

Vladilen Ye. Kashchavtsev
Igor T. Mishchenko

SALT-FORMATION
DURING OIL
PRODUCTION

MOSCOW
ORBITA-M
2004

**В.Е. Кашавцев
И.Т. Мищенко**

СОЛЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ

*2 / Ветасному
инкопато Леонидовичу
с. 120-121
потеланиями
16.03.08*

**МОСКВА
ОРБИТА-М
2004**

УДК 665 6/ 7(075)

ББК 65 304 13 я7

К 31

Рецензенты

Академик Российской академии естественных наук, профессор,
доктор технических наук **В.А. Сахаров**

Академик Российской академии естественных наук, профессор,
доктор технических наук **К.С. Басниев**

Кащавцев В.Е., Мищенко И.Т.

К 31 Солеобразование при добыче нефти - М 2004 - 432 с

ISBN 5-85210-223-7

Освещены вопросы теории и практики процесса солеобразования при добыче обводненной нефти с целью предотвращения и удаления солевых осадков в скважинах, нефтепромысловом оборудовании, в системах наземного сбора и подготовки углеводородного сырья, а также его потерь при сбоях в работе и простоях скважин. Изложены условия и причины отложения солей, методы их прогнозирования, технологии предупреждения, главным образом ингибиторная защита скважин и оборудования в отечественной и зарубежной нефтепромысловой практике. Уделено внимание вопросам автоматизированного мониторинга на основе модельных решений процесса солеобразования. Приведены примеры практической реализации технологических решений и методических разработок.

Для научных и инженерно-технических работников нефтяной промышленности, аспирантов и студентов

Табл. 102. Ил. 155. Библиогр. - 67 назв.

Kashchavtsev V.Ye., Mishchenko I.T.

К 31 Salt-Formation During Oil Production Moscow, 2004 - 432 p

ISBN 5-85210-223-7

This book covers questions of the theory and practice of processes of salt formation in production of watered oil with the purpose of prevention and removal of salt deposits in oil wells and equipment, in systems of the ground recovery and preparation of hydrocarbons, as well as their losses at failures and stoppages of oil production. The conditions and reasons of salt formation, methods of its forecasting, technologies of its prevention, mainly inhibitory protection of oil wells and equipment in Russian and foreign oil production practice. This book pays attention to questions of the automated monitoring on the basis of the modelling solutions of processes of salt formation. The examples of practical realization of the given technological solutions and methodical development are given in this book.

The book is intended for the oil industry R&D workers and engineers, post-graduates and students

Tabl. 102. Il. 155. Bibliogr. - 67

ISBN 5-85210-223-7

© В.Е. Кащавцев, И.Т. Мищенко, 2004

© «Орбита-М», 2004

Неотъемлемой частью процесса разработки и эксплуатации нефтяных месторождений является водный фактор, в наибольшей степени проявляющийся при заводнении залежей, ставшим базовой технологией.

В настоящее время и в перспективе, когда баланс открываемых месторождений увеличивается в сторону малопродуктивных с трудноизвлекаемыми запасами нефти, а гигантские и крупные месторождения в значительной степени вырабатываются, когда разработка новых и доработка старых месторождений требует нестандартных технических решений, роль водного фактора усиливается, с чем необходимо считаться. Нельзя не согласиться с приведенным в книге тезисом, что « .. пока добывается нефть, ей всегда будет сопутствовать вода, а там, где вода, всегда существует угроза выпадения солей .. » Если существует проблема, ее необходимо отслеживать и не допускать негативных явлений, приводящих к непроизводительным затратам и потерям в добыче нефти, особенно в условиях рыночных отношений, когда разработка нефтяных месторождений должна быть экономически эффективной. А насколько огромные затраты и убытки несет отрасль, если неоправданно пассивно относиться к такой проблеме, как солевые отложения, достаточно убедительно показано в книге

В книге, начиная с 60-х годов прошлого столетия, охвачен почти весь последующий опыт борьбы с образованием и отложениями неорганических солей в отечественной практике нефтедобычи. Именно в этот период количество попутно добываемой с нефтью воды стало основным вопросом жизни нефтепромыслов. Так, уже в 1967 году при добыче нефти в системе Миннефтепрома бывшего СССР в объеме 288,07 млн т попутно отбиралось 218 млн т воды. Впервые в отрасли официально было объявлено «SOS-вода»! А в начале 90-х годов, когда средняя обводненность добываемой нефти по отрасли достигла 85% и во многих случаях с тонной нефти на поверхность поднималось до десяти тонн воды, актуальность в обобщении опыта решения проблемы солеобразования при добыче нефти более чем очевидна. В книге проблема рассматривается на современном уровне по всем направлениям

ее исследования, от теоретико-лабораторного до промыслового комплекса. С учетом зарубежного опыта, положительно оправдавшегося применительно к условиям отечественных месторождений, обобщены разработки по предотвращению и удалению солеобразований во всех звеньях технологического процесса нефтедобычи, от пласта, скважины до нефтесбора и промысловой обработки сырья, системы ППД. Авторами книги квалифицированно показана прогрессивная роль в решении проблемы автоматизированных подходов на основе компьютерного моделирования, являющегося весьма развивающимся направлением в практике нефтедобычи. Заслуживает внимания развиваемая авторами книги мысль о гидрохимическом мониторинге процесса разработки и эксплуатации нефтяных месторождений, как экономически оправданного и малозатратного метода исследования, чему в отрасли практически не уделяется внимания. Весьма интересен фрагмент книги относительно процесса солеобразования в условиях разработки не имеющих аналогов гранитоидных коллекторов нефти для месторождений морского шельфа. Книга несет достаточно большую методическую нагрузку, приводятся многочисленные примеры расчетного характера и промысловой реализации передовых технологий, что придает ей практическую значимость.

Следует отметить широкий круг исследований авторов книги практически по всем аспектам решения проблемы, что отражено в их многочисленных публикациях в отечественных и зарубежных ведущих изданиях.

Солеобразование в процессе разработки и эксплуатации нефтяных месторождений является сложнейшей проблемой и еще остается недостаточно изученной. Поэтому книга В.Е. Кашавцева и И.Т. Мищенко, как пока единственное в настоящее время наиболее полное и всестороннее обобщение по столь важной для отрасли проблеме, несомненно послужит вкладом в нефтепромысловую науку и практику. Книга полезна не только для специалистов нефтегазодобывающей промышленности, но и может быть использовано как учебное пособие для студентов и аспирантов нефтегазового профиля в высших учебных заведениях.

*Действительный член Российской академии естественных наук,
почетный член Академии наук Татарстана,
доктор технических наук, профессор Г.Г. Вахитов*

ВВЕДЕНИЕ

Недостаточно половины жизни, чтобы написать хорошую книгу, а другой половины — чтобы ее исправить.

Ж.-Ж. Руссо

Чем больше у нас познаний, тем больше подлежащих к исполнению обязанностей.

Ш. П. Дюкло

Современный этап добычи нефти характеризуется необходимостью извлечения на поверхность огромных объемов попутных вод, как пластовой, так и закачиваемой в залежь для поддержания пластового давления. Именно в результате обводнения добываемой продукции на всех стадиях разработки залежей нефти происходит образование солевых осадков. Накапливаясь в эксплуатационных колоннах скважин, на поверхности глубинно-насосного оборудования и в системах внутрипромыслового сбора и подготовки нефти, солевые отложения приводят не только к большим материальным затратам в процессе их удаления, но и к значительным потерям в добыче нефти. Если затраты на капитальный ремонт от солеотложений и связанных с ними последствий одной вертикальной скважины достигают 20–30 тыс. долларов США, то образование солевых осадков в горизонтальной части ствола горизонтальных и разветленно-горизонтальных скважин, стоимость которых превышает стоимость вертикальных, может приводить к их потере. Например, по оценкам ведущих специалистов в США, убытки от солеотложений в скважинах и нефтяном оборудовании ежегодно превышали 1 млрд. долл.

Эффективность мер борьбы с отложением солей при добыче нефти зависит от комплексного подхода к решению данной проблемы. Необходимо знание физико-химических процессов и причин, вызывающих солеобразование, с учетом геолого-физических условий залегания нефти, техногенных явлений и особенностей разработки нефтегазовых залежей и эксплуатации скважин. Основным направлением борьбы с отложением солей при добыче нефти должно быть их предупреждение, как постоянно действующая мера на основе оптимальных технологических решений, что требует научно-методических обобщений и системного подхода. Особое значение в решении столь сложной многогранной проблемы приобретает прогнозирование осадкообразования комплекса солей на всем пути технологического процесса добычи нефти от пласта, скважины до внутрипромыслового сбора и подготовки нефти, что предопределяет успешность мероприятий по его предотвращению.

В настоящее время в нефтепромысловой практике проблема предупреждения солевых отложений решается в основном за счет ингибиторной защиты скважин и оборудования. Существуют многочисленные комплексы разработанных ингибиторов, реагентов и их композиций по предупреждению и удалению осадков солей, в том числе и отечественного производства. Однако, большинство из них остаются еще дорогостоящими. Наряду с химическими методами борьбы с отложением солей существуют и безреагентные, основанные на использовании физических явлений (электромагнитных, волновых, акустических), защитных покрытий, разделение потоков химически несовместимых вод в процессе эксплуатации залежей, конструктивные решения и другие. Возможны и комбинированные подходы к решению проблемы. В связи с этим в данной работе обобщены существующие в отечественной и зарубежной практике добычи нефти методы борьбы с данным явлением. Особое внимание уделено ингибиторным методам, получившим наиболее широкое распространение. Описаны безреагентные технологии и другие конструктивные подходы, позволяющие решать проблему исходя из особенностей эксплуатации объекта, возможностей и ресурсной базы региона с учетом экономической целесообразности. Современные условия добычи нефти, когда на месторождениях необходимо контролировать сотни и сотни обводняющихся скважин, наземные объекты промыслового сбора и подготовки нефти от всевозможных процессов, связанных с водой, требуются автоматизированные подходы. В связи с этим большое внимание должно уделяться компьютерным технологиям, на основе которых, с целью предотвращения непроизводительных затрат по устранению негативных явлений и отрицательного влияния на окружающую среду, осуществляется создание постоянно действующего мониторинга. Элементом в общей системе автоматизированного управления добычи нефти может являться функционирование постоянно действующего гидрохимического мониторинга, тесно связанного с процессом солеобразования и отличающегося малозатратностью и информативностью при разработке и эксплуатации нефтяных месторождений в условиях высокой обводненности добываемой продукции. На базе гидрохимического мониторинга с использованием существующих численных моделей, в том числе и авторских, в работе рассматриваются варианты создания различных конфигураций автоматизированных модулей для решения задач процесса солеобразования. Рассматривается возможность решения в автоматизированном режиме с помощью систем таких задач, как прогноз выпадения комплекса солей в зависимости от различных термобарических условий и смешения химически несовместимых вод с учетом процесса высаливания, учет внутрисластового осадкообразования солей, расчеты процесса солеобразования

при применении технологий повышения нефтеотдачи пластов, подбор технологий и ингибиторов для защиты скважин и оборудования от отложения солей и удаления солевой накипи, учет особенностей солеобразования при разработке залежей нефти в условиях морского шельфа и другие. Впервые рассмотрен вопрос процесса солеобразования при освоении нетрадиционных гранитоидных коллекторов нефти, отличающихся высокотемпературными условиями залегания.

Большой вклад в решение проблемы солеобразования при добыче нефти и газа внесли многие исследователи: Д.М. Агаларов, О. К. Ангелопуло, Ю.В. Антипин, В.Н. Ахметов, И.З. Ахметшина, К.Б. Аширов, В.М. Балакин, С.Б. Вагин, М.Д. Валеев, В.В. Витвицкий, А.Г. Габдрахманов, Ю.П. Гаттенбергер, Ш.К. Гиматудинов, А.А. Глазков, Р.Н. Дияшев, Л.Т. Дытюк, Н.М. Дятлова, А.А. Емков, О.Т. Золоев, Л.Х. Ибрагимов, В.П. Ильченко, Ким, Г.В. Кострюков, Р.И. Кузоваткин, С.Ф. Люшин, Л.Б. Лялина, Р.А. Максutow, И.Л. Мархасин, Ф.Н. Маричев, Ю.В. Маслянецев, С.А. Михайлов, Л.К. Мухин, А.Ю. Намиот, Д.С. Однорог, А.И. Пагуба, А.С. Пантелеев, В.А. Панов, М.Н. Персиянцев, Г.Н. Позднышев, В.В. Ремизов, Ф.М. Саттарова, Р.Х. Самакаев, А.Ш. Сыртланов, В.П. Ташлыков, В.П. Тронов, М.Х. Хуснуллин, Л.А. Чернобай, А.И. Чистовский и др.

Из зарубежных исследователей в отечественной практике нефтедобычи в решении проблемы наиболее известны С.W. Blount, L.C. Case, J.E. Davis, R.S. Fulford, R.W. MacDonald, W.L. Marshal, R. R. Matthews, J.E. Oddo, A.G. Ostroff, R. C. Phillips, R.M. Smith, H.A. Stiff, Ch.C. Templeton, M.B. Tomson, O.J. Vetter, J.R. Wood.

В книге систематизирован и обобщен опыт решения проблемы борьбы с образованиями солевых отложений при нефтегазодобыче. В значительной части книга включает многолетние собственные исследования авторов.

По выражению французского моралиста Пьера Клода Виктуара Буаста, «книги пишутся с помощью книг», в связи с чем авторы признательны и благодарны всем, чьи публикации были использованы при написании данной книги.

ПРОБЛЕМА СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ

В 60-х годах прошлого столетия, когда при разработке с заводнением нефтяных месторождений Урало-Поволжья были отмечены проявления солевых отложений, нельзя было предположить, что через десятилетие - два данная проблема захлестнет практически все нефтегазодобывающие регионы страны, включая Западную Сибирь и страны ближнего зарубежья (бывшие республики СССР). И хотя спустя более 30 лет в борьбе с данным явлением было сделано немало, проблема остается и в своем решении требует качественно новых подходов.

1.1. МАСШТАБЫ ПРОБЛЕМЫ

Солеотложение является одним из самых мобильных видов осложнений при добыче нефти, но наибольшую остроту в России оно получило на месторождениях Урало-Поволжья (Татарстана и Башкортостана, Самарской и Оренбургской областей, Пермского края и др.), Западной Сибири и Северного Кавказа. Например, на месторождениях Урало-Поволжья с середины 70-х и 80-х годов темп роста солеобразующих скважин за десятилетний период по отдельным регионам достигал до 20-30% в год (рис. 1.1).

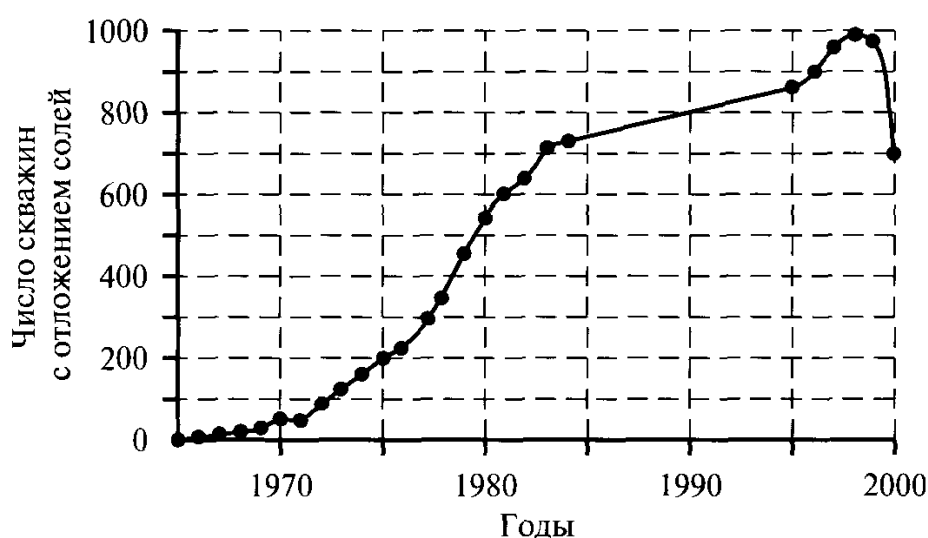


Рис. 1.1. Динамика числа добывающих скважин, осложненных отложением солей на нефтяных месторождениях Башкортостана.

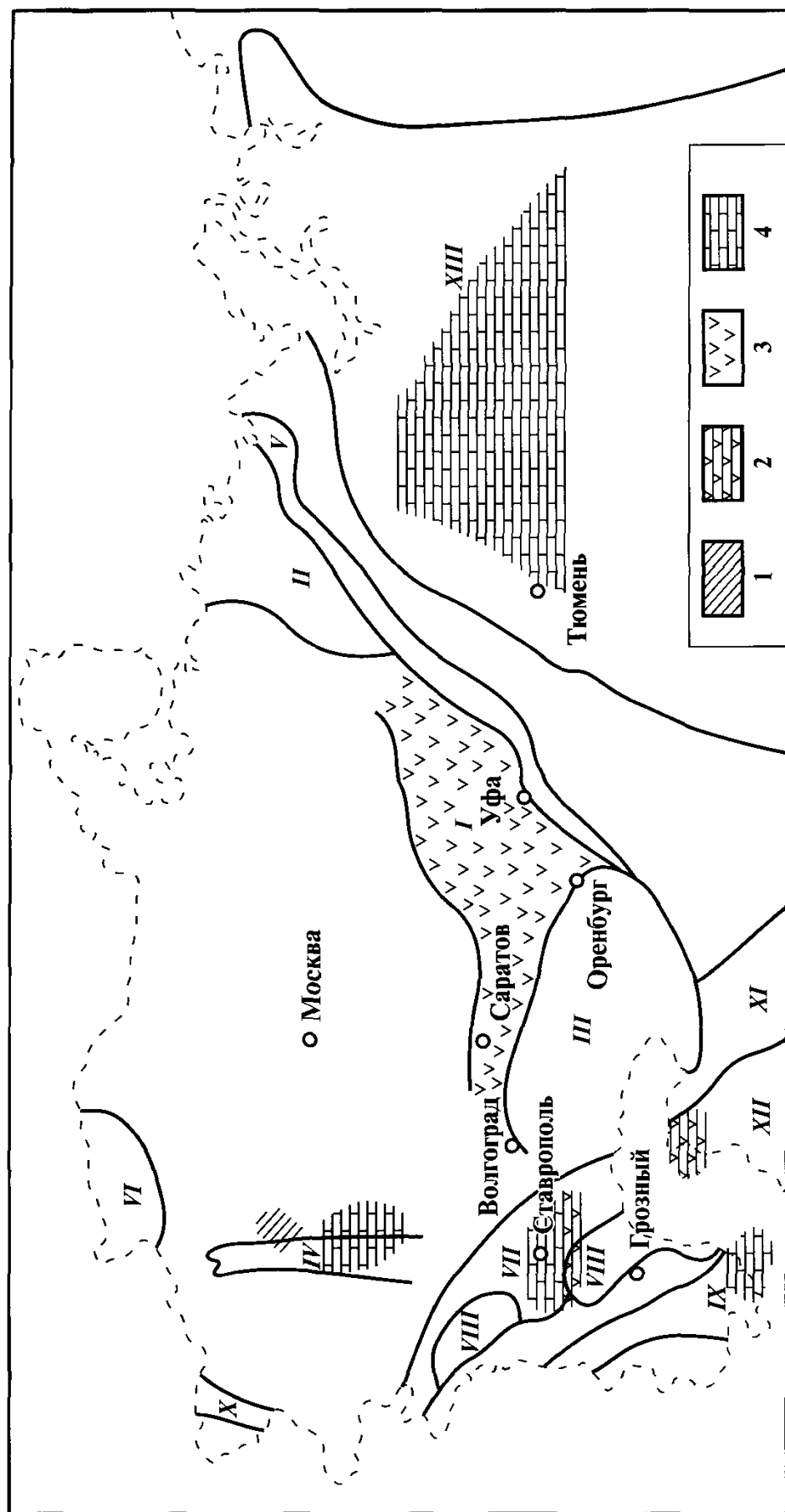


Рис. 1.2. Схематическая карта прогноза солеотложений в скважинах нефтедобывающих регионов стран бывшего СССР
(составили С.Б. Вагин, О.Т. Золотов, Л.Х. Ибрагимов)

Нефтегазоносные провинции: I – Волго-Уральская, II – Прикаспийская, III – Тимано-Печорская, IV – Днепропетровско-Донецкая, V – Предуральская, VI – Прибалтийская, VII – Предкавказско-Крымская, VIII – Пердовых прогибов Северного склона Большого Кавказа, IX – Закавказская, X – Карпатская, XI – Западно-Туркменская, XII – Западно-Сибирская.

1-4 – преобладающие соли: 1 – хлористый кальций, 2 – сульфат бария, 3 – сульфат кальция, 4 – карбонат кальция (кальцит)

О региональных масштабах проблемы солеобразования на территориях нефтегазоносных провинций бывшего СССР можно судить по данным обобщенного анализа, представленного на рис. 1.2.

Солевым отложениям подвергался практически весь обводненный фонд добывающих скважин. В эксплуатационных колоннах скважин на месторождениях Оренбургской и Самарской областей накапливались гипсовые пробки мощностью от 120 до 500 м, а производительность скважин за 10-дневный период падала со 120 до 5 т/сут [А. С. Пантелеев и др., 2000 г.].

Отложение неорганических солей происходит при всех способах эксплуатации нефтяных скважин - фонтанном, насосном, газлифтном. Наибольшая доля обводненной продукции добывается механизированным способом, где в значительной степени из-за солеобразований осложняется эксплуатация скважин, оборудованных электроцентробежными насосами (ЭЦН). На рабочих частях и поверхностях ЭЦН образуется дисперсный плотный камнеобразный солевой осадок, что нарушает теплообмен, приводит к заклиниванию электродвигателя, поломке вала и выходу насоса из строя. Например, в условиях месторождений Западной Сибири из-за отложения солей электроцентробежные насосы выходили из строя через 10-20 суток при гарантийном периоде их работы один год.

Аварийный фонд добывающих скважин, из-за отложения солей оборудованных штанговыми насосами, составлял на месторождениях Башкирии до 60%, Мангышлака до 70%, Азербайджана около 80% и так далее.

Солеотложение является одной из главных причин выхода из строя оборудования газлифтных скважин. По этой причине происходит 50-60% отказов в работе газлифтных установок, в результате чего дебит скважин, например, на Самотлорском месторождении падал с 860 до 50 т/сут. Масштаб ущерба показателен на месторождениях Мангышлака (Казахстан), где газлифтный фонд скважин, осложненных солями, составлял почти 50% от солевых газлифтных скважин по стране.

Необходимо отметить, что солеобразование в промысловом оборудовании является общей проблемой практически для всех месторождений на поздних стадиях их эксплуатации.

Проблема солеобразования при добыче нефти характерна не только для России. Острота ее остается и на месторождениях стран СНГ - Азербайджана, Казахстана, Беларуси и др. Проблема отмечена при добыче нефти практически во всех крупных нефтяных странах мира - США, Канаде, Великобритании (в акватории Северного моря), странах Южной Америки, Африки, Юго-Восточной Азии, на Ближнем Востоке (зона Суэцкого залива) и других регионах (табл. 1.1). Безусловно, в таблице 1.1 приведен неполный перечень месторождений,

охваченных процессом солеотложений при добыче нефти, однако, уже и эти данные свидетельствуют о широких масштабах и значительности проблемы, требующей решения.

Таблица 1.1

Месторождения, разрабатываемые в условиях отложения солей

Страна, регион, месторождения	Основной состав солеотложений	Место солеотложений
РОССИЯ		
Западная Сибирь: Шаимское, Трехозерное, Усть-Балыкское, Тетерово-Мортимыинское, Мегинское, Самотлорское, Западно-Сургутское, Вынгапуровское, Новогоднее, Повховское, Южный Балык, Средний Балык, Малый Балык, Петлинское, Угут, Средний Угут, Северный Салым, Лемпинское, Лянторское, Белозерское, Приразломное, Советское, Уренгойское и др.	Сложный состав с минеральной и органической составляющей. Преимущественно карбонат кальция и магния с примесью железистых соединений. Отмечено выпадение сульфата кальция.	Скважины, глубинно-насосное оборудование, газлифтное оборудование, наземный коллектор, "Спутники", трубы паровых котлов и гидро-термальные системы.
Татарстан: Ромашкинское, Бавлинское.	Сульфатно-кальциевые и бариевые солевые отложения с примесью органики и продуктов коррозии.	Скважина, глубинно-насосное оборудование, система теплообмена.
Башкортостан: Арланское, Манчаровское, Серафимовское, Шкаповское, Таймурзинское, Уршакское, Добровольское, Четырманское Туймазинское, Кузбаевское Кушкульское, Сергеевское и Северо-Сергеевское, Югомашевское, Игровское, Бураевское, Татышлинское, Воядинское, Орьебашское, Надеждинское.	Сульфатно-кальциевые отложения с примесью карбоната кальция и магния, соли барита (Шкаповское месторождение), отложения сульфида железа в составе комплексных осадков.	Скважина, призабойная зона скважины, глубинно-насосное оборудование, системы внутрипромыслового нефтесбора, система ППД.
Самарская область: Якушкинское, Яблоневый Овраг, Кулешовское, Козловское, Радаевское, Мухановское и др.	Гипсовые отложения с примесью карбонатных солей, органики и продуктов коррозии. Обнаружен бароцелестин (месторождение Яблоневый Овраг).	Пласт, скважина, глубинно-насосное и наземное оборудование.

Страна, регион, месторождения	Основной состав солеотложений	Место солеотложений
Саратовская обл. и Прикаспий: Урицкое, Астраханское и др.	Отложения карбоната кальция и магния, сульфиды и окислы железа.	Система внутри-промыслового сбора нефти.
Оренбургская обл.: Султангулово-Заглядинское, Красноярское, Северо-Красноярское, Байтуганское, Понамаревское, Тарханское, Степановское, Западно-Степановское, Покровское, Бобровское и др.	Преимущественно гипс. Примеси других солей и органики, в частности карбонатов кальция и магния.	Скважины, глубинно-насосное оборудование, теплообменное оборудование, установка комплексной подготовки нефти.
Пермский край: Ярино-Каменоложское, Ольховское, Троельжанское, Кыласовское, Васильевское, Губановское, Краснокамское, Козубаевское, Батырбайское, Павловское, Чашкинское, Таныпское, Шемятинское и др.	Сульфатно-кальциевые отложения, в основном, гипс. Примеси минеральных солей и органики.	Пласт, скважина, глубинно-насосное и промысловое оборудование.
Северный Кавказ и Ставропольский край: Старогрозненское, Величаевское, Хаян-Корт, Озек-Суат, Ковыльное, Правобережное, Колодезное, Зимняя Ставка, Малгобек-Вознесенское.	Сульфатно-карбонатно-кальциевые и сульфатно-бариевые отложения.	Скважины, наземные внутри-промысловые коммуникации.
БЕЛАРУСЬ Осташковичское, Южно-Осташковичское, Речицкое, Давыдовское, Вишанское, Золотухинское.	В основном соли хлористого натрия и кальция. Отложения карбонатно-сульфатных солей.	Скважины, глубинно-насосное оборудование.
УКРАИНА Решетняковское, Шебелинское, Ефремовское, Сосновское.	Соли магния, хлористого натрия.	Скважины.
АЗЕРБАЙДЖАН Балаханы-Сабунчи-Раманинское, Карачухур, Сураханы и др.	Карбонатно-кальциевые и магниевые отложения. Отмечены сульфаты.	Пласт, скважины, глубинно-насосное оборудование, внутри-промысловые коммуникации.

Страна, регион, месторождения	Основной состав солеотложений	Место солеотложений
КАЗАХСТАН Узень, Жетыбай, Каламкас, Кумколь, Каражанбас и др.	Сульфаты кальция и бария. Отмечен баритоцелестин, карбонатные отложения.	Скважина, глубинно-насосное и наземное оборудование.
США Западный Техас (пласты Квин Сэнд, Сан Андрес, Грейбург пермского бассейна), Минс, Нью-Мексико (пласт Эбо пермского бассейна), Даусон-Каунти, Клиффорд, Минз-Квин, Уэлч Пул, Прадхо-Бей (Аляска) и др.	Основными солевыми осадками являются сульфаты и карбонаты кальция с примесью окислов железа и кремния. Наблюдаются соли бария и стронция.	Скважины, промышленное оборудование.
КАНАДА Вердн (залежи Норт Вердн Скэлион, Вердн Роузли), Раутледж, Манитоба и др.	Сульфатно-кальциевые отложения с преобладанием гипса. Осадки с примесью других солей.	Скважины, оборудование.
ВЕЛИКОБРИТАНИЯ Акватория Северного моря: Суат-Бре, Сентрал-Бре.	Сульфатные осадки. Преимущественно сульфат бария.	Скважины, система ППД.
АФРИКА Алжир: Хасси Мессауд.	Хлориды, карбонаты.	Скважины, оборудование.
СРЕДНИЙ ВОСТОК Зона Суэцкого залива: Эль-Морган, Шоаб-Али, Джоули.	Соли кальция, сульфата бария и стронция.	Скважины, оборудование.
ЮГО-ВОСТОЧНАЯ АЗИЯ Вьетнам: Белый Тигр, Дракон.	Сложный состав с преобладанием сульфатно- и карбонатно-кальциевых солей.	Скважины, оборудование.

1.2. СОСТАВ И СТРУКТУРА СОЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

В процессе разработки и эксплуатации отечественных месторождений нефти солевые отложения происходят с преобладанием следу-

ющих типов солей: кальцита - CaCO_3 , гипса - $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрита - CaSO_4 , барита - BaSO_4 , баритоцелестина - $\text{Ba}(\text{Sr})\text{SO}_4$, галита - NaCl . На поздних стадиях разработки залежей проявляются отложения сульфидных солей, главным образом, сульфида железа. В целом осадки солевых отложений не являются мономинеральными и имеют сложный петрографический состав, включающий как минеральную, так и органическую часть, которая при химических анализах квалифицируется как «потери при прокаливании». Наряду с углеводородными компонентами и продуктами коррозии, по данным исследований, в составе солевых отложений могут присутствовать десятки и десятки различных минералов (Р.Г. Галеев, Р.Н. Дияшев, Ф.М. Саттарова 1998 г.). Дополнительными компонентами в отложениях являются сульфаты и карбонаты магния, гидроксиды кальция и магния $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, гидроокислы железа, окислы (кварц, иоцит - FeO , магнетит - Fe_2O_3 , магнезит Fe_3O_4 , и др.), магнезиальный кальцит, менее растворимый по сравнению с кальцитом доломит - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Могут присутствовать такие минеральные образования, как бишофит - $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, кизерит - $\text{MgSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, эпсомит - $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, гидрогалит - $\text{NaCl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ и др., которые формируются из природных вод под воздействием естественных и техногенных факторов. В результате петрографических исследований в осадках фиксируются включения макинавита - FeS , пирита - FeS_2 , мельниковита - Fe_2S_4 , флюорита - CaF_2 , флогопита - $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al}_{10})$, силикатов (эгирин, серпентин, натролим, волластонит, канкрениит и др.), глинистых минералов типа *Na*- или *Mg*-монтмориллонита и др.

Органической составляющей солевых отложений в основном являются ароматические углеводороды, асфальтены, смолы, тонкорассеянный битум, тугоплавкие парафины, сернистые соединения. Химический состав и свойства органики, экстрагированной из солевых отложений, исследовались И.З. Ахметшиной, Р.А. Бочко, Л.Х. Ибрагимовым (1981, 1982 гг.). В структуре солеотложений по местоположению выделяется адсорбированная и кристаллически связанная органика. В объеме солевых отложений присутствуют ароматические углеводороды, представленные мооядерными замещенными структурами. Встречаются спирты, карбоновые кислоты. В адсорбционных (пристенных) слоях подобные углеводороды отмечены в значительно меньших количествах. Не обнаружены нафтенческие углеводороды. Входящие в состав адсорбционных слоев, также как и в объем осадков солей, асфальтены, смолы и продукты коррозии, являясь коллоидами и обладая поверхностной активностью, за счет притяжения солеобразующих ионов превращаются в центры кристаллизации.

Было также отмечено, что в органической составляющей солеот-

ложений незначительное место занимает водорастворимая органика. Проведенными исследованиями в отраслевой лаборатории ядерно-физических методов РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина по наиболее характерным образцам солевых отложений, отобранных на объектах нефтяных месторождений Шаимское (Западная Сибирь), Якушкинское (Самарская обл.), Старогрозненское (Северный Кавказ), было отмечено незначительное содержание в органической составляющей металлоорганических соединений, что не должно играть существенной роли в формировании солевых осадков.

По структуре солевых отложений выделяются микро- и мелкокристаллические осадки, плотные слоистые осадки с различной степенью кристаллизации с включением углеводородов и крупнокристаллические.

Плотные, с микрозернистой структурой, осадки солей образуются, главным образом, на колесах ЭЦН, в клапанах и приемных фильтрах насосов, на штангах, в задвижках (рис. 1.3).



Рис. 1.3. Солеобразование на штангах (СШН).

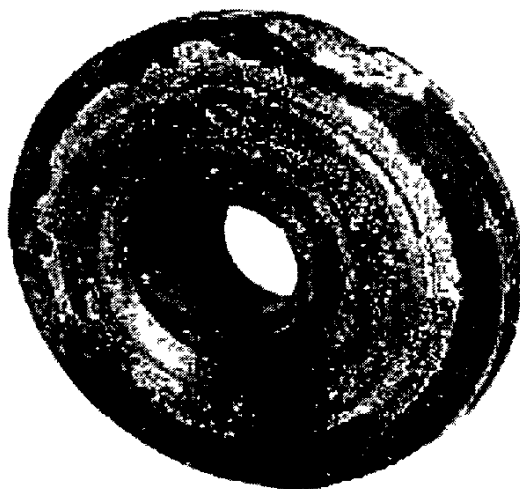


Рис. 1.4. Солеобразующая накипь на рабочем колесе ЭЦН.

В таких осадках не удастся выделить отдельные слои, так как они представляют сравнительно однородную массу. К данному типу относятся также высокотемпературные осадки, отлагающиеся в трубах теплообменников на установках по обезвоживанию нефти (рис. 1.4), на колесах ЭЦН. Зачастую подобные осадки имеют накипеобразный характер и нередко удаляются механическим путем или заменой оборудования. Подробные исследования микростроения плотных солевых отложений на уровне шлифов приведены в работах Л.И. Ибрагимова, И.Т. Мищенко [2000 г.].

Большей частью, независимо от содержания основного солевого компонента, осадки имеют слоистую структуру. Непосредственно к стенкам труб примыкает слой микрокристаллического, скрепленного органическими веществами, осадка, который по мере удаления от поверхности обрастает слоем мелких и средних кристаллов с переходом в более крупные кристаллы игольчатой формы. Подобные отложения наблюдаются в системе подъемного лифта скважины (НКТ), в устьевом оборудовании скважин (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Солеобразующая накипь на внутренней поверхности теплообменных труб на установках комплексной подготовки нефти.



Рис. 1.6. Отложение солей в насосно-компрессорных трубах (НКТ).

В эксплуатационных колоннах скважин при разбурировании солевых пробок, которые достигали более 500 метров, можно было наблюдать как плотные камнеобразные осадки с микрозернистой структурой (на забое скважин), так и с рыхлоупакованными кристаллами (рис. 1.8).

Рыхлые формы минеральных отложений характерны для низкотемпературных условий солеобразования, в частности, в сырьевых резервуарах хранения нефти, в отстойниках, водоводах. Нередки случаи солевых осадков в виде друз, когда крупные игольчатые формы кристаллов, например, гипсовых, наподобие «ласточкиного хвоста», достигают 10-20 мм и более. Между крупными кристаллами наблюдаются более мелкие кристаллы и скопления углеводородных остатков. В виде примесей могут присутствовать окислы железа, как результат коррозионных процессов, и кремнезем в результате выноса песка жидкостью при эксплуатации скважины. Твердые кремневые частицы в газожидкостном потоке при трении о металлические поверхности эксплуатационных колонн и оборудования усиливают процессы коррозии. Кроме того, включения кремнезема придают осадку химическую и механическую стойкость.

Таким образом, можно констатировать, что солевые отложения в процессе разработки и эксплуатации нефтегазовых месторождений имеют сложный состав и структуру в зависимости от гидрохимических и термобарических условий их образования, химогенной среды, характера и режима движения газожидкостной смеси по стволу скважины, особенностей освоения залежей.

Важной особенностью воды является свойство растворения в определенной мере твердых веществ, в частности неорганических солей, и их кристаллизации в зависимости от термобарических условий и химического состава растворов. С понижением температуры и давления снижается растворимость сульфатных солей, например барита и гипса, и происходит их выпадение, за исключением ангидрита (безводный гипс), который выпадает при высоких температурах. В противоположность сульфатным солям при низких температурах повышается растворимость кальцита и осадкообразование происходит при высоких температурах с частичным понижением парциального давления CO_2 . Присутствие диоксида углерода (CO_2) в воде повышает растворимость карбоната кальция. Существенное влияние на растворимость солей оказывает наличие в растворе хлористого натрия.

Наряду с термобарическими условиями, важной причиной образования осадков неорганических солей является смешение химически несовместимых вод, что, как и вышеуказанные свойства растворимости солей, требует сложных гидрохимических расчетов. Ниже приводятся основные положения, которые необходимо учитывать при подобного рода расчетах в связи с решением проблемы солеобразования.

2.1. УСЛОВИЯ РАСТВОРИМОСТИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Твердое вещество в определенных термобарических условиях (при постоянном давлении и температуре) растворяется в воде до тех пор, пока не достигнет предельной или равновесной концентрации его в растворе, то есть когда за равные промежутки времени растворяется и осаждается одинаковое количество вещества.

