингибиторы выпускаются в виде калийных солей, поскольку этот катион препятствует набухаемости породы пласта. Использование того или иного фосфоната в ингибиторе обусловлено типом отложения. Так для сульфатных отложений в основном используется НТФ, отлично ингибирующего образование гипса. Фосфонаты значительно увеличивают индукционный период кристаллизации, уменьшают скорость нуклеации. Учитывая тот факт, что фосфонаты взаимодействуют с катионами, зародышем кристалла и с самим микрокристаллом, механизм ингибирования фосфонатами довольно сложный. В сильно минерализованных водах при достаточно высоких концентрациях ионов щелочноземельных металлов происходит образование водорастворимых комплексов и малорастворимых полиядерных комплексов. В зависимости от pH в водных растворах существуют протонированные и диссоциированные формы фосфоната. При

высоких концентрациях Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} возможно образование нерастворимых полиядерных комплексов, в состав которых может входить до 5 катионов, например, с НТФ возможно образование следующих комплексов: при $\text{pH} > 6$ Ca_3Ph_n , в среде близкой к нейтральной $\text{Ca}_5(\text{HPh}_n)_2$ ($\text{pH} = 5-6$).

По результатам комплексных лабораторных исследований для проведения процедуры задавки в пласт горизонтальных скважин были выбраны следующие ингибиторы: ИСО 1 (товарная форма реагента, действующая основа – смесь НТФ и ОЭДФ) и НТФ. Оба реагента использовались в виде 10% раствора в 2% растворе KCl. Приготовление рабочего раствора на 2% растворе KCl необходимо для снижения рисков набухания глин при проведении процедуры задавки. Перед задавкой основной пачки реагента присутствовала предоторочка взаимного растворителя в объеме 5 т/скв. Использование предоторочки взаимного растворителя является обязательным этапом, так как при непосредственном контакте раствора ингибитора с высокоминерализованными пластовыми водами рассматриваемого месторождения в ПЗП возможно выпадение осадка и ухудшение фильтрационных характеристик пласта. Также взаимный растворитель способствует более качественной адсорбции реагента на породе пласта. Продавка раствора ингибитора осуществлялась расчетным количеством 2% водным раствором KCl.

Задавки реагентов были проведены после щелочно-кислотного ОПЗ с целью ингибирования образования гипса и замедления темпов падения коэффициента продуктивности скважин. Скважины, на которых производились задавки, объемы задавок, ингибитор и другие параметры приведены в Таблице 4.3. Параметры работы скважин до и после задавок приведены на Рисунках 4.3-4.4.

Таблица 4.3 – Данные по задавкам реагента

Месторождение	NN	NN
№ скважины	2xxx	5xx
Пласт	Вч1+2	Вч1+2
Реагент	ИСО 1	НТФ
Планируемый срок защиты, сут	90	90
Взаимный растворитель	да	да
Объем пачки взаимного растворителя, м ³	5	5
Объем основной пачки раствора ингибитора солеотложения, м ³	52.5	27
Концентрация раствора реагента, %	10	10
Объем продавочной жидкости, м ³	66	24

Как видно из параметров работы скважин, после проведения ОПЗ без задавки ингибитора солеотложения в пласт возрастают дебиты по жидкости и нефти, коэффициент продуктивности увеличивается в 1,5-2 раза. Однако практически сразу начинается снижение данных параметров и в течение 1-2 месяцев режим работы скважины возвращается к значениям до ОПЗ. Данное явление связано с постепенным образованием солевых отложений в ПЗП после ОПЗ, что ухудшает фильтрационные характеристики пласта, снижает дебит и коэффициент продуктивности скважины.

По результату проведения ОПЗ с последующей задавкой ингибитора в пласт наблюдается увеличение дебита скважины по жидкости и нефти, стабилизация параметров работы скважины, сохранение эффекта от ОПЗ, снижение темпов падения дебита относительно проведения ОПЗ без применения ингибитора. После задавки ингибитора солеотложения в пласт на обеих скважинах наблюдается значительное увеличение коэффициента продуктивности. Так при проведении ОПЗ с последующей задавкой ингибитора ИСО 1 в пласт коэффициент продуктивности скважины 2xxx увеличился более чем в 3 раза по сравнению с ОПЗ без ингибитора. Вместе с этим обводненность скважины увеличилась с 50 до 70-75%. Данное явление обусловлено тем, что при задавке и продавке ингибитор солеотложений растворяет отложения гипса, которые колюматировали поровое пространство,

увеличивая тем самым обводненность скважинной продукции. После окончания действия ингибитора в поровом пространстве вновь начнется отложение солей и обводненность скважинной продукции снизится.

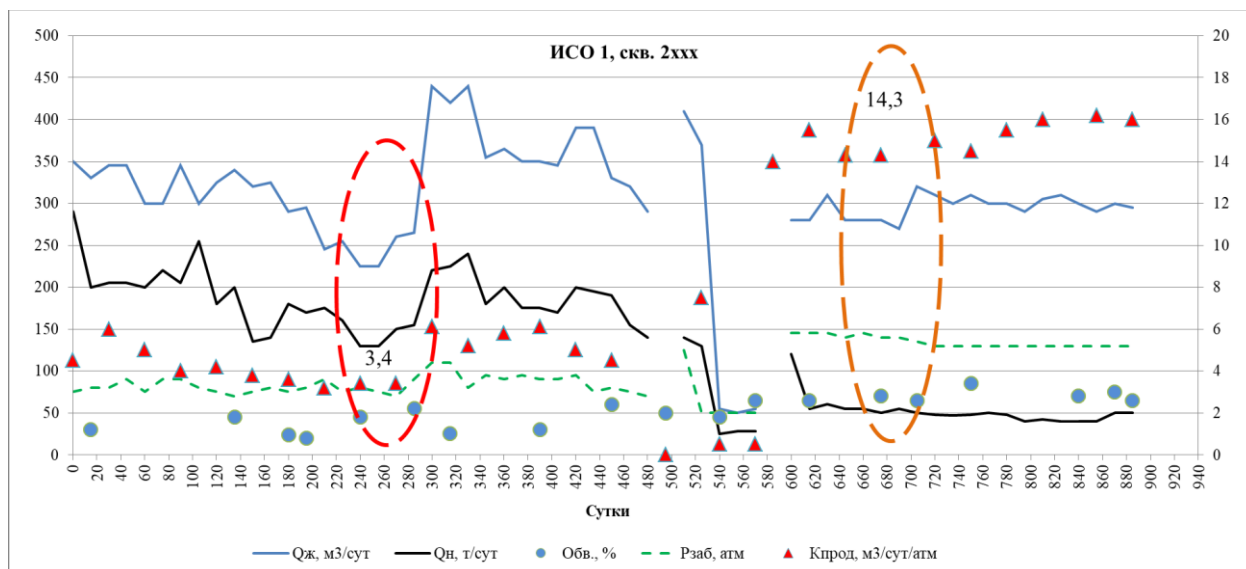


Рисунок 4.3 – Технологические параметры работы скважины 2xxx до и после задавок с ИСО 1 (красным выделено ОПЗ без задавки реагента, оранжевым – ОПЗ с последующей задавкой реагента)

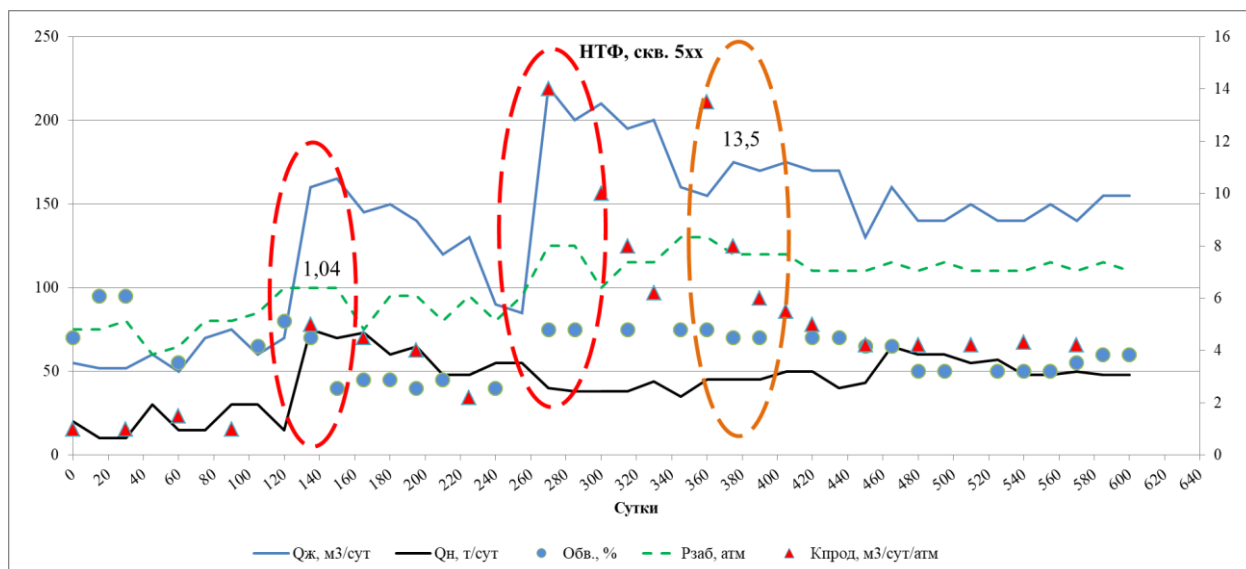


Рисунок 4.4 – Технологические параметры работы скважины 5xx до и после задавок с реагентом НТФ (красным выделено ОПЗ без задавки реагента, оранжевым – ОПЗ с последующей задавкой реагента)

При проведении задавки ингибитора солеотложений НТФ на скважине 5хх коэффициент продуктивности увеличился более чем в 5 раз по сравнению с ОПЗ без ингибитора. При этом обводненность скважины практически не увеличилась, дебит скважины по нефти вырос на 15 т/сут и по всему ходу ОПИ не наблюдалось его снижения. Это связано с тем, что ингибитор, адсорбируясь на породе пласта, препятствует когматации солями порового пространства и способствует сохранению дебита нефти на текущем уровне.