Ниже приведена растворимость имеющих отношение к нефтяным водам неорганических соединений в граммах безводного вещества на 100 г воды при температуре 20°C:

Углекислый калий (K_2CO_3).....	111,5
Гидроокись натрия ($NaOH$).....	107,0
Хлористый кальций ($CaCl_2$).....	74,5
Хлористый магний ($MgCl_2$).....	54,3
Хлористый аммоний (NH_4Cl).....	37,4

Хлористый натрий ($NaCl$).....	35,9
Хлористый барий ($BaCl_2$).....	35,7
Сернокислый магний ($MgSO_4$).....	35,6
Хлористый калий (KCl).....	34,4
Углекислый натрий (Na_2SO_3).....	21,6
Сернокислый натрий (Na_2SO_4).....	19,1
Сернокислый кальций ($CaSO_4$).....	2,0
Гидроокись бария $Ba(OH)_2$	3,5
Гидроокись кальция $Ca(OH)_2$	0,17
Карбонат кальция ($CaCO_3$).....	0,06.

О растворимости солевых соединений в растворах судят по величине их произведения растворимости. Так, если вещество с химической формулой K_xA_y диссоциирует в растворе по уравнению $K_xA_y \rightleftharpoons xK^{y+} + yA^{x-}$, то его произведение растворимости таково:

$$L_{KxAy} = (a_K)^x \times (a_A)^y, \quad (2.1)$$

где a_K и a_A - активные концентрации катиона и аниона в насыщенном растворе, находящиеся в равновесии с образующимся веществом.

Произведение растворимости обычно определяют экспериментально, используя химический анализ насыщенных растворов данного вещества в воде разной минерализации и состава при различных величинах температуры и давления.

Для растворов высокой концентрации, к которым относятся большинство пластовых вод нефтяных и газовых месторождений, произведение растворимости (L_{KxAy}) называют произведением термодинамических активностей (активных концентраций) ионов, образуемых в воде труднорастворимым веществом в условиях равновесия раствора с твердой фазой. Для каждого раствора, независимо от того, является ли он недонасыщенным, насыщенным или перенасыщенным, по данным химического анализа всегда можно рассчитать фактическую величину произведения активных концентраций ионов ($ПР_{KxAy}$) растворенного вещества. Расчет производится по формуле, аналогичной (2.1):

$$ПР_{KxAy} = (a_k)^x \times (a_a)^y, \quad (2.2)$$

где a_k и a_a - активные концентрации катиона (Кт) и аниона (Ан), находящиеся в данном растворе.

Нетрудно видеть, что в насыщенном растворе $ПР_{KxAy} = L_{KxAy}$,

в недонасыщенном растворе $ПР_{KxAy} \leq L_{KxAy}$, в перенасыщенном $ПР_{KxAy} \geq L_{KxAy}$.

Последнее неравенство определяет состояние перенасыщенных растворов и является условием выпадения в осадок твердых веществ.

Введением понятия об активной концентрации иона, или просто активности, учитываются силы электростатического взаимодействия всех ионов, находящихся в растворе. Активность иона равна произведению грамм-ионной концентрации (m) данного иона на его коэффициент активности (γ). В соответствии с этим формулу (2.1) можно записать в виде:

$$L_{KxAy} = (a_k)^x \times (a_a)^y = (m_k)^x \times (\gamma_k)^x \times (m_A)^y \times (\gamma_A)^y. \quad (2.3)$$

Коэффициент активности (γ) отражает степень взаимодействия ионов, наличие ионных ассоциаций, ионное отталкивание и является функцией минерализации и температуры. Согласно теории Дебая и Гюккеля величина коэффициентов активности ионов в растворах высокой минерализации определяется по формуле:

$$\lg(\gamma) = \frac{-Az^2\sqrt{\mu}}{1 + dB\sqrt{\mu}} + C\mu, \quad (2.4)$$

где z - валентность иона, μ - ионная сила раствора, d - эффективный диаметр иона, A , B и C - коэффициенты.

В разбавленных растворах ($\mu < 0,4$) обычно пренебрегают вторым членом и формула приобретает вид:

$$\lg(\gamma) = \frac{-Az^2\sqrt{\mu}}{1 + dB\sqrt{\mu}}. \quad (2.5)$$

Ниже представлены значения коэффициентов C , A и B , необходимые для вычислений по формулам (2.4) и (2.5) в грамм-ионной форме концентрации, C - коэффициент, зависящий от степени гидратации ионов и факторов, обуславливающих высаливающий эффект. Значения его по Хелгесону следующие:

Температура, °C.....	25	100	175	200	300
Коэффициент °C.....	0,041	0,046	0,050	0,047	0,0.

A и B — константы, характеризующие растворимость и зависящие от температуры:

$T, ^\circ C$	A	$B (10^6)$	$T, ^\circ C$	A	$B (10^6)$	$T, ^\circ C$	A	$B (10^6)$
0	0,4883	0,3241	25	0,5085	0,3281	50	0,5319	0,3321
5	0,4921	0,3249	30	0,5130	0,3290	55	0,5371	0,3329
10	0,4960	0,3258	35	0,5175	0,3297	60	0,5425	0,3338

15	0,5000	0,3262	40	0,5221	0,3305	70	0,5526	0,3370
20	0,5042	0,3273	45	0,5271	0,3314	100	0,606	0,346.

Эффективный диаметр иона (10^{-8})

$K^+, Rb^+, Cs^+, Ag^+, NH_4^+, OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, J^-, NO_3^-$	3,0
$Na^+, HCO_3^-, SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}$	4,0
$Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, CO_3^{2-}$	5,0
$Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	6,0
Mg^{2+}, Be^{2+}	8,0
$H^+, Al^{3+}, Cr^{3+}, F^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}$	9,0.

Ионную силу раствора (μ) рассчитывают по формуле:

$$\mu = 0,5(m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \dots + m_n z_n^2), \quad (2.6)$$

где m - концентрация ионов в г-ион/кг воды (моляльность); z - валентность.

Моляльность ионов может быть вычислена исходя из значений концентрации (C) в мг-экв/кг раствора и его плотности (ρ) по уравнению:

$$m = C \times [z \times (\rho - \frac{M}{1000})], \quad (2.7)$$

где C - концентрация иона, мг-экв/кг раствора; плотность, кг/м³; M - общая минерализация раствора, мг/кг.

Если в растворе содержатся только главные ионы природных вод, то для облегчения вычислений ионную силу обычно находят в зависимости от формы выражения концентрации по следующим формулам:

$$\mu = \frac{\sum C_1 + 2 \sum C_2 + 3 \sum C_3}{2 \times 1000}, \quad (2.8)$$

$$\mu = \frac{k_1 b_1 + k_2 b_2 + \dots + k_n b_n}{2 \times 1000}, \quad (2.9)$$

где $\sum C_1, \sum C_2, \sum C_3$ - сумма концентраций одно-, двух- и трехвалентных ионов, мг-экв/л; b - концентрация ионов, мг/л; k - пересчетные коэффициенты из мг/л в грамм - ионную форму концентрации, значения которых представлены ниже:

Ионы	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Коэффициент (k)	0,1	0,17	0,043	0,026	0,028	0,042	0,016.

В диапазоне ионной силы водных растворов (μ) до 0,1 соответственно эффективным диаметрам ионов - k (10^{-8}) Дж. Килландом предложены расчетные коэффициенты активности (γ), приведенные в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Значения коэффициентов активности ионов (γ)
для водных растворов при температуре 25 °С (по Дж. Килланду)**

K(10^{-8})	Ионная сила раствора (μ)						
	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
Для одновалентных ионов							
3	0,964	0,945	0,925	0,899	0,85	0,805	0,755
4	0,964	0,947	0,927	0,901	0,855	0,815	0,77
5	0,964	0,947	0,928	0,904	0,865	0,83	0,79
6	0,965	0,948	0,929	0,907	0,87	0,835	0,8
9	0,967	0,95	0,933	0,914	0,88	0,86	0,83
Для двухвалентных ионов							
4	0,867	0,803	0,74	0,66	0,545	0,445	0,355
5	0,868	0,805	0,744	0,67	0,555	0,465	0,38
6	0,87	0,809	0,749	0,675	0,57	0,485	0,405
8	0,872	0,813	0,755	0,69	0,595	0,52	0,45

Примечание: При $m < 0,001$ коэффициенты активности приближенно принимаются равными 1.

Для концентрированных растворов высокой минерализации расчеты усложняются и в практике используются данные экспериментальных определений.

2.2. РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ВОДЕ

Наличие в водных растворах газов оказывает влияние на растворимость солевых соединений. В частности, присутствие диоксида углерода (CO_2) повышает растворимость карбоната кальция. Растворимость газов выражается следующей зависимостью:

$$C=10,2P \times K, \quad (2.10)$$

где C - растворимость газа в воде, мг/л; P - давление газа над раствором, МПа; K - коэффициент пропорциональности, выражающий растворимость газа при давлении 0,1 МПа (табл.2.2).

Растворимость газов в воде уменьшается с повышением температуры, что можно видеть по значениям коэффициента K , приведенного в табл. 2.2.

Растворимость газов понижается с увеличением минерализации воды. Например, с повышением количества растворенных солей до 40 г на один литр воды растворимость кислорода понижается на 25 %.

Растворимость газа не меняется от присутствия над раствором других газов и зависит от давления, создаваемого как бы одним данным газом.

Таблица 2.2

Растворимость газов в воде при парциальном давлении 0,1 МПа (мг/л)

°C	O ₂	CO ₂	H ₂ S	°C	O ₂	CO ₂	H ₂ S
0	69,48	3347	7027	16	47,03	1904	4309
2	65,76	3091	6589	18	45,15	1789	4085
4	62,34	2872	6178	20	43,39	1689	3929
6	59,20	2681	5795	25	39,32	1450	3432
8	56,33	2494	5441	30	35,88	1250	3103
10	53,70	2319	5112	40	30,81	974	2525
12	51,29	2166	4823	50	26,57	762	2114
14	49,08	2033	4556	100	24,3	—	1232

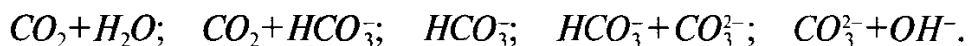
При наличии над раствором нескольких газов их растворимость определяется законом Генри-Дальтона: *растворимость каждой составной части смеси газов в жидкости пропорциональна парциальному (частичному) давлению данной составной части над раствором.*

Для выражения концентрации газов в природных водах наиболее употребительны измерения в граммах или миллилитрах газа, растворенного в одном литре раствора.

При пересчете миллилитров газа в миллиграммы используется коэффициент (М/22,414), на который нужно умножить объем растворенного газа в миллилитрах, приведенного к нормальным условиям, где М - молекулярный вес газа.

Наибольшей растворимостью в воде характеризуется CO₂ (диоксид углерода) и H₂S (табл. 2.2). Растворяясь в воде, диоксид углерода частично вступает с ней во взаимодействие с образованием угольной кислоты, что учесть в отдельности (диоксид углерода и угольную кислоту) трудно. Поэтому учитывается суммарная концентрация этих компонентов в воде как свободная угольная кислота (CO₂ своб) в пересчете на диоксид углерода.

Существуют другие оценки содержания угольной кислоты в воде - гидрокарбонатная (HCO₃⁻) при диссоциации угольной кислоты по первой ступени и в виде карбонат-иона (CO₃²⁻), образующегося при диссоциации угольной кислоты по второй ступени. Присутствовать в воде одновременно все формы угольной кислоты не могут, и устойчивыми являются только следующие системы:



В состоянии равновесия определенному содержанию в воде гидрокарбонат-иона (HCO_3^-) соответствует определенное количество свободной углекислоты ($CO_{2\text{своб}}$), которую принято называть равновесной угольной кислотой (CO_2)_p и которая в форме весовой концентрации (мг/л) рассчитывается по следующей формуле:

$$\lg(CO_2)_p = \lg K_2 - \lg K_1 - \lg PP_{CaCO_3} + 2\lg(HCO_3^-) + \lg(Ca^{2+}) - 3\sqrt{\mu} - 5,96, \quad (2.11)$$

где K_1 и K_2 - константы диссоциации угольной кислоты 1-й и 2-й ступени, соответственно; PP_{CaCO_3} - произведение растворимости карбоната кальция; HCO_3^- и Ca^{2+} - концентрации гидрокарбонат-иона и иона кальция в мг/л, соответственно; μ - ионная сила раствора.

Растворимость диоксида углерода в воде, соответствующая равновесному состоянию при атмосферном давлении, приведена в табл. 2.2.

2.3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

На основе современных представлений процесс отложения неорганических солей рассматривается как массовая кристаллизация, обусловленная наличием пересыщенных солями растворов и включающая этапы зародышеобразования, роста кристаллов и перекристаллизации солевого осадка, которые могут протекать поочередно, либо одновременно [Е. В. Хамский, 1979 г.].

В кинетике кристаллизации значительно большую роль, чем при росте монокристаллов, играет зародышеобразование, которое, будучи связанным со вторичным зародышеобразованием и агломерацией, протекает более сложно. Различают гетерогенный механизм зарождения кристаллов, то есть, когда зародыши кристаллов возникают на границах раздела (раствора и твердых тел, различных примесей и пр.), и гомогенный - когда зародышеобразование кристаллов возникает спонтанно в объеме материнской фазы за счет температурных изменений и сил межмолекулярного взаимодействия. Как правило, кристаллообразование протекает в пересыщенном, выше равновесной концентрации растворенного вещества, растворе и определяется неравенством:

$$\mu_{\text{тв}}(T) < \mu_{\text{ж}}(T), \quad (2.12)$$

где $\mu_{\text{тв}}(T)$ и $\mu_{\text{ж}}(T)$ - химические потенциалы твердой фазы и растворенного компонента в растворе, соответственно.

Для определенной концентрации раствора (C_0) каждому значению температуры соответствует определенное (равновесное) значение химического потенциала $\mu_0(T)$. Равенство химических потенциалов фаз $\mu_{\text{ТВ}}(T) = \mu_{\text{Ж}}(T) = \mu_0(T)$ определяется линией пересечения в координатах μ , T , C поверхностей химического потенциала твердой и жидкой фазы, которая называется линией насыщения или бинодалью, что отражено на диаграмме состояния раствора (рис. 2.1) [И. П. Скрипов, 1972 г.].

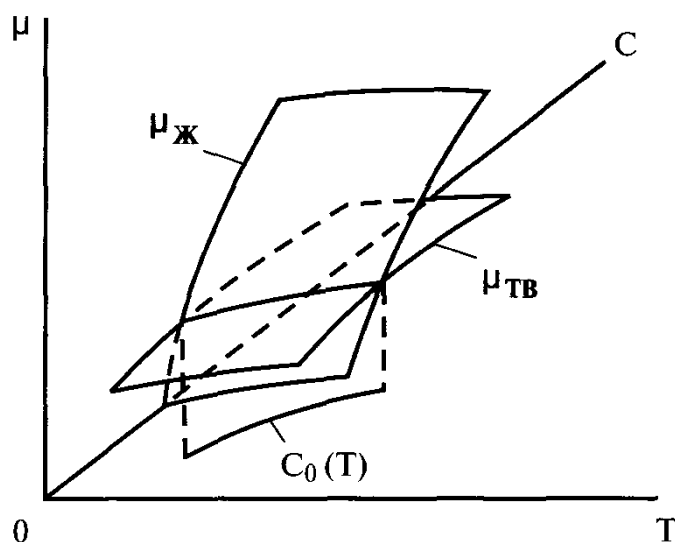


Рис. 2.1. Пересечение поверхностей химического потенциала твердой и жидкой фазы в координатах μ , T , C .

Проекция бинодали на плоскость C - T представляет кривую фазового равновесия раствора, $C_0(T)$.

Плоскость ($\mu_{\text{Ж}}$) на рис. 2.1., расположенная выше бинодали, отражает пересыщенный раствор.

Пересыщенные растворы отличаются нестабильностью, но в течение определенного времени могут существовать без изменений. Это время называется индукционным периодом кристаллизации ($t_{\text{инд}}$).

В течение индукционного периода раствор устойчив относительно бесконечно малых изменений параметров системы, пока не образуется определенное количество твердой фазы.

Состояние раствора, когда он устойчив относительно бесконечно малых изменений параметров системы и неустойчив по отношению к образованию новой фазы, называется метастабильным. Графически область метастабильного состояния расположена между бинодалью и спинодалью - линией, определяющей «границу существенной неустойчивости фазы» (по Дж. В. Гиббсу), выше которой область лобильного состояния раствора [Е. В. Хамский, 1979 г.]. Область метастабильного состояния раствора включает две зоны, в первой из которых воз-

можно лишь гетерогенное зародышеобразование, во второй, находящейся выше спинодали, через определенный промежуток времени ($t_{инд}$) возможно спонтанное гомогенное зарождение кристаллов. Практика показывает, что концентрация попутных вод большинства исследованных добывающих скважин соответствует первой зоне метастабильного состояния. Однако, попутно добываемые воды нефтяных скважин нередко содержат значительный избыток солей и находятся во второй зоне метастабильного состояния растворов, где через индукционный период возможно спонтанное гомогенное зародышеобразование. В области лобильного существования пересыщенных растворов преобладает гомогенное зародышеобразование, что в попутно добываемых водах нефтяных скважин встречается редко.

Контакт водных растворов с твердой поверхностью вызывает зародышеобразование кристаллов при меньшей степени их пересыщения, что характерно для интенсивного образования твердых неорганических солей в узлах глубинно-насосного оборудования добывающих скважин при добыче нефти.

При кристаллизации неорганических солей из водных растворов получила распространение кинетическая теория процесса зародышеобразования, скорость которого определяется следующей формулой:

$$I = K \times C_{исх}^n, \quad (2.13)$$

где K - константа, $C_{исх}$ - исходная концентрация пересыщенного раствора, n - коэффициент, определяющий число молекул в кристаллическом зародыше.

Константа скорости зародышеобразования (K) в зависимости от длительности индукционного периода может рассчитываться из уравнений Гиббса-Фольмера и Оствальда-Фрейндлиха по следующей схеме:

$$\ln K = \ln(C_{нач}^n \times T_{инд}), \quad (2.14)$$

где индукционный период ($T_{инд}$) в мин определяется из соотношения:

$$\ln T_{инд} = -\ln A + \frac{16\pi \times Na \times \sigma^3 \times M^2}{3R^3 \times \rho^2 \times (\ln C/C_p)^2}. \quad (2.15)$$

Величина $\ln C/C_p$ может быть определена по формуле Томсона-Кельвина:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma \times M}{\rho \times R \times t \times \ln C/C_p}, \quad (2.16)$$

где $C_{нач}$, C и C_p - соответственно начальная, текущая и равновесная

концентрация раствора, г/л; $r_{кр}$ - радиус критического зародыша, \AA (10^{-10} м); N_a - число Авагадро, моль $^{-1}$; σ - поверхностная энергия, эрг/см 2 ; M - молекулярная масса; R - универсальная газовая постоянная (8,314 дж/моль \times °К); ρ - плотность, г/см 3 ; t - температура, °С.

После образования центров кристаллизации начинается рост кристаллов, на что оказывает влияние степень перенасыщенности раствора кристаллизующимся в нем соединением, природа кристаллизующего вещества, температура, интенсивность и характер перемешивания раствора, наличие различных примесей и твердых поверхностей в растворе и прочее.

Для массовой кристаллизации солей характерным является перекристаллизация осадка, агрегация кристаллов, что наряду с многофакторностью процесса затрудняет исследования и в настоящее время не дает четкого представления о механизме роста кристаллов при массовой кристаллизации.

2.4. СМЕШЕНИЕ РАСТВОРОВ

Параметрами смешения водных растворов являются исходные концентрации в них веществ и относительные объемы смешиваемых вод.

При расчетах для идеальных и приближенно реальных растворов в мольных соотношениях используются следующие выражения:

$$c = \frac{c_1 V_1 + c_2 V_2}{V_1 + V_2}, \quad (2.17)$$

где c , c_1 , c_2 - концентрации растворов; соответственно, смеси первого и второго из смешивающихся растворов; V_1 , V_2 - объемы смешивающихся растворов.

Если необходимо рассчитать объем одного из смешивающихся растворов, например второго (V_2), то используется выражение:

$$V_2 = V_1 \frac{c - c_1}{c_2 - c}. \quad (2.18)$$

При разбавлении чистым растворителем ($c_2=0$) принимает вид:

$$c_1 V_1 = c(V_1 + V_2) = cV. \quad (2.19)$$

Пример. Требуется определить, сколько необходимо смешать раствора HCl концентрацией 15 моль/л с 1 л раствора HCl концентрацией 2 моль/л, чтобы получить раствор HCl концентрацией 2,5 моль/л. По уравнению (2.18) находим:

$$V_2 = 1 \text{ л} \times \frac{2,5-2}{15-2,5} = 0,04 \text{ л} = 40 \text{ мл.}$$

При смешении двух растворов заданной концентрации, например выраженных в весовых процентах, можно определить концентрацию смеси по нижеприведенной схеме, где C - концентрация вещества в смеси, %; C_1 и C_2 - концентрации вещества в растворе с наибольшим и с наименьшим его содержанием, соответственно, %; α_1 и α_2 - доли смешиваемых растворов с наибольшей и наименьшей концентрацией вещества, соответственно.

$$\begin{array}{ccc} C_1 & & 70 \\ \downarrow & & \downarrow \\ \alpha_1 \rightarrow C \leftarrow C_2 & & \alpha_1 = 10 \rightarrow 50 \leftarrow 40 \\ \downarrow & & \downarrow \\ \alpha_2 & & \alpha_2 = 20 \end{array}$$

Пример. Смешиваются растворы с концентрацией веществ 70% и 40% в каждом. Чтобы получить раствор смеси с концентрацией веществ 50% необходимо смешать растворы в соотношениях $\alpha_1 = 10$ весовых частей и $\alpha_2 = 20$ весовых частей.

Вопрос смешения вод приобретает важное значение при разработке залежей нефти с применением заводнения, когда при этом смешиваются закачиваемая в залежь вода с пластовой. В нефтепромысловой практике существуют различные графические и аналитические методы расчетов при смешении нефтяных вод. Было показано (А. Н. Огильви, 1909 г.), что между компонентами (C) и минерализацией (M) при смешении вод существует линейная зависимость $C = aM + b$, что позволяет анализировать гидрохимические процессы, в частности, при определенных условиях устанавливать факт смешения вод по данным скважин. В практике, в основном, приходится иметь дело с водами из скважин, как результатом смешения различных вод, например, из смежных горизонтов. Чтобы убедиться в наличии поступающей в скважины смеси из одних и тех же исходных вод, решается система уравнений по данным каждой пары скважин и сравниваются значения постоянных коэффициентов a и b . Если значения a и b в уравнениях близки, то в скважинах предполагается наличие смеси исходных вод в различных соотношениях.

Пример. Установить факт смешения вод в 3-х скважинах по содержанию хлор-иона и минерализации в мг-экв/л, соответственно, в водах из скв.1 - $Cl = 160$ и $M = 440$, скв.2 - $Cl = 0,6$ и $M = 30$ и скв.3 - $Cl = 65$ и $M = 200$.

Составляются уравнения для пары скв.1 и 2, то есть $160=400a + b$ и $0,6=30a+b$, и находим $a=0,39$; $b=12$. Соответственно, для пары скв.1 и 3, то есть $160=400a + b$ и $65=200a+b$, где $a=0,4$; $b=15$ и для пары скв.2 и 3, то есть $0,6=30a+b$ и $65=200a+b$, где $a=0,38$; $b=11$.

Таким образом, установленные зависимости между хлор-ионом и минерализацией для вод из рассматриваемых скважин показывают весьма близкие значения постоянных коэффициентов a и b , что свидетельствует о наличии в скважинах смеси одних и тех же исходных вод.

В природных условиях строго линейная зависимость между компонентами при смешении вод соблюдается редко, в основном, когда смешение не приводит к нарушению физико-химического равновесия в водах. Однако, если по компонентам вод устанавливается факт смешения, метод А.Н. Огильви используется как методический прием по определению химического состава исходных вод и пропорций их смешения. Для этих целей используется зависимость вида [Ш. Ф. Мехтиев, А. Р. Ахундов, Е. А. Ворошилов, 1969 г.]:

$$\alpha_1 = \frac{100 \times (I_c - I_2)}{(I_1 - I_2)}, \quad (2.20)$$

где α_1 - объемная доля первой воды в смеси, %; I_1, I_2 и I_c - содержание иона в первой, второй смешивающихся водах и в смеси, соответственно.

Расчеты рекомендуется производить по наиболее устойчивым компонентам воды, например, хлор-иону, так как он не образует труднорастворимых соединений, редко адсорбируется коллоидными системами и не усваивается биогенным путем [А.И. Коротков и А.Н. Павлов, 1972 г.].

Обычно используются средние значения, вычисленные по данным нескольких устойчивых компонентов в смеси:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \text{ где } n - \text{число рассматриваемых компонентов.}$$

Пример. Дана концентрация в мг-экв/л двух смешивающихся вод и смеси:

- первая вода	$\frac{Cl^-}{237,4}$	$\frac{SO_4^{2-}}{0,6}$	$\frac{HCO_3^-}{57,3}$	$\frac{Ca^{2+}}{1,95}$	$\frac{Mg^{2+}}{3,12}$	$\frac{Na^+ + K^+}{594,8}$
- вторая вода	$\frac{Cl^-}{944,4}$	$\frac{SO_4^{2-}}{0,3}$	$\frac{HCO_3^-}{12,4}$	$\frac{Ca^{2+}}{19}$	$\frac{Mg^{2+}}{21}$	$\frac{Na^+ + K^+}{1914,3}$
- смесь вод	$\frac{Cl^-}{411,6}$	$\frac{SO_4^{2-}}{0,5}$	$\frac{HCO_3^-}{48,5}$	$\frac{Ca^{2+}}{6}$	$\frac{Mg^{2+}}{7,3}$	$\frac{Na^+ + K^+}{921,2}$

Определить пропорции смешивающихся вод в смеси.

По формуле (2.20) находим долевое содержание первой воды в смеси, например, по концентрации хлор-иона:

$$\alpha_1 = \frac{100 \times (411,6 - 944,4)}{(237,4 - 944,4)} = 75,4\%.$$

Аналогично находим долю первой воды в смеси по значению сульфат-иона, равную 66,7%; соответственно гидрокарбонат-иону - 80,4%, иону кальция - 74,3, иону магния - 76,6 и сумме ионов натрия и калия - 75,3. Наибольшее отклонение имеют значения, полученные по данным сульфат- и гидрокарбонат ионам, что объясняется погрешностью их измерения как наименее устойчивых. В остальных случаях полученные значения довольно близки, и в среднем можно констатировать, что данная смесь состоит на 75,4% из первой воды и на 24,6% из второй.

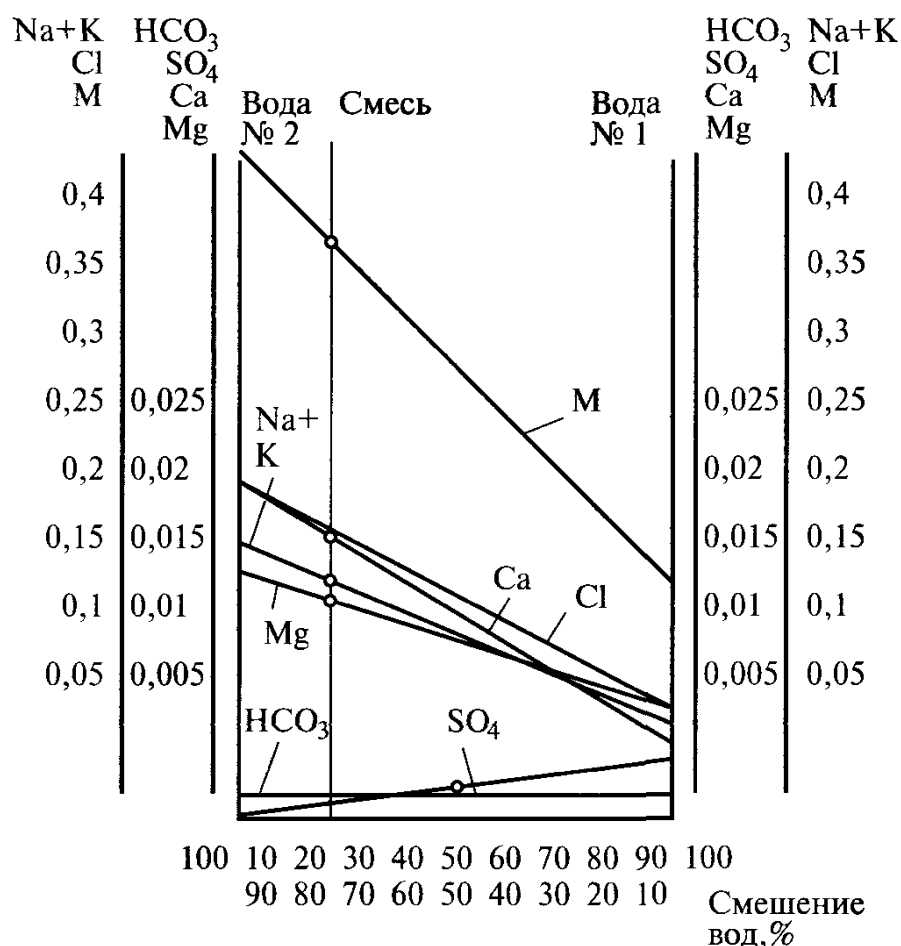


Рис. 2.2. Диаграмма для определения состава смеси двух вод
(по данным Ш.Ф. Мехтиева и др [1969 г]):

М - минерализация, г-экв/100 г; Cl, SO₄, HCO₃, Ca, Mg, Na+K - компонентный состав воды, г-экв/100 г.

Формула (2.20) может быть использована для определения составов смешиваемых вод, например, зная объемы смешиваемых вод, состав одной из вод и смеси, можно определить состав другой воды, или, зная составы смешиваемых вод и их долевое распределение при смешении, можно определить состав смеси.

Наряду с аналитическими методами существуют графические методы определения составов вод при их смешении. Примером может служить диаграмма, приведенная на рис. 2.2. На оси ординат справа на диаграмме (рис. 2.2) отложен компонентный состав первой смешиваемой воды (например, закачиваемой в нефтяную залежь с целью вытеснения нефти), слева - состав второй воды (например, пластовой). Точки, соответствующие одинаковым компонентам, соединены прямой линией. На оси абсцисс отложены соотношения объемов смешиваемых вод. Точки на пересечении вертикальной линии, соответствующей долевого распределению смешиваемых вод в смеси, с прямыми линиями, соединяющими концентрации одноименных ионов, определяют состав смеси.

Для определения параметров смешения вод в практике используется графический метод на основе графика-квадрата Н.И. Толстихина (рис. 2.3).

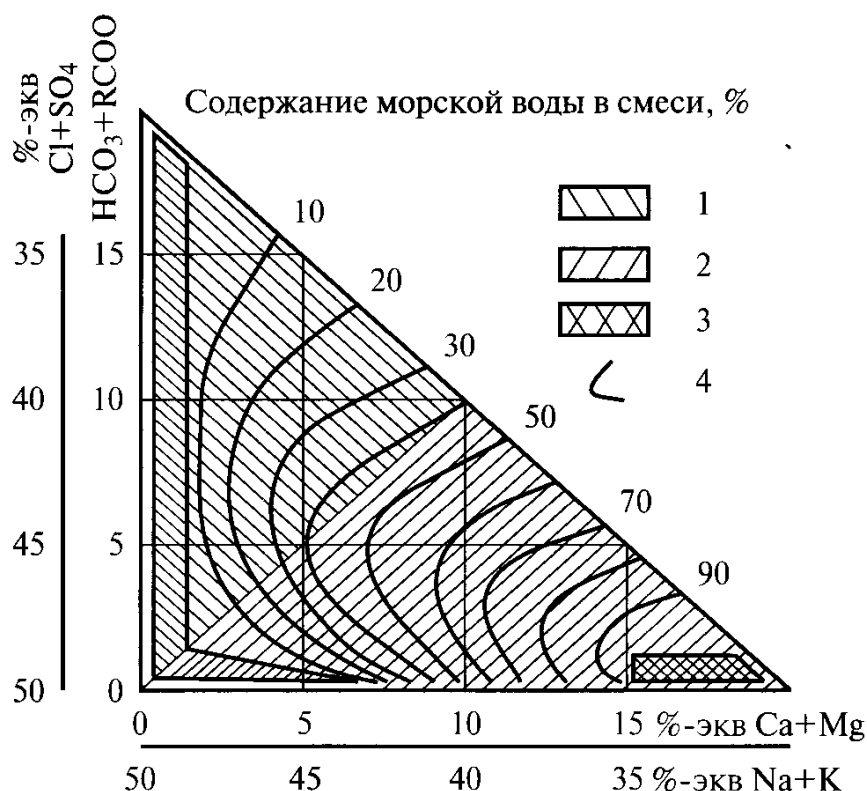


Рис. 2.3. График смешения пластовых вод с водой Каспийского моря (по данным А.Р.Ахундова):

1 - пластовая щелочная вода; 2 - пластовая жесткая вода; 3 - морская вода;
4 - изолинии содержания воды Каспийского моря в смеси.

Суть в том, что строится график в виде прямоугольного треугольника, представляющего восьмую часть графика-квадрата Н.И. Толстихина. По стороне катета треугольника, соответствующей оси ординат, наносятся значения анионного состава вод, по оси абсцисс - катионного состава. Используется процент-эквивалентная форма. В поле графика-треугольника наносятся изолинии процентного ионного состава вод, как это показано на рис. 2.3. Биссектриса треугольника на рис. 2.3 делит его на два поля относительно разных типов вод. По содержанию компонентного состава определяемой воды в поле треугольника находится координата, позволяющая по изолинии или путем экстраполяции определить долю данной воды в смеси. Подобные графики по данной методике могут строиться для различных типов смесей.

2.5. ВЫРАЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Количество растворенного вещества, содержащегося в единице объема или веса раствора, определяет его концентрацию. При химических анализах природных вод содержание отдельных ионов обычно выражают в массовой, эквивалентной и процент-эквивалентной формах. При исследованиях наиболее употребительны эквивалентная и грамм-ионная форма. Эти формы выражения концентраций получаются из массовой формы делением на величину эквивалентной или ионной (молекулярной) массы. В целом, соотношения между массовой, эквивалентной и грамм-ионной формами выражения концентраций описываются следующими простыми выражениями:

$$C = \frac{b}{M_r} = \frac{a \times 1000}{M_r}, \quad (2.21)$$

$$m = \frac{b}{1000 \times M} = \frac{a}{M}, \quad (2.22)$$

$$m = \frac{CM_r}{1000 \times M}, \quad (2.23)$$

где a - массовая концентрация, г/л; b - массовая концентрация, мг/л; C - эквивалентная концентрация, мг-экв/л; m - молярная (грамм-ионная) концентрация, г-ион/л; M_r - эквивалентная масса; M - молекулярная (ионная) масса. Значения молекулярных, атомных, ионных и эквивалентных масс веществ приведены в табл. 2.3.

Если используется эквивалентная форма, то обычно перед химическим символом элемента или иона ставится буква r , например rCl ,

rSO_4 и т.д. Процент-эквивалентная форма получается из эквивалентной формы. Она показывает относительную долю данного иона в общей сумме растворенных ионов, которая принимается за 100%. Сумма анионов, равная сумме катионов, составляет 50% - экв. Процент-эквивалентная форма, в отличие от всех остальных форм, не дает представления об абсолютном количестве растворенных веществ, а показывает только их соотношения.

Суммарное содержание в воде растворенных ионов, солей и коллоидов называют минерализацией воды. В минерализацию не входят растворенные газы и взвешенные вещества.

Таблица 2.3

Значения молекулярных, ионных и эквивалентных масс

Ионы, Вещество	Молекулярная, ионная масса, М	Эквивалентная масса, Мг	Ионы, Вещество	Молекулярная, ионная масса, М	Эквивалентная масса, Мг
Ba^{2+}	137,86	68,67	Mg^{2+}	24,32	12,16
$BaSO_4$	233,42	116,71	$MgCO_3$	84,33	42,17
CO_2	44,01	22,00	$Mg(OH)_2$	58,34	29,17
CO_3^{2-}	60,01	30,00	$Mg(HCO_3)_2$	146,36	73,18
HCO_3^-	61,02	61,02	$MgCl_2$	95,23	47,62
H_2CO_3	62,03	31,01	$MgSO_4$	120,38	60,19
Ca^{2+}	40,08	20,04	Na^+	23,00	23,00
$Ca(OH)_2$	74,10	37,05	$NaOH$	40,01	40,01
$CaCO_3$	100,09	50,05	Na_2CO_3	106,00	53,00
$Ca(HCO_3)_2$	162,12	81,06	$NaHCO_3$	84,02	84,02
$CaCl_2$	110,99	55,49	Na_2SO_4	142,05	71,05
$CaSO_4$	136,14	68,07	$NaCl$	58,45	58,45
$CaSO_4 \times 2H_2O$	172,17	86,08	OH^-	17,01	17,01
Cl^-	35,46	35,46	H^+	1,008	1,008
K^+	39,10	39,10	H_2O	18,02	—
K_2CO_3	138,2	69,1	H_2S	34,08	17,04
KOH	56,01	56,01	SO_4^{2-}	96,06	48,03
$KHCO_3$	100,03	100,03	Sr^{2+}	87,62	—

Обычно минерализацию обозначают буквами M или Σ и выражают в граммах на 100 г (1000 г) раствора или в граммах на один литр раствора. При пересчете минерализации из граммов на 1 литр в граммы на 100 г и обратно необходимо учитывать плотность рассола, особенно в сильно минерализованных водах. При изучении растворимости веществ и их выпадения в осадок широко используются понятия нор-

мальности, молярности и моляльности растворов. Нормальным называют раствор, в 1 литре которого содержится 1 грамм-эквивалент растворенного вещества. Молярным называют раствор, в 1 литре которого находится 1 грамм-моль растворенного вещества. Иногда содержание растворенного вещества относят не к количеству раствора, а к определенному массовому количеству растворителя - чистой воды. Раствор, в котором на 1000 грамм растворителя приходится один моль растворенного вещества, называют моляльным.

Пример. Водный раствор имеет плотность 1,2 г/см³ и его минерализация составляет 300 г/л. По данным химического состава определено содержание иона, SO_4 , $b = 1000$ мг/л. Выразить его концентрацию в других формах.

1. Массовая форма (мг/1000 г или мг/100 г). 1 л раствора имеет массу $1000 \times 1,2 = 1200$ г. Следовательно, в 1200 г содержится 1000 мг, а в 1000 г - X мг- иона. Отсюда $X = 1000 \times (1000/1200) = 833$ мг/1000 г = 0,833 г/1000 г = 83,3 мг/100 г.

2. Форма нормальности (мг-экв или г-экв в единице раствора). Концентрацию в массовой форме необходимо разделить на эквивалентную массу, в данном случае равную 48,03 (табл.2.3). $1000/48,03 = 20,82$ мг-экв/л; $833/48,03 = 17,34$ мг-экв/1000 г (или 0,017 г-экв/1000 г).

3. Форма молярности (г-ион в единице раствора). Концентрацию в массовой форме необходимо разделить на г-ионную массу, равную 96,06 (см. табл. 2.3). $1000/96,06 = 10,41$ мг-ион/л (или 0,014 г-ион/л); $833/96,06 = 8,67$ мг-ион/1000 г (или 0,0087 г-ион/1000 г).

4. Форма моляльности (г-ион/1000 г чистой воды). 1 л раствора имеет массу 1200 г, из которой 300 г (минерализация) приходится на долю солей. Следовательно, содержание чистой воды равно $1200 - 300 = 900$ г. Таким образом, на 900 г чистой воды приходится 0,014 г-ион, а на 1000 г чистой воды - X г-ион. Отсюда $X = 1000 \times (0,014/900) = 0,0155$ г-ион/1000 г чистой воды.

В нефтепромысловой практике при гидрохимических расчетах нередко приходится переходить от объемных мер к массовым измерениям. В связи с этим ниже приводится таблица для пересчета результатов химических анализов вод, выраженных в размерности масса/объем, на размерность масса/масса (табл. 2.4). В таблице приведены коэффициенты пересчета, соответствующие пластовым водам нефтяных месторождений на территории России, минерализация которых, в основном, достигает не более 300 г/л и в очень редких случаях при обводнении нефтяных скважин приходится сталкиваться с рассолами плотностью выше 1,2. Залежи нефти в процессе их разработки заводняются, как правило, пресными и маломинерализованными водами из поверхностных источников (реки, озера, моря и др.). Как уже отмечалось, скважины обводняются водами в пределах минерализа-

ции от закачиваемой в залежь до пластовой, в том числе и при утилизации попутных вод, что укладывается в пределы данных, приведенных в табл. 2.4.

Таблица 2.4

**Коэффициенты для пересчета из размерности масса/объем
(мг/л, г/л, мкг/л) на размерность масса/масса (мг/кг, г/кг, мкг/кг)**

d	K	d	K	d	K	d	K	d	K
1,001	0,9990	1,044	0,9579	1,087	0,9200	1,130	0,8850	1,173	0,8525
1,002	0,9980	1,045	0,9569	1,088	0,9191	1,131	0,8842	1,174	0,8518
1,003	0,9970	1,046	0,9560	1,089	0,9183	1,132	0,8834	1,175	0,8511
1,004	0,9960	1,047	0,9551	1,090	0,9174	1,133	0,8826	1,176	0,8503
1,005	0,9950	1,048	0,9542	1,091	0,9166	1,134	0,8818	1,177	0,8496
1,006	0,9940	1,049	0,9533	1,092	0,9158	1,135	0,8811	1,178	0,8489
1,007	0,9930	1,050	0,9524	1,093	0,9149	1,136	0,8803	1,179	0,8482
1,008	0,9921	1,051	0,9515	1,094	0,9141	1,137	0,8795	1,180	0,8475
1,009	0,9911	1,052	0,9506	1,095	0,9132	1,138	0,8787	1,181	0,8467
1,010	0,9901	1,053	0,9497	1,096	0,9124	1,139	0,8780	1,182	0,8460
1,011	0,9891	1,054	0,9488	1,097	0,9116	1,140	0,8772	1,183	0,8453
1,012	0,9881	1,055	0,9479	1,098	0,9107	1,141	0,8764	1,184	0,8446
1,013	0,9872	1,056	0,9470	1,099	0,9099	1,142	0,8757	1,185	0,8439
1,014	0,9862	1,057	0,9461	1,100	0,9091	1,143	0,8749	1,186	0,8432
1,015	0,9853	1,058	0,9452	1,101	0,9083	1,144	0,8741	1,187	0,8425
1,016	0,9843	1,059	0,9443	1,102	0,9074	1,145	0,8734	1,188	0,8418
1,017	0,9833	1,060	0,9434	1,103	0,9066	1,146	0,8726	1,189	0,8410
1,018	0,9823	1,061	0,9425	1,104	0,9058	1,147	0,8718	1,190	0,8403
1,019	0,9814	1,062	0,9416	1,105	0,9050	1,148	0,8711	1,191	0,8396
1,020	0,9804	1,063	0,9407	1,106	0,9042	1,149	0,8703	1,192	0,8389
1,021	0,9794	1,064	0,9398	1,107	0,9033	1,150	0,8696	1,193	0,8382
1,022	0,9785	1,065	0,9390	1,108	0,9025	1,151	0,8688	1,194	0,8375
1,023	0,9775	1,066	0,9381	1,109	0,9017	1,152	0,8681	1,195	0,8368
1,024	0,9766	1,067	0,9372	1,110	0,9009	1,153	0,8673	1,196	0,8361
1,025	0,9756	1,068	0,9363	1,111	0,9001	1,154	0,8666	1,197	0,8354
1,026	0,9747	1,069	0,9355	1,112	0,8993	1,155	0,8658	1,198	0,8347
1,027	0,9737	1,070	0,9346	1,113	0,8985	1,156	0,8651	1,199	0,8340
1,028	0,9728	1,071	0,9337	1,114	0,8977	1,157	0,8643	1,200	0,8333
1,029	0,9718	1,072	0,9328	1,115	0,8969	1,158	0,8636	1,201	0,8326
1,030	0,9709	1,073	0,9320	1,116	0,8961	1,159	0,8628	1,202	0,8319
1,031	0,9699	1,074	0,9311	1,117	0,8953	1,160	0,8621	1,203	0,8313
1,032	0,9690	1,075	0,9302	1,118	0,8945	1,161	0,8613	1,204	0,8306
1,033	0,9681	1,076	0,9294	1,119	0,8937	1,162	0,8606	1,205	0,8299
1,034	0,9671	1,077	0,9285	1,120	0,8929	1,163	0,8598	1,206	0,8292
1,035	0,9662	1,078	0,9276	1,121	0,8921	1,164	0,8591	1,207	0,8285
1,036	0,9653	1,079	0,9268	1,122	0,8913	1,165	0,8584	1,208	0,8278
1,037	0,9643	1,080	0,9259	1,123	0,8905	1,166	0,8576	1,209	0,8271
1,038	0,9634	1,081	0,9251	1,124	0,8897	1,167	0,8569	1,210	0,8264
1,039	0,9625	1,082	0,9242	1,125	0,8889	1,168	0,8562	1,211	0,8258
1,040	0,9615	1,083	0,9234	1,126	0,8881	1,169	0,8554	1,212	0,8251
1,041	0,9606	1,084	0,9225	1,127	0,8873	1,170	0,8547	1,213	0,8244
1,042	0,9597	1,085	0,9217	1,128	0,8865	1,171	0,8540	1,214	0,8237
1,043	0,9588	1,086	0,9208	1,129	0,8857	1,172	0,8532	1,215	0,8230

Примечание: d - плотность, K - коэффициент пересчета.

ПРИЧИНЫ И УСЛОВИЯ СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ

Солеобразование при разработке и эксплуатации залежей нефти - достаточно сложный и многофакторный процесс, обусловленный как природными, так и техногенными явлениями.

В результате термобарических изменений (температуры и давления) и смешения химически несовместимых вод при движении водонефтяного потока по стволу скважины и в системе наземного внутрипластового сбора и подготовки нефти из пересыщенных солями растворов происходит выпадение неорганических осадков. Если факторы, способствующие насыщению солями закачиваемых в нефтяные залежи для поддержания пластового давления вод можно отнести к природным, то образование солевых отложений большей частью является результатом техногенного действия.

Обмениваясь с породой пласта-коллектора и пластовыми жидкостями, закачиваемая в залежь вода формирует определенный химический состав. При поступлении в скважину из неоднородных пропластков воды разного химического состава могут быть химически несовместимыми и при смешении образовывать осадки комплекса солей. По мере подъема и динамики газожидкостной смеси по стволу скважины, разгазирования, термобарических изменений, различных скоростей потока, определяемых дебитом скважин и конструкцией подъемного лифта, из смесей выпадают вторичные осадки солей и на устье скважины поступает фильтрат с иным соотношением солеобразующих ионов в растворе. Известно, что при определенных поверхностных условиях пересыщенные солями растворы могут долгое время оставаться стабильными, не проявляя склонности к осадкообразованию. Однако, под воздействием нарушающего равновесие солевого раствора, образуются осадки солей. Этому могут способствовать, например, попадание механических примесей и продуктов коррозии, как центров кристаллизации, различные химические обработки, явление облитерации в системе теплообмена при внутрипромысловой подготовке нефти и другие механизмы.

Наряду с условиями, характеризующими свойства солевых растворов, как показывает практика, на отложение солей оказывают влияние технологические особенности разработки залежей, например, активность системы заводнения с повышенным давлением нагнетания.

Основным источником солеотложений являются пластовые и попутно добываемые с нефтью в результате заводнения залежей воды, в зависимости от химического состава и степени их насыщения солями. В связи с этим, для наиболее полного представления о причинах и условиях солеобразования в процессе разработки и эксплуатации нефтяных месторождений, важно знать гидрохимические закономерности их изменения.

3.1. ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ВОД ПРИ РАЗРАБОТКЕ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ

Необходимость развития гидрохимии нефтяного пласта, как научного направления, диктуется современной практикой разработки и эксплуатации нефтяных и нефтегазовых месторождений в условиях высокой обводненности добываемой продукции. Вода, как самая мобильная и чуткая система, несет косвенную информацию о внутрипластовых процессах - сорбции и десорбции, диффузии, ионном обмене, гидратации и дегидратации, растворении и выщелачивании, осадкообразовании солей, смесимости, био, осмотических, фильтрационных и других скрытых от глаз физико-химических явлениях. Не случайно многие, достаточно эффективные технологии разработки залежей с применением методов повышения нефтеотдачи пластов не оправдали себя при опытно-промышленном внедрении только лишь потому, что не учитывалась и не контролировалась гидрохимическая обстановка продуктивного пласта. Необходим постоянно действующий гидрохимический мониторинг.

Хотя метод гидрохимии, широко используемый как научная дисциплина в геолого-поисковых целях, применяется нефтяниками-исследователями и при разработке залежей углеводородов, однако, нужного распространения в нефтепромысловой практике он не получил, ограничившись лишь массовым отбором попутно добываемых с нефтью вод и сокращенным анализом их химического состава. Уже для того, чтобы эффективно бороться с обводненностью при добыче нефти, в том числе и с процессом солеобразования как негативным явлением, нефтяные воды необходимо изучать.

3.1.1. ПОПУТНЫЕ ВОДЫ ПРИ ЕСТЕСТВЕННОМ РЕЖИМЕ ИСТОЩЕНИЯ ЗАЛЕЖЕЙ

При естественном режиме разработки залежей нефти (без заводнения для поддержания пластового давления) гидрохимические закономерности попутных вод обусловлены неоднородностью состава

подстилающих залежи пластовых и погребенных вод по площади и в разрезе. Возможные взаимоотношения данных вод около залежей схематично отражены в работе Ю. П. Гаттенбергера и В. П. Дьяконова [1979 г.], что показано на рис. 3.1.

Стабильность состава попутных вод (рис. 3.1.а) характерна для большинства нефтяных залежей, встреченных в платформенных нефтегазоносных провинциях, например, в пластах терригенной толщи девона и карбона Урало-Поволжья. Снижение минерализации попутных вод (рис. 3.1.б) было впервые обнаружено еще в 30-х годах прошлого столетия Г.М. Сухаревым для залежей в Караган-Чокракских пластах Терско-Сунженской области (месторождения Октябрьское, Ташкалинское, Старогрозненское и др.). Минерализация попутных вод этих залежей сопровождалась уменьшением концентрации хлора, натрия, иода и увеличением содержания сульфат-иона. Долгое время подобный характер изменения минерализации попутных вод считался едва ли не основным.

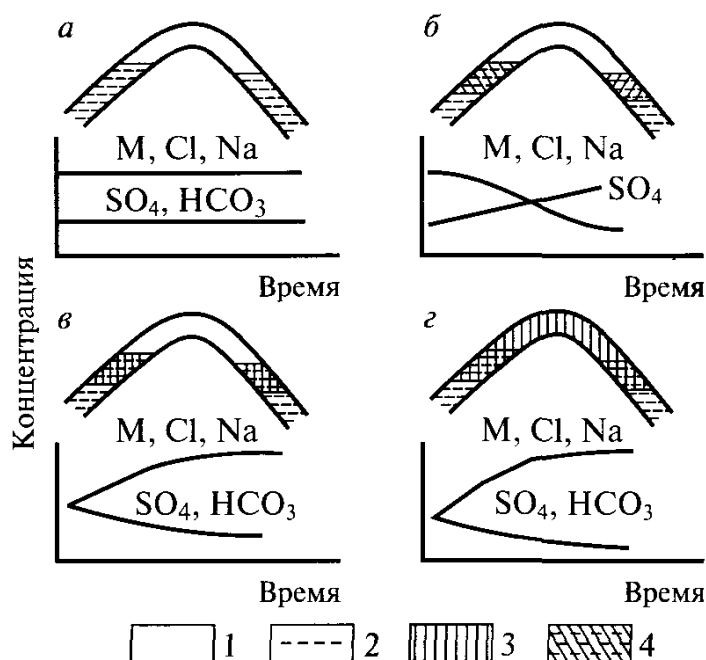


Рис. 3.1. Схема изменения состава попутных вод во времени в зависимости от соотношения подстилающих нефтяную залежь пластовых (краевых и подошвенных) и погребенных вод:

а - пластовая вода однородна, погребенная вода аналогична пластовой;
б - пластовая вода неоднородна, подошвенная вода осолоненная; *в* - пластовая вода неоднородна, подошвенная вода опресненная; *г* - подошвенная и погребенная вода опреснены по сравнению с краевой водой; 1 - нефть или газ с погребенной водой; 2 - пластовая вода; 3 - опресненная вода; 4 - осолоненная вода; *М* - общая минерализация

Однако уменьшение минерализации попутных вод выявлено для залежей с активным водонапорным режимом, в пластах, интенсивно

промываемых подземной водой (третичные отложения Терско-Сунженской области). Залежи нефти приурочены к наиболее застойным участкам этих пластов, в которых сконцентрированы застойные, сильноминерализованные воды. Окружая залежь, они преобладали в первых порциях попутных вод, но постепенно сменялись менее минерализованными типичными законтурными пластовыми водами с повышенным содержанием сульфатов.

На рис. 3.2 приведен типичный пример подобных условий, выявленных Г. М. Сухаревым. Залежь нефти с северной (теневой по отношению к направлению потока вод) стороны окаймлена застойной водой хлоридно-щелочного состава с минерализацией 442 мг-экв/100 г. Основной законтурный объем пласта занят сульфатно-хлоридно-щелочными водами, минерализация которых в 7 раз ниже. Созданию застойных условий вокруг залежи способствовало разрывное нарушение, ограничивающее залежь с юга, со стороны потока подземных вод.

Сходные закономерности снижения минерализации вод в 4-8 раз по направлению от свода антиклинали к ее крыльям установлено на некоторых участках в нижнем отделе продуктивной толщи Азербайджана, в условиях проявления природного элизионного (отжимного) режима пластов. Уменьшение минерализации вод с удалением от контура нефтеносности отмечено также в заливообразных залежах Майкопских отложений Краснодарского края.

Увеличение минерализации попутных вод (рис. 3.1. в, г) отмечено впервые Г.М. Сухаревым для единичных залежей. Позже такой характер изменения попутных вод был установлен для многих месторождений, особенно Урало-Поволжья и Терско-Сунженской области.

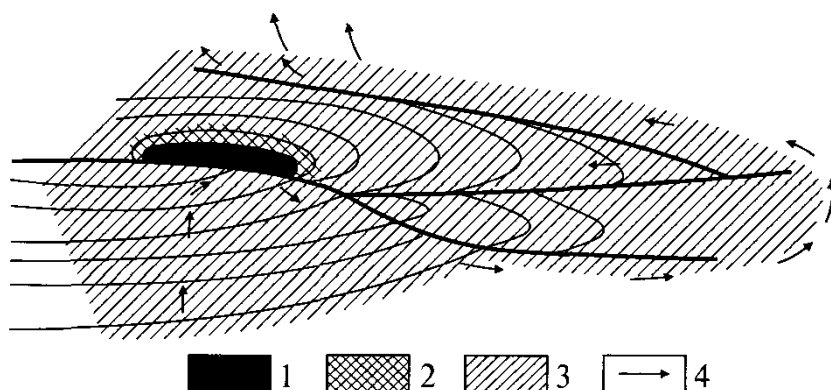


Рис. 3.2. Гидрохимическая карта XVI пласта одного из месторождений Грозненского района:

- 1 - залежь нефти; 2 - высокоминерализованные хлоридно-щелочные воды;
3 - опресненные сульфатно-хлоридно-щелочные воды; 4 - направление потока вод до разработки залежи нефти.

Изменение состава и увеличение минерализации попутных вод многих месторождений Самарской Луки (Самарская область) было детально изучено А. Н. Козиным. По его данным, например, для залежи пласта Б₂ Губинского месторождения в среднем за год минерализация попутной воды увеличивалась на 4-6 мг-экв/100 г, а при проведении форсированного отбора жидкости - на 8-18 мг-экв/100 г. Одновременно с увеличением минерализации происходили изменения состава воды - увеличивалось содержание хлоридов щелочных металлов (первая соленость), уменьшалось содержание хлоридов кальция и магния (вторая соленость), увеличивались содержание брома и коэффициент метаморфизации. Хлоркальциевый тип воды не менялся. В начальный период обводнения скважин подошвенной водой ее минерализация составляла 425-472 мг-экв/100 г, тогда как после 10 лет водной эксплуатации минерализация попутной воды увеличивалась до 505-598 мг-экв/100 г. Минерализация вод в законтурных скважинах составляла 552-583 мг-экв/100 г. Подобные изменения состава и минерализации попутных вод наблюдались при разработке соседних месторождений: Заборовского, Сызранского, Губинского, Карлово-Сытовского и др.

Таким образом, как было впервые отмечено Г. М. Сухаревым и А. Н. Козиным, это свидетельствует о наличии опресненных вод в подошвенной части залежи, которые поступают в скважины в начальный период их обводнения. По мере развития процесса разработки залежи к скважинам подтягиваются воды из более удаленной законтурной области, что приводит к соответствующему увеличению минерализации и изменению состава попутных вод. Однако рост минерализации попутных вод может происходить вследствие того, что пониженной минерализацией обладает не только подошвенная пластовая вода, но и погребенная нефтеносного пласта. Ее опресняющее влияние проявляется наиболее сильно в начальных стадиях обводнения скважин, а затем, по мере промывки пласта законтурной водой, минерализация попутной воды увеличивается. Как было показано в работах К. Б. Аширова и др., погребенные воды нефтяных месторождений Среднего Поволжья обладают пониженной минерализацией и повышенным содержанием сульфатов по сравнению с пластовой водой. По расчетам А.И. Чистовского, минерализация погребенных вод составляет 10-25 г/л в отложениях карбона и достигает 70 г/л в девонских залежах, то есть в несколько раз меньше концентрации солей в пластовых водах месторождений Среднего Поволжья.

Нефтяные залежи с опресненными подошвенными водами установлены в Западной Туркмении, Краснодарском крае, но особенно они характерны для мезозойских отложений Терско-Сунженской области (А. М. Никаноров, Л. Н. Шалаев). Здесь многие нефтяные зале-

жи массивного типа подстилаются почти пресными водами с минерализацией 1,5-3 г/л, повышенной сульфатностью (до 1,5 г/л) и щелочностью (более 40 мг-экв/л). По мере удаления от залежей в воде увеличивается минерализация (до 40-60 г/л), снижается содержание сульфатов (до 0,5-0,7 г/л) и щелочность и содержится не более 10-15 мг/л гидрокарбонатов. Темпы роста минерализации попутных вод при разработке данных залежей высоки, превышая в десятки раз темпы, отмеченные для самаролукских месторождений. Показательно, что темп прироста минерализации, как и для самаролукских месторождений, зависит от режима работы скважин. Так, на Старогрозненском месторождении в скв. 650, работавшей с дебитом более 1500 м³/сут, произошло очень быстрое (в течение месяца) осолонение попутной воды, тогда как в скв. 679, работавшей с дебитом в 15 раз меньшим, этот процесс продолжался более года. По мере нарастания отбора воды происходило увеличение содержания хлора, а тип воды последовательно изменялся с сульфатно-натриевого через хлормagneвий до хлоркальциевого, что объясняется зональностью, сложившейся в пласте в результате длительного существования вод разной минерализации при сравнительно небольшом объеме опресненных вод.

Пресные подошвенные воды данных месторождений по своему происхождению считаются конденсационными, выделившимися в пласте из газообразного состояния при формировании залежей. Принимая эту схему их образования, необходимо признать, что опресняющее влияние конденсационных вод должно сказываться и на составе погребенных вод залежей нефти. Таким образом, появление мало-минерализованных вод в начальном периоде обводнения залежей возможно как за счет слоя подошвенной воды, так и погребенной.

В целом, увеличение минерализации попутных вод в процессе разработки нефтяных месторождений на естественном режиме может свидетельствовать о малой минерализации погребенных вод залежи нефти по сравнению с типичными пластовыми законтурными водами.

Увеличение минерализации попутных вод характерно также для процесса разработки газовых и газоконденсатных месторождений. Оторочки маломинерализованных, а иногда и весьма опресненных вод наиболее детально изучены для газоконденсатных залежей Азербайджана (месторождения Зыря, Карадаг, Локбатан, Калмас и др.), Западной Туркмении и проявляются практически во всех провинциях с газоконденсатными залежами. Основным фактором, вызвавшим опреснение пластовых вод газоконденсатных залежей, считается конденсация паров воды, содержащихся в углеводородах, во время формирования залежей.

Пресные конденсационные воды смешиваются с пластовыми водами, промывают приконтурную зону залежей, оттесняя пластовые

юды и образуя оторочку опресненных вод. Несомненно, процессу опреснения в этом случае должны подвергнуться и погребенные воды, оставшиеся в ловушке после формирования залежи. Однако, минерализация и химический состав погребенных вод газоконденсатных залежей почти не изучены.

Увеличение минерализации попутных вод газовых и газоконденсатных месторождений является надежным признаком приближения к забою скважины пластовой воды и широко используется для контроля и регулирования разработки залежей.

Некоторые изменения химического состава попутных вод происходят при процессах отложения солей из пластовых вод. При всем разнообразии состава пластовых вод и выпадающих из них солей есть компоненты, которые практически не участвуют в образовании минерального осадка, накапливаясь в попутной воде. Такими компонентами являются прежде всего бром, калий, иод, литий и некоторые другие микрокомпоненты. К сожалению, они не определяются при стандартных химических анализах попутных вод, но могут служить индикаторами начала образования осадков в скважинах, не зависимо от состава пластовых вод и выпадающих из них солей. Так, уменьшение численных значений соотношений SO_4/Br и SO_4/K в попутных водах по сравнению с пластовыми может означать выпадение сульфатных солей. При преимущественном отложении хлоридных солей информативными могут оказаться отношения Na и Cl к Br и K . Например, при выпадении карбонатов происходит уменьшение соотношения HCO_3/Cl .

В процессе разработки залежей на естественном режиме истощения обводнение добывающих скважин в конечном итоге происходит минерализованными законтурными пластовыми водами, которые приходят на смену опресненного слоя подошвенных и подвижных погребенных вод в начальный период обводнения. Поступая на устье скважин и в систему внутрипромыслового сбора и подготовки нефти, в результате термобарических изменений и смешения с пластовыми водами других продуктивных горизонтов могут выпадать солевые осадки.

3.1.2. АНАЛИЗ ВЫПАДЕНИЯ СОЛЕЙ ИЗ ПЛАСТОВЫХ ВОД

При обводнении добывающих скважин пластовые воды нефтяных месторождений могут попадать в различные термобарические условия, как при подъеме жидкости на поверхность, так и в системе внутри промыслового сбора и транспорта, в частности, на установках комплексной подготовки нефти (УКПН) в блоках нагрева, где высокие температуры способствуют образованию солевой накипи (каль-

цита, ангидрита). Кроме того, пластовые воды разных продуктивных горизонтов, несовместимых по химическому составу, могут смешиваться в скважинах при разработке многопластового объекта, а также в результате межпластовых перетоков, вызванных условиями эксплуатации, что также способствует осадкообразованию солей. В связи с этим были проведены расчеты сотен анализов, главным образом, глубинных проб пластовых вод на степень возможного выпадения солей.

Анализировалась возможность сульфатно-кальциевых образований, как наиболее распространенного типа солевых отложений в процессе разработки и эксплуатации нефтяных месторождений Урало-Поволжья.

В табл. 3.1 приведены характерные результаты определений по отдельным месторождениям с учетом охвата залежей нефти по всему стратиграфическому разрезу Урало-Поволжья сверху вниз. Поскольку при химическом анализе глубинных проб пластовых вод лишь за редким исключением проводились микрокомпонентные определения, то не анализировалась возможность выпадения имевших место в процессе эксплуатации залежей таких солей, как сульфатов бария (барита) и сульфата стронция (целестина).

Таблица 3.1

Выпадение сульфатно-кальциевых солей из пластовых вод
месторождений Урало-Поволжья (г/л)

Месторождение, залежь, продуктивный пласт	Скв.	Дата отбора	M, г/л	$\frac{Ca^{2+}}{SO_4^{2-}}$	t=25°C	t=100°C
Городецкое, калининская свита, КС (P ₂)	29	VI-63	218	2,1	Гипс-0,8	Бассанит-0,17 Ангидрит-2,1
Неклюдовское, калининская свита, КС (P ₂)	22	IX-61	203	2,6	Гипс-0,76	Бассанит-0,12 Ангидрит-1,9
Михайловское, калининская свита, КС (P ₂)	2	VI-63	242	3,5	Гипс-0,5	Бассанит-0,04 Ангидрит-1,7
Мухановское, кунгурский ярус, К-I (P ₁)	49	XII-50	311	1,4	Гипс-0,96	Ангидрит-2,4
Мухановское, кунгурский ярус, К-II (P ₁)	1	XII-51	314	2,0	Гипс-0,9	Ангидрит-2,2
Султангуловское (нижняя пермь, P _{кп})	54	XI-50	248	2,5	Гипс-0,76	Ангидрит-2,02
Покровское, каширский гориз-т (ср. карбон), A ₀	61 а	X-56	232	7,9	Гипс-0,19	Ангидрит-1,13
Якушкинское, верейский гориз-т (ср. карбон), A-3	28	X-62	217	8,1	Гипс-0,17	Ангидрит-1,1

Месторождение, залежь, продуктивный пласт	Скв.	Дата отбора	M, г/л	$\frac{Ca^{2+}}{SO_4^{2-}}$	t=25°C	t=100°C
Уваровское, верейский гориз-т (ср. карбон), А-3	23	VI-64	273	10,4	Гипс-0,1	Ангидрит-0,93
Бариновское, верейский гориз-т (ср. карбон), А-3	152	VIII-64	271	17,8	—	Ангидрит-0,6
Якушкинское, башкирский ярус (ср. карбон), А-4	7	VI-56	271	6,9	Гипс-0,31	Ангидрит-1,2
Козловское, башкирский ярус (ср. карбон), А-4	6	VII-64	269	4,7	Гипс-0,53	Ангидрит-1,3
Покровское, башкирский ярус (ср. карбон), А-4	259	V-58	254	17,2	—	Ангидрит-0,6
Шумовское, башкирский ярус (ср. карбон)	82	IX-86	250	29	—	Ангидрит-0,4
Ярино-Каменноложское, башкирский ярус	520		196	12,3	Гипс-0,06	Ангидрит-0,9
Жабинское, окский п/ярус (ниж. карбон), О-2	1	VII-66	267	7,5	Гипс-0,2	Ангидрит-1,1
Кулешовское, тульский гориз-т (ниж. карбон), Б0	112	IV-62	276	13,7	—	Ангидрит-0,75
Радаевское, угленосный гор. (ниж. карбон), Б-2	19	X-58	261	5,8	Гипс-0,3	Ангидрит-1,2
Елховское, угленосный гор. (ниж. карбон), Б-2	12	V-65	299	14,6	—	Ангидрит-0,7
Мухановское, угленосный гор. (ниж. карбон), С-Ia	236	I-61	309	13,6	—	Ангидрит-0,7
Кинель-Черкасское, радаевский гор. (н. карбон), С-II	20	I-66	274	10	—	Ангидрит-0,9
Восточно-Коханское, радаевский гор. (н. карбон), С-II	100	IX-64	281	9,9	—	Ангидрит-0,97
Сосновское, турнейский ярус (ниж. карбон), В-1	105	VIII-59	273	18,6	—	Ангидрит-0,5
Покровское, турнейский ярус (ниж. карбон), В-1	701	X-64	294	20,5	—	Ангидрит-0,43
Падунское, турнейский ярус (нижний карбон)	152	III-81	241	28	—	Ангидрит-0,38
Шумовское, турнейский ярус (нижний карбон)	41	X-89	257	31,3	—	Ангидрит-0,4

Месторождение, залежь, продуктивный пласт	Скв.	Дата отбора	M, г/л	$\frac{Ca^{2+}}{SO_4^{2-}}$	t=25°C	t=100°C
Жигулевское, кыновский гориз-т (девон), Д ₀	62	VII-64	282	>> 100	—	—
Мухановское, пашийский горизонт (девон), Д-1	41	II-57	281	>> 100	—	—
Ромашкинское (девон)	75		277	>> 100	—	—

Примечание: М - минерализация; Ca/SO₄ - гидрохимический показатель по соотношению солеобразующих ионов.

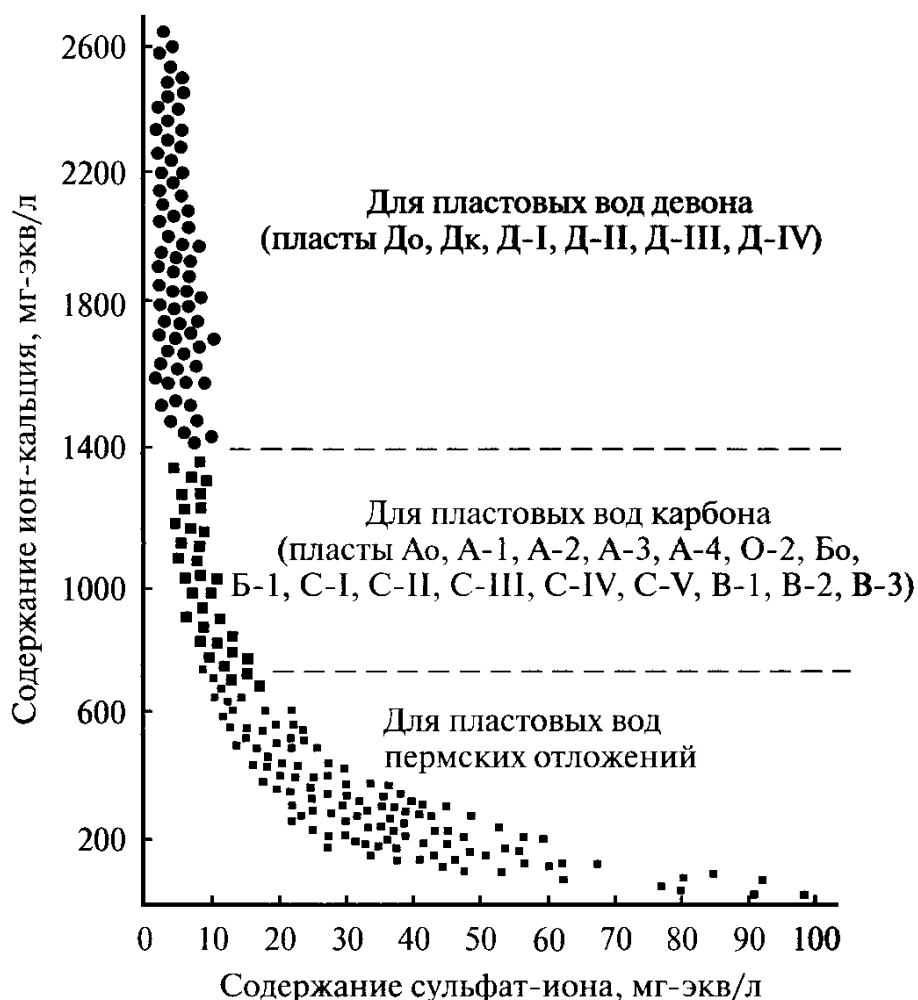


Рис.3.3. Зависимость концентрации сульфатного иона от содержания кальция для пластовых вод нефтяных месторождений Урало-Поволжья.

Относительно наиболее распространенных сульфатно-кальциевых солей отмечается, что их выпадение определяется не столь минерализацией и стратиграфическим возрастом пластовых вод, сколько химическим составом (при одной и той же минерализации химический состав может быть разным), как это характеризует, в частности,

гидрохимический показатель Ca/SO_4 (табл. 3.1). Чем он меньше, тем больше вероятность выпадения сульфатно-кальциевых солей из данной воды.

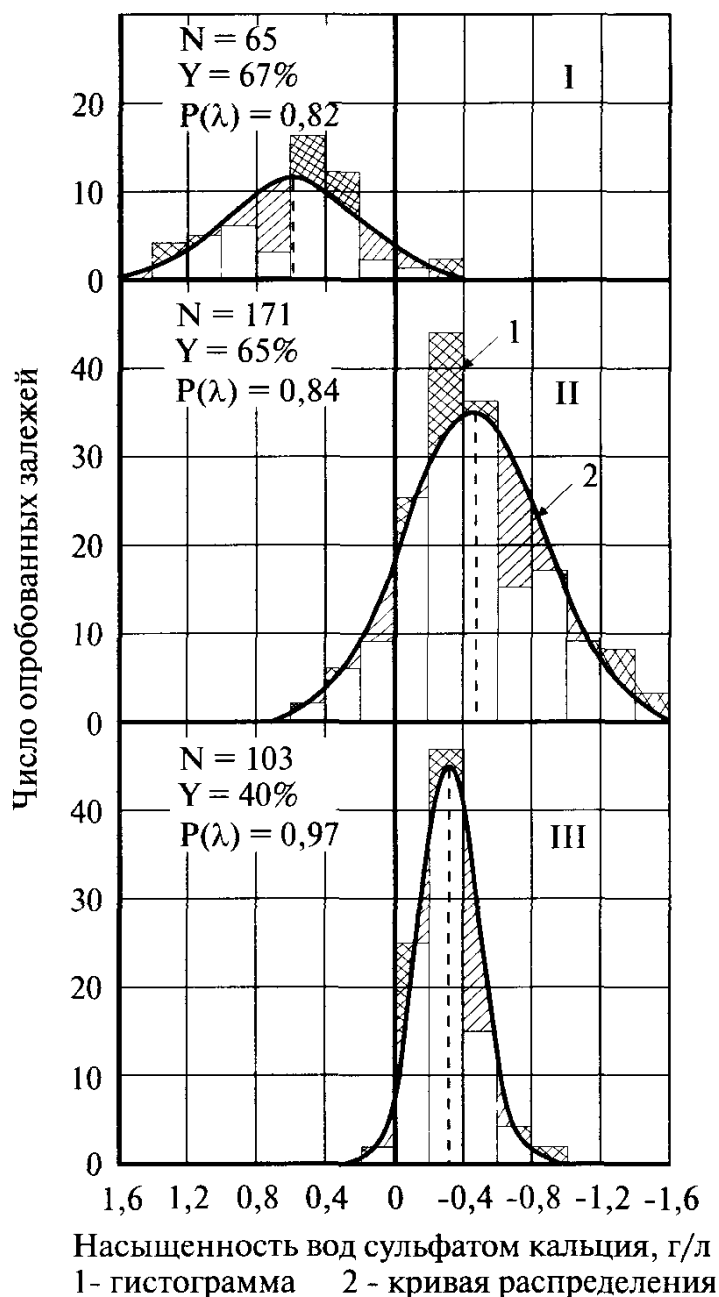


Рис. 3.4. Распределение насыщенности сульфатом кальция пластовых вод нефтяных месторождений Урало - Поволжья

I - для пластовых вод пермских отложений; *II* - для пластовых вод карбона (пласты: A_0 , A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , O_2 , B_0 , B_1 , B_2 , Cl_a , Cl , CII , $CIII$, CIV , CV , B_1 , B_3);
III - для пластовых вод девона (пласты: D_0 , $Dл$, $Dк$, D_1 , DII , $DIII$, DIV);
 N -объем выборки; Y -коэффициент вариации; $P(\lambda)$ -критерий согласия

В связи с этим анализировались пластовые воды по более чем 300 залежам нефтяных месторождений Урало-Поволжья, где была выяв-

лена зависимость концентраций сульфатного иона от содержания кальция (рис. 3.3), что может являться определенным критерием возможных сульфатно-кальциевых отложений при их смешении. Анализ показал, что к выпадению сульфатно-кальциевых солей наиболее предрасположены пластовые воды, главным образом, для залежей нефти пермских отложений, где относительно повышенное содержание сульфатов.

Данное обстоятельство подтверждается результатами статистической обработки по распределению насыщенности вод сульфатом кальция (рис. 3.4). По сравнению с пластовыми водами, подстилающими девонские нефтяные залежи, воды карбона и пермских отложений более неоднородны по степени насыщения сульфатами кальция (коэффициенты вариации, соответственно, 40%, 65% и 67%), к тому же воды пермских отложений расположены в области пересыщенных растворов. При обводнении добывающих скважин пластовыми водами девона выпадение гипса не происходит, и это подтверждается практикой разработки залежей нефти в условиях месторождений Урало-Поволжья.