Остаточное содержание реагентов (в пересчете на фосфорсодержащие соединения) в попутно-добываемой воде после проведения задавок приведено на Рисунках 4.5 – 4.6. При разработке дизайнов задавки минимально-рабочая концентрация (МРК) для ингибирования отложений гипса составила 5 мг/л.

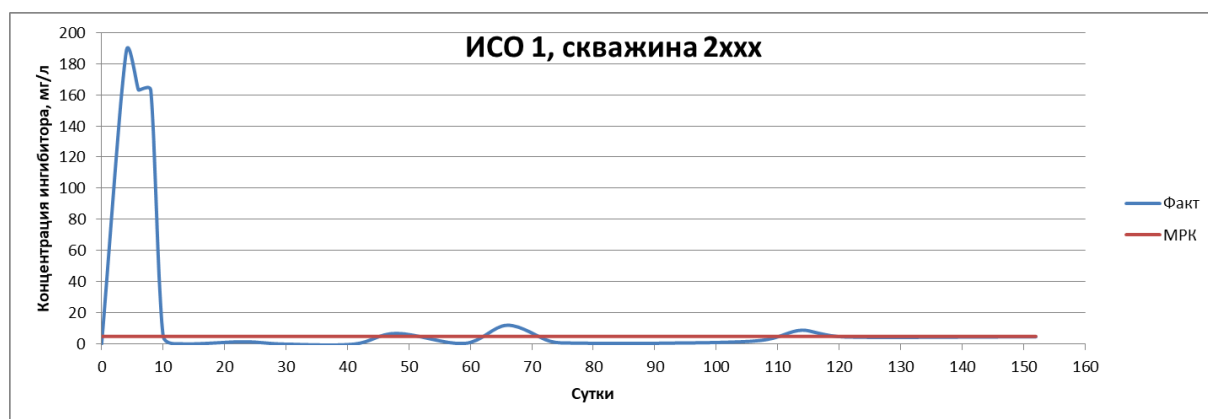


Рисунок 4.5 – Вынос ИСО 1 после задавки 2ххх

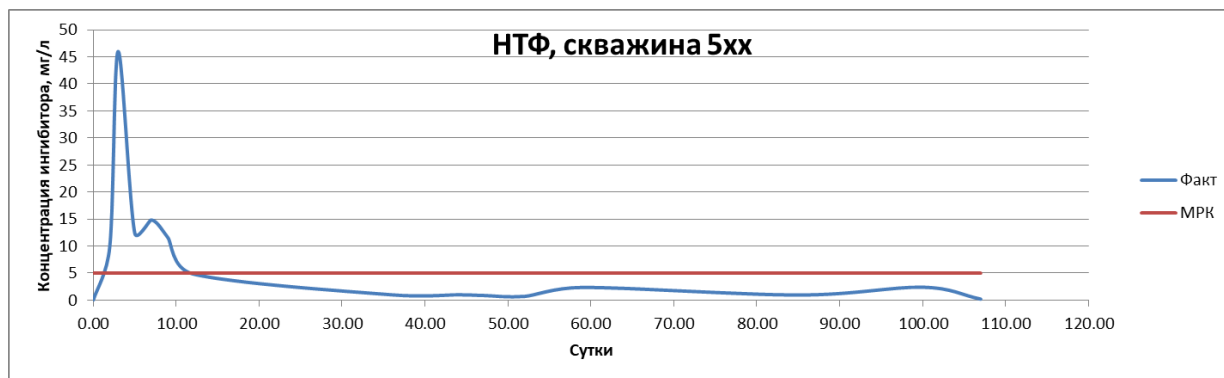


Рисунок 4.6 – Вынос НТФ после задавки на скважине 5хх

Из графиков видно, что после выхода скважины на режим наблюдается резкий вынос реагента и примерно через месяц после задавки остаточное содержание ингибитора в попутно-добываемой воде опускается ниже минимально рабочей концентрации (МРК). Однако в ходе ОПИ было установлено, что остаточное содержание ингибитора в попутно-добываемой воде даже на уровне 1 мг/л способствует успешной защите скважины от отложений гипса. В итоге, при планируемом сроке защиты скважин в 90 суток, скважина 2ххх отработала 240 суток без солевых осложнений, скважина 5хх отработала 257 суток. Через 240 суток после задавки ингибитора ИСО 1 скважина 2ххх была остановлена по причине снижения изоляции кабеля ЭЦН, на рабочих органах ЭЦН отложения солей отсутствовали.

Пролонгированный срок защиты скважин связан с различным механизмом ингибирования. Часть ингибитора адсорбировалась на породе пласта и при последующей фильтрации в течение некоторого времени десорбировалась в скважинный флюид, ингибируя отложения гипса. Некоторая часть фосфонатного ингибитора в условиях высокоминерализованных вод рассматриваемого месторождения образовала с ионами Ca^{2+} комплексы типа Ca_nPh_n , которые выпали в ПЗП в виде осадка. Совместно соосажденный с сульфатом кальция комплекс сохраняет достаточно высокую защитную эффективность для воды с высокой степенью пересыщенности, а низкая растворимость позволяет поддерживать достаточную для защиты воды концентрацию комплекса на уровне 1 мг/л длительное время.

4.4 Опытнo-промысловые испытания разработанного реагента для защиты добывающих скважин от галита

Для определения фактической эффективности разработанного реагента по ингибированию отложений галита в период январь-март 2017 г. было проведено его тестирование по технологии добавления в промывочный раствор для промывки ГНО скважин. Целью опытного применения реагента являлось увеличение межочистного периода промывок скважин. Реагент приготавливался на месторождении непосредственно перед процедурой промывки в соответствии с методикой, изложенной в разделе 4.11. Промывка ГНО скважин от отложений галита осуществлялась по технологии «обратной промывки» через затрубное пространство скважины без остановки УЭЦН. Базовая дозировка реагента составила 1200 мг/л. Объемы промывочной жидкости, фактические объемы реагента и даты проведения обработок приведены в Таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Технология проведения испытаний

№ п/п	Наименование технологии защиты	Объект испытаний	Дозировка ИС (г/м ³)	Объем пресной воды для промывки и ГНО, м ³	Масса ИС, кг	Дата обработки
1	Добавление реагента в промывочный раствор для промывки ГНО скважин от отложений галита	скважина 2xxx	1200	60	80	18.03.17
2		скважина 4xxx		30	40	19.03.17
3		скважина 9xx		60	80	20.03.17

В ходе ОПИ на испытуемых скважинах не наблюдались отказы по причине «Солеотложения», отсутствовало снижение расходно-напорных характеристик, рост токовых нагрузок ПЭД более чем на 10% от первоначальных параметров, подклинки УЭЦН. В ходе опытного применения разработанного реагента по технологии добавки в промывочную

жидкость для промывки ГНО установлено, что негативного влияния реагента на процесс работы скважины не обнаружено. Изменение межочистного периода (МОП) от отложений галита до и после ОПИ приведено в Таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Изменения МОП по скважинам в ходе ОПИ

№	Скважина	Дата обработки	Отказ оборудования по причине солеотложения в ходе ОПИ	МОП до ОПИ, сут	МОП после ОПИ, сут	Увеличение МОП, сут (%)
Концентрация ИСО (1200 мг/л)						
1	2xxx	18.03.17	Не зафиксирован	3	5	2 (67%)
2	4xxx	19.03.17	Не зафиксирован	8	12	4 (50%)
3	9xx	20.03.17	Не зафиксирован	5	8	3 (63%)

По результатам, представленным в Таблице 4.3, можно констатировать, что применение разработанного реагента по технологии добавки в промывочную жидкость для промывки ГНО от галита привело к увеличению межочистного периода на тестируемых скважинах в среднем на 60%.

4.5 Опытнo-промысловые испытания разработанного реагента для защиты добывающих скважин от гипса

Для определения фактической эффективности разработанного реагента по ингибированию отложений гипса в январе 2017 г. было проведено его тестирование по технологии задавки в призабойную зону пласта добывающих скважин. Процедуры задавки были выполнены в соответствии с технологией, описанной в разделе 4.1.

Скважины, на которых производились задавки, объемы задавок, ингибитор и другие параметры приведены в Таблице 4.6. Параметры работы скважин до и после задавок приведены на Рисунках 4.7-4.8.