Пластовые воды из терригенной толщи девона в пределах Урало-Волжской нефтегазоносной провинции приурочены к зонам застойного режима и являются практически бессульфатными высокохлоридными метаморфизованными рассолами.

Рассмотрим возможность выпадения солей при смешении неоднородных по составу пластовых вод залежей пермских отложений, карбона и девона на примере Мухановского многопластового нефтяного месторождения Самарской области (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Характеристика пластовых вод Мухановского нефтяного месторождения

Залежь	Пласт	Уд. вес, г/см ³	Химический состав, г/л					
			Cl	HCO ₃	SO ₄	Ca	Mg	Na+K
Кунгурский ярус (P ₁)	К-I	1,180	166	0,3	2,7	3,8	1,6	137
Угленосный горизонт (ниж. карбон)	С-Ia	1,181	168	0,4	0,74	10,1	1,9	128
Пашийский горизонт (девон)	Д-1	1,185	281	0,04	0,18	41,6	4	70

Многопластовое Мухановское месторождение является характерным по разрезу нефтеносности Среднего Поволжья. Основные нефтяные залежи приурочены к терригенным отложениям нижнего карбона, верхнего и среднего девона. В верхней части разреза отмечается нефтеносность ниже-пермских отложений. На месторождении вы-

делены три самостоятельных объекта разработки. Первый представляет основной продуктивный пласт СІ бобриковского горизонта. Пласты СІІ, СІІІ и СІV радаевского горизонта объединены во второй самостоятельный объект разработки. В третий объект разработки входят пласты девона ДІ и ДІІ пашийского горизонта и ДІІІ и ДІV живетского яруса.

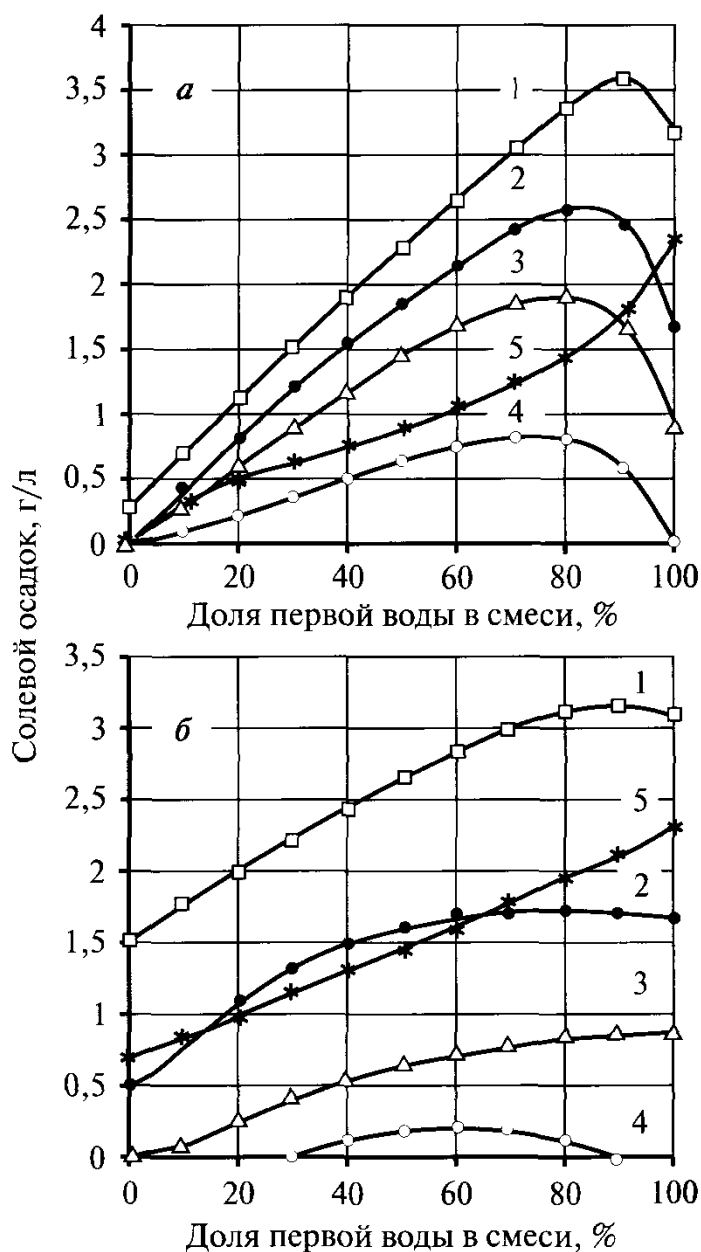


Рис. 3.5. Осадкообразование солей при смешении пластовых вод пермских отложений (1-я вода) с водами девона (а) и нижнего карбона (б):

1, 4, 5 при температуре 100°C соответственно общий осадок, басанит и ангидрит; 2 и 3 при температуре 25°C соответственно общий осадок и гипс.

При обводнении добывающих скважин, эксплуатирующих одновременно продуктивные пласты второго объекта Мухановского

месторождения, где фиксировались воды четырех пластов бобриковского и радаевского горизонтов нижнего карбона, гипс не выпадал. Выпадения гипса не наблюдалось и при обводнении пластовыми водами скважин, эксплуатирующих совместно продуктивные пласты пашийского горизонта верхнего девона и живетского яруса среднего девона.

Подобно тому, как и на Мухановском месторождении, возможность выпадения гипса за счет смешения пластовых вод данных продуктивных горизонтов изучалась и на других месторождениях. Гипсовых отложений не наблюдалось при смешении в скважинах пластовых вод терригенной толщи угленосного горизонта и карбонатной толщи турнейского яруса нижнего карбона, продуктивных пластов верейского горизонта и башкирского яруса среднего карбона.

Однако, не исключена возможность выпадения гипса при смешении пластовых вод девона с пластовыми водами карбона, близких к насыщению сульфатами кальция. Иная картина наблюдается при смешении хлоркальциевых пластовых вод девона и карбона с насыщенными сульфатом пластовыми водами пермских отложений, что можно видеть на рис. 3.5.

Если в поверхностных условиях выпадает осадок с преобладанием гипса, то в условиях высоких температур в системе теплообмена при внутрипромысловой подготовке нефти появляется бассанит ($CaSO_4 \times 0,5H_2O$) и ангидрит ($CaSO_4$) - безводный гипс. В общем осадке отмечаются карбонатные соли, в частности кальцит.

Таким образом, прямым признаком несовместимости пластовых вод является наличие в одних водах высоких концентраций сульфатов, в других - кальция.

3.1.3. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПОПУТНЫХ ВОД ПРИ ЗАВОДНЕНИИ ЗАЛЕЖЕЙ

Заводнение залежей нефти является технологической основой их разработки, и важно знать, как меняет свой химический состав закачиваемая в залежь вода при обмене с породой пласта коллектора и пластовыми жидкостями. При заводнении активизируется процесс выпадения солей. В добывающие скважины попутно с нефтью поступают разные по своему солевому составу воды, отличающиеся от закачиваемой в залежь и подстилающих ее пластовых вод.

Анализировались закономерности изменения ионного состава попутнодобываемых вод для различных условий залегания нефти и разработки залежей, в разных нефтедобывающих регионах. Анализ проводился по всему обводненному фонду добывающих скважин с учетом качества отбора проб воды и их химического состава. Услови-

ем являлась также стабильность процесса разработки исследуемого объекта. Результаты исследований приведены в табл. 3.3, из которой можно видеть, что все зависимости ионного состава вод от минерализации, за исключением солеобразующих ионов, главным образом, сульфат-иона (SO_4^{2-}), гидрокарбонат и карбонат ионов (HCO_3^- и CO_3^{2-}), как правило, имеют линейный характер. Неоднозначный характер зависимостей сульфатного, гидро-карбонатного и карбонатного ионов от минерализации объясняется их неустойчивостью в результате термобарических и ионнообменных процессов, несовместимостью при смешении вод, интенсивностью солеобразования и другими причинами. Практически на всех объектах месторождений, приведенных в табл. 3.3, при заводнении отмечался процесс осадкообразования с преобладанием солей сульфатного или карбонатного типа.

Следует отметить, что при заводнении различных залежей одними и теми же пресными водами их химический состав при обводнении добывающих скважин, не зависимо от стратиграфического возраста и свойств пласта-коллектора, менялся в диапазоне минерализаций от закачиваемой до пластовой воды и не являлся результатом их прямого смешения в свободном объеме.

Пример. По минерализации попутнодобываемой с нефтью воды, или по наиболее устойчивому компоненту, например хлор-иону, можно в зависимости от температурных условий при определенном давлении устанавливать возможность выпадения комплекса солей. В связи с этим на основе установленных зависимостей, как это приведено в табл. 3.3, и методов расчета выпадения солей строятся так называемые прогнозные кривые. В данном случае рассматривалась турнейская залежь Падунского месторождения в Пермском крае (рис.3.6).

Таблица 3.3

**Гидрохимические закономерности попутнодобываемых с нефтью вод
при заводнении залежей пресными водами**

Зависимости	Статистические характеристики				
	R	η	F*	t*	N/n
Самотлорское месторождение (опытный участок), пласт БВ ₈ , терригенный полимиктовый коллектор					
$Cl^- = 0,5 \times M - 2,4$	0,99	—	130/1,2	72/1,9	15/80
$HCO_3^- = 28,1 \times M^{-0,3}$	—	0,75	4/1,3	7,1/2,0	15/50
$Ca^{2+} = 0,08 \times M - 5,7$	0,92	—	12/1,3	14/2,0	15/50
$Mg^{2+} = 0,014 \times M - 0,8$	0,86	—	8/1,3	8,5/2,0	15/50
$(Na^+ + K^+) = 0,42 \times M - 3,0$	0,97	—	34/1,3	36/1,9	15/80

Зависимости	Статистические характеристики				
	R	η	F*	t*	N/n
Трехозерное месторождение (Западная Сибирь), пласт «П» верхнеюрских отложений, терригенный трещинно-поровый коллектор					
$Cl^- = 0,43 \times M - 9,6$	0,97	—	38,9/1,5	43,3/3,4	19/101
$SO_4^{2-} = 0,18 \times \ln(M) - 0,77$	—	0,72	3,5/1,2	8,2/2,0	19/65
$HCO_3^- = 30,6 \times \ln(M) - 145,0$	—	0,90	10,7/1,2	17,2/2,0	19/65
$Ca^{2+} = 0,01 \times M + 1,05$	0,77	—	4,5/1,2	9,9/2,0	19/65
$Mg^{2+} = 0,008 \times M + 0,52$	0,71	—	3,4/1,2	7,8/2,0	19/65
$(Na^+ + K^+) = 0,5 \times M - 4,62$	0,98	—	59,7/1,5	49,1/3,4	19/101
Месторождение Каламкас (Мангышлак), пласт Ю-IV (юра), терригенный поровый коллектор					
$Cl^- = 0,48 \times M + 83,0$	0,99	—	322/1,3	128/1,9	24/70
$HCO_3^- = 18,4 \times e^{-0,0005M}$	—	0,79	2,6/1,5	14/2,0	24/50
$Ca^{2+} = 0,053 \times M + 65,3$	0,70	—	2,0/1,6	10/2,0	24/54
$Mg^{2+} = 0,05 \times M + 9,4$	0,73	—	2,1/1,7	10/2,0	24/54
$(Na^+ + K^+) = 0,42 \times M - 215,7$	0,90	—	4,7/1,7	13/2,0	24/70
Манчаровское месторождение (Башкортостан), пласт CIVa+б (угленосный горизонт, нижний карбон)					
$Cl^- = 0,51 \times M - 111,7$	0,99	—	45/1,6	59/2,0	70/430
$Ca^{2+} = 0,05 \times M + 66,1$	0,97	—	25/1,6	18/2,0	70/430
$Mg^{2+} = 0,021 \times M + 25,0$	0,97	—	8/1,6	12/2,0	70/430
$(Na^+ + K^+) = 0,43 \times M - 104,6$	0,98	—	65/1,6	50/2,0	70/430
Шагиртско-Гожанское месторождение (Пермский край), яснополянский надгоризонт (карбон), терригенный коллектор					
$Cl^- = 0,5 \times M - 22,0$	0,99	—	161/1,7	77/2,0	86/340
$SO_4^{2-} = -6,37 \times \ln(M) + 60,3$	—	0,89	23/1,4	42/2,0	70/280
$HCO_3^- = 8,33 \times e^{-0,0002M}$	—	0,83	3,2/1,3	16/1,9	70/280
$Ca^{2+} = 0,088 \times M + 15,4$	0,99	—	21/1,6	98/2,0	80/310
$Mg^{2+} = 0,037 \times M + 1,2$	0,98	—	25/1,6	33/2,0	80/310
$(Na^+ + K^+) = 0,38 \times M - 18,0$	0,99	—	47/1,7	121/3,4	86/340
Падунское месторождение (Пермский край), турнейский ярус (карбон), карбонатный коллектор					
$Cl^- = 0,5 \times M - 30,0$	0,99	—	97/1,6	25/2,0	17/55
$SO_4^{2-} = -19,5 \times \ln(M) + 184,5$	—	0,97	21/1,9	23/2,0	13/40
$HCO_3^- = -1,82 \times \ln(M) + 17,8$	—	0,95	11/2,5	13/2,2	13/40
$Ca^{2+} = 0,09 \times M + 19,0$	0,98	—	29/1,9	28/2,0	13/40
$Mg^{2+} = 0,036 \times M - 1,4$	0,96	—	13/2,2	15/2,1	13/40
$(Na^+ + K^+) = 0,37 \times M - 9,0$	0,99	—	49/1,5	47/2,0	17/55

Зависимости	Статистические характеристики				
	R	η	F*	t*	N/n
Султангулово-Заглядинское месторождение (Оренбургская обл.), пласт ДІ (пашийский горизонт, девон), терригенный коллектор					
$Cl^- = 0,503 \times M - 50,73$	0,99	—	27/1,62	39/2,0	32/330
$Ca^{2+} = 0,146 \times M + 34,5$	0,92	—	15/1,6	16/2,0	32/330
$Mg^{2+} = 0,026 \times M + 6,0$	0,96	—	18/1,6	22/2,0	32/330
$(Na^+ + K^+) = 0,37 \times M - 126,2$	0,97	—	25/1,62	34/2,0	32/330

Примечание: Минерализация, мг-экв/л; R-коэффициент корреляции; η -корреляционное отношение; F* и t*- критерии, определяющие значимость уравнения и коэффициента корреляции (в знаменателе критические значения при вероятности 95%); N-число опробованных скважин; n-число проанализированных проб воды.

Рассматривался период разработки с заводнением без технологий применения методов повышения нефтеотдачи пластов.

Приведенные в табл. 3.3 зависимости получены по данным устьевых проб воды, которые представляют фильтраты после обменных реакций при движении жидкости в пласте и по стволу скважины и могут использоваться для гидрохимических расчетов применительно к поверхностным условиям, в частности, при внутрипромысловом транспорте и подготовке нефти.

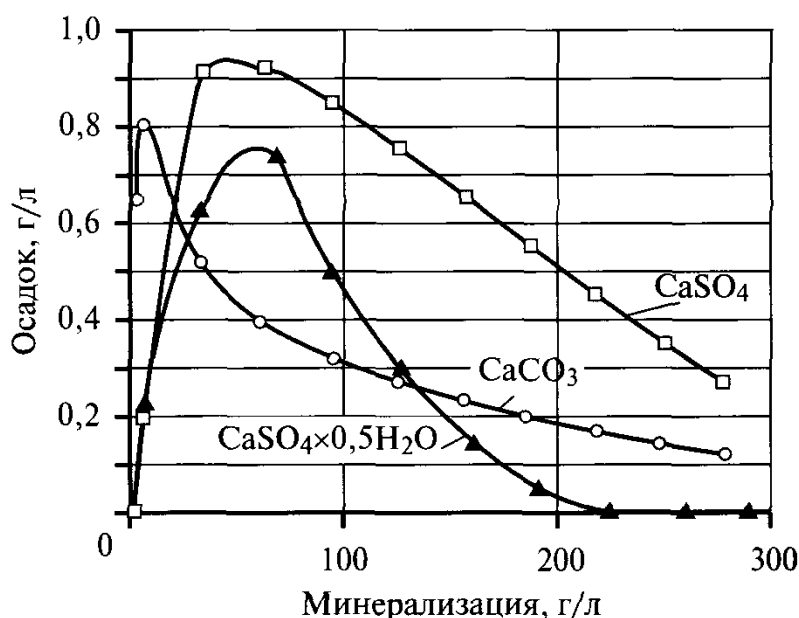


Рис. 3.6. Выпадение солей из попутных вод в условиях повышенных температур (100°C при давлении 1МПа), на примере разработки турнейской залежи Падунского нефтяного месторождения Пермского края.

3.2. ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ И НАСЫЩЕННОСТИ ВОД СОЛЯМИ

Основным источником солеобразования при добыче нефти являются пересыщенные растворы попутно добываемых с нефтью вод, формирование которых возможно под влиянием определенных процессов. При растворении (выщелачивании) горных пород, газов, находящихся ранее в свободном состоянии или растворенных в нефти, обменных реакций с пластовой системой при вытеснении нефти водой происходит обогащение вод солями. В результате испарения за счет термобарических изменений, дегазации, смешения и других процессов, снижающих растворимость солей, формируются пересыщенные растворы, из которых под воздействием техногенных факторов выпадают осадки. Например, при движении водонефтяного потока в скважине или в поверхностных коммуникациях с падением температуры усиливается выпадение сульфата бария, растворимость которого резко снижается при низких температурах. Растворимость карбоната кальция, в свою очередь, существенно зависит от парциального давления двуокиси углерода (CO_2), и уменьшение его содержания в воде вследствие дегазации является причиной выпадения кальцита. Изменение термобарических условий, прежде всего снижение температуры — причина выпадения в осадок хлористого натрия, двуокиси кремния (кремнезема), металлического свинца и ряда других веществ, встречающихся при эксплуатации нефтяных месторождений.

Солевой состав воды, формирующийся в нефтяном пласте в результате заводнения, достоверно не известен и может лишь предполагаться с той или иной долей вероятности. В связи с этим для понимания конкретных причин солеотложения, присущих промысловым водам, необходим лабораторный комплекс исследований.

Сульфатные соли

Наряду с карбонатно-кальциевыми солями наибольшее распространение при добыче нефти получили осадки *сульфатно-кальциевых солей*. В нефтепромысловой практике твердый сульфат кальция встречается в трех модификациях - гипса ($CaSO_4 \times 2H_2O$), бассанита - полугидрата ($CaSO_4 \times 0,5H_2O$) и ангидрита безводного гипса ($CaSO_4$).

Многочисленными исследованиями (B. L. Cariberg, R. R. Matthews, O. J. Vetter, R. C. Phillips, J. C. Cowan, J. E. Oddo, M. B. Tomson, D. J. Weintritt и др.) установлено, что температурные диапазоны образования сульфатно-кальциевых отложений для различных модификаций солей не однозначны. До $80^\circ C$ преимущественно выпадает гипс, а после $120^\circ C$ сульфатно-кальциевый осадок полностью состоит из ангидрита (безводный гипс). Диапазон температур от $80^\circ C$ до

120°C является переходным, где формируется бассанит, особенно в нетурбулентных системах, а также может встречаться любая из трех модификаций. В начале диапазона гипс, в конце, после 100°C, главным образом ангидрит.

Максимум растворимости гипса, равный 2,15 г/л, отмечается при температуре 40°C. Растворимость гипса существенно увеличивается в растворах солей, не имеющих с сульфатом кальция общих ионов (рис.3.7).

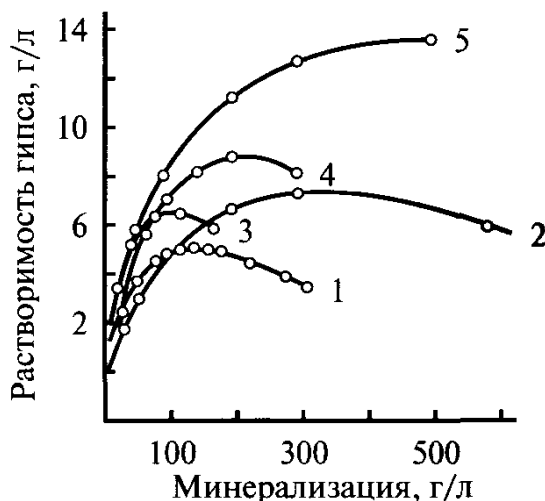


Рис. 3.7. Растворимость гипса в водных растворах электролитов при 25°C

(по данным Э.Б. Штерниной):

1 - NaCl ; 2 - NaNO_3 ; 3 - MgCl_2 ; 4 - NH_4Cl ; 5 - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Прослеживается зависимость растворимости гипса от состава растворенной соли и общей минерализации раствора. С повышением минерализации растворимость увеличивается, достигает максимума, после чего начинает снижаться вследствие проявления высаливающего эффекта. Максимальная растворимость гипса в растворах поваренной соли при температуре 25°C и концентрации NaCl , равной 139 г/л составляет 7,3 г/л, то есть в 3,5 раза превышает растворимость в дистиллированной воде при той же температуре. Однако, даже незначительные добавки в раствор соли, имеющей общий ион с сульфатом кальция, резко снижают растворимость гипса. Например, 10%-ное содержание CaCl_2 в растворе снижает растворимость гипса более чем в 3 раза по сравнению с растворимостью в пресной воде.

Приведем растворимость сульфата кальция в дистиллированной воде:

Температура, °C.....	0	5	10	18	25	40
CaSO_4 , г/л.....	1,759	1,853	1,925	2,016	2,080	2,122
Ca^{2+} и SO_4^{2-} , моль/л $\times 10^3$	12,9	13,6	14,1	14,8	15,37	15,6
Произведение растворимости, (г-ион/л) ² $\times 10^4$	1,66	1,85	1,99	2,19	2,36	2,43

Природные воды представляют сложные многокомпонентные растворы, и сведения о растворимости сульфата кальция в дистиллированной воде и растворах некоторых солей непосредственно к нефтяным водам применять нельзя. Применительно к водам хлоркальциевого типа, характерным для нефтяных месторождений Урало-Поволжья, С.Ф. Люшиным исследовалась предельная растворимость сульфата кальция в зависимости от давления, что отражено на рис. 3.8.

Исследования проводились при температуре 24°C при ступенчатом изменении давления в 2 МПа. С повышением давления предельная растворимость сульфата кальция возрастала и зависела прежде всего от химического состава раствора. Наибольшей при данных условиях она была в растворах с повышенным содержанием $NaCl$ и пластовых водах (рис. 3.8, зависимости 2 и 4). Однако, как показано исследованиями, при концентрации $NaCl$ в растворе, превышающем 2 моля, растворимость сульфата кальция снижается. Растворимость сульфата кальция резко возрастает в интервале давлений 50-100 МПа.

Для оценки совместного влияния температуры и давления на растворимость сульфата кальция предложена следующая формула (L.C. Case, «Petrol. Publish. Co», 1970):

$$\ln \frac{C_1}{C_p} = \frac{\Delta v P}{2RT}, \quad (3.1)$$

где C_1 и C_p - растворимость сульфата кальция при атмосферном давлении и давлении P , соответственно, г/л; T - температура, К; $R=82,05$ - универсальная газовая постоянная; Δv - изменение объема системы $CaSO_4 - H_2O$ при растворении 1 моля $CaSO_4$, см³/моль.

Таким образом, тенденция к выпадению сульфата кальция определяется его растворимостью и возрастает с уменьшением минерализации растворов (смещение пластовой воды с пресной), при значительном снижении давления. При низких давлениях, близких к атмосферному, и температуре ниже 40°C активизируется выпадение гипса. При высоких температурах (свыше 100°C) активизируется выпадение ангидрита.

Растворимость сульфата кальция, который диссоциирует в воде на ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-} , непосредственно не зависит от содержания двуокиси углерода в воде, но оказывает определенное влияние на растворимость карбоната кальция. При наличии в воде двуокиси углерода и в породе карбоната кальция последний может растворяться, обогащая тем самым раствор ионами Ca^{2+} до такой степени, что произведение концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} может превысить произведение растворимости сульфата кальция, который будет выпадать в осадок.

Это необходимо учитывать при разработке нефтяных месторождений с использованием технологий повышения нефтеотдачи на основе углекислотного воздействия.

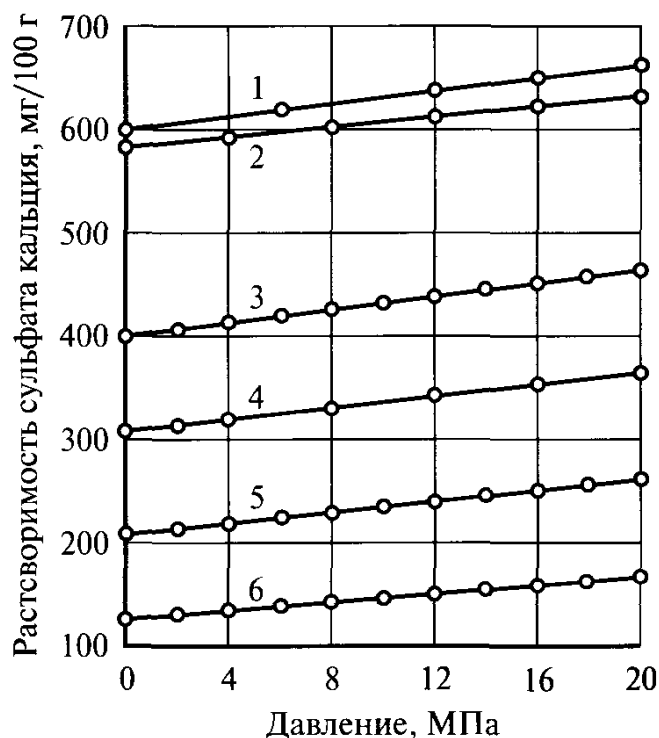


Рис. 3.8. Предельная растворимость сульфата кальция в зависимости от давления для нефтяных вод на примере Таймуразовского нефтяного месторождения Республики Башкортостан

1 - 5%-ный раствор хлористого натрия ($NaCl$); 2 - пластовая вода из скв. 1587; 3 - 4,5%-ный раствор хлористого натрия с 0,25%-ным раствором хлористого кальция ($CaCl_2$); 4 - пластовая вода из скв. 811; 5 - дистиллированная вода; 6 - 0,5%-ный раствор хлористого кальция.

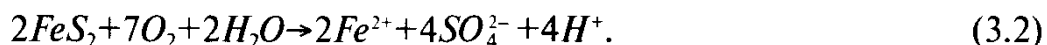
Растворимость солевых комплексов определяется также степенью насыщения растворов солеобразующими ионами, причины чему при разработке залежей нефти могут быть разными.

Первоочередной причиной насыщения попутно добываемых с нефтью вод сульфатом кальция является смешение несовместимых растворов, один из которых обогащен ионом Ca^{2+} , а другой ионом SO_4^{2-} . Большое количество иона Ca^{2+} содержится в пластовой воде. Так, в пластовых водах нефтяных месторождений Урало-Поволжья, имеющих минерализацию 200-300 г/л, содержание кальция достигает до 10%. Эти воды обычно бессульфатные или с весьма незначительным его содержанием, к тому же с преимущественным содержанием хлора и натрия, что обуславливает невыпадение сульфатов кальция. Сульфат-ион часто попадает в нефтяные пласты в результате заводнения для поддержания пластового давления поверхностными или морскими-

ми водами, где его содержание достигает 1-2 г/л и более. Такая вода при смешении с пластовыми водами образует смесь, перенасыщенную сульфатом кальция.

Интенсивность гипсообразования отмечалась на месторождениях, где закачиваемая в пласт пресная вода, не содержащая сульфатов, обогащалась за счет процесса растворения (выщелачивания) сульфатосодержащих горных пород. Например, при пористости породы 20% в 1 м³ может содержаться 200 л воды. Если принять плотность породы 2,3 г/см³ с содержанием гипса 1%, то в 1 м³ его будет до 2,3 кг. При максимальной растворимости гипса 5 г/л этого количества хватит на полное насыщение воды при 23-кратном водообмене. Во многих нефтеносных породах содержание гипса существенно превышает 1%, а пористость меньше 20%. В этих условиях насыщенность гипсом воды происходит даже при 50—100-кратном водообмене, то есть при загипсованности пород на протяжении всего периода разработки будет обеспечиваться полное насыщение нагнетаемой в пласт воды сульфатом кальция. Количественно растворение сингенетического гипса в породах пласта водными растворами может определяться функциональной зависимостью вида $\omega = f(v, g, d, C, \Sigma, P, T)$, где v - скорость фильтрации водного раствора, g, d - соответственно гравитационный и диффузионный факторы, C - концентрация растворителя, Σ - структурные особенности гипса, P, T - соответственно давление и температура.

Другой процесс обогащения нагнетаемой в пласт воды сульфат-ионом может быть связан с окислением сульфидов пород кислородом, содержащимся в воде. Сульфиды - частые компоненты продуктивных пород, из которых наиболее распространен пирит - FeS_2 . Его содержание обычно не превышает 0,5-1% от массы породы, но известны случаи, когда содержание достигает до 10%. В поверхностных водах всегда имеется растворенный кислород (5-14 мг/л), и если он не удаляется при закачке воды в пласт, то, как сильный окислитель, полностью расходуется на химические реакции. При обводнении добывающей скважины в попутной воде из пласта кислорода уже не содержится. Процесс окисления пирита, в результате чего вода обогащается сульфат-ионами, может происходить в следующем направлении:



Кроме того, образующаяся в результате реакции пирита с водой, обогащенной кислородом, серная кислота, в свою очередь, способствует формированию сульфатных солей.

Лабораторными исследованиями Л.Б. Лялиной [1983 г.] на образцах терригенных пород из продуктивной части нефтяного пласта бы-

ло показано, что обогащение вод сульфат-ионом за счет процесса выщелачивания ангидрита и пирита достигало до 1,58 г/л. Интенсивность обогащения воды сульфат-ионом была тем больше, чем с меньшей минерализацией использовалась для выщелачивания исходная вода.

Следующим процессом, вызывающим обогащение нагнетаемой воды сульфатами, является обмен с погребенными водами. Исследованиями К.Б. Аширова и др. установлено, что погребенная вода многих залежей нефти месторождений Урало-Поволжья содержит повышенное количество сульфатов по сравнению с подошвенными и законтурными пластовыми водами. Данное обстоятельство подтверждалось исследованиями солевого состава при отмыве многочисленных нефтей в безводный период эксплуатации залежей, промышленными наблюдениями и изучением изотопного состава серы осадков гипса из скважин и закачиваемых вод в изолированную от водонапорной системы нефтенасыщенную часть пласта (табл. 3.4).

Как видно из табл. 3.4, изотопный состав серы сульфатов, выделенных из воды, закачиваемой в продуктивный пласт, составлял от +4,6 до +5,1‰ (промилля), в то время как сера гипса, выпадавшего в добывающих скважинах, по изотопному составу значительно тяжелее (13,2‰ и 21,8‰).

По данным исследований Р.Г. Панкиной (1964 г., ВНИГНИ, гор. Москва) изотопный состав серы гипсов, присутствующих в осадочных толщах Волго-Уральской нефтегазоносной провинции, составляет +8‰ — +10‰.

Влияние погребенных вод на выпадение солей отмечается при разработке залежей и в других нефтегазодобывающих регионах.

Таблица 3.4

**Изотопный состав серы по результатам исследований
на месторождениях Самарской области**

Объект исследования	Место отбора проб	Изотопный состав, ‰	Примечание
Кулешовское месторождение, терригенный пласт А ₃ , скв. 225	Осадок гипса из НКТ	+13,2	Анализ выполнен во ВНИГНИ, гор. Москва
Кулешовское месторождение, терригенный пласт А ₃ , скв. 801	Осадок гипса из глубинного насоса	+21,86	Анализ выполнен в ИГЕМ, гор. Москва
Кулешовское месторождение, терригенный пласт А ₃	Закачиваемая в пласт вода	+4,6 +5,1	Анализ выполнен во ВНИГНИ, гор. Москва

Таким образом, формирование попутно добываемых с нефтью вод сульфат-ионом и образование сульфатно-кальциевого осадка может быть выражено схемой [Л.Б. Лялина 1983 г.], представленной на рис. 3.9.

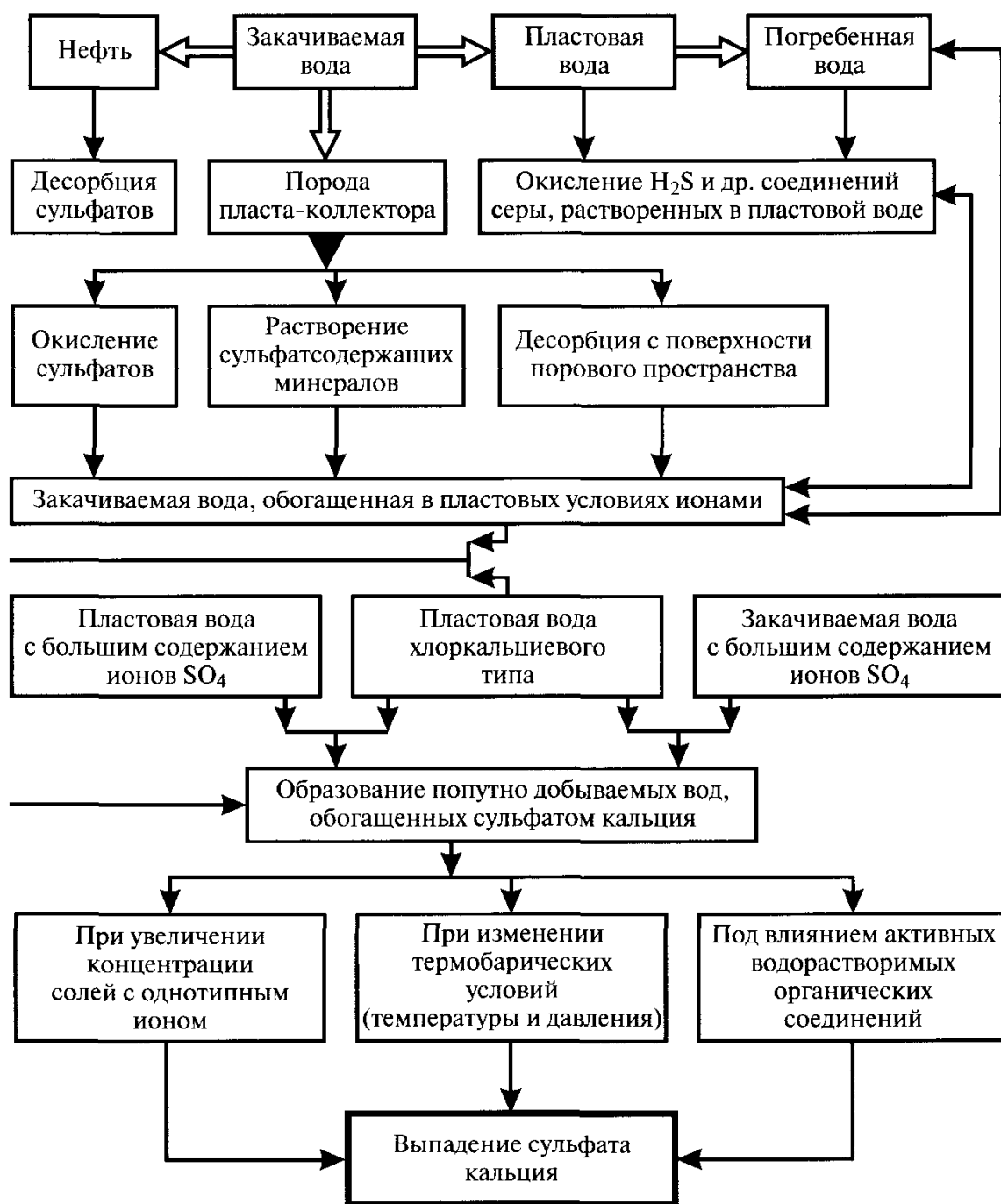


Рис. 3.9. Схема формирования попутно добываемых с нефтью вод сульфатом с выпадением осадка.

Наиболее трудноудаляемыми из солевых отложений в процессе нефтедобычи являются радиоактивные соли *бария* ($BaSO_4$) и *стронция* ($SrSO_4$). Барий и стронций часто встречаются в высокоминерализованных пластовых водах нефтяных месторождений, где concentra-

ния, например, бария нередко достигает 0,15-0,5 г/л. Уже при наличии небольших концентраций сульфат-иона барит ($BaSO_4$) и целестин ($SrSO_4$) выпадают в осадок. Соли наименее растворимые. Например, в дистиллированной воде при температуре 25°C растворяется всего 0,0023 г/л барита, что почти в 900 раз меньше растворимости гипса. Растворимость сульфата бария $BaSO_4$ изучалась в растворах хлористого натрия различной концентрации при температуре от 25°C до 95°C (табл. 3.5). Растворимость возрастает как с повышением концентрации хлористого натрия, так и с ростом температуры. Так, если в диапазоне температур 25°C - 95°C растворимость в дистиллированной воде увеличивалась с 2,3 мг/л до 3,9 мг/л, то, например, при концентрации $NaCl=100$ г/л и температуре 95°C растворимость барита достигает почти 60 мг/л. Наиболее высокие концентрации бария встречаются в пластовых водах с довольно высокой температурой и не известны в подземных водах с температурой 40-50°C.

Таблица 3.5

**Растворимости сульфата бария в растворах хлористого натрия
в зависимости от температуры**
(по данным Ч. Темплтона, 1960 г., J. Chem. Eng. Data)

Концентрация $NaCl$, г/л	Произведение растворимости (г-ион/л) ² × 10 ⁻¹⁰					
	25°C	35°C	50°C	65°C	80°C	95°C
0	1,166	1,563	2,074	2,372	2,624	2,822
5	13,69	16,81	19,36	24,01	29,16	34,81
10	22,56	29,16	41,60	52,13	60,84	67,24
20	38,69	49,0	68,89	90,25	114,5	132,3
40	68,89	85,56	123,2	176,9	231,0	289,0
60	94,09	116,6	169,0	264,5	342,3	424,4
80	116,6	146,4	210,3	306,3	420,3	576,0
100	139,2	174,2	246,5	361,0	484,0	707,6
120	163,8	198,8	282,2	408,0	580,8	829,4
140	182,3	219,0	313,3	449,4	635,0	936,4
160	201,6	240,3	342,3	484,0	686,4	1043,0
180	222,0	262,4	372,5	519,8	739,8	1149,2
200	243,4	285,6	404,0	552,3	789,6	1246,0
220	262,4	313,3	432,6	590,5	841,0	1347,0
240	285,6	357,2	458,0	630,0	888,0	1444,0
260	309,8	368,6	488,4	665,6	942,5	1552,0

Исследованиями установлено, что стабильные воды, насыщенные сульфатом бария в поверхностных условиях, остаются стабильными и при высоких температурах, существующих в нефтяных залежах, что не вызывает осложнений при их нагнетании в пласт.

Наоборот, вода, недонасыщенная сульфатом бария в пластовых

условиях, при подъеме на поверхность в условия пониженных температур и давления может оказаться перенасыщенной сульфатом бария и выделять осадок барита.

Отмечено, что баритовые осадки, отобранные из нефтепромыслового оборудования и НКТ, обладают повышенной радиоактивностью, что обусловлено наличием радиоактивных изотопов радия (^{226}Ra и ^{228}Ra), которые ассоциируются в подземных водах с барием. В осадок выпадает радиоактивный радиобарит $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, что облегчает его обнаружение как в скважинах, так и в поверхностных коммуникациях. Кроме того, в солевых осадках, наблюдаются радиоактивные изотопы свинца-210. Это обстоятельство накладывает особую ответственность на соблюдение мер безопасности, в том числе и экологической, при эксплуатации нефтепромыслового оборудования, в котором возможно накопление радиоактивных солевых отложений.

Влияние давления на растворимость BaSO_4 изучено недостаточно. В целом отмечается небольшое повышение растворимости с увеличением давления, особенно четко проявляющееся в растворах с минерализацией менее 30-50 г/л. С повышением минерализации влияние давления сказывается незначительно. Температурный режим и характер изменения давления на интенсивность отложений барита при движении потока экспериментально оценивалось в Ставропольском филиале СевКавНИПИнефть для скважин Величаевского, Ковыльного и Правобережного месторождений. Для различных термобарических условий были построены кривые равновесной концентрации барита в воде при движении потока вдоль ствола скважин (рис. 3.10).

Исследования показали, что в рассматриваемых условиях растворимость барита в среднем уменьшалась на 2,33 мг/л, а по наблюдениям, из 1 литра попутно добываемой воды в скважинах данных месторождений в среднем выпадало более 19 мг сульфата бария. Как видно, термобарические условия при движении восходящего потока жидкости по стволу скважины незначительно влияют на изменение растворимости барита в воде.

Стронций в нефтяных водах обычно встречается совместно с барием, и его количество может достигать 0,5-0,8 г/л, а иногда и более 1 г/л. В дистиллированной воде при температуре 25°C растворяется 0,144 г/л сульфата стронция, то есть меньше, чем гипса, но заметно больше, чем барита.

Так же, как гипс и барит, растворимость сульфата стронция (SrSO_4) зависит от концентрации в растворе NaCl и достигает максимума при его содержании 100-200 г/л (0,22 г/л). При больших и меньших концентрациях хлористого натрия в растворе растворимость сульфата стронция существенно снижается. Однако даже в насыщенном растворе хлористого натрия растворимость сульфата стронция

остается больше, чем в пресной воде. Растворимость $SrSO_4$ в природных подземных водах, по экспериментальным определениям, совпадает с растворимостью в растворах хлористого натрия. Таким образом, растворимость сульфата стронция в зависимости от минерализации растворов, не имеющих с ним общих ионов, занимает промежуточное положение между растворимостью сульфата кальция и сульфата бария. Влияние температуры и давления не столь существенно для большинства нефтяных месторождений.

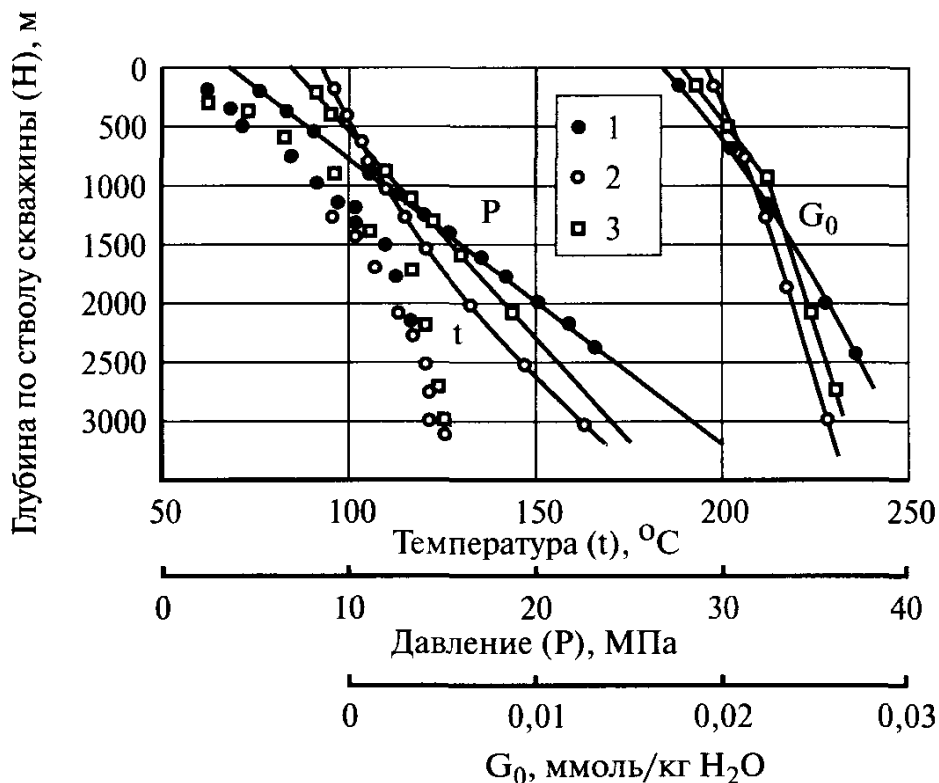


Рис. 3.10. Зависимость растворимости барита (G_0) от давления и температуры на месторождениях Ставропольского края.

1 - Величаевское, скв. 48; 2 - Ковыльное, скв. 4; 3 - Правобережное, скв. 7.

Следует отметить, что как и для сульфатно-кальциевых осадков, одной из главных причин отложения барита и целестина при добыче нефти является смешение химически несовместимых вод, когда в одной из них содержится сульфат-ион (в результате нагнетания воды в пласт), а в другой — ионы бария и стронция (главным образом в пластовых водах).

Карбонатные соли

Относительно сульфатных отложений условия и причины образования карбонатных более многообразны и зависят от большего числа факторов.

В нефтепромысловой практике наиболее часто приходится стал-

киваться с отложениями *карбоната кальция* CaCO_3 - кальцита. Растворимость CaCO_3 в дистиллированной воде невелика и при температуре 25°C при атмосферном давлении составляет $0,053 \text{ г/л}$, что примерно в 40 раз меньше растворимости гипса. Растворимость кальцита с повышением температуры существенно уменьшается, а следовательно усиливается возможность его выпадения (рис. 3.11).

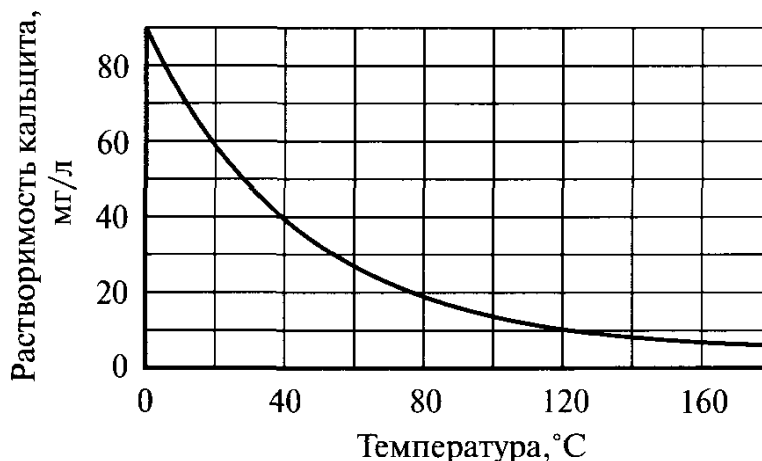


Рис. 3.11. Растворимость карбоната кальция в воде в зависимости от температуры при давлении в поверхностных условиях.

На основе анализа растворимости кальцита в зависимости от температуры, с учетом данных БашНИПИнефть и СибНИИНП, было установлено, что если в систему теплообмена установки по деэмульсации и обессоливанию нефти поступает насыщенная карбонатом кальция вода при температуре 20°C , то с повышением температуры до 100°C избыточное содержание в ней кальцита (G , мг/л) изменяется в соответствии с эмпирической зависимостью вида:

$$G = -22,835 + 1,216 \times t - 0,002t^2 - 0,7 \times 10^{-3} \times t^3 + 0,37 \times 10^{-6} \times t^4. \quad (3.3)$$

Очень большое влияние на растворимость карбоната кальция оказывает присутствие в воде диоксида углерода - CO_2 (рис. 3.12). В воде, содержащей диоксид углерода, растворение кальцита происходит по реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ с образованием хорошо удаляемого бикарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Растворимость кальцита при 25°C в дистиллированной воде, полностью лишенной CO_2 , снижается примерно в 4 раза по сравнению с растворимостью в воде, находящейся в равновесии с воздухом. Парциальное давление диоксида углерода в воздухе составляет 3×10^{-5} МПа. Если парциальное давление CO_2 увеличить до 1 МПа, то содержание кальцита в воде достигает более $2,2 \text{ г/л}$.

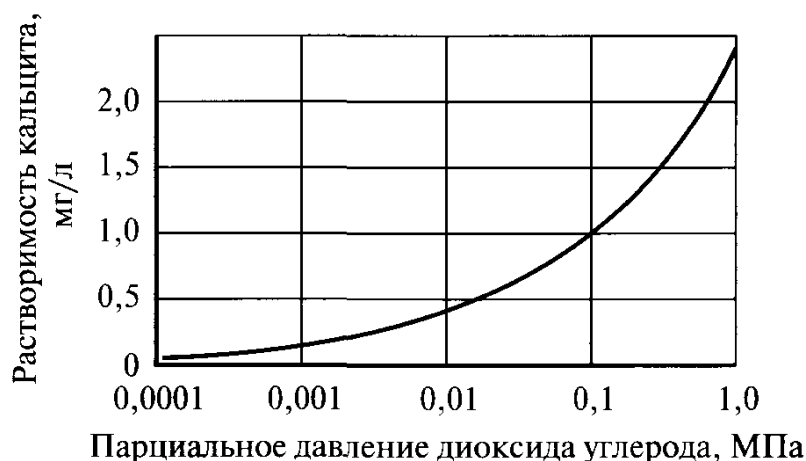


Рис. 3.12. Растворимость кальцита в воде в зависимости от парциального давления диоксида углерода при температуре 25°С.

На основании обработки экспериментальных данных были установлены зависимости максимального и минимального значений парциальных давлений CO_2 (МПа) в потоке от давления P (МПа) в скважинах Самотлорского месторождения [Л.Х. Ибрагимов, И.Т. Мищенко, Д.К. Челоянц, 2000 г.] следующего вида:

$$P_{CO_2}^{\max} = 6,9P - 0,42P^2 + 0,013P^3 - 1,5 \times 10^{-5}P^4, \quad (3.4)$$

$$P_{CO_2}^{\min} = 0,779P - 0,0452P^2 + 1,4610^{-3}P^3 - 1,77 \times 10^{-5}P^4. \quad (3.5)$$

Сопоставление зависимостей отражено на рис. 3.13.

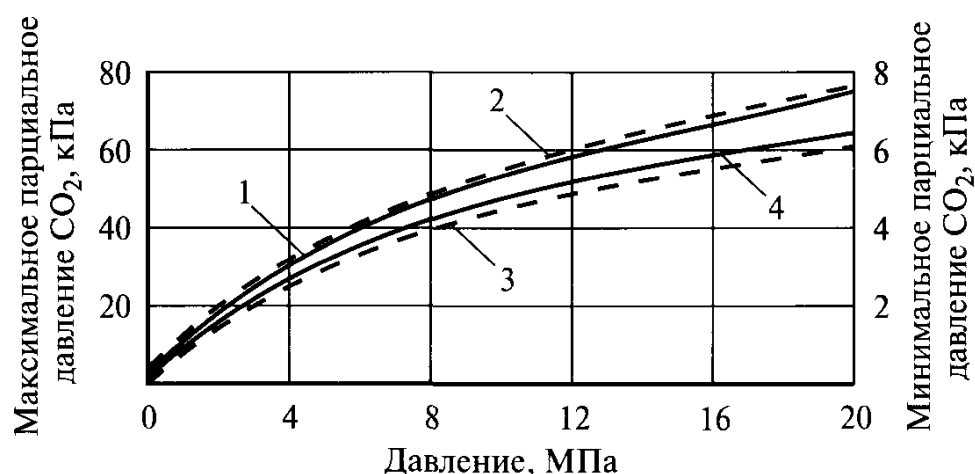


Рис. 3.13. Зависимость максимального и минимального парциального давления диоксида углерода (P_{CO_2}) от давления в скважинах месторождения Самотлор: 1, 4 по экспериментальным данным; 2 - по формуле (3.4); 3 - по формуле (3.5).

На растворимость карбоната кальция, так же как и для сульфатных солей, оказывают влияние растворы хлористого натрия, что ха-

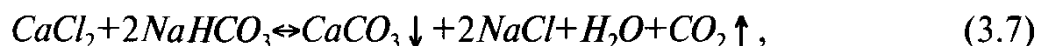
рактерно для пластовых вод нефтяных месторождений. Исследованиями В.В. Ветвицкого по изучению карбонатного равновесия в подземных водах палеозойских отложений Урало-Поволжья (1976 г.) было показано, что максимальная растворимость кальцита в зависимости от парциального давления CO_2 приходится на двухмолярные растворы $NaCl$, соответствующей концентрации около 120 г/л.

Как при снижении концентрации, так и при ее увеличении от указанного значения растворимость карбоната кальция уменьшается, однако, даже в предельно насыщенных растворах $NaCl$, ее значение в 1,5 раза выше, чем в чистой воде. В соответствии с исследованиями В.В. Ветвицкого и с учетом уравнения (3.4) применительно к месторождению Самотлор, где пластовые воды значительно маломинерализованные (содержание ион-хлора до 28 г/л) по сравнению с нефтяными месторождениями Урало-Поволжья, была получена формула [Л.Х. Ибрагимов, И.Т. Мищенко, Д.К. Челоянц, 2000 г.], позволяющая для скважин с различным режимом их работы в зависимости от давления определять максимальную равновесную концентрацию кальцита в воде (G_0^{\max}):

$$G_0^{\max} = 0,6 + 0,209 \times (6,9P - 0,42P^2 + 0,013P^3 - 1,48 \times 10^{-4}P^4) - 1,52 \times 10^{-3} (6,9P - 0,42P^2 + 0,013P^3 - 1,48 \times 10^{-4}P^4)^2. \quad (3.6)$$

Подставляя в формулу (3.6) значения устьевого давления скважины, можно устанавливать возможную наибольшую растворимость карбоната кальция, а по разности равновесных концентраций $CaCO_3$ на забое и на устье скважины ориентировочно оценивать количество его выпадения из 1 литра попутно добываемой с нефтью воды, что позволит в свою очередь подбирать оптимальную концентрацию применяемого ингибитора солеотложения. Таким образом, в добывающих обводненных скважинах по мере подъема продукции происходит снижение температуры (со снижением температуры растворимость карбоната кальция увеличивается) и снижение давления, приводящее к соответствующему снижению парциального давления диоксида углерода (со снижением давления растворимость карбоната кальция уменьшается). Следовательно, при выяснении причин отложений карбонатно-кальциевых солей в добывающих скважинах и далее в технологических линиях добычи нефти, факторы давления и температуры необходимо рассматривать совместно, что подтверждается результатами экспериментальных исследований, приведенных в табл. 3.6.

Помимо рассмотренных физико-химических процессов, способствующих насыщению водных растворов карбонатом кальция, его образование возможно при смешении химически несовместимых вод по реакции:



где, как и при образовании хорошо растворимого бикарбоната кальция по схеме $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ход реакции контролируется содержанием диоксида углерода.

Таблица 3.6

Растворимость карбоната кальция (г/л) при различных парциальных давлениях CO_2 и температурах (по А.Дж. Эллиоту)

p_{CO_2}	Температура, °C								
	37,8	51,7	65,6	79,4	98,3	107,2	121,1	135	148,9
0,1	0,210	0,142	0,094	0,060	0,040	0,027	0,015	0,008	0,006
0,4	0,360	0,244	0,158	0,097	0,063	0,039	0,024	0,013	0,009
1,2	0,55	0,357	0,221	0,144	0,091	0,059	0,036	0,020	0,012
6,2	-	-	0,405	0,253	0,152	0,089	0,051	0,028	0,014

В целом карбонатная система включает следующие взаимосвязанные процессы:

- растворение свободной двуокиси углерода в воде $m_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2} \times S_{\text{CO}_2}$;
- диссоциацию двуокиси углерода в воде с образованием карбонат-иона и иона водорода (первая ступень диссоциации угольной кислоты)

$$\frac{a_{\text{H}^+} \times m_{\text{CO}_3^{2-}} \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{m_{\text{CO}_2}} = K_I;$$

- диссоциацию двуокиси углерода в воде с образованием гидрокарбонат-иона и иона водорода (вторая ступень диссоциации угольной кислоты)

$$\frac{a_{\text{H}^+} \times m_{\text{CO}_3^{2-}} \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{m_{\text{HCO}_3^-} \times \gamma_{\text{HCO}_3^-}} = K_{II};$$

- динамическое равновесие между твердым и растворенным карбонатом кальция $m_{\text{Ca}^{2+}} \times \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}} \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} = L_{\text{CaCO}_3}$.

Уравнения имеют следующие условные обозначения: m_{CO_2} ; $m_{\text{Ca}^{2+}}$; $m_{\text{HCO}_3^-}$; $m_{\text{CO}_3^{2-}}$ - мольные концентрации диоксида углерода, ионов кальция, гидрокарбонатного и карбонатного; $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$; $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$; $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$ - коэффициенты активности соответствующих ионов; p_{CO_2} - парциальное давление диоксида углерода; S_{CO_2} - коэффициент растворимости диоксида углерода; a_{H^+} - активность водородных ионов; K_I , K_{II} - константы диссоциации угольной кислоты первой и второй ступени; L_{CaCO_3} - термодинамическое произведение растворимости карбоната кальция.

Величины K_I , K_{II} и L_{CaCO_3} используются для расчетов карбонатного равновесия природных вод и прогноза образования карбонатных осадков.

По данным химического анализа водных растворов и значениям констант K_I , K_{II} и L_{CaCO_3} при соответствующих условиях определяется смещение карбонатного равновесия в сторону выпадения карбоната кальция в твердую фазу, что может быть записано в виде:

$$\frac{K_{II} \times m_{Ca^{2+}} \times m_{HCO_3^-}^2 \times \gamma_{HCO_3^-}^2}{K_I \times m_{CO_2}} > L_{CaCO_3}. \quad (3.8)$$

Практическое использование данного неравенства для прогнозных оценок применительно к промысловым условиям осложняется определением содержания диоксида углерода.

Наряду с кальцитом из карбонатных осадков при добыче нефти выделяется **карбонат магния** $MgCO_3$. Пластовые воды нефтяных месторождений, содержащие магний, содержат и кальций, и любое нарушение карбонатного равновесия в воде в сторону снижения растворимости карбоната магния будет снижать растворимость и карбоната кальция, который как менее растворимый первый выпадет в осадок. Растворимость карбоната магния в дистиллированной воде (0,223 г/л) более чем в 4 раза превышает растворимость карбоната кальция и так же как карбонат кальция уменьшается при повышенных температурах и растет с увеличением парциального давления CO_2 .

Карбонат магния может преобладать в осадке и выпадать первым при смешении вод, когда одна из них находится в равновесном состоянии по отношению к ионам Ca^{2+} , Mg^{2+} и CO_3^{2-} , а другая обогащена магнием. Следует иметь в виду, что при температуре выше 82°C карбонат магния разлагается с образованием растворимой гидроокиси магния по уравнению:



Гидроокись магния часто накапливается в системе теплообмена, главным образом, паровых котлах, бойлерах и трубах печей, обнаруживается на большой глубине в скважинах с высокой температурой.

Поскольку выпадение карбонатных солей интенсифицируется в условиях наибольшего снижения давления в промысловых условиях наблюдается локализация осадков, в нижней половине скважины с преобладанием сульфатных солей, в частности барита, а в наземных коммуникациях углекислых солей кальция и отчасти магния. Подобные закономерности были отмечены, например, на месторождениях Ставропольского края (Озек-Суат, Величаевское), Мангышлака (Узень, Жетыбай), Западной Сибири (Трехозерное), Башкортостана и др.

Соли хлористого натрия

Хлористый натрий ($NaCl$) – основной солевой компонент практически во всех пластовых водах нефтяных месторождений. Солевой компонент хорошо растворим, и с повышением температуры в отличие от давления растворимость существенно увеличивается. Растворимость $NaCl$ в дистиллированной воде при температуре $30^{\circ}C$ составляет 363 г/1000 г воды. Хлористый натрий отлагается в добывающих скважинах тех месторождений, где залежи нефти контактируют с рассолами высокой минерализации. Например, на месторождениях Беларуси интенсивное выпадение соли $NaCl$ происходит при обводнении добывающих скважин пластовыми водами с минерализацией более 380 г/л. На месторождениях Северной Африки, в частности Хасси-Мессауд в Алжире, где пластовые воды содержат до 450 г/л солей, а в Иркутском амфитеатре Восточной Сибири (месторождение Марковское и др.) известны рассолы с минерализацией более 600 г/л, при обводнении добывающих скважин данными водами отмечаются многочисленные соляные пробки, состоящие из чистого галита. Соляные пробки хлористого натрия характерны для газовых скважин, обводняющихся пластовой водой с минерализацией выше 150-250 г/л. Хотя по сравнению с другими неорганическими солями хлористый натрий легко удаляется промывкой пресной водой, однако его отложения приводят к потерям в добыче нефти и газа из-за простоев скважин, очистка которых от накапливающихся соляных пробок требует немалых затрат.

На месторождениях, где разработка залежей осуществляется с заводнением, выпадение хлористого натрия ограничивается периодом обводнения скважин высокоминерализованными рассолами. По мере распреснения расолов закачиваемой водой при дальнейшем обводнении скважин образование галитовых пробок прекращается, хотя не исключается выпадение других солей.

Основной причиной выпадения хлористого натрия из высокоминерализованных пластовых вод является снижение температуры и давления, приводящее к перенасыщению раствора. Например, по данным исследования проб пластовой воды Давыдовского месторождения нефти в Беларуси, при снижении давления с 30 МПа до поверхностного и температуры с $50^{\circ}C$ до $20^{\circ}C$ из пластовой воды с минерализацией 300 г/л выделялось до 4 г/л каменной соли. Из рассолов Иркутского амфитеатра с минерализацией 600 г/л, находящихся в пласте при давлении 16,5 МПа и температуре $25^{\circ}C$, при подъеме на поверхность и снижении температуры до $10-15^{\circ}C$ самопроизвольно выделяется до 130-150 г/л солей, а при охлаждении рассола до нулевой температуры может выпадать до 250-300 г/л солей.

Наиболее интенсивно соли хлористого натрия выпадают в добывающих обводняющихся скважинах, работающих при забойных дав-

лениях ниже давления насыщения нефти газом. В данных условиях происходит упаривание (концентрирование) попутной воды вследствие уноса части паров воды нефтяным газом, что приводит к перенасыщению раствора и выделению кристаллов галита. Данный процесс усиливается с падением давления и температуры по мере движения восходящего потока газированной жидкости по стволу скважины. Подобное явление исследовалось на Шебеленском, Ефремовском и Соновском и др. газовых и газоконденсатных месторождениях Восточной Украины (В.А. Терещенко, 1979 г.).

Снижение давления при эксплуатации газовой скважины увеличивает равновесное потенциальное влагосодержание газа, в связи с чем в потоке расширяющегося газа возникает дефицит влаги, который определяют по разности влагосодержания газа при текущих и начальных пластовых термобарических условиях. При незначительном снижении давления дефицит влаги в газе обычно составляет $0,04-0,08 \text{ см}^3/\text{м}^3$, а при снижении давления до $10-5 \text{ МПа}$ увеличивается до $2-5 \text{ см}^3/\text{м}^3$.

Когда концентрация соли в пластовой воде ниже предела растворимости, то упаривание не сразу приводит к выпадению соли, поскольку в пластовой воде имеется определенный резерв чистой воды, который покрывает дефицит влаги в газе без выпадения соли. После того, как резерва чистой воды не станет, начнется выпадение галита. Это необходимое условие солеотложения в газовых скважинах может быть представлено в виде:

$$\Delta\omega > v \times \alpha_{NaCl}, \quad (3.10)$$

где $\Delta\omega$ - дефицит влагосодержания в газе, $\text{см}^3/\text{м}^3$ ($\Delta\omega = \omega_{p,t} - \omega_{nl}$, где $\omega_{p,t}$ - равновесное содержание паров воды в газе при текущем давлении и температуре по стволу скважины, $\text{см}^3/\text{м}^3$; ω_{nl} - содержание паров воды в газе в пластовых условиях, $\text{см}^3/\text{м}^3$); v - удельное поступление пластовой воды в скважину, $\text{см}^3/\text{м}^3$; α_{NaCl} - удельный резерв чистой воды в пластовой по отношению к доле единицы. Величина может изменяться от 0 для насыщенных рассолов до 1 для пресной воды.

Когда правая часть неравенства (3.10) принимает минимальное значение, то это является свидетельством поступления высокоминерализованной пластовой воды в относительно небольших количествах, что способствует солеобразованию. Напротив, поступление мало-минерализованной воды (с высоким удельным резервом чистой воды) в больших количествах не приводит к солеобразованию, так как величина $v \times \alpha_{NaCl}$ оказывается больше дефицита влаги в газе.

Благоприятная обстановка для выпадения галита возникает в скважинах, эксплуатирующих залежи в условиях газового режима на

поздних стадиях разработки, когда в процессе снижения пластового и забойного давления образуется большой дефицит влагосодержания в газе. Поступление при этом высокоминерализованной воды в незначительных количествах не может полностью покрыть дефицит влагосодержания в газе, в результате чего вода упаривается до выпадения твердого галита. При водонапорном режиме преобладают условия для сохранения галита в растворенном состоянии, так как снижение давления невелико, в скважины поступает достаточно большое количество пластовой воды, чтобы упаривание не влияло на образование перенасыщенного раствора.

Сульфиды железа

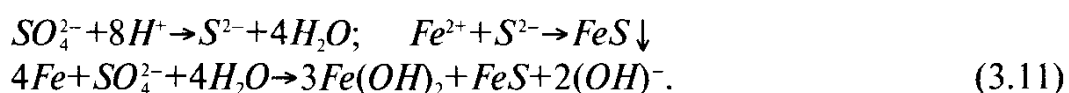
Появление сульфидов железа в солевых осадках при добыче нефти связывается с наличием сероводорода, источником которого может являться:

- нефть с содержанием реликтового сероводорода;
- наличие сероводорода в закачиваемой в пласт для поддержания давления воде;
- продукты жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ), то есть биогенный сероводород;
- сероводород, поступающий с углеводородным газом из выше- и нижележащих горизонтов при эксплуатации скважины.

Например, соприкасаясь с твердой поверхностью, сульфатвосстанавливающие бактерии быстро активизируются и с поглощением углеводородов и сульфат-ионов продуцируют сероводород и углекислый газ.

Образование осадков сульфида железа Fe_xS_y обусловлено коррозионным процессом металла в присутствии сероводорода в потоке жидкости. В результате коррозии скважинного оборудования и осаждения механических примесей (сульфидов железа) забиваются фильтры и рабочие органы электроцентробежных насосов (ЭЦН), что создает проблему и наносит большой урон в добыче нефти. В солевых осадках нефтедобывающих скважин отмечается более 20% суммарного содержания Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Механизм образования сульфидов железа в процессе бактериального воздействия может быть описан следующей реакцией:



Особенно остро в последнее время проблема осадкообразования сульфидов в связи с поздней стадией разработки проявилась на месторождениях Башкортостана, Татарстана, Западной Сибири и в других

нефтегазодобывающих регионах. Например, по промысловым данным, только за период с 1995 по 2001 годы на месторождениях Башкортостана число скважин, эксплуатация которых осложнялась из-за отложений сульфида железа, возросло с 21 до 59% от общего числа солеобразующих скважин, что, главным образом, связано с их обводнением.

В настоящее время данный процесс исследовался применительно к промысловым условиям в НГДУ «Уфанефть» (В.А. Котов, И.Ш. Гарифуллин, Ш.В. Тукаев и др., 2001 г.). По стволу скважины были выявлены коррозионноактивные зоны, благоприятные для формирования осадков сульфида железа (рис. 3.14):

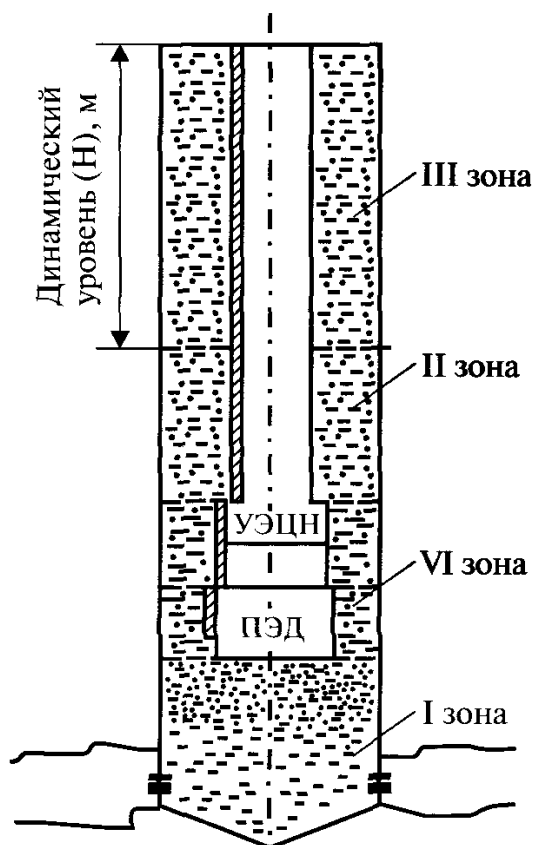


Рис. 3.14. Зоны активной коррозии и образования сульфида железа.

I зона ниже установки электроцентробежного насоса (УЭЦН) состоит из воды, нефти, растворенного газа, включая сероводород и углекислый газ.

II зона выше УЭЦН до динамического уровня представлена нефтью и растворенным газом.

III зона, расположенная выше динамического уровня, представляет газовоздушную и коррозионноактивную среду.

IV зона между корпусом электродвигателя (ПЭД) и стенками эксплуатационной колонны скважины является зоной активного разрушения коррозией насосного оборудования.

С точки зрения образования сульфидов железа наиболее активными считаются зоны I и III, где металлические поверхности труб контактируют с газовой средой и пластовой жидкостью, насыщенной сероводородом и углекислым газом.

По результатам исследований в зависимости от состава среды в среднем в нефтяных скважинах скорость коррозии металла колеблется для пластовых жидкостей в пределах 0,5-1,0 г/(м²×ч) и от 0,2 до 0,5 г/(м²×ч) для газовоздушной среды.

Таким образом, по заключению исследователей, в пластовую жидкость I-й зоны происходит процесс непрерывного продуцирования сульфида железа, который, осыпаясь с III-й газовоздушной зоны и проходя нефтяной слой II-й зоны, приобретая гидрофобный характер, потоком попадает на прием электроцентробежного насоса. Гидрофобные осадки обладают более засоряющей способностью для насоса, чем гидрофильные, поступающие потоком жидкости снизу.

Необходимо отметить, что процесс коррозии и осыпание ее продуктов происходит независимо от работы скважины, и в период простоя на забое скважины образуется рыхлый осадок с содержанием сульфида железа.

3.3 ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ОТЛОЖЕНИЯ СОЛЕЙ

Механизм образования отложения солей рассматривается как совокупность процессов, обуславливающих накопление твердой фазы на поверхности оборудования. Однако в настоящее время нет единого мнения как относительно закрепления солевых частиц на поверхности нефтепромыслового оборудования, так и теории их кристаллизации в процессе добычи нефти. Результаты современных различных исследований позволяют констатировать, что отложение солей при нефтедобыче есть процесс массовой кристаллизации из пересыщенных растворов при сложных гидро- и термодинамических условиях в присутствии нефтяных компонентов, газовой фазы и механических примесей, влияющих на интенсивность накопления, характер и свойства осадков. Ввиду сложности о механизме процесса массовой кристаллизации можно судить лишь по косвенным наблюдениям за микрокинетикой, когда скорости образования и роста кристаллов определяются на основании данных об изменении концентрации растворенного вещества и гранулометрического состава выпадающей твердой фазы.

3.3.1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ

При исследованиях процесса кристаллизации солей используются методы, связанные с хорошо известными кондуктометрическими, нефелометрическими и титрометрическими измерениями.

Для проведения кондуктометрических измерений применяется установка, позволяющая регистрировать концентрацию пересыщенного раствора по изменению его проводимости в процессе кристаллизации. Установка состоит из термостата, реакционного стакана с двойными стенками и кондуктометра. Кондуктометр представляет низкочастотный мост высокой чувствительности, который может питаться от сети переменного тока, а уравниваться на постоянном токе, что позволяет работать без чувствительного усилителя или осциллографа. Мутность раствора определяется нефелометрически, с помощью установки, представленной на рис. 3.15.

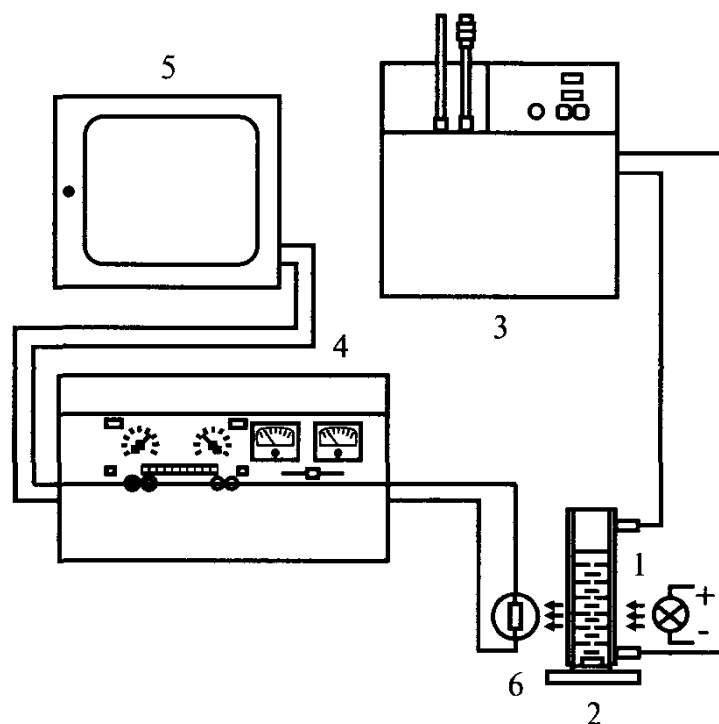


Рис. 3.15. Схема установки для определения индукционного периода кристаллизации солей из пересыщенного раствора:

1 - термостатируемая стеклянная баня; 2 - привод магнитной мешалки;
3 - термостат; 4 - прибор «Титр»; 5 - самописец типа КСП-4; 6 - магнитная мешалка.

Через электролитическую ячейку, помещенную в прибор «Титр», пропускается свет, который падает на датчики-индикаторы. С помощью потенциометра-самописца типа КСП-4 записывается сигнал датчика. Частицы вновь образовавшейся фазы фиксируются по изме-

нению показания прибора за счет уменьшения степени пропускания света. Титрометрические измерения для чистоты и точности опыта проводятся с использованием герметично закрытых стаканов с подвижным дном.

Для исследования гранулометрического состава осадка в пересыщенные растворы помещается металлическая пластинка.

Использование данных методов в комплексе повышает точность исследований, что прослеживается по кривым кинетики кристаллизации сульфата кальция по величине индукционного периода, полученных по результатам определений на рис. 3.16 (Л.Х. Ибрагимов, 1982 г.). Использовался водный раствор сульфата кальция с концентрацией 0,28%. Из рис. 3.16 можно видеть, что величины индукционных периодов, определяемые различными методами, отличаются друг от друга на несколько минут. Величина индукционного периода по данным кондуктометрических измерений (рис. 3.16, кривая 1) несколько выше, а по данным нефелометрии (кривая 2) на 6 мин. ниже, чем величина, измеренная титрометрически (кривая 3). Данное обстоятельство объясняется тем, что в начальный период кристаллизации в растворах имеется большое число заряженных дозародышевых ассоциатов, обладающих высокой подвижностью и способствующих помутнению раствора.