Таблица 4.6 – Данные по задавкам реагента

Месторождение	NN	NN
№ скважины	2xxx	5xx
Пласт	Вч1+2	Вч1+2
Тип коллектора	Терригенный	Терригенный
Тип скважины	Горизонтальная	Горизонтальная
Нефтенасыщенная мощность пласта, м	5,5	7,1
Эффективная длина горизонтального участка, м	306	381
Давление пластовое (начальное/текущее), атм	155/126	155/110
Дебит жидкости, м ³	430	155
Обводненность, %	69	70
Планируемый срок защиты, сут	90	90
Взаимный растворитель	да	да
Объем пачки взаимного растворителя, м ³	5	5
Объем основной пачки раствора ингибитора солеотложения, м ³	262.5	226
Концентрация раствора реагента, %	3	3
Объем продавочной жидкости, м ³	29.8	30.4

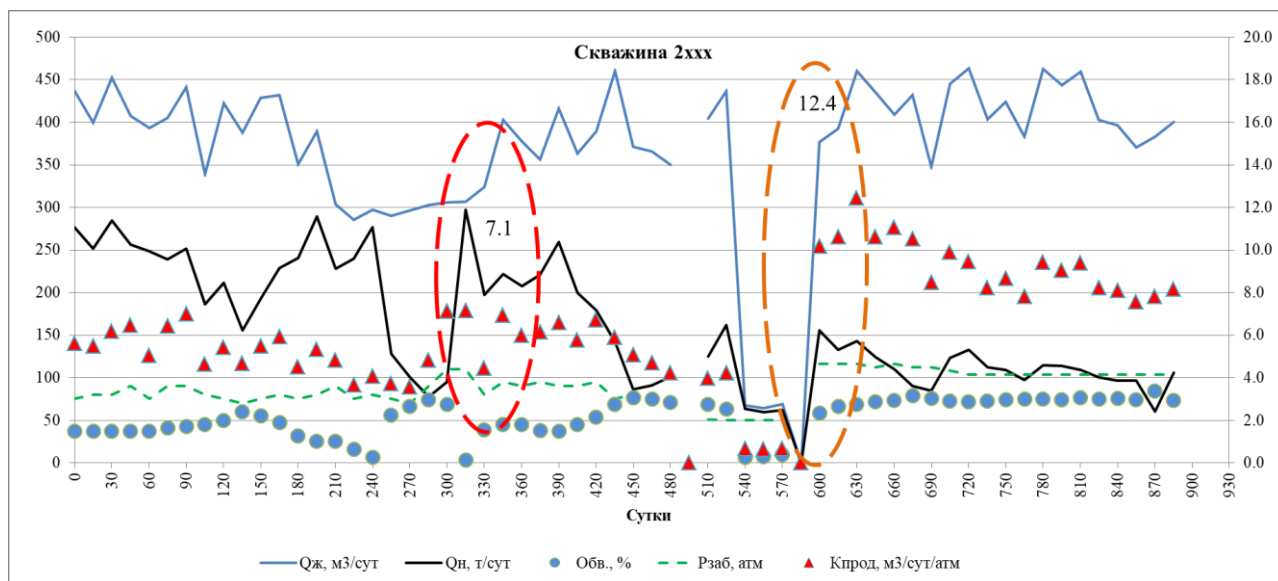


Рисунок 4.7 – Технологические параметры работы скважины 2xxx до и после задавок с разработанным реагентом (красным выделено ОПЗ без задавки реагента, оранжевым – ОПЗ с последующей задавкой реагента)

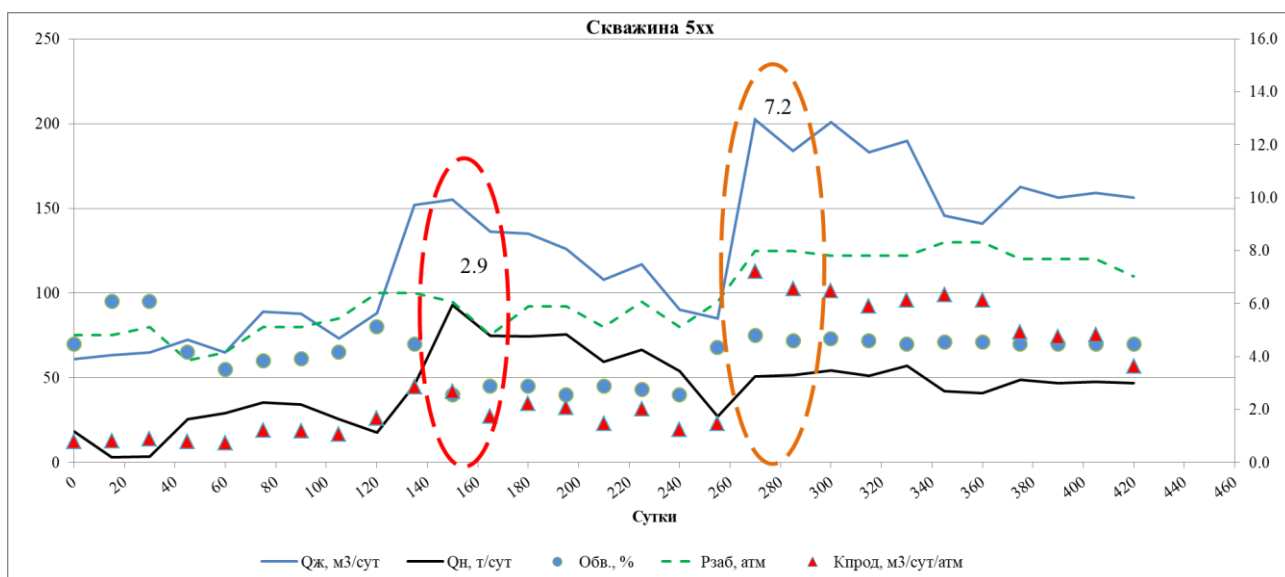


Рисунок 4.8 – Технологические параметры работы скважины 5хх до и после задавок с разработанным реагентом (красным выделено ОПЗ без задавки реагента, оранжевым – ОПЗ с последующей задавкой реагента)

При проведении задавки разработанного реагента на скважине 2ххх коэффициент продуктивности увеличился на 75% (с 7.1 до 12.4), на скважине 5хх – на 248% (с 2.9 до 7.2) по сравнению с ОПЗ без ингибитора. Также наблюдается сохранение эффекта от ОПЗ, снижение темпов падения дебита относительно проведения ОПЗ без применения реагента.

Остаточное содержание разработанного реагента (в пересчете на фосфорсодержащие соединения) в попутно-добываемой воде после проведения процедуры задавки приведено на Рисунке 4.9. При разработке дизайнов задавки минимально-рабочая концентрация (МРК) для ингибирования отложений гипса составила 5 мг/л.

По представленным на Рисунке 4.9 данным видно, что остаточное содержание реагента в попутно-добываемой воде на протяжении всего запланированного срока защиты (90 суток) находилось выше МРК, что говорит о правильно разработанном дизайне и проведении процедуры.

На протяжении всего запланированного срока защиты на рассматриваемых скважинах отсутствовали отказы и промывки ГНО и ПЗП от отложений гипса.

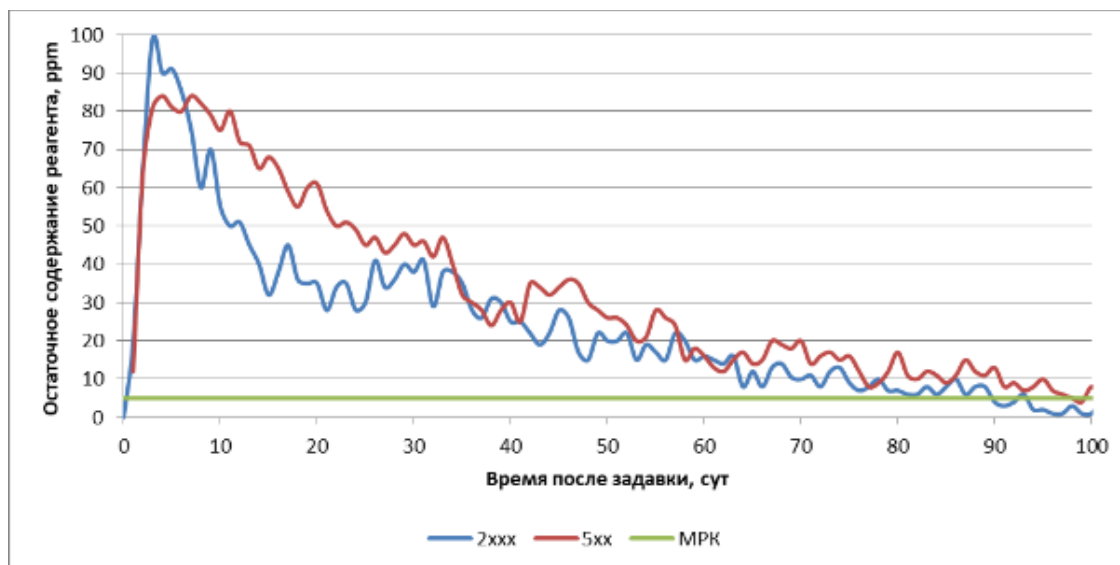


Рисунок 4.9 – Вынос реагента после задавок

По приведенным данным можно констатировать, что задавка разработанного реагента (после проведения щелочно-кислотного ОПЗ) способствует ингибированию образования и отложения в ПЗП солей гипса, что позволяет увеличить межремонтный период скважины, увеличить периодичность щелочно-кислотных обработок ПЗП и замедлить темпы падения коэффициента продуктивности скважины, что приводит к сокращению затрат на борьбу с солеотложением.

4.6 Расчет экономической эффективности применения разработанного реагента

Для оценки предполагаемых затрат при использовании разработанного реагента был проведен ориентировочный расчет стоимости 1 м³ его товарной формы. На основании полученных от производителей и поставщиков

реагентов коммерческих предложений была рассчитана ориентировочная стоимость 1 м³ разработанного реагента. Стоимость была рассчитана исходя из минимальной цены за килограмм компонента по данным всех имеющихся коммерческих предложений. В стоимость компонентов включена доставка до г. Иркутска. Стоимость воды для приготовления товарной формы реагента при расчёте не учитывалась. Расчет стоимости приведен в Таблице 4.7. На основании проведенных расчетов показано, что ориентировочная стоимость 1 м³ разработанного реагента составляет 71439,00 с НДС.

Экономическая эффективность применения разработанного реагента заключается в снижении необходимого количества обработок призабойной зоны пласта для удаления гипсовых отложений с целью восстановления коэффициента продуктивности, а также в отсутствии необходимости применения базового ингибитора солеотложения для защиты ГНО от образования сульфатных отложений по технологии постоянного дозирования в затрубное пространство скважины.

Информация о затратах на применение текущей технологии (обработка призабойной зоны пласта для удаления гипсовых отложений) и разработанной технологии (совместная обработка призабойной зоны с задавкой разработанного реагента), данные по периодичности обработок и средней продолжительности эффекта приведены в Таблице 4.8. Как видно из таблицы, эффект от разработанной технологии заключается в снижении количества необходимых обработок призабойной зоны пласта и отсутствие необходимости применения базового ингибитора солеотложения для защиты ГНО по технологии постоянного дозирования в затрубное пространство скважины. Проведенный расчет показал, что для среднестатистической скважины рассматриваемого месторождения, осложненной отложениями гипса (ПЗП и ГНО), экономия при переходе на разработанную технологию составит 2 180 088.50 рублей без НДС в год.

Таблица 4.7 – Расчет ориентировочной стоимости 1 м³ разработанного реагента

Компонент	Феррицианид калия	НТФ	Этилцеллозольв	Метанол	МЭГ	Моноэтаноламин	Вода пресная
Содержание, %масс	20	5	1	3	10	3	58
Масса на 1 м ³ товарной формы, кг	200	50	10	30	100	30	580
Среднерыночная цена за 1 кг, руб., без НДС	220.00	144.00	75.15	16.00	45.00	86.70	0.00
Минимальная стоимость компонента для приготовления 1 м ³ реагента, руб. без НДС	44000.00	7200.00	751.50	480.00	4500.00	2601.00	0.00
Минимальная стоимость компонента для приготовления 1 м ³ реагента, руб. с НДС	52800.00	8640.00	901.80	576.00	5400.00	3121.20	0.00
Итого стоимость 1 м³ реагента, руб. без НДС	59532.50						
Итого стоимость 1 м³ реагента, руб. с НДС	71439.00						

Таблица 4.8 – Оценка экономической эффективности технологий ликвидации отложений гипса

Статья затрат	Назначение	Затраты с применяемой технологией, тыс. руб. без НДС	Затраты с разработанной технологией, тыс. руб. без НДС	Примечание
Удельная стоимость ОПЗ	Очистка ПЗП от отложений гипса	1075.27	1075.27	1 ед.
Базовый ингибитор солеотложения	Защита ГНО от отложений сульфата кальция	78.95	Не применяется	Стоимость базового ингибитора солеотложения - 200 тыс. рублей за тонну
Разработанный реагент	Защита ПЗП и ГНО от отложений сульфата кальция	Не применяется	207.30	Расход реагента на 1 скв со сроком защиты 365 суток
Продолжительность эффекта, сут.		120	365	
Периодичность обработок, шт./год		3	1	
ИТОГО затрат на защиту 1 скв. в год:		3 462 658.50 Р	1 282 570.00 Р	

Выводы по главе 4

1. Разработан дизайн и проведены испытания на двух скважинах технологии задавки фосфорсодержащих ингибиторов солеотложения для защиты горизонтальных скважин рассматриваемого месторождения от отложений гипса. По результатам испытаний на обеих скважинах наблюдается значительное увеличение коэффициента продуктивности. При планируемом сроке защиты скважин в 90 суток, скважина 2ххх отработала 240 суток, скважина 5хх отработала 257 суток без солевых осложнений.

2. Проведены испытания разработанного реагента по технологии добавки в промывочную жидкость для промывки ГНО от галита на 3 скважинах. Показано, что применение разработанного реагента по технологии добавки в промывочную жидкость для промывки ГНО от галита привело к увеличению межочистного периода на тестируемых скважинах в среднем на 60%.

3. Проведены испытания разработанного реагента по технологии задавки в ПЗП добывающих скважин на 2 скважинах для защиты от отложений гипса. Показано, что задавка разработанного реагента (после проведения щелочно-кислотного ОПЗ) способствует ингибированию образования и отложения в ПЗП солей гипса, что позволяет увеличить межремонтный период скважины, увеличить периодичность щелочно-кислотных обработок ПЗП и замедлить темпы падения коэффициента продуктивности скважины, что приводит к сокращению затрат на борьбу с солеотложением.

4. На основании коммерческих предложений ряда компаний-поставщиков химических реагентов рассчитана ориентировочная стоимость 1 м³ разработанного реагента.

5. Расчет экономической эффективности показал, что для среднестатистической скважины рассматриваемого месторождения,

осложненной отложениями гипса (ПЗП и ГНО), экономия при переходе на разработанную технологию составит 2 180 088.50 рублей без НДС в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы и рекомендации:

1. Изучены физико-химические процессы, протекающих в системе «пласт-скважина» при извлечении из недр рассматриваемого объекта пластовых флюидов в условиях высокой минерализации попутно-добываемых вод, приводящих к образованию отложений хлорида натрия, сульфата и карбоната кальция. Показано, что в результате совместной кристаллизации в скважинных условиях преимущественно на насосном оборудовании образуются многокомпонентные отложения минеральных солей.

2. Разработан новый композиционный состав комплексного действия для предотвращения образования солей хлорида натрия, карбоната и сульфата кальция, а также газовых гидратов. Состав состоит из смеси гексацианоферрата(III) калия, НТФ, моноэтаноламина, этилцеллозольва, метанола, моноэтиленгликоля и пресной воды. Статическими и динамическими тестами установлено, что при дозировке 1000 мг/л ингибирующая эффективность разработанного состава составляет 61, 61,5 и 43% для галита, кальцита и гипса, соответственно. При дозировке 2 % разработанный состав снижает температуру образования газовых гидратов. Выявлено, что состав полностью совместим с пластовой и пресной водами, нефтью рассматриваемого месторождения, а также с применяемыми на месторождении ЖГ. В рабочей дозировке 1000 мг/л разработанный состав не оказывает негативного влияния на процесс подготовки нефти на УПН-1.

3. Реализован расчётный модуль, позволяющий определить необходимые объёмы технологических жидкостей для проведения закачки разработанного состава в пласт в зависимости от параметров работы скважин и минерализации попутно-добываемой воды на планируемый срок защиты от отложений минеральных солей в ПЗП и ГНО добывающих скважин.

4. Промысловыми испытаниями доказано, что применение разработанного состава по технологии добавки в промывочную жидкость для промывки ГНО от галита приводит к увеличению межочистного периода в среднем на 60%. На основании адсорбционно-десорбционных исследований

состава, получении параметров изотермы адсорбции, моделирования и промышленной эксплуатации показана перспективность использования разработанного состава по технологии закачки в пласт под давлением. Установлено, что закачка разработанного состава в пласт (после проведения щелочно-кислотной ОПЗ) предотвращает образование и отложение в ПЗП гипса, замедляет темп падения коэффициента продуктивности скважин, что позволяет увеличить в среднем в 3 раза интервал между проведением щелочно-кислотных обработок ПЗП, увеличить МРП скважин, повысить эффективность эксплуатации добывающих скважин месторождений Восточной Сибири и снизить затраты на борьбу с солеотложением. Расчет экономической эффективности показал, что для среднестатистической скважины рассматриваемого месторождения, осложненной отложениями гипса (ПЗП и ГНО), экономия при переходе на разработанную технологию обеспечит двукратное сокращение затрат.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

НТАА – nitrilotriacetamide, нитрилотриацетамид

SI – saturation index, индекс насыщения

АДПМ – агрегат для депарафинизации скважин мобильный

ГНО – глубинное насосное оборудование

ЖГ – жидкость глушения

МОП – межочистой период

МРК – минимальная рабочая концентрация

МЭГ – моноэтиленгликоль (этиленгликоль)

НКТ – насосно-компрессорные трубы

НТФ – нитрилотриметилфосфовая кислота

ОПИ – опытно-промысловые испытания

ОЭДФК – оксиэтилидендифосфовая кислота

ПЗП – призабойная зона пласта

ПЗП – призабойная зона пласта

ПД – поддержание пластового давления

ПСК – погружной скважинный контейнер

ПЭД – погружной электродвигатель

ТЭГ – триэтиленгликоль

УЭЦН – установка электроцентробежных насосов

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кащавцев В.Е. Солеобразование при добыче нефти / В.Е. Кащавцев, И.Т. Мищенко. – М.: Орбита, 2004. – 432 с.
2. BinMerdhah A.B. Inhibition of calcium sulfate and strontium sulfate scale in waterflood / A.B. BinMerdhah // SPE Production & Operations. – 2010. – Vol. 25. – No. 4. – pp. 545-552. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.2118/141168-PA>
3. Moghadasi J. Formation damage due to scale formation in porous media resulting from water injection / J. Moghadasi, M. Jamialahmadi, H. Müller-Steinhagen, A. Sharif // Presented at the SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. – 18-20 February 2004. – Lafayette, Louisiana, USA. – pp. 581-591. <http://dx.doi.org/10.2118/86524-MS>
4. Olajire A.A. A review of oilfield scale management technology for oil and gas production / A.A. Olajire // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2015. – Vol. 135. – pp. 723-737. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2015.09.011>
5. Shokrollahi A. Rigorous modeling of permeability impairment due to inorganic scale deposition in porous media / A. Shokrollahi, H. Safari, Z Esmaeili-Jaghdan, et al. // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2015. – Vol. 130. – pp. 26-36. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2015.03.013>
6. Voloshin A.I. Scaling problems in Western Siberia / A.I. Voloshin, V.V. Ragulin, N.E. Tyabayeva, et al. // Presented at the SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale. – 29-30 January 2003. – Aberdeen, UK. – pp. 1-8. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.2118/80407-MS>
7. Люшин С.Ф. Отложения неорганических солей в скважинах, призабойной зоне пласта и методы их предотвращения / С.Ф. Люшин, А.А. Глазков, Г.В. Галеева и др. – М.: ВНИИОЭНГ, 1983. – 100 с.