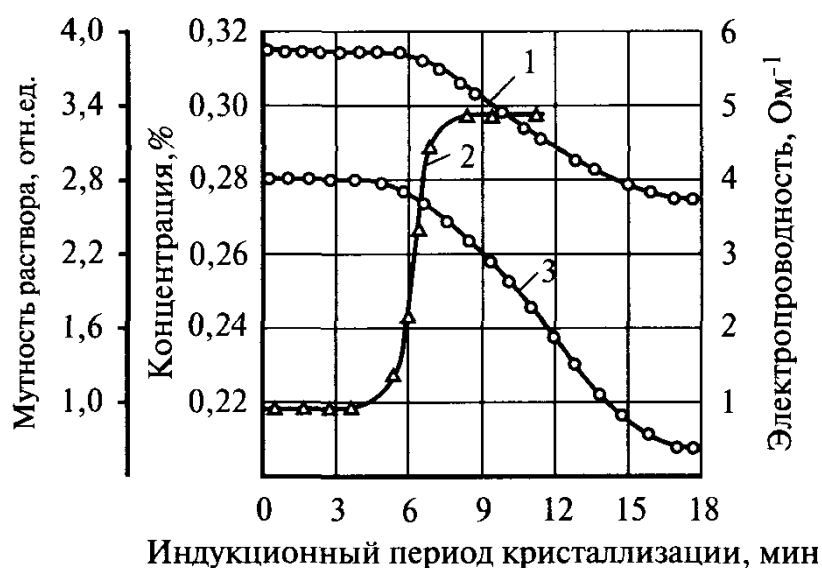


Рис. 3.16. Кристаллизация сульфата кальция в зависимости от электропроводности (1), мутности (2) и концентрации (3) раствора.

Как показывают исследования, попутно добываемые с нефтью воды из солеобразующих скважин представляют в основном метастабильные водно-солевые растворы. При метастабильной области существования растворов кристаллизация солей не может протекать мгновенно, а начинается по истечении определенного индукционно-

го периода. С учетом данного обстоятельства, с использованием вышеописанных методов были проведены исследования кристаллизации солей в зависимости от природы и объемных соотношений различных добавок, вводимых в сульфатно-кальциевые растворы с исходным пересыщением 0,825%, результаты которых представлены на рис. 3.17 [Л.Х. Ибрагимов, И.Т. Мищенко, Д.К. Челоянц, 2000 г.].

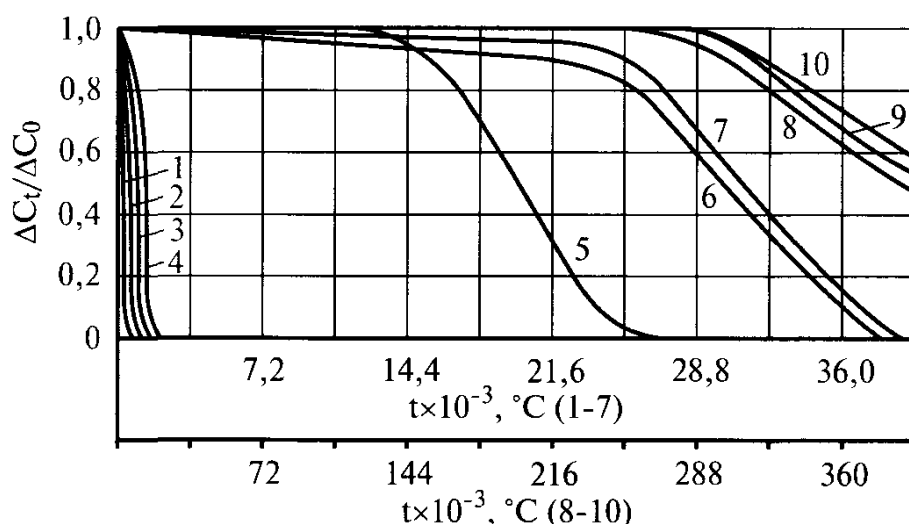


Рис. 3.17. Влияние на кинетику кристаллизации сульфата кальция ингибирующих добавок:

1 - без добавок; 2-10 - с добавками ингибирующих композиций I-IX соответственно; ΔC_0 - исходное пересыщение; ΔC_t - текущее пересыщение, %.

Использовались следующие композиционные составы:

- I. Натриевые соли СЖК $C_{10}-C_{16}$ + алкилсульфонаты фракции $C_{10}-C_{16}$.
- II. СЖК $C_{17}-C_{20}$ + мочевины.
- III. СЖК $C_{18}-C_{20}$ + мочевины.
- IV. НТФ.
- V. Натриевые соли СЖК $C_{10}-C_{16}$ + алкилсульфонат + НТФ.
- VI. Натриевые соли сульфокарбонатных ЖСК $C_{10}-C_{16}$ + НТФ.
- VII. СЖК $C_{17}-C_{20}$ + мочевины + НТФ.
- VIII. Алкилсульфонат + мочевины + ЖСК $C_{18}-C_{20}$ + НТФ.
- IX. Алкилсульфонат + НТФ.

Концентрация от веса пересыщенного раствора для ПАВ составляла 0,004 %, для НТФ - 0,001 %. Для некоторых композиций, содержащих 0,001 % НТФ, использовались следующие оптимальные концентрации компонентов: 0,001 % натриевых солей сульфокарбонатных ЖСК; 0,003 % алкилсульфоната; 0,001 % алкилсульфата + 0,001 % мочевины + 0,001 % СЖК $C_{18}-C_{20}$.

Из рис. 3.17 следует, что наибольшим периодом кристаллизации солей обладают композиции с добавками нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФ), которая в нефтепромысловой практике используется как ингибирующее средство против отложения солей. Композиции с незначительным периодом кристаллизации без добавок НТФ (I-III) благоприятны для гомогенного зарождения твердой фазы, способствующего замедлению скорости осаждения осадков на металлической поверхности.

3.3.2. ВЛИЯНИЕ НА ОТЛОЖЕНИЕ СОЛЕЙ УГЛЕВОДОРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

В комплексный состав солевых осадков, выпадающих при добыче нефти, входит углеводородная составляющая, представленная в основном ароматическими, непредельными углеводородами, сернистыми соединениями, парафинами, смолами и асфальтенами.

Изучению влияния на отложение солей нефтяных компонентов посвящены работы И. З. Ахметшиной (1979, 1982 гг.), где значительная роль отводится нафтеновым кислотам и их солям. Предполагается, что причиной солеотложений служат водорастворимые компоненты нефти, которые переходят в воду вследствие турбулизации потока и смешения нефти с водой.

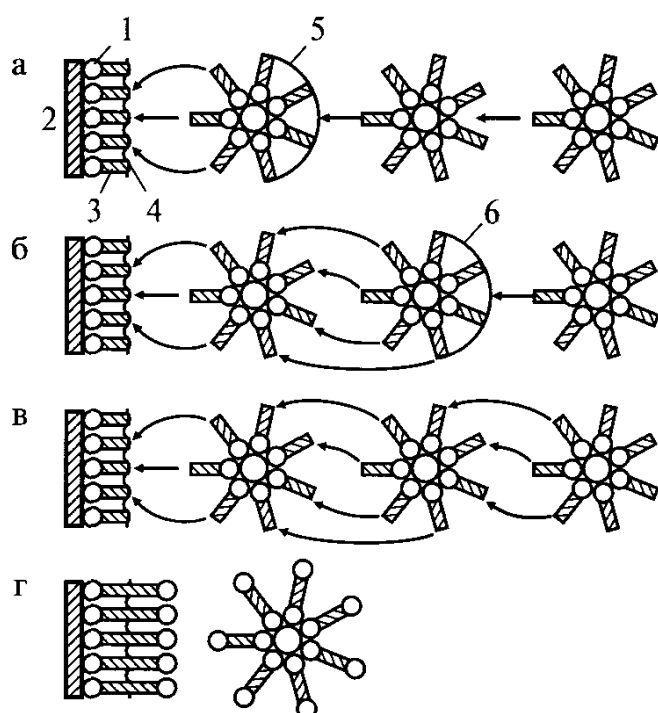


Рис. 3.18. Формирование отложения солей:

1 - полярная часть молекул; 2 - твердая поверхность; 3 - неполярная часть молекул; 4-6 - адсорбционный слой; а, б, в - процесс отложения твердых частиц на поверхности оборудования; г - свободное существование частиц в объеме жидкости

За счет адсорбции водорастворимой органики, главным образом нефтяных кислот и их солей, гидрофобизируются образующиеся в потоке кристаллы солей, что способствует их прилипанию друг к другу, а также прилипанию к гидрофобным поверхностям труб по схеме на рис. 3.18.

По данным исследований органические составляющие солевых отложений обладают избыточной свободной поверхностной энергией, чем объясняется их закрепление на поверхности солевых частиц за счет физической адсорбции. Углеводородные вещества на кристаллах солей становятся центрами селективной флокуляции, то есть объединителями коллоидных частиц в рыхлые хлопьевидные агрегаты.

Исследованиями Ле-Фавра показано, что непредельные углеводороды, особенно ароматические, обладают наибольшей средней молекулярной поляризуемостью. Именно с этими особенностями ароматических и непредельных углеводородов связана высокая адсорбируемость их полярными адсорбентами [В. А. Глембоцкий, 1980 г.], каковыми являются частицы солей. Ароматические углеводороды преобладающе обнаруживаются во всех образцах солевых отложений при добыче нефти.

Влияние нефтяных компонентов на процесс солеотложений подтверждается результатами проведенных экспериментов осадконакопления в динамических условиях [Л. Х. Ибрагимов, И. Т. Мищенко, 2000 г.], что отражено на рис. 3.19.

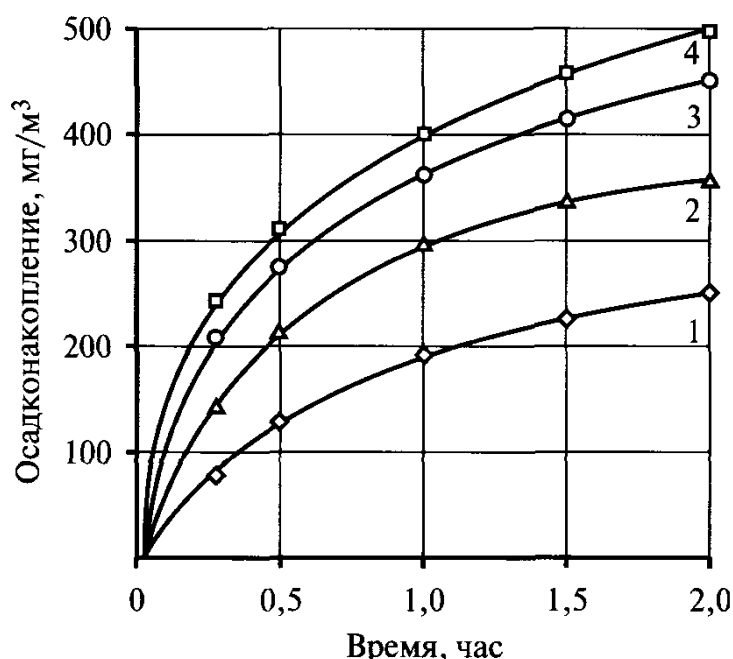


Рис. 3.19. Динамика солеотложений из пересыщенной воды в зависимости от наличия органики:

1 - отсутствие органических компонентов нефти; 2-4 - при введении в раствор органики, выделенной из отложения солей в количестве, (мас.%):
2 - 0,3; 3 - 0,6; 4 - 1,0.

Опыты проводились при температуре 30°C, число Рейнольдса составляло 4000. Результаты опыта свидетельствуют, что с увеличением в растворе органики скорость осадконакопления солей возрастает. Как показали электронно-микроскопические исследования, причиной этому являлась адсорбция органических соединений, образующихся на поверхности труб и солевых частиц, что способствует флокуляции последних. Адсорбция аполярных соединений вызывает поляризацию их молекул в электростатическом поле солевых частиц и стенок труб.

Возрастание дисперсности частиц под влиянием добавки органики связывается как с ее адсорбцией на образующихся частицах, так и с изменением кинетики кристаллизации солей.

В подтверждение данного предположения были выполнены специальные исследования, результаты которых приведены на рис. 3.20.

В присутствии органики, выделенной из солеотложений, индукционный (скрытый) период кристаллизации сульфата кальция из пересыщенного водного раствора ($\Delta C = 7,15$ г/л) незначительно (на несколько минут) увеличивается для Якушкинского и уменьшается для Шаимского месторождения (рис. 3.20).

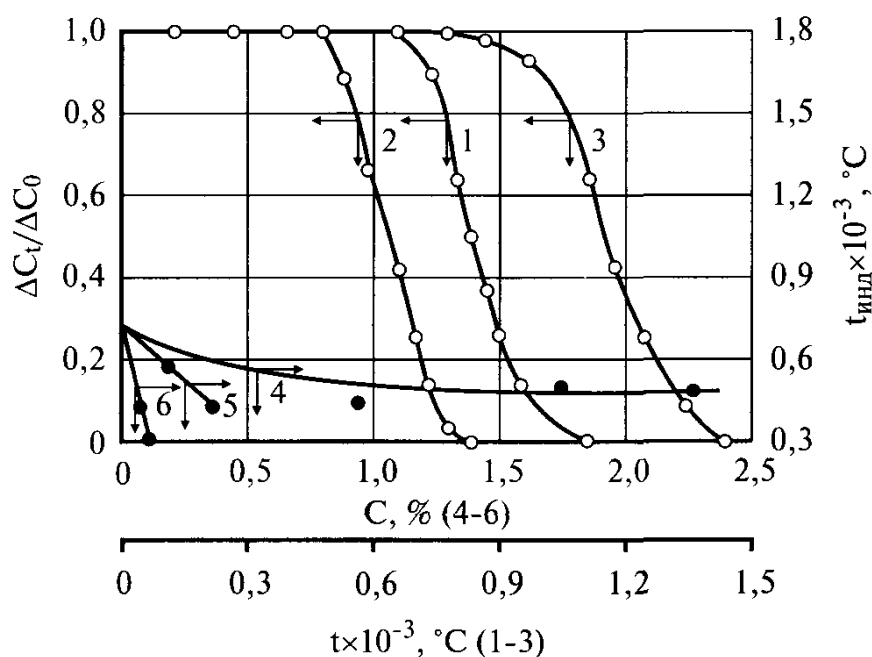


Рис. 3.20. Влияние органики на кинетику кристаллизации сульфата кальция
1 - без добавки органики; 2,3 - с добавками 0,06 мас. % органики из солевых отложений (2) Шаимского и (3) Якушкинского месторождений; 4-6 - зависимость индукционного периода ($t_{\text{инд}}$) кристаллизации сульфата кальция от содержания аполярных (4) и гетерополярных соединений нефти - смол (5) и асфальтенов (6).

Из опыта следует, что наиболее существенное влияние на кристаллизацию солей из пересыщенного раствора оказывают асфальтены и смолы (кривые 4-6, рис. 3.20). Такое действие данных гетерополярных соединений объясняется их собирательной (адсорбционной) способностью на своей поверхности минеральных частиц, превращаясь, таким образом, в центры кристаллизации солей. Добавки экстрагированной органики в зарождении кристаллов солей играют существенную роль, и хотя в большинстве опытов они не намного изменяют индукционный период ($t_{\text{инд}}$), однако по его завершению выпадение солей происходит быстрее, чем без добавок.

Согласно исследованиям (Л. Х. Ибрагимов, 1982 г.), после удаления из состава солеотложений органических соединений прочность осадка уменьшается в среднем на 20-40%. При наличии адсорбционного слоя прочность адгезии солеотложений на стенках труб достигала 2,5-3,8 МПа, а в случае отсутствия - уменьшалась до 0,5-2,2 МПа.

Данные результаты являются очередным подтверждением того, что нефтяные компоненты способствуют скреплению кристаллов солей друг с другом и с твердыми поверхностями нефтяного оборудования, что также согласуется с результатами других исследований.

3.3.3. ТЕХНОГЕННЫЕ УСЛОВИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

На отложение солей при эксплуатации скважин и оборудования, помимо состояния водно-солевой системы и природных факторов, существенное влияние оказывает технологический процесс. Разгазирование, падение парциального давления диоксида углерода, температурные изменения, скорость и степень турбулизации, структура восходящего потока по стволу скважины, состояние поверхности и даже состав металла оборудования - все это в той или иной степени влияет на интенсивность солеотложений. Значительную роль в процессе осадконакопления солей играет газовая фаза. Образующиеся при разгазировании нефти в результате снижения давления ниже давления насыщения пузырьки газа оседают на стенках оборудования, что ведет к образованию многочисленных границ раздела фаз: твердое тело-жидкость-газ, способствующих благоприятным условиям для зарождения солевых кристаллов и их роста. Пузырьки газа прилипают к нефтяным компонентам, которые в свою очередь адсорбируются на кристаллах солей, а слипание частиц между собой увеличивает объем осадка. Этим объясняется одна из причин накопления солевых осадков в скважинах на глубине разгазирования нефти.

Наличие газа в потоке при определенных скоростях его движения способствует переходу от эмульсионной структуры потока к четочной, которая характеризуется чередованием движущихся четок жидкости и газа.

С глубиной перехода от эмульсионной структуры потока к четочной связывается максимальное отложение карбоната кальция вследствие падения парциального давления диоксида углерода CO_2 и снижения растворимости кальцита. А. З. Истомин [1979 г.] были проведены исследования и построены кривые зависимостей давления перехода эмульсионной структуры в четочную (P_{Π}) в функции давления насыщения ($P_{\text{нас}}$) и коэффициента растворимости газа в нефти (α), что отражено на рис. 3.21.

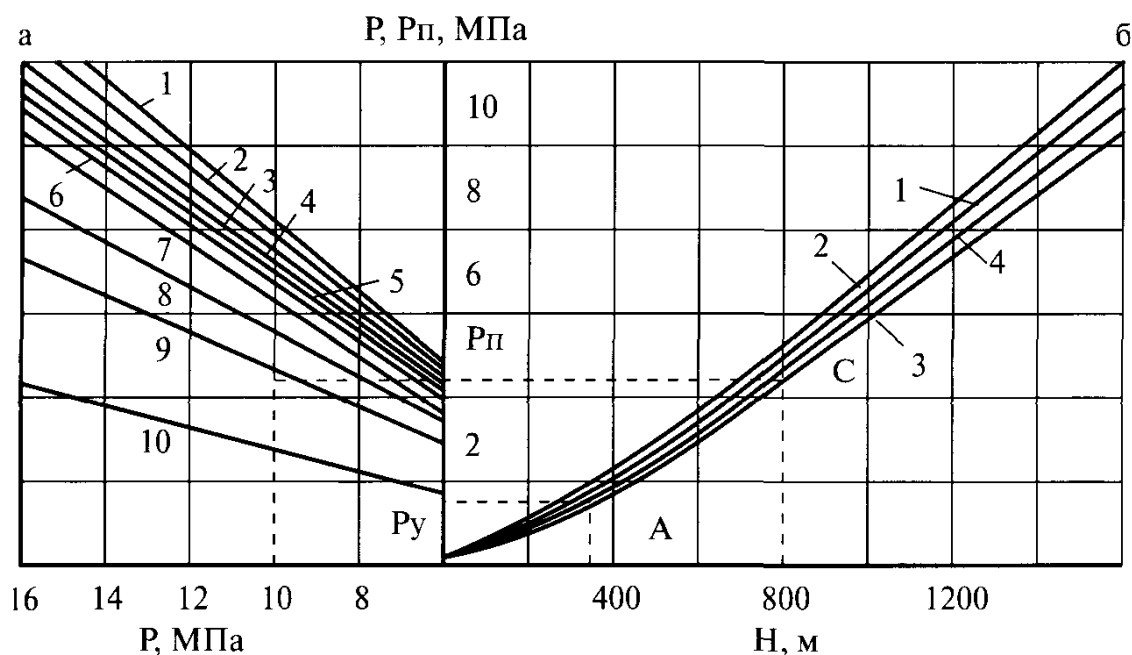


Рис. 3.21. Номограмма для определения глубины наиболее интенсивного осадконакопления солей при различных значениях растворимости газа в нефти (α) и обводнения скважин (n_b):

a - зависимость $P_{\Pi} = f(P_{\text{нас}}, \alpha)$; b - зависимость $P = f(H, n_b)$; 1-10 - $\alpha = 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1$, соответственно; 1-4 - $n_b = 0,3; 0,2; 0,1; 0$, соответственно.

Определение глубины интенсивного солеотложения при переходе от эмульсионной структуры к четочной осуществляется в следующем порядке. Определяется давление перехода эмульсионной структуры в четочную (P_{Π}) по зависимостям в функции давления насыщения ($P_{\text{нас}}$) и коэффициента растворимости газа в нефти (α), представленных на рис. 3.21 (а). Указанные зависимости справедливы для скважин с обводненностью до 25 %.

По известным величинам P_{Π} , P_y (давление на устье скважины), которые откладываются на оси давлений, до пересечения с кривой заданной обводненности (рис. 3.21, б), по разности глубин определяется величина H_{Π} .

Пример: По заданным величинам $P_n=4,5$ МПа, $P_y=1,5$ МПа, n_b (обводненность) = 0 из рис. 3.20 (б) по точкам пересечения А и С находим глубины $H_A=825$ м и $H_C=340$ м. Разность глубин определяет искомую глубину перехода эмульсионной структуры в четочную, т.е. $H_n=H_C - H_A=825-340=485$ м.

Таким образом, прогнозирование глубины максимального солеотложения по стволу скважины дает возможность путем регулирования структуры потока предотвращать или замедлять процесс осадко-накопления солей.

На процесс отложения солей оказывает влияние турбулизация потока. Так проведенные исследования [Л.Х. Ибрагимов и др., 2000 г.] показали, что влияние скорости перемешивания раствора на кинетику кристаллизации солей происходит до определенного предела, например, для сульфата кальция при значениях критерия Рейнольдса - $Re>6950$ индукционный период кристаллизации не уменьшается (рис. 3.22).

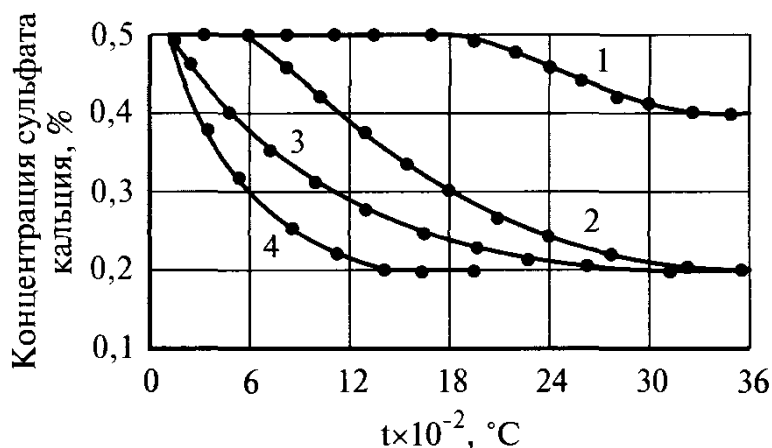


Рис. 3.22. Влияние концентрации сульфата кальция и критерия Рейнольдса на кинетику кристаллизации соли.

Турбулизация потока при определенных условиях способствует образованию зародышей кристаллов солей в растворе, которые при высоких скоростях потока выносятся на поверхность.

В данном случае немаловажную роль играет степень перенасыщения солевого раствора и дисперсности выпадающих частиц. Например, если водно-солевая система приближается к лабильной области состояния пересыщенных растворов, уже малейшее нарушение (перемешивание, турбулизация и пр.) приводит к образованию в объеме потока мелкодисперсной твердой фазы, которая может выноситься восходящим потоком. Так, по данным исследований [А. С. Пантелеев и др., 2000 г.] при увеличении скорости потока от 3,0 до 2,1 м/сек удельная скорость солеотложений уменьшается в среднем в 4 раза.

Проводились расчеты по распределению ионов солей и взвешенных частиц в сечении потока газожидкостной смеси на основе тейлоровской радиальной диффузии по обобщенному уравнению вида:

$$\frac{C-C_0}{C_1-C_0} = \frac{\frac{r^2}{R^2} - \frac{1}{2} \frac{r^4}{R^4}}{\frac{r_1^2}{R^2} - \frac{1}{2} \frac{r_1^4}{R^4}}, \quad (3.12)$$

где C , C_1 и C_0 - концентрация частиц на расстоянии r , r_1 и $r = 0$ (оси потока), соответственно; R - радиус сечения потока; r - расстояние от оси сечения потока.

Результаты показали, что концентрация частиц и ионов у стенок труб в несколько раз выше, чем по оси трубы (рис. 3.23).

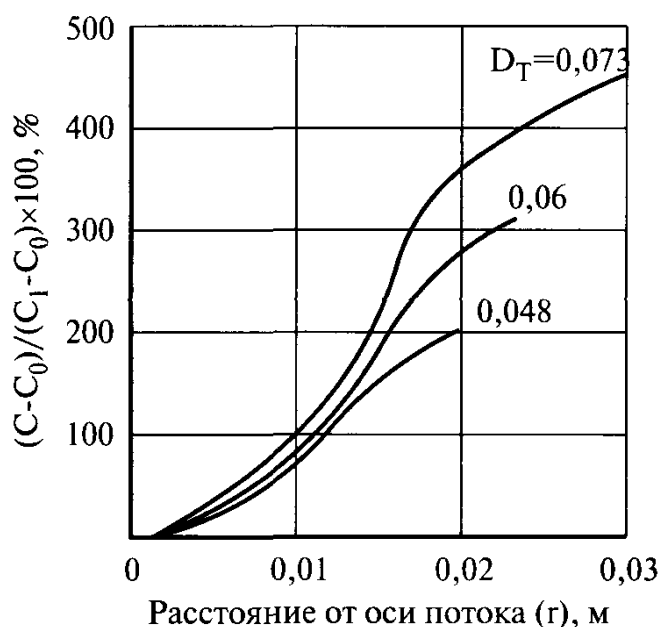


Рис. 3.23. Распределение концентрации ионов солей и взвешенных частиц по сечению потока:

D_T - диаметр трубы; C_0 - концентрация на расстоянии 0,001 м.

Важное значение в процессе осадконакопления солей приобретает состояние поверхности труб. Исследования показывают, что на шероховатой поверхности образуется больше солевых отложений, чем на гладкой. Размеры образующихся частиц солей соизмеримы с высотой микровыступов поверхности, что способствует их удерживанию.

Зарождение большого числа частиц на шероховатой поверхности объясняется повышенной каталитической активностью выступов и углублений. На отшлифованных поверхностях мелкие частицы менее удерживаются, срываются и уносятся потоком. Поэтому одной из мер

предотвращения накопления солевых отложений на поверхностях является их обработка. В связи с этим представляют интерес исследования [А. С. Пантелеев и др., 2000 г.] по изучению явления образования солеотложений на различных материалах, где было показано, что обрастание солями поверхностей зависит не только от их шероховатости, но и от состава материала. Испытывались различные металлы в автоклаве при давлении 14 МПа с раствором сульфата кальция жесткостью 14,26 мг-экв/л без сопутствующих добавок каких-либо химикатов. Результаты исследований приведены на рис. 3.24 в порядке убывания отложений гипса на поверхностях металлов.

Можно видеть, что при всех прочих равных условиях отложения гипса больше образуются на поверхностях, менее обработанных от шероховатости (рис. 3.24, а). Кроме того, в зависимости от электрохимического ряда напряжений гипс наиболее отлагается там, где выше отрицательный потенциал металла (рис. 3.24, б). Для сравнения испытания проводились на пластинах из стекла, где на зеркальной поверхности откладывалось наименьшее количество осадка мелкокристаллической структуры. Относительно состава металла, по данным исследований [А. С. Пантелеев и др., 2000 г.], для уменьшения сульфатно-кальциевых отложений в нефтепромысловой практике рекомендуется применять сплавы меди или хромированное железо.

В реальных условиях нефтедобычи не все техногенные проявления, влияющие на отложение солей, поддаются разграничению. В связи с этим используются обобщенные подходы изучения данного влияния на процесс осадкообразования солей. Так, например, удельную скорость солеотложения (j) связывают с функциональной зависимостью вида $j=f(K, C_T, \Delta t, v)$, которая после преобразований имеет окончательный результат по нижеприведенной формуле:

$$\frac{j \times C_T}{K} = A \left(\frac{C_T \times \Delta t}{v^2} \right), \quad (3.13)$$

где C_T - теплоемкость раствора, дж/кг×град; K - коэффициент теплопередачи, дж/м²×град; Δt - разность температур между раствором и окружающей средой (°C); v - скорость движения потока, м/сек.

Если величины j , Δt и v из формулы (3.13) определяются в процессе эксперимента, то коэффициент теплопередачи K рассчитывается по следующему соотношению:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (3.14)$$

где α_1 и α_2 - соответственно коэффициенты теплопередачи воздуха и

теплоотдачи раствора, $\text{w}/\text{м}^2 \times \text{град}$; δ_1 и δ_2 - соответственно толщины стенки трубы и покрытия, м; λ_1 и λ_2 соответственно коэффициенты теплопроводности материала трубы и покрытия, $\text{w}/\text{м} \times \text{град}$.

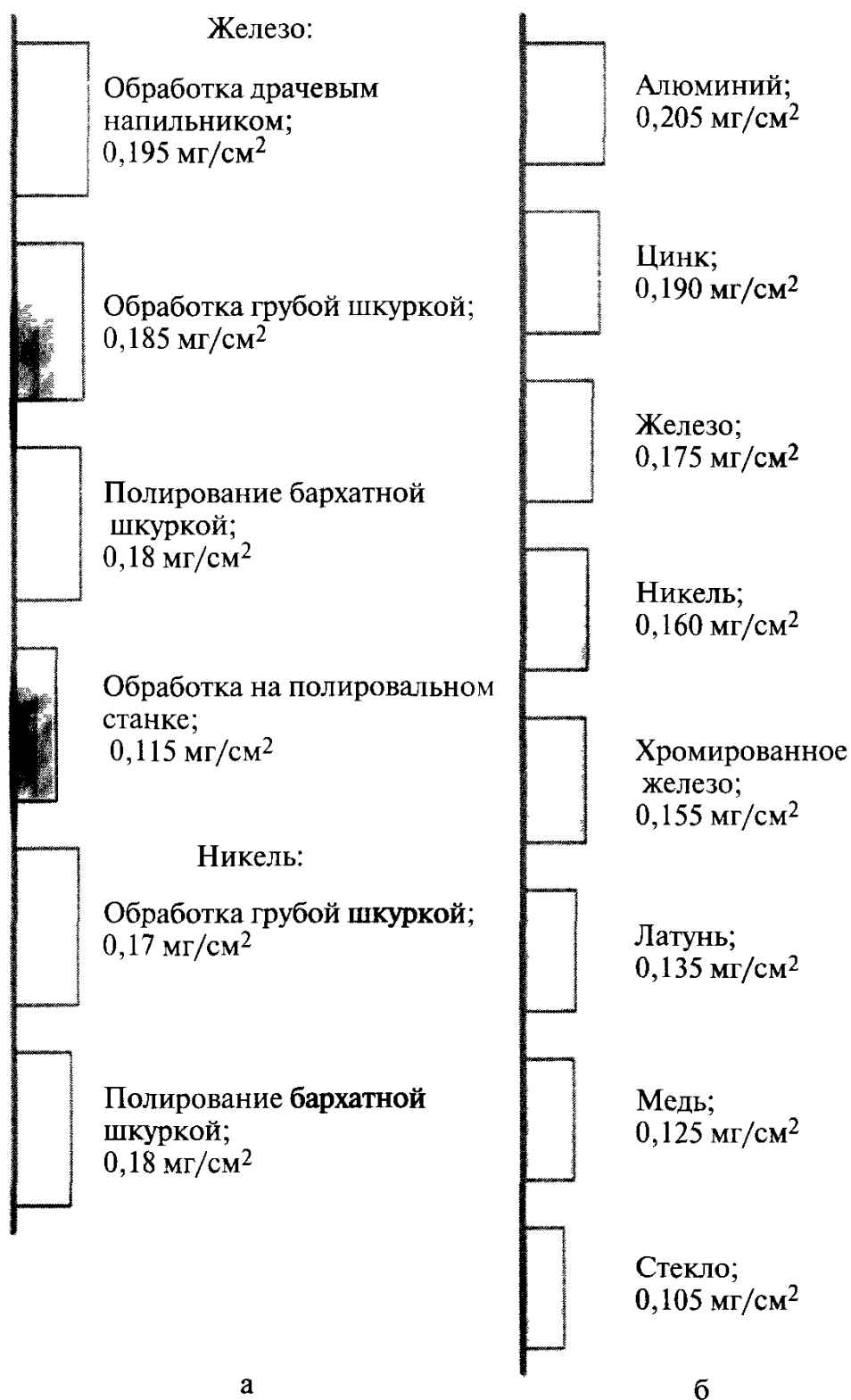


Рис. 3.24. Отложение солей на поверхностях в зависимости от шероховатости (а) и состава (б) металла (по данным исследований А. С. Пантелеева и др., 2000 г.).

Коэффициенты теплопередачи воздуха и теплоотдачи раствора, в свою очередь, определяются по соотношению:

$$\alpha = \frac{Nu \times \lambda}{d},$$

где Nu - критерий Нуссельта: для воздуха $Nu = 0,54 \times (Gr \times Pr) \times 0,25$, так как $(500 < Gr \times Pr < 0,2 \times 10^8)$; для раствора $Nu = 0,021 \times Re^{0,8} \times Pr^{0,43}$; Re , Gr и Pr - соответственно критерии Рейнольдса, Грасгофа и Прандтля ($Gr > Pr$).

Расчеты на основе вышеприведенной формулы (3.13) позволяют осуществлять анализ комплексного влияния техногенных факторов на отложение солей в процессе добычи нефти с подбором соответствующих мероприятий по их снижению и предотвращению. Показательным примером подобного анализа являются результаты, приведенные в работе А.С. Пантелеева и др. [2000 г.]. Для определенной группы материалов на основе расчетов и эксперимента авторами вышеуказанной работы была получена следующая система уравнений:

Для черной стали (Ст.3)

$$\frac{j \times C_T}{K} = 8,688 \times 10^{-3} \times \left(\frac{C_T \times \Delta t}{v^2} \right) \times 0,373. \quad (3.15)$$

Для нержавеющей стали (X18P10T)

$$\frac{j \times C_T}{K} = 8,838 \times 10^{-5} \times \left(\frac{C_T \times \Delta t}{v^2} \right) \times 0,324. \quad (3.16)$$

Для титана (BT-1)

$$\frac{j \times C_T}{K} = 6,346 \times 10^{-5} \times \left(\frac{C_T \times \Delta t}{v^2} \right) \times 0,316. \quad (3.17)$$

Для полимербетона

$$\frac{j \times C_T}{K} = 2,658 \times 10^{-5} \times \left(\frac{C_T \times \Delta t}{v^2} \right) \times 0,373. \quad (3.18)$$

Для стеклопластика

$$\frac{j \times C_T}{K} = 1,514 \times 10^{-6} \times \left(\frac{C_T \times \Delta t}{v^2} \right) \times 0,566. \quad (3.19)$$

Проведенный сравнительный анализ с использованием полученной системы уравнений показал, что удельная скорость солеотложе-

многокомпонентных солевых растворов на нержавеющей стали меньше, чем на черной стали, и соответственно для титана - полимербетона - в 5 и стеклопластика - в 6 раз. Кроме того, были определены пределы факторного влияния на скорость солеотложения, например, выявлено, что теплоемкость солевого раствора в диапазоне 2660 до 2740 Дж/кг×град практически не влияет на скорость отложений, а рост коэффициента теплопередачи от 6,5 до 8,5 Вт/м²×град увеличивает скорость солеотложений в среднем на 10%. Температурного градиента (Δt) свыше 44 увеличивает удельную скорость отложений до 14%. Было также показано, что с увеличением скорости потока в системе скорость солеотложений снижается. Важным фактором солеобразования является использование при добыче нефти и ее внутрипромыслового сбора и подготовки пластовых жидкостей химических реагентов и их композиций, влияющих на состояние пластовых вод и способствующих развитию процесса солеотложения. Для защиты технологического оборудования используются такого рода ингибиторы; акцепторы кислорода, сероводорода, углекислого газа; используются присадки для предотвращения пенообразования и эмульсионобразования; применяются биоциды, растворители и химические реагенты в технологиях повышения нефтеотдачи пластов, многие из которых базируются на отходах химических производств и др. Результаты исследований А. П. Митченко (ИИГАЗ, 1995 г.) было показано, что использование на месторождениях севера Тюменской области таких реагентов как метанол, диэтиленгликоль (ДЭГ) в результате смешивания их с пластовыми водами манганового комплекса стимулировало выпадение карбонатов. К подобным результатам приводило взаимодействие с минерализованной водой ингибиторов коррозии марки ТРЕТА и М-9, находящихся в 5% растворе в спирте.

Осадкообразование солей уже в небольших добавках в пласт технических жидкостей показательно при широком использовании при нефтедобыче, в частности при взаимодействии с гидратообразованием, раствора хлорида кальция при определенных условиях газоконденсатного Уренгойского месторождения [Ильченко и др., 1999 г.]. Использовались 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; и 4,0% концентрации технической жидкости хлорида кальция при взаимодействии с пластовыми водами валанжинской залежи (рис. 3.25). Приведенный пример является свидетельством тому, что при добыче нефти ингибиторы и химические реагенты должны обязательно изучаться на совместимость при взаимодействии с пластовыми водами и техногенными средами месторождения. Таким образом, под влиянием техногенного воздействия в условиях пласта может проявляться как гомогенный, так и гетерогенный

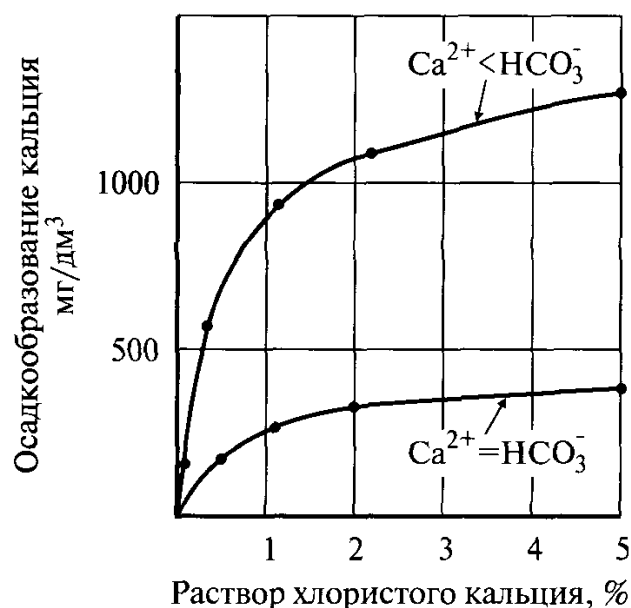


Рис. 3.25. Кальцитобразование при закачке в пласт раствора хлорида кальция на примере пластовых вод Уренгойского месторождения.