8. Amiri M. The prediction of calcium carbonate and calcium sulfate scale formation in Iranian oilfields at different mixing ratios of injection water with formation water / M. Amiri, J. Moghadasi // *Petroleum Science and Technology*. – 2012. – Vol. 30. – No. 3. – pp. 223-236. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1080/10916461003752595>.

9. Tahmasebi H.A. Dimensionless correlation for the prediction of permeability reduction rate due to calcium sulphate scale deposition in carbonate grain packed column / H.A. Tahmasebi, R. Kharrat, M. Soltanieh // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2010. – Vol. 41. – No. 3. – pp. 268-278. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2009.11.006>.

10. Чиргун А., Леванов А., Гордеев Я., Лазеев А., Тимчук А. 2017. Теория и практика разработки сложнопостроенных коллекторов Восточной Сибири на примере Верхнечонского месторождения. Доклад SPE189301 подготовленный для презентации на Российской нефтегазовой технической конференции SPE, г. Москва, 16-18 октября. SPE-189301-RU.

11. Леванов А.Н., Белянский В.Ю., Волков И.А., Анурьев Д.А., Гринченко В.А., Мусабилов Т.Р. 2015. Обоснование концепции разработки крупного сложнопостроенного месторождения Восточной Сибири на основе гидродинамического моделирования. Доклад SPE176636 подготовленный для 43 презентации на Российской нефтегазовой технической конференции SPE, г. Москва, 26-28 октября. SPE-176636-RU.

12. Леванов А., Кобяшев А., Чупров А., Ященко С., Мусин Р., Чиргун А., Священко А., Гринченко В., Овчинников А., Бурдаков Д., Зимин С. 2017. Эволюция подходов к разработке нефтяных оторочек терригенных коллекторов месторождений Восточной Сибири. Доклад SPE187772 подготовленный для презентации на Российской нефтегазовой технической конференции SPE, г. Москва, 16-18 октября. SPE-187772-RU.

13. Оперативный подсчет запасов нефти, газа и конденсата по осинскому, устькутскому и верхнечонскому горизонтам Верхнечонского

нефтегазоконденсатного месторождения Иркутской области. ООО «Тюменский нефтяной научный центр». Бобров А.В. – Тюмень, 2016 г.

14. Chertovskikh E.O., Lapoukhov A.S., Kachin V.A., Karpikov A.V. Problems of oil and gas production in the Verkhnechonskoye oil and gas condensate field associated with halite depositing - SPE AFE 2013 2013. C. 1491-1527.

15. Шварцев С.Л., Пиннекер Е.В., Перельман А.И., и др. Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия./ - Новосибирск: Наука, 1982, 286 с.

16. Graham, G.M., Jordan, M.M., Graham, G.C., Sablerolle, W., Sorbie, K.S., Hill, P., Bunney, J., 1997b. The implication of HP/HT reservoir conditions on the selection and application of conventional scale inhibitors: thermal stability studies. SPE Int. Symposium on Oilfield Chemistry. SPE 37274.

17. Малкольм А. Келланд Промысловая химия в нефтегазовой отрасли, перевод с английского языка 2-го издания под редакцией Л.А. Магадовой, Санкт-Петербург, 2015.

18. E.J. Mackay, I.R. Collins, M.M. Jordan and N. Feasey, SPE 80385, PWRI: Scale Formation Risk Assessment and Management, SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, 2003.

19. A.I. Voloshin, V.V. Ragulin, N.E. Tyabayeva, I.I. Diakonov, E.J. Mackay, SPE 80407 Scaling Problems in Western Siberia SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, 2003

20. V. Ragulin, A. Mikhailov, O. Latipov, A. Voloshin, N. Tyabayeva, and E. Mackay, SPE 87461, Scale Management of Production Wells via Inhibitor Application in Supporting Injection Wells, 6th International Symposium on Oilfield Scale held in Aberdeen, 2004.

21. K. Bybee, Scale Cause in the Smorbukk Field, JPT, March, 2006, 71

22. F. Vassenden, O. Gustavsen, F.M. Nielsen, M.Rian and A.J. Haldoupis, SPE 94578, Why Didn't All the Wells at Smorbukk Scale in? SPE 7th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, 2005.

23. Mackay, E.J. and Sorbie, K.S.: “Brine Mixing in Waterflooded Reservoirs and the Implications for Scale Prevention”, paper SPE 60193 presented at the SPE 2nd International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, Scotland, 2000.
24. Gruesbeck, C. and Collins, R.E.: “Entrainment and Deposition of Fine Particles in Porous Media”, SPE Journal, 847-856, December 1982.
25. Potter, J.M and Dibble Jr., W.E.: “Chemical Aspects of Iron Colloid Plugging in Quartz Sands and Implications for Formation Damage”, paper SPE 11801 Journal of Petroleum Technology, 1682-1688, September 1985.
26. ScaleChem 3.0 for Windows Scale Prediction Software for the Oil and Gas Industry Value Through Technology, OLI System Ink. 2001
27. A. Anderko, P. Wang and M. Rafal, “Electrolyte Solutions: From Thermodynamic and Transport Property Models to the Simulation of Industrial Processes ”, Fluid Phase Equilibria, 194-197 (2002) 123-142
28. H. Mizuseki, K. Hongo, Y. Kawazoe and L.T. Wille, Multiscale simulation of cluster growth and Deposition processes by direct simulation Monte Carlo method, Scripta mater. 44 (2001) 1911–1914
29. A.A. Rocha, M. Frydman, S.A.B. da Fontoura, F.F. Rosário, and M.C.M. Bezerra, Petrobras, Numerical Modeling of Salt Precipitation During Produced Water Reinjection, SPE 68336, 2001 SPE Third International Symposium on Oilfield Scale in Aberdeen, January 2001.
30. Azaroual M., Hurtevent C., Kervévan C., Brochot S., Durance M.-V.: “Quantitative prediction of scale depositions induced by oil production: application of the thermo-kinetic software SCALE2000”. SPE 68303 presented at the SPE Third International Symposium on Oilfield Scale, 30-31 January 2001, Aberdeen, UK.
31. Azaroual M., C., Kervévan C., Durance M.-V., Brochot S.: “SCALE2000 User’s Manual; Scale2000 (V3.0) Software for thermodynamic and kinetic calculations applicable to petroleum, and industrial brines: Na-K-Ca- Mg-

Ba-Sr-Fe-H-OH-SO₄-CO₃-HCO₃-Cl-AcHS-SiO₂- CO₂-AcH-H₂S-H₂O. BRGM edition, 42 p.

32. Kaasa B., Schmidt T., Overland A. M., Vikane O. "How to predict CaCO₃ Scale in gaslifted subsea wells and ESP completed platform wells". Paper SPE 60202 presented at the SPE Second International Symposium on Oilfield Scale, 26-27 January 2000, Aberdeen, UK.

33. Kaasa B., Ostvold T.: "Prediction of pH and mineral scaling in waters with varying ionic strength containing CO₂ and H₂S for 0 < T(°C) < 200 and 1 < P (bar) < 500" presented at the Advances Solving Oilfield Scaling, 28-29 January 1998, Aberdeen, UK.

34. Vikane O., Apeland O. J., Hermanson L., and Bjorndal B.: "Removal and prevention of downhole scale in the Yme field" presented at the Advances Solving Oilfield Scaling, 28-29 January 1998, Aberdeen, UK.

35. Maria C. M. Bezerra, Francisca F. Rosario, Anderson A. Rocha, Fundação Padre Leonel Franca. SPE 80403, Scale Prediction and Remediation for Deep Water Fields, SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale to be held in Aberdeen, January 2003.

36. G. Rousseau, C. Hurtevent, M. Azaroual, C. Kervévan, M.-V. Durand, SPE 80387 Application of a Thermo-Kinetic Model to the Prediction of Scale in Angola Block 3 Field SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale to be held in Aberdeen, January 2003.

37. Chekani, M. and Mackay, E.J.: "Impact on Scale Management of the Engineered Depressurisation of Waterflooded Reservoirs: Risk Assessment Principles and Case Study", paper SPE 86472 presented at the SPE Formation Damage Conference, Lafayette, Louisiana, 18-20 February 2004.

38. Al-Alawi, K., Elmsallati, S., Mackay, E.J. and Davies, D.: "Impact of Intelligent Wells on Scale Management" presented at the 16th International Oil Field Chemical Symposium, Geilo, Norway, 14-16 March 2005

39. Paulo, J. and Mackay, E.J.: “Modelling of In-Situ Scale Deposition” presented at the 12th International Oil Field Chemical Symposium, Geilo, Norway, 1-4 April 2001.
40. Mackay, E.J.: “Modelling of In-Situ Scale Deposition: the Impact of Reservoir and Well Geometries and Kinetic Reaction Rates”, paper SPE 74683, presented at the SPE 4th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, Scotland, 30-31 January 2002.
41. Williams, G.D, Collins, I.R. and Wade, S.R.: “Enhancing Mineral Scale Dissolution in the Near-Wellbore Region”, SPE 56774, presented at SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, 3-6 October 1999.
42. B.L.Knudsen, M.Hjelsvold, T.K.Frost, M.B.E.Svarstad and P.G.Grini, C.F.Willumsen and H.Torvik, SPE 86671, Meeting the Zero Discharge Challenge for Produced Water. The Seventh SPE International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production held in Calgary, Alberta, Canada, 29–31 March 2004.
43. Jahnsen L. and Vik E.A., Field trials with Epcon technology for produced water treatment. Paper presented at the Produced Water Workshop organized by National Engineering Laboratory (NEL) 26-27 March 2003, Marriott Hotel, Dyce, Aberdeen.
44. Knudsen B., Tjelle S., Linga H., SPE 73957, A new approach towards environmentally friendly desulphurisation. Paper presented at the SPE HSE Int. conf. 20-22 March 2002 in Kuala Lumpur, Malaysia.
45. NATCO’s Sulfate Separation system controls scale formation on waterflood projects. NATCO Group Presentation. 2005
46. US Patent 6221245: Non-chemical scale prevention and chlorine removal water filter, Colburn, M. H.
47. US Patent 5030344, Magnetic fluid conditioner
48. US6145542: Water treatment apparatus for scale prevention, Walker, D., Liff Holdings Limited United Kingdom.

49. US 6913081 B2 Jul. 5, 2005, Combined scale inhibitor and Water control treatments P. Powell, M. A. Singleton, K. S. Sorbie, Baker Hughes Incorporated, Houston, TX (US).
50. WO03062344A3: Acidizing and scale treatment of subterranean formation, FREITER, E. R. ONDEO NALCO ENERGY SERVICES, L.P., 2003
51. US20030150613A1: Acidizing and scale treatment of subterranean formation Freiter, Edward R.; 2003-08-14 T.M. Breininger ONDEO Nalco; ONDEO Nalco Center.
52. US 6903054 RESERVOIR TREATMENT FLUIDS, Diankui Fu, Marieliz Garcia-Lopez de Victoria, Schlumberger Technology Corporation, Sugar Land, TX (US) Jun. 7, 2005
53. www.slb.com/oilfield, ScaleMAT Combined matrix stimulation and scale inhibitor, Jan 2004.
54. 39. US Patent Appl. 20030141486 Scale and corrosion inhibitors Woodward, G.; Otter, G.P.; Davis, K. P.; Talbot, R. E. December 30, 2002
55. .P. Davis, S.D. Fidoe, G.P. Otter, R.E. Talbot, M.A. Veale K, SPE 80381, Novel Scale Inhibitor Polymers with Enhanced Adsorption Properties, SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale to be held in Aberdeen, UK on 29-30 January 2003.
56. European Patent: 1045854
57. European Patent: 0861846
58. EP1446549A1: Oil-soluble scale inhibitors with formulation for environmently friendly composition, Reizer, J., M.; Rudel, M., G.; Champion Technologies, Inc. 2004
59. WO03046332A1: Oil-soluble scale inhibitors with formulation for environmently friendly composition REIZER, J, M.; RUDEL, M, G.; SITZ, C, D.; WAT, R, M., S.; MONTGOMERIE, H; MILES, A, F; CHAMPION TECHNOLOGIES, INC. 2003.

60. US 6814885 SCALE AND CORROSION INHIBITORS G Woodward, G. P. Otter, K. P. Davis, R. E. Talbot,: Rhodia Consumer Specialties Limited, 2004

61. H.A. Nasr -El-Din, SPE, H.A. Saiari, M.K. Hashem, SPE, G. Bitar, SPE, Saudi Aramco SPE 80389 Optimization of a Novel Emulsified Scale Inhibitor System to Mitigate Calcium Carbonate Scale in a Sandstone Reservoir in Saudi Arabia, SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale, UK 2003.

62. Nasr-El-Din, H.A., Lynn, J.D., Hashem, M.K., Bitar, G.: “Field Application of a Novel Emulsified Scale Inhibitor System to Mitigate Calcium Carbonate Scale in a Low-Temperature, Low-Pressure Sandstone reservoir in Saudi Arabia,” paper SPE 77768 presented at the 2002 SPE Annual Meeting, San Antonio, TX, 29 September – 2 October.

63. Malandrino, A., Yaun, M.D., Sorbie, K.S., and Jordan, M.M.: “Mechanistic Study and Modeling of Precipitation Scale Inhibitor Squeeze Processes,” paper SPE 29001 presented at the 1995 International Symposium Oilfield Chemistry, San Antonio, TX, 14-17 February.

64. Jordan, M.M., Sorbie, K.S., Graham, G.M., Taylor, K., Hourston, K.E., and Hennessey, S.: “The Correct Selection and Application Methods for Adsorption and Precipitation Scale Inhibitors for Squeeze Treatments in North Sea Oilfields,” paper SPE 31125 presented at the 1996 Formation Damage Control Symposium, Lafayette, LA, 14-15 February.

65. Ming Dong Yuan, Sorbie, K.S., And Todd, A.C.: “The Modelling of Adsorption and Precipitation Scale Inhibitor Squeeze Treatment in North Sea Fields,” paper SPE 25163 presented at 1993 SPE International Symposium Oilfield Chemistry, LA, 2-5 March.

66. Валекжанин, И.В. Отложение гипса на Верхнечонском месторождении. Моделирование задавки ингибиторов в пласт / И.В. Валекжанин, А.И. Волошин, А.Р. Ахтямов, Д.В. Кушнарченко, Р.У. Кунаев, А.Н. Грунин // Экспозиция Нефть Газ. – 2016. – № 4. – С. 36-40.

67. US Patent 5,655,601 Method for scale inhibitor squeeze application to gas and oil wells / Oddo; John E. (Houston, TX); Kan; Amy T. (Houston, TX); He; Shiliang (Houston, TX); Gerbino; Anthony J. (Bloomfield, NJ); Tomson; Mason (Houston, TX). Filed: October 5, 1995. Registered: August 12, 1997;

68. US Patent 5,655,601 Method for scale inhibitor squeeze application to gas and oil wells / Oddo; John E. (Houston, TX); Kan; Amy T. (Houston, TX); He; Shiliang (Houston, TX); Gerbino; Anthony J. (Bloomfield, NJ); Tomson; Mason (Houston, TX). Filed: October 5, 1995. Registered: August 12, 1997;

69. US Patent 5,377,758 Method for effective placement of a long life scale inhibitor / Fieler; Eleanor R. (Dallas, TX); Hen; John (Skillman, NJ); Jennings, Jr.; Alfred R. (Plano, TX). Filed: May 3, 1993. Registered: January 3, 1995.

70. US Patent 5,018,577 Phosphinate inhibitor for scale squeeze applications / Pardue; Jerry E. (Sugarland, TX); Kneller; James F. (LaGrange Park, IL). Filed: August 2, 1990. Registered: May 28, 1991;

71. US Patent 5,409,062 Method of inhibiting reservoir scale / Brown; J. Michael (The Woodlands, TX); Brock; Gene F. (Oxnard, CA). Filed: December 17, 1993. Registered: April 25, 1995;

72. US Patent 5,346,010 Precipitation of scale inhibitors in subterranean formations / Adams; Gerald C. (Sugar Land, TX); Faircloth; Robert J. (Houston, TX); Lawson; Jimmie B. (Houston, TX). Filed: March 31, 1993. Registered: September 13, 1994;

73. US Patent 5,346,009 Precipitation of scale inhibitors / Lawson; Jimmie B. (Houston, TX); Faircloth; Robert J. (Houston, TX); Iken; George N. (Houston, TX). Filed: February 8, 1993. Registered: September 13, 1994;

74. US Patent 5,263,539 Scale inhibition during oil production / Salimi; Mohammad H. (Houston, TX); Petty; Karen C. (Cypress, TX); Emmett; Claudia L. (Houston, TX). Filed: December 5, 1991. Registered: November 23, 1993;

75. US Patent 5,261,491 Method for inhibiting scale formation / Stewart; Nevin J. (Surrey, GB2); Walker; Patrica A. M. (Ashford, GB2). Filed: October 3, 1991. Registered: November 16, 1993;

76. US Patent 5,211,237 Precipitation of scale inhibitors / Faircloth; Robert J. (Houston, TX); Lawson; Jimmie B. (Houston, TX). Filed: January 31, 1992. Registered: May 18, 1993;

77. US Patent 5,141,655 Inhibition of scale formation from oil well brines utilizing a slow release / Hen; John (Skillman, NJ). Filed: February 14, 1992. Registered: August 25, 1992;

78. US Patent 5,038,861 Method for prolonging the useful life of scale inhibitors injected within a formation / Shuler; Patrick J. (Yorba Linda, CA). Filed: May 23, 1990. Registered: August 13, 1991;

79. US Patent 5,002,126 Reservoir scale inhibition / Carlberg; B. L. (Ponca City, OK); Wolf; Nicholas O. (Ponca City, OK). Filed: April 10, 1990. Registered: March 26, 1991;

80. US6401816: Efficient method for subsurface treatments, including squeeze treatments Price, Ronald R.; Stevensville, MD Eden, Robert David; Manchester, United Kingdom Gaber, Bruce P.; Bethesda, MD, 2002.