механизм процесса солеотложений, что требует, в свою очередь, комбинированных подходов их предотвращения, на основе изучения и анализа причин данного явления.

3.4. ФАКТОРНЫЙ АНАЛИЗ СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПО ПРОМЫСЛОВЫМ ДАННЫМ

В зависимости от геолого-физической характеристики залежей и особенностей их разработки на процесс солеобразования одновременно могут оказывать влияние различные факторы, как природные, так и технологические, и с целью регулирования процесса важно знать их приоритетность действия. Анализ процесса солеобразования по промысловым данным позволяет наиболее полно учесть естественные условия залежи, чего нельзя сделать на искусственных моделях пласта в лабораторных условиях.

При наличии достаточных объемов выборки по тем или иным показателям эффективным средством исследования являются математические методы факторного анализа. Исследования по промысловым данным с использованием методов факторного анализа производились на примере отложений сульфата кальция, как наиболее распространенного типа солеобразования при добыче нефти.

Анализировались следующие группы факторов:

а) параметры продуктивного пласта - содержание сингенетичного гипса в породах пласта (СГ, %), коэффициент относительной песчаности ($K_{\text{песч}}$), этаж нефтеносности (H , м), эффективная нефтена-

сыщенная толщина ($h_{эф}$), начальная нефтенасыщенность ($\eta_{н.н.}$), пористость (m), проницаемость (k).

б) свойства пластовых жидкостей и закачиваемых в пласт вод, содержание асфальтено-смолистых веществ (АС, % вес.), содержание в нефти серы (S, % вес), оптическая плотность нефти (Коп), сульфатно-кальциевое отношение закачиваемых в залежь вод ($[SO_4^{2-}]/[Ca^{2+}]$).

в) технологические факторы - текущее пластовое давление (Рпл, МПа), структурное положение скважины относительно внешнего контура нефтеносности по кратчайшему расстоянию (L , м).

В качестве функции исследования была принята степень насыщения раствора сульфатом кальция, являющаяся определяющим фактором процесса осадкообразования солей. Исключением менее значимых и сильно коррелируемых факторов были выделены наиболее существенные, по которым строились уравнения регрессии (см. табл. 3.7).

Таблица 3.7

Уравнения множественной регрессии для степени насыщения попутных вод сульфатом кальцием (по данным месторождений Самарской области)

Тип коллектора	τ	Уравнения регрессии	R	t_n	F	N
Карбонатный	0,2	$S = -184 + 29,3СГ + 183,4([SO_4^{2-}]/[Ca^{2+}]) - 0,663P_{пл} + 33,37K_{песч}$	0,91	$\frac{37,6}{2,0}$	$\frac{5,41}{1,62}$	50
Карбонатный	0,3	$S = -256,7 + 52,9([SO_4^{2-}]/[Ca^{2+}]) + 61,54СГ + 0,861Н + 134,41S_n$	0,90	$\frac{25,4}{2,0}$	$\frac{4,08}{1,85}$	33
Карбонатный	0,5	$S = -28,75 + 109,9([SO_4^{2-}]/[Ca^{2+}]) + 522,84K_{оп} - 0,05L + 2,96СГ$	0,75	$\frac{11,9}{2,0}$	$\frac{2,97}{1,62}$	50
Терригенный	0,2	$S = 1,02 + 1,72Н + 46,23([SO_4^{2-}]/[Ca^{2+}]) + 1,91S_n$	0,93	$\frac{47,4}{2,0}$	$\frac{7,18}{1,58}$	53

Примечание: S - насыщенность вод сульфатом кальция, г/м³; R - коэффициент корреляции; F , t_n - критерии Фишера и Стьюдента, соответственно (в знаменателе приведены справочные значения при вероятности $P=0,95$); N - число исследованных скважин; τ - кратность промывки, определяемая объемом нагнетания рабочего агента в долях от объема пор пласта.

В целях определения влияния промывки пласта при заводнении на солеобразование рассматривались различные стадии разработки залежей нефти. Приоритетность влияния определяющих факторов на насыщенность вод солями подтверждалось коэффициентами эластичности (табл. 3.8).

Таблица 3.8

Значения коэффициентов эластичности для уравнений в табл.

Тип коллектора	τ	$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]}$	СГ	$P_{\text{пл}}$	$K_{\text{песч}}$	$K_{\text{оп}}$	L	H	$S_{\text{н}}$
Карбонатный	0,2	1,131	0,27	-0,134	0,054	-	-	-	-
Карбонатный	0,3	0,621	0,109		-	-	-	0,077	1,734
Карбонатный	0,5	0,818	0,037		-	0,465	-0,244		
Терригенный	0,2	0,299	-		-	-		0,611	0,012

Примечание: Знак (-) показывает обратную зависимость между функцией цели и выделенным фактором.

На примере вышеприведенных уравнений можно видеть, что на различных стадиях заводнения залежей нефти происходит перегруппировка факторов по степени их влияния на солеобразование. Так, на начальной стадии обводненности залежей ($\tau=0,2$; $\tau=0,3$) определенное влияние оказывают такие факторы, как пластовое давление ($P_{\text{пл}}$, МПа) и неоднородность пласта ($K_{\text{песч}}$ - коэффициент песчаности).

На стадии интенсивного обводнения залежей ($\tau=0,5$) наряду с постоянно действующими факторами ($[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Ca}^{2+}]$) (сульфатно-кальцевое отношение закачиваемых в залежь вод) и содержанием в породе пласта-коллектора сингенетичного гипса (СГ, %) значение приобретает структурное положение скважин относительно внешнего контура нефтеносности (L , м).

Отрицательное значение L связано с тем, что в условиях внутриконтурного заводнения изолированных залежей вода при продвижении к удаленным от нагнетания добывающим скважинам промывает пласт по более удлиненному пути, что способствует большему ее насыщению солями. Отсюда следует, что сокращение пути фильтрации может привести к уменьшению солеобразования.

На солеобразование влияют свойства нефти, на что косвенно указывает оптическая плотность нефти ($K_{\text{оп}}$) и наличие в нефти серы ($S_{\text{н}}$, %). Этаж нефтеносности (H , м) предполагает участие в процессе сульфатообразования погребенных вод. Погребенные воды нефтяных месторождений Урало-Поволжья имеют повышенную сульфатность и зонально тяготеют к сводовым частям структуры залежей.

Таким образом, можно сделать вывод, что причины, влияющие на степень насыщенности вод солями, не однозначны и зависят не только от геологических особенностей месторождения, но и от стадии обводнения залежей.

Наряду с природными факторами существенное влияние на солеобразование оказывают технологические. Рассматривались причины

и условия накопления солевых осадков в нефтяных скважинах. Для исследований использовались более 50 добывающих скважин, отличающихся полнотой информации при эксплуатации в условиях солеобразования. В качестве функции исследования была принята мощность гипсовой пробки (H , м), накапливающейся в эксплуатационной колонне скважины за период от начала ее обводнения до первой чистки. Степень насыщения солями вод, поступающих в скважину, определялась с учетом ее забойных условий. Было рассмотрено более 15 факторов, определяющих параметры работы скважины, ее производительность, техническое состояние и конструктивные особенности, тип оборудования и другие. Расчетами на ЭВМ с последующим исключением несущественных факторов была получена зависимость:

$$H_2 = 8,042 + 0,706S + 0,068\Delta P - 1,696v + 0,219Q_v + 5,109V - 3,814 K_{\text{прод}}, \quad (3.19)$$

где S - степень насыщения поступающих в скважину вод сульфатом кальция, г/м³; $P = P_{\text{нас}} - P_{\text{заб}}$ - разность между давлением насыщения нефти газом и забойным давлением, МПа; v - скорость потока жидкости в эксплуатационной колонне скважины до приема подъемного лифта, см/сек; Q_v - количество отобранной воды из скважины с начала ее обводнения до первой чистки от гипсовой пробки, тыс. м³; V - свободный объем в эксплуатационной колонне до приема подъемного лифта, м³; $K_{\text{прод}}$ - коэффициент продуктивности скважины, т/сут/(МПа). Уравнение (3.19) имеет следующие статистические характеристики: $R=0,94$ - коэффициент корреляции; $R^2=0,88$ - коэффициент множественной детерминации; $t_R=48$ и $F=8,28$ - критерии, определяющие значимость коэффициентов множественной корреляции и уравнения регрессии, соответственно. В данном случае расчетные значения t_R и F превосходят критические (справочные), соответственно 2,0 и 1,62 (при $P=0,95$), то есть значимы. Коэффициенты эластичности соответственно факторам равны $S=1,02$; $\Delta P=(-0,038)$; $v=(-0,035)$; $K_{\text{прод}}=(-0,031)$; $Q_v=0,02$ и $V=0,114$.

Полученные зависимости позволяют выделить три основные группы факторов, определяющих кинетику солевых отложений в скважинах.

К первой группе относятся факторы, характеризующие свойства пластовой системы в процессе закачки в залежь воды. Комплексным отражением внутрипластовых процессов является степень насыщения вод солями (S). Вторая группа факторов несет информацию о технологических особенностях системы разработки. В частности, параметр $\Delta P = P_{\text{нас}} - P_{\text{заб}}$ определяет состояние разработки залежи с перехо-

дом на естественный режим истощения. Величины Q_v , v , $K_{\text{прод.}}$ характеризуют степень промывки пласта рабочим агентом при заводнении и активность системы воздействия. Третья группа факторов определяет технические условия подъема жидкости по стволу скважины. Например, величина v показывает пропускную способность подъемного лифта, а величина V - глубину его спуска в скважину. Анализ полученной модели позволяет сделать вывод о выборе системы заводнения и условий эксплуатации скважин. Развитие режима растворенного газа недопустимо, так как нарушается термодинамическое равновесие, что способствует интенсивному солеобразованию. Увеличение скоростей потоков в фонтанном лифте снижает солеобразование, что обеспечивается в результате применения высокопроизводительных активных систем воздействия. Техническими средствами профилактики солеобразования в скважинах могут служить уменьшение объема колонны от забоя до приема фонтанного лифта и увеличение скоростей потока за счет спуска «забойных» хвостовиков. Превалирующее влияние фактора насыщения вод солями (S) показывает, что для предотвращения солеобразований в скважинах необходимо тщательно подходить к выбору источников нагнетания или производить соответствующую обработку закачиваемых в нефтяную залежь вод.

Изучалось влияние систем воздействия на солеобразование в скважинах. Выбирался объект, характерными особенностями которого являлись гидродинамическая изолированность залежи от пластовой водонапорной системы; наличие одно- и трехрядных систем расположения скважин и различная их удаленность от источников нагнетания; заводнение при различных давлениях нагнетания (от 6 до 10 МПа); постоянный длительный контроль за процессом солеобразования, что позволило отразить влияние систем воздействия на солеобразование при постоянных геолого-физических условиях залежи. Было отмечено, что при увеличении числа рядов добывающих скважин степень насыщения вод солями растет, а минимальное ее значение достигается при однорядной блоковой системе заводнения. При обводнении добывающих скважин, расположенных в разрезающих рядах нагнетания, что относится к элементам площадной системы воздействия с наибольшей активностью, отмечался дефицит насыщения вод солями. Отмечено также, что динамика насыщения вод солями хорошо согласуется с динамикой средневзвешенного пластового давления в зоне нагнетания и темпом закачки воды в пласт, с ростом которых насыщенность вод солями снижается. Был сделан вывод, который подтвердился на практике, что использование активных систем воздействия на нефтяной пласт в сочетании с повышенным давлением нагнетания способствует снижению солеобразования в скважинах.

ВНУТРИПЛАСТОВОЕ ОСАДКООБРАЗОВАНИЕ СОЛЕЙ

Факт отложения неорганических солей в нефтяных пластах при их разработке отмечается многими исследователями, однако до настоящего времени данный вопрос остается малоизученным. Еще в 60-х годах прошлого столетия отложение в пласте карбонатных солей было установлено Ш. Ф. Мехтиевым и др. [1969 г.] в условиях разработки нефтяных месторождений Азербайджана. Данное обстоятельство подтверждалось исследованиями ПермНИПИнефти (Л. Б. Лялина и др., 1980 г.) при изучении химического состава образцов керна из продуктивных пластов Ярино-Каменноложского месторождения Пермской области, эксплуатация которого осуществлялась в условиях солеобразования с преобладанием гипса. Керна продуктивных пластов исследовался до начала солеобразования и из скважин-дублеров, пробуренных в зоне интенсивного отложения гипса. В образцах керна из скважин-дублеров было установлено до 40 % аномального содержания солей по сравнению с их фоновым сингенетическим содержанием в породах продуктивного пласта от 0,02 до 1 %, что отражено на примере двух из девяти скважин в табл. 4.1.

Таблица 4.1

**Химический состав образцов керна пород продуктивного пласта
Ярино-Каменноложского месторождения в зоне интенсивного солеобразования**

Глубина отбора кернa, м	Содержание компонентов, % (сушка пробы при 110°C)				
	Нерастворимый осадок	CaCO ₃	MgCO ₃	CaSO ₄	R ₂ O ₃
Яринская площадь, скв. 742					
1674,8 - 1679,2	72,62	5,89	0,65	19,55	0,6
1679,2 - 1682,7	70,76	0,14	0,48	26,43	0,74
1636,7 - 1691,2	98,06	0,69	0,04	0,02	0,16
1695,7 - 1700,2	89,11	1,21	0,12	6,83	0,54
1709,2 - 1712,2	98,52	0,39	0,15	0,03	0,22
Каменноложская площадь, скв. 786					
1337,0 - 1344,5	0,52	94,82	2,4	0,05	0,32
1344,5 - 1351,5	5,6	89,07	1,38	1,33	0,13
1351,5 - 1359,2	1,0	90,66	1,69	5,71	0,13
1359,2 - 1367,2	0,36	90,93	8,43	0,22	0,33
1367,2 - 1382,6	0,23	37,06	27,39	34,71	0,28
1382,6 - 1390,6	0,3	36,49	26,14	36,13	0,21

Примечание: по данным ПермНИПИнефть.

Образование солеотложений в поровых каналах пласта отмечалось в результате изучения шлифов кернового материала методом электронно-микроскопического анализа [Л. Х. Ибрагимов и др., 2000 г.]. Образцы керна были отобраны из скважин месторождений Узень и Жетыбай (Казахстан) на участках пласта, охваченного процессом заводнения. Эксплуатация данных месторождений характеризуется условиями интенсивного солеотложения. В шлифах керна, отобранного на глубине 1338,6 м и в интервалах глубин 1343-1344 м (скв. 4345) и 1172-1174 (скв. 2023) месторождения Узень фиксировались новообразования неорганических солей. 3,2% изученного объема керна содержали вторичные осадки аморфной структуры. Таким образом, полученные результаты подтверждали высказанное положение о возможном солеобразовании в пласте в процессе разработки залежей.

Прямые определения внутрипластового осадкообразования путем отбора керна сопряжены с трудоемкими и дорогостоящими работами и не могут иметь массового характера, как, например, отбор проб попутно добываемых с нефтью вод, что необходимо для прогнозных оценок. В связи с этим, наряду с теоретическими и экспериментальными исследованиями необходимы методы контроля за процессом на основе данных комплекса промысловых наблюдений и исследований работы скважин, оборудования, эксплуатации залежей, показатели которых согласуются с осадкообразованием солей.

4.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЫПАДЕНИИ СОЛЕЙ В ПЛАСТЕ

В соответствии с теорией кристаллизации солей рост новой фазы возможен в объеме, превышающем критическую массу зародыша кристалла, размер которого может определяться по формуле Томсона-Кельвина:

$$r > r_{кр} = \frac{2\sigma \times M}{\rho \times R \times T \times \ln \frac{C}{C_0}}, \quad (4.1)$$

где $r_{кр}$ - критический радиус зародышей кристаллов, 10^{-6} м; C_0 и C - соответственно концентрация соли в насыщенном и пересыщенном растворе; M и ρ - соответственно молекулярная масса и плотность зародыша новой фазы, кг и кг/м^3 ; T - абсолютная температура по Кельвину [$^\circ\text{C} = (^\circ\text{C} + 273,2)^\circ\text{K}$]; σ - поверхностное натяжение на границе контакта твердой частицы с раствором Н/м; R - универсальная газовая постоянная.

Зная критический радиус зародыша ($r_{кр}$) можно определить его критическую массу ($m_{кр}$):

$$m_{кр} = \rho \times V_{кр}, \quad (4.2)$$

где $V_{кр} = \frac{4 \times \pi \times r_{кр}^3}{3}$, если принять, что пора имеет шарообразную форму,

то $V = \frac{4 \times \pi \times r^3}{3}$, где r - радиус поры.

На самопроизвольное образование зародышей кристаллизации соли влияет степень перенасыщения раствора, поэтому при оценке возможности отложения солей в порах пласта необходимо знать величину:

$$A_{\Delta C} = \frac{V \times \rho_c \times \Delta C}{100}, \quad (4.3)$$

где A - количество соли в каком-либо объеме $\Delta C = C - C_0$; C - количество соли в 100 г раствора; ρ_c - плотность раствора; V - средний объем пор пласта.

Таким образом, с использованием формул (4.1) - (4.3) можно рассчитать, при какой степени перенасыщения раствора (C/C_0) возможно образование солей в пласте. Если при заданном перенасыщении раствора C/C_0 и принятом размере пор (r , мкм) будет соблюдаться неравенство $A_{\Delta C} < m_{кр}$, то возникновение кристаллического зародыша в рассматриваемой пористой среде невозможно.

Пример: Имеем относительно гипса ($CaSO_4 \times 2H_2O$) его концентрацию $C = 0,2043$ г. $C_0 = 0,2037$ г, то есть $C/C_0 = 1,003$; $\rho_c = 1$ г/см³; $\rho = 2320$ кг/м³; $T = 25^\circ C = 298^\circ K$; $M = 172,17$; $\sigma = 0,37$ Н/м; $R = 8,315$ (Н/град. \times моль).

Соответственно уравнениям (4,1) и (4,2) находим:

$$r_{кр} = \frac{2 \times 0,37 \times 0,17217}{2320 \times 8,31 \times 298 \times \ln 1,003} = 7,392 \times 10^{-6} \text{ м},$$

$$m_{кр} = 2320 \times (4/3) \times 3,14 \times (7,392 \times 10^{-6})^3 = 3,923 \times 10^{-12}.$$

Если принять средний размер пор 30 мкм, то по формуле (4.3) находим:

$$A_{\Delta C} = \frac{(4/3) \times 3,14 \times (15 \times 10^{-4})^3 \times 1 \times (0,2043 - 0,2037)}{100} = 8,478 \times 10^{-14}.$$

Из расчетов следует, что $A_{\Delta C} < m_{кр}$, то есть при заданном перенасыщении раствора $C/C_0 = 1,003$ и размере пор 30 мкм возникновение критического зародыша гипса невозможно.

С целью ориентировочных оценок применительно к месторождениям Урало-Поволжья (средний размер поровых каналов 30 мкм) и п-ова Мангышлак (размер пор от 13 до 20 мкм) по известным значениям поверхностного натяжения (σ), взятым из литературных источников, были рассчитаны критические размеры зародышей новой фазы отдельных солей (табл. 4.2). Расчеты производились при минимальных значениях перенасыщенности вод солями.

Таблица 4.2

Размеры зародышей солей в зависимости от величин поверхностного натяжения на границе твердой фазы и раствора

$CaSO_4 \times 2H_2O$		$BaSO_4$		$SrSO_4$	
$\sigma \times 10^3, \text{ Н/м}$	$r_{кр} \times 10^{-6}, \text{ м}$	$\sigma \times 10^3, \text{ Н/м}$	$r_{кр} \times 10^{-6}, \text{ м}$	$\sigma \times 10^3, \text{ Н/м}$	$r_{кр} \times 10^{-6}, \text{ м}$
12	0,003	107	0,0257	84	0,0038
20	0,005	123	0,0295	86	0,0039
136	0,04	150	0,0360	400	0,0633
370	0,02	310	0,0744		
1050	0,28	520	0,1248		
3310	0,0894	1250	0,3001		
		1300	0,312		
		3330	0,7992		

Как можно видеть из табл. 4.2, при минимальной степени перенасыщения раствора значения $r_{кр}$ в зависимости от величины поверхностного натяжения значительно отличаются и все они меньше радиуса поровых каналов, что свидетельствует о возможности осадкообразования рассматриваемых солей в пласте. Однако дать однозначную количественную оценку величин критических зародышей кристаллов солей не представляется возможным.

В результате экспериментальных исследований Б. М. Лейберта, Ш. С. Гарифуллина (1980 г.) дано приближенное решение задачи о распределении осадка, выпадающего в круглом пласте при смешении химически несовместимых вод в процессе заводнения залежей нефти. Было показано, что количество солевого осадка, образующегося в пласте, значительно меньше, чем при смешении вод в свободном объеме и приближенно может определяться соотношением:

$$g_v = \frac{G}{4 + 9,6 \times \ln(l)}, \quad (4.4)$$

где g_v - количество осадка, выпадающего в единице объема пор пласта на расстоянии l (м) от нагнетательной скважины; G - количество осадка, выпадающего при смешении вод в свободном объеме.

Было также показано, что плотность осадкообразования в пласте убывает по мере удаления от стенки скважины и наиболее интенсивно происходит в призабойной зоне пласта.

Образование солевых осадков в пласте отличается от их выпадения при смешении несовместимых растворов в свободном объеме. Смешение водных растворов в пористой среде реального пласта имеет в основном диффузионный характер, и солеобразование, как результат смешения растворов в свободном объеме, может рассматриваться лишь в некотором приближении.

За период прохождения по пласту переднего и заднего фронтов зоны смешивания вод (растворов) образуется среднее по составу смеси количество осадка (\bar{G}), которое для труднорастворимых солей может определяться как смешение в свободном объеме по уравнению:

$$\bar{G} = \frac{1}{a_2 - a_1} \int_{a_1}^{a_2} G da \approx \int_0^1 G da, \quad (4.5)$$

где a_1 и a_2 - объемная доля в смеси закачиваемой в залежь воды, при которой, соответственно, начинается и заканчивается выпадение осадка.

Интегрирование сводится к решению, описанному В. И. Назароком и Ю. М. Островским (УкргипроНИИнефть, 1977 г.) для случая смешения химически несовместимых водных растворов, в каждом из которых имеется по одному из солеобразующих ионов:

$$\bar{G} = 0,5 \times (An + Kt) - \bar{K}t - 4LM_A^2 M_K \times \left\{ \left[\ln \frac{Kt \times M_A + M_A \sqrt{(Kt)^2 - 4LM_K^2}}{An \times M_K + M_K \sqrt{(An)^2 + 4LM_A^2}} - 2LM_A^2 M_K^2 \times \right. \right. \\ \left. \times \left[\left(\frac{1}{Kt \times M_A + \sqrt{(Kt \times M_A)^2 + 4LM_A^2 M_K^2}} \right)^2 - \left(\frac{1}{-An \times M_K + \sqrt{(An \times M_K)^2 + 4LM_A^2 M_K^2}} \right)^2 \right] \right\},$$

где $\bar{K}t$ - средняя по составу смеси концентрация солеобразующего катиона, определяемого по выражению:

$$\bar{K}t = 0,25 \times \left(Kt - \frac{M_K}{M_A} \times An + \frac{M_K^2}{M_{An}^2} \times \frac{An \sqrt{(An)^2 + 4LM_A^2}}{Kt \times M_A + An \times M_K} + \frac{Kt \sqrt{(Kt)^2 + 4LM_K^2}}{Kt \times M_A + An \times M_K} \right) -$$

$$- \frac{LM_A M_K^2}{Kt \times M_A + An \times M_K} \times \ln \frac{M_K \left(-An + \sqrt{(An)^2 + 4LM_A^2} \right)}{M_A \left(Kt + \sqrt{(Kt)^2 + 4LM_K^2} \right)},$$

где An и $\bar{K}t$ - исходные концентрации солеобразующих, соответственно, аниона в закачиваемом в пласт растворе и катиона - в пластовой воде, г/л; M_A и M_K - молекулярная масса, соответственно, солеобразующих аниона и катиона; L - константа произведения растворимости солеобразующего соединения, соответствующая равновесному состоянию при определенных термобарических условиях.

Для расчетов в широком диапазоне термобарических условий и изменения химического состава смешиваемых растворов константу произведения растворимости (K) для наиболее распространенных при добыче нефти типов солевых отложений рекомендуется определять по обобщенной на основе экспериментальных данных зависимости [Дж. Оддо и М. Томсон, Хьюстон, 1998 г.], вида:

$$pK = a + bT + cT^2 + dP + eI^{0.5} + fI + gI^2 + hTI^{0.5}, \quad (4.6)$$

где $K = 10^{-pK}$; T - температура в градусах Фаренгейта, $^{\circ}F [^{\circ}F = (1,8 T^{\circ}C + 32)]$; P , psi [$P(\text{psi}) = 145,032 P(\text{МПа})$]; μ - ионная сила раствора (моль); a, b, c, d, e, f, g, h - эмпирические коэффициенты, которые в пересчете в метрическую систему единиц ($^{\circ}C$, МПа) приведены в табл.

Таким образом, автоматизация расчетного процесса на компьютерной основе по вышеприведенной схеме значительно упрощает количественные оценки выпадения солевого осадка в пласте при любых соотношениях смешения растворов и термобарических условий, что не позволяет использование табличных значений констант, которые отражают лишь единичный, частный случай.

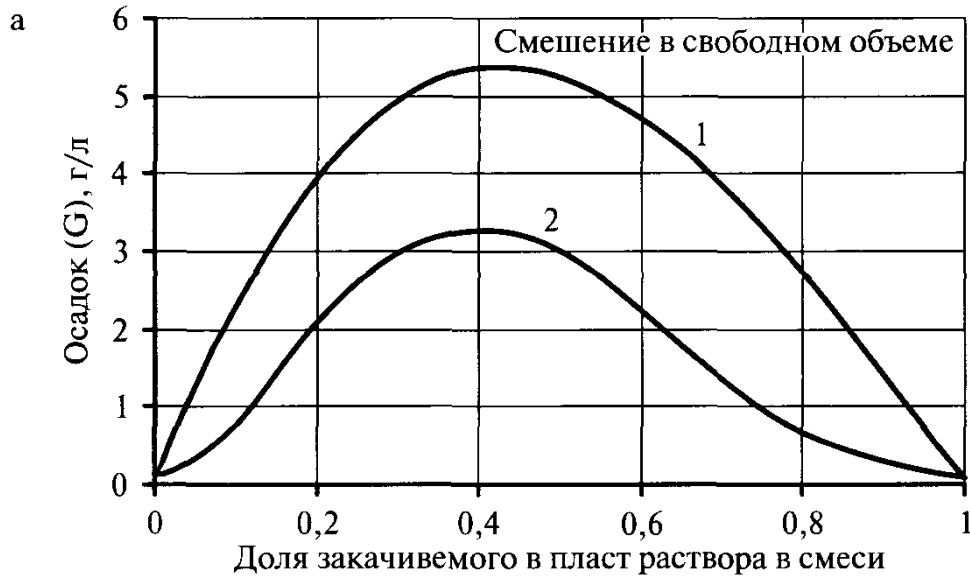
Пример: С целью нефтевытеснения по технологии внутрипластового осадкообразования решалась задача распределения осадка по пласту при закачке в залежь 1%-ного раствора каустической соды. Предполагалось, что в зоне дренирования раствор каустика будет смешиваться как с пластовой водой с минерализацией (M) 254 г/л, так и попутно добываемой при утилизации ее в пласт в процессе заводнения. Составы смешиваемых с раствором каустика вод представлены в табл. 4.3.

Пластовая температура и давление, соответственно, составляют $26^{\circ}C$ и 14,6 МПа.

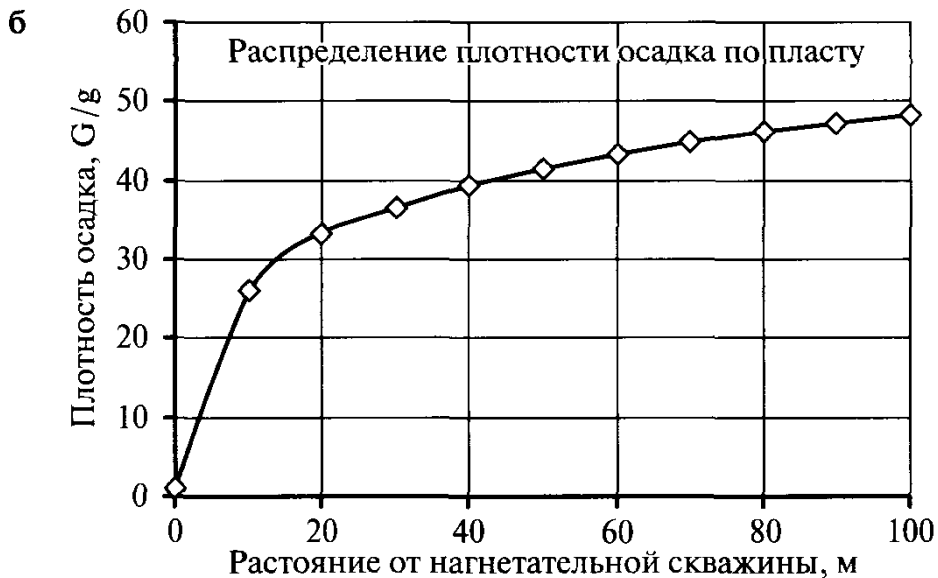
Таблица 4.3

Состав вод при смешении с раствором каустической соды

Вода	Ионный состав, г/л						
	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	М
Пластовая	156,7	0,11	0,08	13,7	6,2	77,5	254
Попутная	56,5	0,28	0,06	6,4	1,4	27,9	92,6



При смешении раствора: 1 – с пластовой водой,
2 – с попутно добываемой при заводнении пласта
пресной водой.



G – осадок при смешении в свободном объеме,
g – осадок в единице объема пор пласта.

Рис. 4.1. Внутрипластовое осадкообразование солей на примере участка щелочного заводнения Гожанского нефтяного месторождения Пермского края.

Результаты расчетов на основе компьютерной программы приведены выше (на рис. 4.1) на примере опытного участка щелочного заводнения Гожанского нефтяного месторождения в Пермской области. Из рисунка следует, что процесс осадкообразования солей в рассматриваемом случае будет происходить во всем диапазоне смешиваемых вод с 1% - ным раствором каустической соды (см. рис. 4.1, а). По распределению плотности осадка, представляющей кратность его выпадения в единице объема при смешении в свободном объеме к смешению в пластовых условиях - G/g (см. рис. 4.1, б), наиболее интенсивное солеотложение в пласте предполагается в его призабойной зоне. По значениям пористости пород продуктивного пласта, его толщины и расхода жидкости с использованием расчетной кривой не представляет сложности определить весовое количество осадка, выпавшего в объеме пласта.

Проводились исследования по влиянию внутрипластового осадкообразования солей на проницаемость пласта-коллектора при смешении закачиваемых в залежь вод с пластовыми (И. Л. Мархасин, С.Ф. Люшин, Б.М. Лейберт, Л.Х. Ибрагимов и др., 1972, 1980, 1988 гг.).

Рассмотрим оценку влияния солеотложений на пропускную способность пор и трещин пласта исходя из формулы Козени-Кармана по определению проницаемости пористых сред:

$$k = \frac{m^3}{f \times L^2 \times S^2}, \quad (4.7)$$

где m - пористость; f - коэффициент, учитывающий форму поровых каналов; L - извилистость поровых каналов; S - удельная поверхность, представляющая отношение площади суммарной открытой поверхности частиц (F) к объему образца породы (V). Если ввести обозначение:

$$\frac{1}{f \times L^2} = A = \text{const} \text{ и } V_{\text{пор}}(\text{объем пор}) = m \times V,$$

то формула (4.7) приводится к виду:

$$k = A \times \frac{V_{\text{пор}}^3}{F^2 \times V}. \quad (4.8)$$

Если объем солевых отложений обозначить как $V_c = \Delta_c \times F$, где Δ_c - толщина солевого осадка в поровых каналах пласта, тогда проницаемость пористой среды при наличии солей (k_c) примет вид:

$$k_c = A \times \frac{m^3 \times V^2}{F^2} \left(1 - \frac{\Delta_c \times F}{V_{\text{пор}}} \right)^3. \quad (4.9)$$

С учетом формул (4.8) и (4.9) можно записать:

$$k_c = k \times \left(1 - \frac{\Delta_c \times F}{V_{\text{пор}}}\right)^3 = k \times \left(1 - \frac{\Delta_c}{\delta}\right)^3; \quad \frac{k_c}{k} = \left(1 - \frac{\Delta_c}{\delta}\right)^3, \quad (4.10)$$

где $\delta = \frac{V_{\text{пор}}}{F} = \frac{m \times V}{F} = \frac{m}{S}$, - гидравлический радиус порового канала.

Таким образом, по соотношению проницаемостей пористой среды с солеотложениями и без солеотложений можно оценивать пропускную способность поровых каналов.

Подобным образом оценивается влияние солеотложений на пропускную способность трещин породы.

Коэффициент проницаемости трещинных пород определяется по формуле:

$$k_T = A \times b_T^3, \quad (4.11)$$

где A - числовой коэффициент, зависящий от геометрии системы трещин в породе; b_T - ширина трещины.

Ширина просвета трещины при наличии в ней солеотложений (b_{TC}) будет определяться по разности $b_{TC} = b_T - 2\Delta_c$, где Δ_c - толщина солевого слоя в трещинах. Исходя из этого коэффициент проницаемости трещинных пород с солеотложением будет определяться по формуле:

$$k_{TC} = A \times (b_T - 2\Delta_c)^3 = A \times b_T^3 \times \left(1 - \frac{2\Delta_c}{b_T}\right)^3. \quad (4.12)$$

Из соотношения проницаемостей, определяемых по формулам (4.11) и (4.12), оценивается пропускная способность трещины из-за отложения солей.

$$\frac{k_{TC}}{k_T} = \left(1 - \frac{2\Delta_c}{b_T}\right)^3. \quad (4.13)$$

В настоящее время на основе осадкообразования солей в пласте создаются различные технологии с целью наиболее полного извлечения нефти из недр.

4.2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ ПРИ ТЕХНОЛОГИЯХ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

Принцип внутрипластового осадкообразования успешно используется в технологиях повышения нефтеотдачи пластов за счет снижения проводимости высокопроницаемых промытых зон коллектора и увеличения охвата пласта воздействием. Главным в реализации подобных технологий является умение регулировать процесс осадкообразо-

вания во избежание «вредной» закупорки пласта.

В связи с этим представляют интерес осадкообразующие технологии щелочного воздействия на пласт и, в частности, технология щелочно-силикатного заводнения, заключающаяся в попеременной закачке в пласт оторочек раствора силиката щелочного металла и раствора соли двухвалентного металла, разделенных оторочкой пресной воды. Простым способом регулирования процесса внутрипластового осадкообразования при реализации подобных технологий считается изменение размеров оторочек и концентрации реагентов в закачиваемых растворах [А.Т. Горбунов, Л.Н. Бученков, 1989 г.].

Рассмотрим результаты изучения механизма и регулирования процесса нефтевытеснения с использованием внутрипластового осадкообразования солей на примере лабораторного и математического моделирования.

Физическое моделирование

Представляют интерес модельные исследования, проведенные М.П. Арушановым и Л.Н. Бученковым по регулированию подвижности вытесняющего агента при помощи внутрипластового осадкообразования, когда в пласт предлагается попеременно закачивать раствор силиката натрия Na_2SiO_3 , как сравнительно сильную щелочь, и раствор соли кальция $CaCl_2$, разделяемые буферной оторочкой из пресной воды.

При моделировании внутрипластового осадкообразования процесса щелочно-силикатного заводнения использовалась установка, представленная на рис. 4.2.

Модель пористой среды (3 из рис. 4.2) представляла трубы из нержавеющей стали и оргстекла (длиной 100 и 55 см с внутренним диаметром 2 и 2, 5 см), которые заполнялись кварцевым молотым песком проницаемостью в пределах 0,33-1,44 мкм².

В предварительно водонасыщенную модель попеременно закачивались оторочки раствора силиката натрия - Na_2SiO_3 и хлористого кальция - $CaCl_2$, разделенные буферной оторочкой пресной воды. Эксперимент проводился при постоянной скорости фильтрации с оценкой изменения проницаемости пористой среды путем непрерывных замеров перепада давления на отдельных участках модели.

Условия и результаты эксперимента представлены в табл. 4.4 и на рис. 4.3.

В результате моделирования было выявлено положительное влияние процесса внутрипластового осадкообразования, как способа регулирования подвижности вытесняющего нефть агента. С увеличением размера оторочек область осадкообразования перемещалась на бо-

лее удаленные участки модели пласта. Уменьшение размеров чередующихся оторочек приводило к увеличению скорости осадкообразования при одновременном снижении удельного расхода вытесняющего агента на единицу объема пор модели пласта.