81. WO0052301C2: An Efficient Method For Subsurface Treatments, Including Squeeze Treatments, Ronald, L.; Eden, Robert; Gaber, Bruce, P., 2001

82. United States Patent Appl. 20050159559 Collins, Ian Ralph; (Thames, GB); Duncum, Simon Neil; (Bracknell, Berkshire, GB), 2005

83. US 6,797,149 Apparatus And Method For Electrochemical Detection And Control Of Inorganic Scale, David A. Eden, Houston, TX (US): Intecorr Holdings, Ltd., Aberdeen (GB) Sep. 28, 2004

84. Henry A. Ohen, Lee E. Williams, Jack D. Lynn, Liaqat Ali, Core Laboratories, Inc. SPE 86474, Assessment and Diagnosis of Inorganic Scaling Potential Using Near-Infrared Technology for Effective Treatment 2004.

85. I. Lakatos, SPE, and J. Lakatos-Szabó, U. of Miskolc SPE 94633 Potential of Different Polyamino Carboxylic Acids as Barium and Strontium

Sulfate Dissolvers, SPE European Formation Damage Conference, 25-27 May, Sheveningen, The Netherlands, 2005.

86. M. M. Jordan, G.M. Graham, K. S. Sorbie, Heriot-Watt U.; A. Matharu, Chevron U.K. Ltd.; R. Tomlins, BHP Petroleum Ltd.; J. Bunney, Heriot-Watt U SPE 66565 Scale Dissolver Application: Production Enhancement and Formation-Damage Potential. Journal of Production & Facilities, V.15, Number 4, 2000.

87. Johnson, Ashley, Schlumberger Cambridge Research; Eslinger, David, Larsen, Henrik, Schlumberger Dowell, SPE 46026 An Abrasive Jetting Scale Removal System SPE/ICoTA Coiled Tubing Roundtable, 15-16 March, Houston, Texas, 1998

88. David Eslinger, Ashley B. Johnson, Aaron McDonough, Mark Oettli, Schlumberger SPE 60700, A Hybrid Milling/Jetting Tool – The Safe Solution to Scale Milling, SPE/ICoTA Coiled Tubing Roundtable, 5-6 April, Houston, Texas Copyright 2000, Society of Petroleum Engineers Inc

89. Brian C..Fred van der Bas, G. Nitters, SPE 82197-MS The Application of High Power Sound Waves for Wellbore Cleaning SPE European Formation Damage Conference, 13-14 May, The Hague, The Netherlands 2003.

90. Scott Cooke, Les Skinner, Neal Adams, Scale removal process facilitates successful well workover, World Oil, May, 1998

91. R.K. Stanley SPE 94058 Some New Developments Applicable to Coiled Tubulars, Quality Tubing SPE/ICoTA Coiled Tubing Conference and Exhibition, 12-13 April, The Woodlands, Texas 2005.

92. Adams, L. S., and C. C. Overstreet, "Coiled tubing facilitates deep underbalanced workover," presented at the Landmark 1998 Worldwide Technology Forum, Feb. 23-25, 1997, Houston, Texas.

93. Brown, A.D. F., S. J. Merrett, and J. S. Putnam, "Coil-Tubing Milling/Underreaming of Barium Sulphate Scale and Scale Control in the Forties Field." SPE paper 23106, presented at the Offshore Europe Conference, Aberdeen, Scotland, Sept. 3-6, 1991.

94. I. Wattie, SPE, Conoco, UK; N. Wolf, SPE, Conoco, USA; G. M. Graham, SPE, Heriot-Watt University, UK: SPE 74671, Decision Analysis Applied to Oilfield Scale Treatment, SPE Oilfield Scale Symposium held in Aberdeen, United Kingdom, 2002.
95. Cuttis Crowe and others, «Тенденции в кислотной обработке матрицы», Нефтяное обозрение, осень 1996г
96. Wat, R., Iversen, A.M.B., and Belsvik, Y. H., 2010. The Diagnosis and Decline and Successful Recovery of PI and a “Dry” HPHT gas Well That has been Affected by In-Situ CaCO_3 scale and Salt Deposition. Paper SPE 130521.
97. Валекжанин, И.В. Проблема отложения галита в высокоминерализованных средах: причины, механизм, управление / И.В. Валекжанин, Э.Р. Ишмияров, А.Ю. Пресняков, А.Р. Гарифуллин, А.И. Волошин // Нефтепромысловое дело. – 2019. – № 10. – С. 65-78.
98. Kleinitz, W., Koehler, M., and Dietzsch, G., “The precipitation of salt in gas producing wells”, SPE 68953, (2001).
99. Frigo D.M., Jackson L.A., Doran S.M., Trompert R.A. 2000. Chemical Inhibition of Halite Scaling in Topsides Equipment, SPE 60191.
100. Webb, P.J., The Role of Electrolyte Simulation in Understanding the Failure of Shearwater Process Pipework. SPE-87559 (2004).
101. Wat, R., Iversen, A.M.B., and Belsvik, Y. H., 2010. The Diagnosis and Decline and Successful Recovery of PI and a “Dry” HPHT gas Well That has been Affected by In-Situ CaCO_3 scale and Salt Deposition. Paper SPE 130521.
102. Юрова М.П., Томилова Н.Н. Разломно-блоковые модели залежей углеводородов Мирнинского свода Непско-Ботубинской антеклизы // Проблемы ресурсного обеспечения газодобывающих районов России до 2030 г. - М., 2012. - С. 139-147
103. Aquilano D., Otálora F., Pastero L., García-Ruiz J.M. Three study cases of growth morphology in minerals: Halite, calcite and gypsum Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 2016, V.62 (2), P. 227-251

104. Bienfait M., Boistelle R., Kern R., Formes de croissance des halogénures alcalins dans un solvant polaire, in: CNRS (Ed.), Coll. Intern N°152, Adsorption et Croissance Cristalline, Paris, 1965, p.577-594.
105. R. Boistelle, B. Simon Épitaxies de CdCl_2 , 2NaCl , $3\text{H}_2\text{O}$ sur les faces (100), (110) et (111) des cristaux de chlorure de sodium Journal of Crystal Growth Vol. 26, Issue 1, November 1974, P. 140-146
106. Jordan M. M., Mackey E.J., Scale control in deepwater fields: use interdisciplinary approach to control scale. World Oil, (2005) 226 (9) 75-80.
107. Graham G. M., Mackay E. J. and Dyer S. J., The Challenges for Scale Control in Deepwater Production Systems: Chemical Inhibition and Placement, 2002, NASE-02316
108. Рагулин В.В., Волошин А.И., Ганиев И.М., Невядовский Е.Ю., Даминов А.А. Мониторинг осложнений в процессе добычи нефти и разработка эффективных технологий их предупреждения в дочерних обществах ОАО «НК «Роснефть»/ - Нефтяное хозяйство, 2010, № 8, с. 60-64
109. Ragulin V.V., Markelov D.V., Voloshin A.I., Matyash S.E., Mikhailov A.G. The Problem of Scaling and Ways to Solve it in the Oilfields of Rosneft Oil Co SPE 104354 (2006)
110. Рагулин В.В., Волошин А.И., Михайлов А.Г., Ганиев И.М., Латыпов А.Р., Телижин М.М., Хлебников С.П., Елисеев Д.Ю., Регулирование солеотложения в нефтяных и газоконденсатных скважинах ООО «РН-Пурнефтегаз», Нефтяное хозяйство, № 11, 2007 г., с. 12-15
111. Семеновых А.Н., Маркелов Д.В., Рагулин В.В., Волошин А.И., Михайлов А.Г., Опыт и перспективы ингибирования солеотложения на месторождениях ОАО «Юганскнефтегаз», Нефтяное хозяйство, № 8, 2005, с. 94-97
112. Poynton N., Miller A., Konyukhov D., Leontieff A., Ganiev I., Voloshin A. Squeezing Scale Inhibitors to Protect Electric Submersible Pumps in Highly Fractured, Calcium Carbonate Scaling Reservoirs/ SPE 115195, (2008).

113. Гарифуллин А.Р., Невядовский Е.Ю., Волошин А.И., Чурбанова М.В., Рагулин В.В. Опыт применения технологии Minisqueeze для защиты скважины от солеотложения при выводе на режим в ООО «РН-Юганскнефтегаз» - Нефтяное хозяйство, 2009, № 11, с. 51-53

114. Voloshin A., Ragulin V., Ganiev I., Neviadovskyi E. Technical and Economic Strategy in the Scale Deposition Management is an Important Factor in Enhancement the Efficiency of Oil Production SPE 138066 (2010).

115. Мухамадиев А.А., Нефтегазовая вертикаль, 2009, №10, С.44-47

116. Crabtree M., Eslinger D., Fletcher P., Miller M., Johnson A., King G., Fighting scale removal and prevention. Oilfield Rev. 1999, 11, 30–45

117. Черемисин А.Н., Горланов А.А., Романова Д.Д., Щеткин В.Н., Лебедева И.П., Чертовских Е.О., Сабанчин И.В., Волошин А.И. Проблемы добычи нефти и газа на Ярактинском и Даниловском месторождениях, связанные с солеотложениями Нефтепромысловое дело. 2017. № 10. С. 45-51.

118. Черемисин А.Н., Горланов А.А., Романова Д.Д., Щеткин В.Н., Лебедева И.П., Чертовских Е.О., Сабанчин И.В., Волошин А.И. Подбор эффективных технологий для борьбы с солеотложениями (гипс, кальцит, галит) на Ярактинском и Даниловском месторождениях Нефтепромысловое дело. 2017. № 11. С. 56-61.

119. Черемисин А.Н., Горланов А.А., Романова Д.Д., Щеткин В.Н., Лебедева И.П., Сабанчин И.В., Евсеенко А.В., Волошин А.И. Картирование зон солеотложений, влияние рассолонения продуктивного пласта на разработку Ярактинского нефтегазоконденсатного месторождения Нефтепромысловое дело. 2017. № 12. С. 66-72.

120. Валекжанин И.В., Волошин А.И., Рагулин В.В., Резвова К.К. Оценка рисков солевыпадения в скважинах Ванкорского месторождения и выбор оптимальной технологии их предупреждения Экспозиция Нефть Газ. 2017. № 1 (54). С. 30-33.

121. Валекжанин И.В., Волошин А.И., Кушнарченко Д.В., Кунаев Р.У. Задавка ингибитора в пласт Верхнечонского месторождения для

предупреждения отложения гипса из попутно-добываемых рассолов. Экспозиция Нефть Газ. 2017. № 5 (58). С. 55-58.

122. Линников О. Д., Механизм формирования осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов, Успехи химии. – 2014. – Т.83. - №4. – С.343-364

123. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. - М.: Химия, 1988. - 544 с., ил.

124. Kelland M. A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry, Second Edition, Ch. 3 Scale Controlo, 2014, P. 51-110

125. Kelland M. A., Effect of Various Cations on the Formation of Calcium Carbonate and Barium Sulfate Scale with and without Scale Inhibitors, Ind. Eng. Chem. Res. 2011, 50, 5852–5861

126. Oner M., Crystal Growth Inhibition of Calcium Sulfate and Calcium Oxalates in Aqueous Systems, In: The science and technology of industrial water treatment Ed. Z. AMJAD, 2010. P.21.

127. Furedi-Milhofer, H. and Walton, A. G. Principles of precipitation of fine particles. In Dispersion of Powders in Liquid, ed. G. D. Parfitt. London, U.K.: Applied Science Publishers (1981).

128. Kofina, A. N., Demadis, K. D., P. G. Koutsoukos, Cryst. Growth Des.7, 2705–2712 (2007).

129. Mullin, J. W. Crystallization, 4 th edn. Oxford, U.K.: Butterworth-Heinemann (2001).

130. OSRG (Oilfield Scale Research Group). Scale Field Guide and Core Flood Database, Version 1.3. Department of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK, 2001.

131. Guan H., Keatch R., Grainger N., Morris L. 2008. Mechanistic Study of Chemicals Providing Improved Halite Inhibition. SPE 114058.

132. Earl S.L., Nahm J.J. 1981. Use Of Chemical Salt Precipitation Inhibitors To Maintain Supersaturated Salt Muds For Drilling Salt Formations. SPE-10097.

133. Djamali, E., and Turner, P. J. 2010. Solubility product for lithium metaborate in acid solutions to extreme temperatures and pressures. *J. Solution. Chem.* 39: 820-827.
134. Djamali, E.; Cobble, J. W. 2009. Standard State Thermodynamic Properties of Aqueous Sodium Chloride Using High Dilution Calorimetry at Extreme Temperatures and Pressures. *J. Phys. Chem. B* 113: 5200–5207.
135. Tomson, M. B., Kan, A. T., Fu, G., Al-Thubaiti, M., Shen, D., and Shipley, H. J. 2003. Scale formation and prevention in the presence of natural gas hydrate inhibitors. SPE 80255.
136. Shipley H.J., Kan A.T., Fu G., Shen D., and Tomson M.B., Rice U. 2006. Effect of Hydrate Inhibitors on Calcite, Sulfates, and Halite Scale Formation. SPE 100522.
137. Djamali E., Lu H., Kan A. T., Tomson M. B. 2012. Effects of Hydrate Inhibitors on the Solubility of Barite and Halite in Produced Water. Paper SPE-155042.
138. Wylde J. J., Slayer J. L. 2013. Halite Scale Formation Mechanisms, Removal and Control: A Global Overview of Mechanical, Process, and Chemical Strategies. SPE-164081.
139. Guan, H., Keatch, R., Benson, C., Grainger, N., and Morris, L. 2008. Development of a novel salt inhibitor. Geilo, Norway.
140. Spicka K., Hirst M., Hochhalter G., Stepler D., Haag J. 2012. Successful Deployment of a Green Multifunctional Scale Inhibitor, A Case Study From the Rockies. SPE-153952.
141. Smith K., Przybylinski J. L. 2006. The Effect of Common Brine Constituents on the Efficacy of Halite Precipitation Inhibitors. NACE-06387.
142. Birchall, J.D. and Davey, R.J. 1981. The crystallization of sodium chloride from aqueous solution in the presence of polysaccharides. *Journal of crystal growth*, 54, 323-239.
143. Ralston, P.H. and Persinski, L.J. (1968) Inhibiting Salt Deposition. US Patent 3,367,416.

144. Glasner, A and Zidon, M. 1974. The crystallization of NaCl in the presence of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ions. *Journal of crystal growth*, 21, 294.
145. Lu H., Haugen C., Garza T., Russek J., Harbaugh C. 2014. Test method development and scale inhibitor evaluations for high-salinity brines in the Williston Basin. SPE-169805.
146. Okocha C., Wang S., Kaiser A., Wylde J. 2018. Establishing Stable Gas Production by Squeezing a Novel Halite Inhibitor into High Temperature Texas Gas Wells. SPE-190736.
147. Chen T., Montgomerie H., Chen P., Vikane O., Jackson T. 2009. Understanding the Mechanisms of Halite Inhibition and Evaluation of Halite Scale Inhibitor by Static and Dynamic Tests. SPE-121458.
148. He, S., Oddo, J. E., and Tomson, M. B. 1994b. The inhibition of gypsum and barite nucleation in NaCl brines at temperatures from 25 to 90°C. *Applied Geochemistry* 9 (5): 561–567.
149. He. S. L., Kan, A. T., and Tomson, M. B., 1997, A new interactive software for scale prediction, control and management, *Proc., SPE Annual Technical Conference and exhibition*, San Antonio, TX.
150. Wang S., Miller A., Haugen C., Okocha C., Mahmoudkhani A., and Kaiser A., SPE 189246, "Multifunctional Polymeric Scale Inhibitor for High Brine Systems: Development, Implementation and Evaluation" presented at the SPE Symposium: Production Enhancement and Cost Optimization, Kuala Lumpur, Malaysia (2017).
151. Chen, T., Montgomerie, H., Jackson, T., Chen, P., Vikane, O., and Hagen, T. 2009b. Development of halite test methodology, inhibitors and field application. NACE-2013-2659.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Справка о внедрении результатов диссертационных исследований



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «РН-БАШНИПИНЕФТЬ»
(ООО «РН-БашНИПИнефть»)

Общество с ограниченной ответственностью «РН-БашНИПИнефть»
(ООО «РН-БашНИПИнефть»)
ул. Ленина, 86/1, г. Уфа, Республика Башкортостан, 450006
тел. +7 (347) 293-60-10, факс +7 (347) 292-66-39, E-mail: mail@bnipi.rosneft.ru
КПП 027801001 ОГРН 1060278107780 ИНН 0278127289

«РН-БашНИПИнефть» яуапллығы сикленген йемғиете
(«РН-БашНИПИнефть» ЯСЙ)
Ленин ур., 86/1, Өфө ҡ., Башҡортостан Республикаһы, 450006
тел. +7 (347) 293-60-10, факс +7 (347) 292-66-39, E-mail: mail@bnipi.rosneft.ru
КПП 027801001 ОГРН 1060278107780 ИНН 0278127289

от 17.03.25 № АМ-5591

В Диссертационный совет Д 24.2.428.03
при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет»
ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, РБ, Россия, 450062

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы
Валекжанина Ильи Владимировича

Настоящей справкой ООО «РН-БашНИПИнефть» подтверждает, что результаты диссертационной работы Валекжанина Ильи Владимировича на тему «Обоснование применения комплексной технологии предупреждения отложений солей из высокоминерализованных вод месторождений нефти Восточной Сибири» на соискание учёной степени кандидата технических наук, используются при выполнении научно-исследовательских работ, направленных на выполнение анализа и разработку рекомендации по эксплуатации добывающих скважин месторождений Восточной Сибири, осложненных образованием и отложением минеральных солей в системе «пласт-скважина».

Заместитель генерального директора
по технологическому развитию
и инновациям



А.А. Мироненко