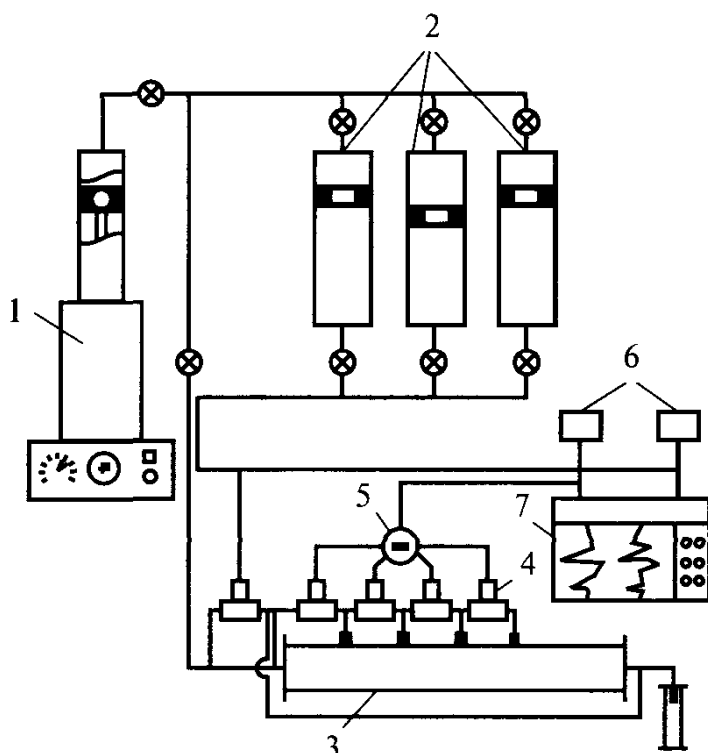


Рис. 4.2. Схема экспериментальной установки моделирования внутрипластового осадкообразования при щелочно-силикатном нефтывтеснении:

1 - дозировочный насос; 2 - поджимки с реагентами; 3 - модель пористой среды; 4 - датчики дифференциального давления; 5 - переключатель замеров; 6 - цифровые показывающие приборы; 7 - самописец;

Реагенты: I - Na_2SiO_3 ; II - H_2O ; III - CaCl_2

Сужалась область осадкообразования. При последовательном уменьшении размеров оторочек в зависимости от количества выпавшего осадка снижалась проницаемость пористой среды, начиная с удаленных участков от входа модели, что отражено на рис. 4.3.

Таким образом, результаты моделирования показали возможность регулирования процесса осадкообразования путем изменения объемов, попеременно закачиваемых в пласт оторочек реагентов и пресной воды. Изменение объемов буферной оторочки пресной воды позволяет регулировать продолжительность фильтрации растворов нефтывтесняющих реагентов по пласту до начала образования осадка, а величина реагентных оторочек обеспечивает требуемую степень снижения проницаемости на заданном расстоянии от места нагнетания и интенсивность осадкообразования.

Таблица 4.4

**Результаты моделирования процесса внутрипластового осадкообразования
с использованием силиката натрия**

Параметры	Номер опыта						
	1	2	3	4	5	6	7
Длина модели, см	100	100	100	100	100	55	55
Поровый объем, мкм ²	106	115	118	118	102	95	106
Расход жидкости, мкм ² /ч							
Общая проницаемость модели, мкм ² :	40	60	40	60	60	10	10
начальная	1,28	1,35	0,9	1,3	2,1	0,38	1,42
конечная	-	0,23	0,18	0,26	0,21	0,016	0,2
Объем оторочек, % от объема пор:							
Na ₂ SiO ₃	10	10	10	20-5	20-5	20-15	15
H ₂ O	5	10	30-15	20-5	20-5	20-15	15-5
CaCl ₂	10	10	10	20-5	20-5	20-15	15
H ₂ O	5	10	30-15	20-5	20-5	20-15	15-5
Число циклов последовательной закачки оторочек	12	3	3	2	4	2	3
Удельный расход реагента, кг/м ³	12	3	3	4-1	8-2	4-3	4,5

Результаты эксперимента дают лишь качественные представления о механизме внутрипластового осадкообразования и возможных способах его регулирования, поэтому для реальных пластов данные представления должны уточняться с учетом промысловых исследований.

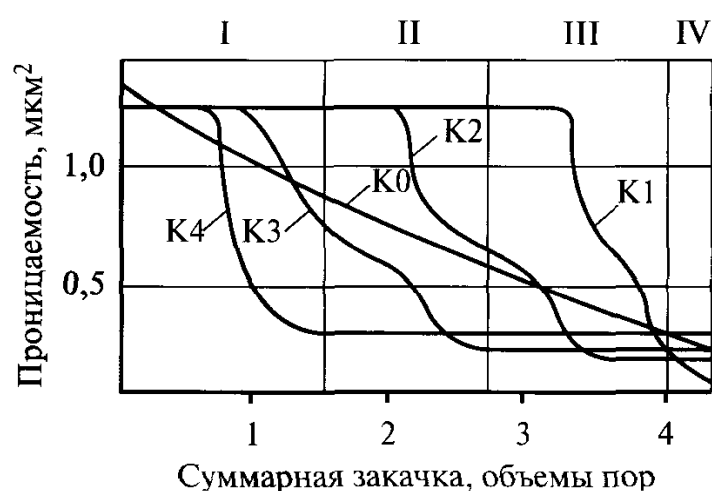


Рис. 4.3. Динамика изменения проницаемости при моделировании процесса внутрипластового осадкообразования:

K1, K2, K3, K4 и K0 соответственно - проницаемости участков модели и - модели в целом.

Объемы оторочек реагентов, %; I - 20; II - 15; III - 10; IV - 5.

Математическое моделирование

Вопросы математического моделирования процесса нефтевытеснения в сочетании с внутрипластовым осадкообразованием солей на основе щелочно-силикатного заводнения рассматривались в работе А. Т. Горбунова и Л. Н. Бученкова [1989 г.]. За основу брались модельные решения Н. А. Токаревой и О. Э. Цинковой (1979 г.) процесса вытеснения нефти растворами щелочи. При этом в уравнении неразрывности для концентрации щелочи дополнительно учитывались потери на осадкообразование ($\gamma_1 dr_j/dt$) и добавлялось уравнение неразрывности для концентрации хлористого кальция с учетом его потерь на взаимодействие со щелочью. С учетом данных добавлений система уравнений процесса нефтевытеснения в слоисто-неоднородном пласте при щелочно-силикатном заводнении приобретает следующий вид:

$$mA_h_j = \frac{dS_{Bj}}{dt} + \frac{dU_{Bj}}{dx} + \sum_n^N q_{Bj}^{(n)} \times \delta(x - x_0) = 0; \quad (4.14)$$

$$mA_h_j = \frac{dS_{Hj}}{dt} + \frac{dU_{Hj}}{dx} + \sum_n^N q_{Hj}^{(n)} \times \delta(x - x_0) = 0;$$

$$mA_h_j = \left(\frac{dS_{Bj} \times C_{1j}}{dt} + \frac{\gamma_1 dr_j}{dt} \right) + \frac{dU_{Bj} \times C_{1j}}{dx} + \sum_n^N C_{1j} \times q_{Bj}^{(n)} \times \delta(x - x_0) = 0; \quad (4.15)$$

$$mA_h_j = \left(\frac{dS_{Bj} \times C_{2j}}{dt} + \frac{\gamma_2 dr_j}{dt} \right) + \frac{dU_{Bj} \times C_{2j}}{dx} + \sum_n^N C_{2j} \times q_{Bj}^{(n)} \times \delta(x - x_0) = 0;$$

$$U_{Bj} = A \frac{k_j(x, t) \times h_j}{\mu_B} \times f_B(S_{Bj}, C_{1j}) \frac{dp}{dx}; \quad (4.16)$$

$$U_{Hj} = A \frac{k_j(x, t) \times h_j}{\mu_H} \times f_H(S_{Bj}, C_{1j}) \frac{dp}{dx};$$

$j = 1, 2, 3, \dots J$.

Вышеприведенные уравнения имеют следующие обозначения: S_{Bj} , S_{Hj} - насыщенность водной и нефтяной фаз; U_{Bj} , U_{Hj} - расход водной и нефтяной фаз; $f_B(S_{Bj}, C_{1j})$, $f_H(S_{Bj}, C_{1j})$ - фазовые проницаемости для воды и нефти в присутствии щелочи; C_{1j} и C_{2j} - концентрации щелочи и хлористого кальция; μ_B и μ_H - вязкость воды и нефти; $p(x, t)$ - давление; $r_j(x, t)$ - количество осадка, образующегося в единице порового объема в сечении x в момент времени t , при этом:

$$r_j = \min \left(\frac{C_{1j} S_{Bj}}{\gamma_1}, \frac{C_{2j} S_{Bj}}{\gamma_2} \right),$$

где γ_1 и γ_2 - массовая доля щелочи и хлористого кальция, расходуемая на образование единицы осадка.

$R_j(x, t)$ - количество осадка, выпавшего в рассматриваемом сечении x и за период времени t ,

$$R_j(x,t) = \int_0^t r_j(x,t) dt, \quad (4.17)$$

где $k_j(x,t) = f[R_j(x,t)]$ - проницаемость j -го пласта.

Далее в вышеприведенной системе уравнений имеются следующие обозначения: A - ширина элемента пласта; m - пористость; h_j - толщина j -го пласта; N - число добывающих галерей (рядов); q_{Bj} , q_{Hj} - дебиты скважины по воде и нефти в n -м ряду; $\delta(x-x_0)$ дельта-функция Дирака; j - порядковый номер пласта; J - число пластов.

Для приведенной выше системы уравнений (4.14–4.16) принимаются начальные и граничные условия:

$$S_{Bj}(x,0) = S_B^{CB}; \quad C_{1j}(x,0) = 0; \quad C_{2j}(x,0) = 0, \quad (4.18)$$

$$S_{Bj}(0,t) = 1 - S_H^{out}, \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} \text{при } q_B/q_J < b \quad C_{1j}(0,t) &= C_{2j}(0,t) = 0, \\ \text{при } q_B/q_J \geq b \end{aligned}$$

$$C_{1j}(0,t) = C_1 \quad \text{при } V_{зак} < V_{зак \ll b} < V_{зак} < V_{отор}, \quad (4.20)$$

$$C_{2j}(0,t) = 0$$

$$C_{1j}(0,t) = 0 \quad \text{при } V_{зак} + V_{отор} < V_{зак} < V_{зак} + 2V_{отор},$$

$$C_{2j}(0,t) = 0$$

$$C_{1j}(0,t) = 0 \quad \text{при } V_{зак} + 2V_{отор} < V_{зак} + 3V_{отор},$$

$$C_{2j}(0,t) = C_2,$$

где $V_{зак}$ - текущий объем закаченной в пласт жидкости; $V_{зак \ll b}$ - объем закаченной жидкости к моменту достижения заданной обводненности добываемой продукции «b», начиная с которого проводится закачка оторочек; $V_{отор}$ - объем оторочек. Периодичность закачек оторочек ($V_{отор}$) сохраняется до значения $V_{зак}$, равного заданному.

Представленная выше математическая модель с учетом внутрипластового осадкообразования в процессе щелочного заводнения при соответствующем программировании на ПВЭМ и обеспечении исходными данными (удельным расходом реагента на образование единицы веса осадка; константами, определяющими уровень снижения проницаемости в зависимости от количества выпавшего осадка; константами для выбранных функций относительных фазовых проницаемостей) позволяет решать задачи как проектного характера, так контроля и регулирования при реализации технологии на реальных пластах.

4.3. ПРОМЫСЛОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВНУТРИПЛАСТОВОГО ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ

Вопрос внутripластового осадкообразования солей по промысловым данным изучался в условиях залежей нефти с карбонатным типом коллекторов, общим в строении которых является наличие широко развитой трещиноватости. Особенностью разработки с внутриконтурным заводнением подобных коллекторов является прогрессирующее обводнение добывающих скважин после прорыва закачиваемой воды по системе трещин. Для карбонатных коллекторов Волго-Уральской области после начала закачки воды в некоторые нагнетательные скважины прорыв воды в окружающие добывающие скважины, расположенные, например, на расстоянии 320-360 м, наблюдался уже через 1-2 месяца при начальном темпе обводнения 8-10% в месяц.

Как показывает опыт разработки таких коллекторов нефти, предотвратить прогрессирующее обводнение добывающих скважин и стабилизировать добычу нефти без проведения соответствующих технологических мероприятий практически невозможно.

Рассмотрим пример карбонатного пласта A_4 Башкирского яруса Якушкинского нефтяного месторождения в Самарской области.

Залежь пласта — массивного типа и гидродинамически изолирована от внешней водонапорной системы. Наличие широко развитой трещиноватости на Якушкинском месторождении четко прослеживается по данным гидродинамических исследований глубинными расходомерами и трассирующими индикаторами и подтверждается отобранным из скважин керновым материалом.

Для сравнения в табл. 4.5 приведена характеристика подобного типа коллекторов по некоторым типичным месторождениям. Несмотря на высокую степень трещиноватости коллектора и вязкую нефть (13 мПа·с в пластовых условиях) рост обводненности добываемой продукции Якушкинского месторождения с темпом 4 - 6 % в месяц наблюдался только в начальной стадии обводнения скважин. В дальнейшем, после достижения 30 - 40 % обводненности, происходило аномальное снижение ее в течение продолжительного периода времени до трех лет и более (рис. 4.4).

Такое явление при установившемся режиме движения жидкости в пласте объяснить довольно трудно, тем более для трещиноватого коллектора и нефтей повышенной вязкости. Необходимо отметить, что никаких изменений в технологии заводнения залежи на данный период не осуществлялось: закачка воды и отбор жидкости носили стабильный характер, что исключало влияние циклического воздействия на эффективность заводнения залежи.

Таблица 4.5

**Геолого-физическая характеристика карбонатных коллекторов
пласта А₄ Башкирского яруса**

Характеристика	Якуш- кинское	Орлян- ское	Хилков- ское	Алака- евское	Покров- ское
Ввод в разработку	1955 г	1962 г	1960 г	1960 г	1950 г
Тип коллектора	Извест-к	Извест-к	Извест-к	Извест-к	Извест-к
Тип залежи	Масс-я	Масс-я	Масс-я	Масс-я	Масс-я
Глубина залегания, м	900-980	1058	1400	1395	1080
Связь с законтурной зоной	Затруд- ненная	Затруд- ненная	Активная	Частично активная	Отсут- ствует
Этаж нефтеносности, м	52	18	55	62	23
Эффективная нефтена- сыщенная толщина, м	11,4	4,6	16,3	15,7	7,7
Пористость, %	14,5	15	20	20,5	16
Проницаемость, мкм ²	0,1-0,5	0,434	0,22	0,76	0,173
Нефтенасыщенность			0,87	0,85	0,84
Давление насыщения, МПа	4,5	4,7	4,3	5,1	5,6
Газовый фактор, м ³ /т	21,7	22,0	32,5	38,8	60,0
Плотность нефти, г/см ³ :					
поверхностная	0,88	0,87	0,844	0,845	0,806
пластовая	0,866	0,851	0,808	0,805	0,755
Объемный коэффициент	1,046	1,054	1,08	1,216	1,14
Вязкость нефти, мПа×с:					
поверхностная	27	16,16	8,44	0,756	3,3
пластовая	13	8,7	3,8	2,8	1,5
Начальное пластовое давление, МПа	8,3	11,0	13,7	15,0	11,7
Начальная пластовая температура, °С	20,5	25,5	32	36	35,6

Как показал анализ геолого-промыслового материала, в том числе и кернового из скважин в зоне солеобразования, уменьшение темпа обводнения залежи было вызвано процессом избирательного осаждения гипса в наиболее проводимых для жидкости заводненными участках пласта, в первую очередь трещинах.

Особенно четко влияние избирательного выпадения гипса в пласте при его заводнении прослеживалось по динамике обводнения добывающих скважин и кривым вытеснения, характеризующим степень выработки запасов нефти. Фактическая динамика обводнения по некоторым характерным добывающим скважинам пласта А₄ Якушкинского месторождения и теоретическая, наиболее типичная для неоднородных коллекторов, показана на рис. 4.5.

В качестве показателя интенсивности обводнения скважин принята характеристика (W), представляющая отношение накопленного с начала обводнения объема воды ($\sum Q_v$) к суммарному отбору нефти за данный период. Из сопоставления (рис. 4.5) следует, что фактическое обводнение скважин в условиях интенсивного солеобразования резко отличается по характеру от теоретического.

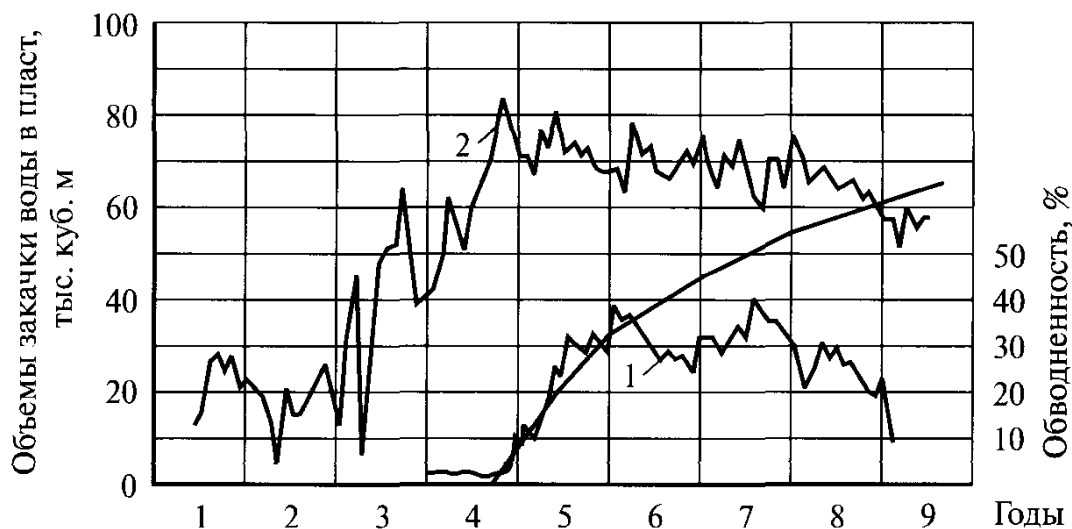


Рис. 4.4. Динамика закачки и обводненности добываемой продукции из скважин карбонатного пласта А₄ Якушкинского нефтяного месторождения:

1 - обводненность добываемой продукции; 2 - закачка воды в пласт.

Опыт заводнения неоднородно-слоистых, особенно трещиноватых коллекторов показывает, что для них характерна вогнутая форма зависимости $W=f(\tau)$, что связано с последовательным обводнением наиболее проводимых элементов пласта в соответствии с абсолютными значениями их проницаемости. Причем по мере прорыва воды по наиболее проводимым элементам пласта общее количество воды, извлекаемой из залежи, закономерно увеличивается. Аномально выпуклый характер зависимостей $W=f(\tau)$ в данном случае свидетельствовал о снижении темпа обводнения скважин за счет избирательного выпадения гипса в наиболее проводимых элементах пласта, главным образом трещинах. Положительное влияние избирательного осаждения гипса в обводненной, дренированной зоне пласта подтверждается результатами гидродинамических исследований по определению характера приемистости нагнетательных скважин, что отражено на рис. 4.6.

Сопоставление профилей (рис. 4.6) наглядно иллюстрирует изменение в характере приемистости отдельных интервалов пласта. В частности, в результате отложений гипса в наиболее трещиноватых интервалах пласта произошло смещение интервала приемистости в бо-

лее однородную область коллектора. Другими словами, в результате выпадения гипса произошло повышение степени охвата пласта заводнением, приводящее в конечном итоге к повышению нефтеотдачи.

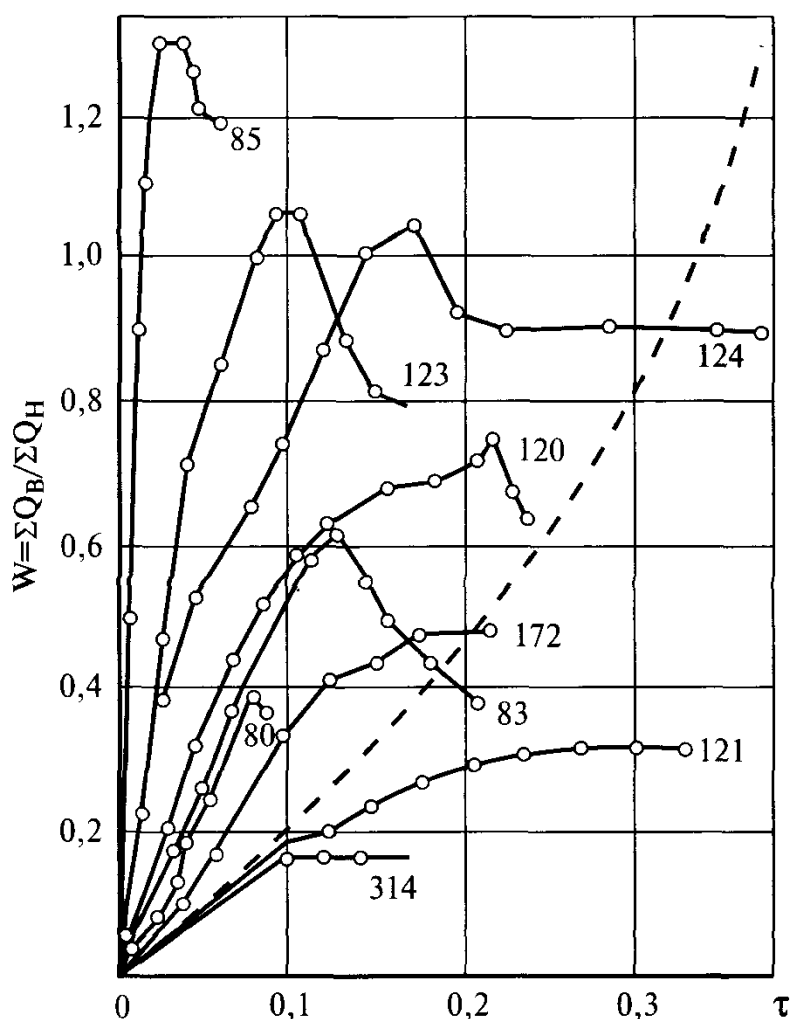


Рис. 4.5. Динамика обводнения добывающих скважин для пласта с повышенной трещиноватостью в условиях солеобразования (на примере пласта A_4 Якушкинского месторождения):

W - водонефтяной фактор; ΣQ_v - накопленный объем воды; ΣQ_v - суммарный отбор нефти; τ - количество воды, прокачанной через пласт в объеме пор.

Суммарный эффект от выравнивания неоднородности пласта при его избирательном загипсовывании оценивался путем сопоставления фактической и прогнозной динамики показателей разработки, что свидетельствовало о значительном сокращении объема закачиваемой воды, необходимого для достижения заданного уровня нефтеотдачи.

Внутрипластовое осадкообразование солей в удаленных от скважины зонах пласта может оцениваться по результатам обработки кривых восстановления давления (КВД) при их сопоставлении за дли-

тельный промежуток времени с учетом динамики производительности исследуемой скважины, как это показано на примере (рис. 4.7) [М.Н. Персиянцев, 2003 г.]. Ухудшение физических свойств удаленной от скважины зоны пласта свидетельствует о внутрислоевом осадкообразовании.

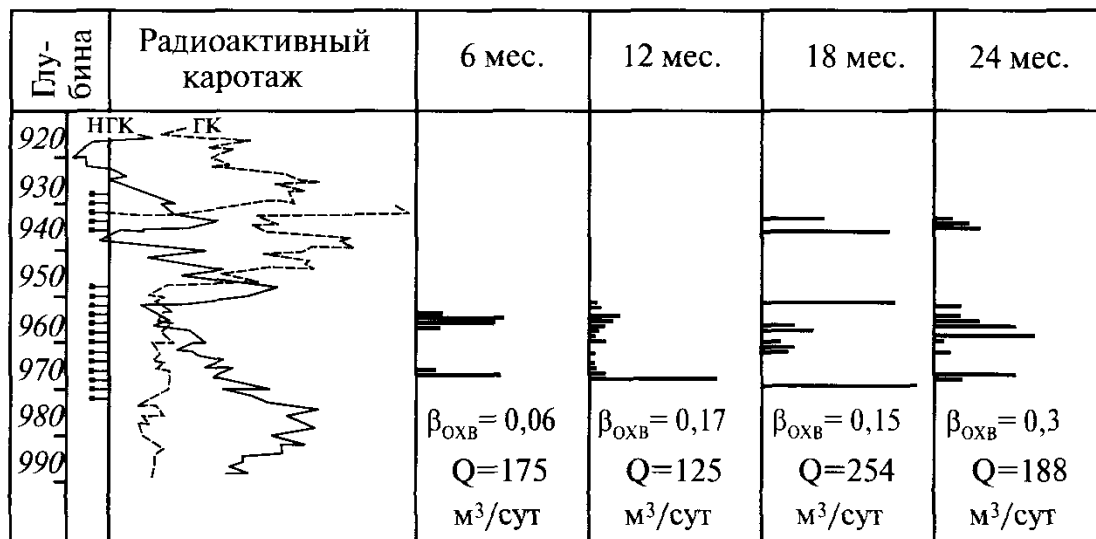


Рис. 4.6. Динамика изменения профилей приемистости в нагнетательной скважине в зоне интенсивного солеобразования (на примере Якушкинского месторождения):

β - охват пласта воздействием по толщине; Q - приемистость нагнетательной скважины.

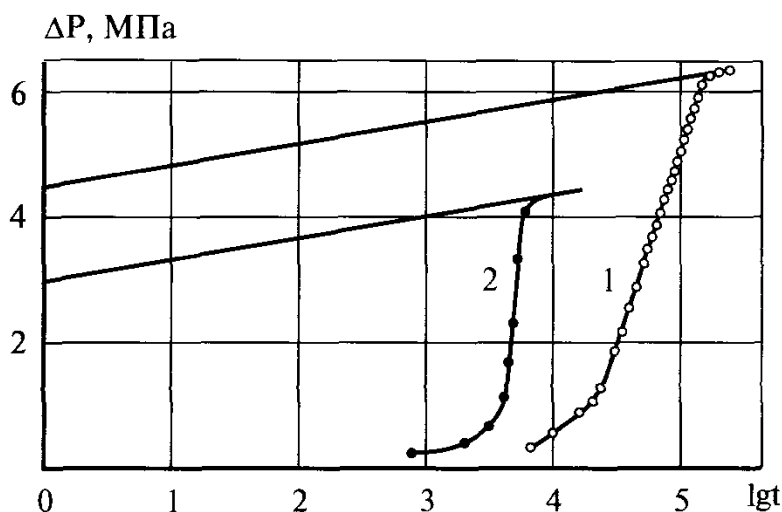


Рис. 4.7. Изменение КВД по данным исследования солеобразующей скважины на неустойчивых режимах фильтрации:

1 - КВД, построенные после первого исследования; 2 - КВД, построенные через два года после первого исследования.

КВД является лишь одним из факторов, определяющим возможность внутрислоевого выпадения осадка в зоне солеобразования.

Однако, для наиболее достоверного определения внутрипластового солеобразования необходима динамика длительных гидродинамических исследований на установившихся и не установившихся режимах фильтрации в комплексе с другими показателями, к которым можно отнести такие, как получение профилей притока и приемистости скважин, термография, каротажные и акустические исследования, физико-химические исследования пластовых флюидов и попутных вод, кернового материала, анализ эксплуатационных характеристик действующего глубинно-насосного оборудования и показателей работы скважин и др.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ

Прогноз процесса солеобразования при добыче нефти является неотъемлемой частью мероприятий по его предупреждению, как основного направления в борьбе с данным явлением. Выделяются два подхода к прогнозным оценкам: эмпирико-статистический, основанный на фактическом опыте разработки месторождений в условиях солеобразования, и аналитический. В первом случае осуществляется оценка динамики солеобразующего фонда добывающих скважин на перспективу в пределах месторождения, группы месторождений или региона. Чаще всего прогнозирование осуществляется по второму случаю для конкретных объектов и условий на основе гидрохимических расчетов.

Трудности получения ряда исходных данных, отвечающих реальным условиям: быстрая изменчивость некоторых параметров после отбора проб воды (температуры, давления, выделение растворенных в воде газов CO_2 , H_2S и др.), невозможность прямых замеров и неопределенность моделирования внутрипластовых процессов в нефтяном пласте, несовершенство существующих методов расчета растворимости солей в природных водах и при их смешении и прочее не всегда позволяют осуществлять аналитическое прогнозирование солеобразования с достаточной точностью. Тем не менее, как показывает практика, используемые в настоящее время методы прогнозирования солеобразования при добыче нефти позволяют предсказывать возможное выпадение солей, выявлять тенденцию к солеотложению при обводнении добывающих скважин, а также выявлять другие факторы, способствующие образованию солевых осадков. Для проведения прогнозных оценок необходимым является знание химического состава вод, участвующих в технологических процессах добычи нефти (пластовых, закачиваемых в залежь, попутно добываемых с нефтью и др.), причем особое внимание должно уделяться определению рН и неустойчивых газовых компонентов CO_2 , H_2S , а из микроэлементов содержанию бария и стронция. Важны термобарические условия залегания нефти и их динамика в процессе разработки залежей.

Специфика и конкретные приемы прогнозирования зависят от типа солевых осадков (карбонатных, сульфатных, сульфидных или хлоридных), места образования солей (пористая среда пласта, сква-

жина или наземные коммуникации), технологии разработки залежей и других факторов. С развитием компьютерных технологий распространение получают автоматизированные приемы прогнозирования на основе модельных решений.

5.1. МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ

В зависимости от типа солевых отложений в нефтепромысловой практике существуют различные варианты их прогноза. Поэтому, не отдавая предпочтения тому или иному методу, по возможности изложены все наиболее известные отечественные и широко опубликованные в России зарубежные прогнозные оценки солеобразования при добыче нефти. Исходили из того, что каждый предложенный метод имеет свою область применения и в зависимости от целей, поставленных задач, точности, условий, информативности и других обстоятельств в той или иной мере может быть использован. Чем шире диапазон проверенных на практике методов, тем больше возможностей экономически целесообразнее вести борьбу с негативным явлением.

5.1.1. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФАТНЫХ СОЛЕЙ

Из сульфатных солей наиболее распространенным при разработке и эксплуатации нефтяных месторождений является гипс ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), который при высоких температурах проявляется в модификации бассанита ($\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$) и ангидрита (CaSO_4). Менее распространенными, но наиболее трудно удаляемыми солями являются барит (BaSO_4) и целестин (SrSO_4). Рассмотрим предложенные для применения в нефтепромысловой практике методы прогноза сульфатных солеобразований по мере их развития и совершенствования.

Метод Э.Е. Лондон (1964 г.). На основании экспериментальных данных используются графики предельного насыщения пластовых вод сульфат-ионом (рис. 5.1). Из рис. 5.1 по фактической плотности воды (d) и содержанию в ней иона Ca^{2+} (мг-экв/л) определяется равновесная концентрация иона SO_4^{2-} (мг-экв./л). Разница между фактической и равновесной концентрацией сульфат-иона пересчитывается на сульфат кальция (CaSO_4). При отрицательных значениях — вода с дефицитом насыщения, при положительных — перенасыщена сульфатом кальция и возможно его выпадение. Коэффициенты пересчета некоторых солей на ионы приведены в табл. 5.1.

Пример. Вода с концентрацией иона $\text{Ca}^{2+}=211,2$ мг-экв/л и иона $\text{SO}_4^{2-}=52,5$ мг-экв/л имеет плотность $d=1,062$ г/см³. Из рис. 5.1 опреде-

ляется равновесная насыщенность данной воды сульфат-ионом, составляющая 47 мг-экв/л. Вода с избытком сульфат-иона на $52,5 - 47 = 5,5$ мг-экв/л или 0,264 г/л. С учетом пересчета на CaSO_4 (табл. 5.1) его избыток будет $0,264 \text{ г/л} \times (1/0,7056) = 0,374 \text{ г/л}$, то есть, вода пересыщена и есть угроза выпадения осадка.

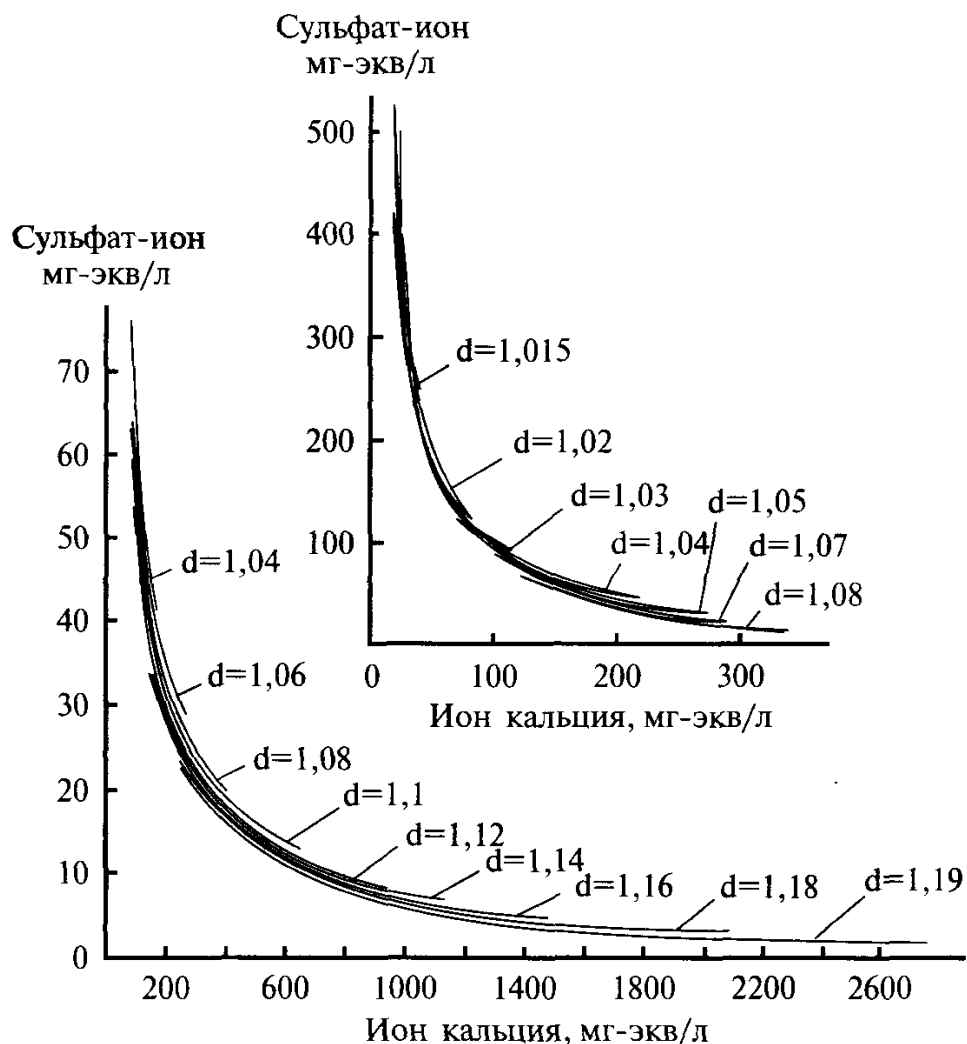


Рис. 5.1. Предельная насыщенность пластовых вод сульфат-ионом (по Э. Е. Лондон).

Таблица 5.1

Коэффициенты для пересчета солей на ионы

Соединения	Коэффициенты		Соединения	Коэффициенты	
	Катионы	Анионы		Катионы	Анионы
NaCl	0,3934	0,6066	Ca(OH) ₂	0,5409	0,4591
KCl	0,5245	0,4755	MgCl ₂	0,2553	0,7447
CaCl ₂	0,3611	0,6389	MgSO ₄	0,2019	0,7981
CaSO ₄	0,2944	0,7056	MgCO ₃	0,2883	0,7117
CaCO ₃	0,4004	0,5996	Mg(HCO ₃) ₂	0,1661	0,8339
Ca(HCO ₃) ₂	0,2472	0,7528	Mg(OH) ₂	0,4168	0,5831

Метод А.Дж. Остроффа (1965 г.). Экспериментально получены зависимости (рис. 5.2), позволяющие по сульфат-иону оценивать насыщение вод сульфатом кальция в условиях высоких температур (от 50 до 90°C) с концентрацией $NaCl$ до 140 г/л, что соответствует водам нефтяных месторождений.

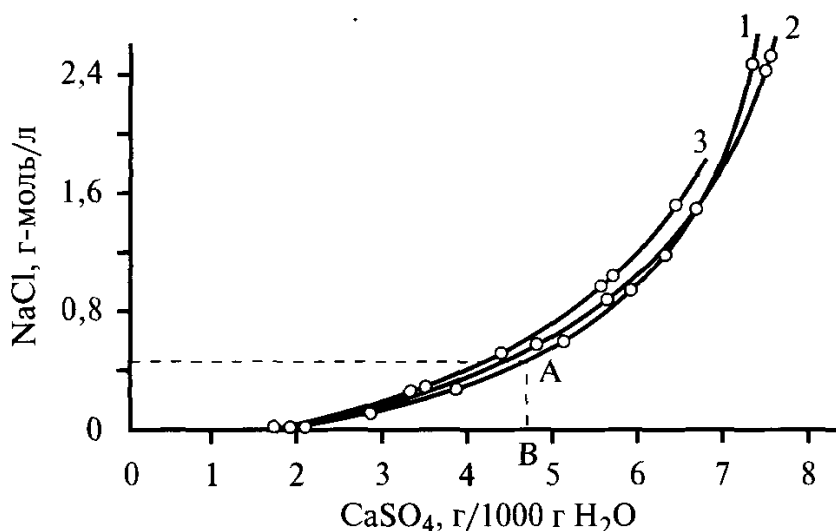


Рис. 5.2. Растворимость сульфата кальция в водных растворах в зависимости от содержания хлористого натрия и температуры

(по данным А.Дж. Остроффа, 1965):

Температура, °C: 1 - 50, 2 - 70, 3 - 90.

Пример. В воде хлоркальциевого типа с минерализацией 82,4 г/л содержится 49,8 г/л иона Cl^- и 0,6 г/л иона SO_4^{2-} . Температура воды составляет 50°C. По коэффициенту из табл. 5.1 производится пересчет иона Cl^- на $NaCl$, что составляет $49,8 / 0,6066 = 82,1$ г/л. Определяется молярная концентрация $NaCl$, $m = 82,1 / 58,45 = 1,4$ г-ион/л. Из рис. 5.2. определяется концентрация $CaSO_4$ в насыщенном растворе, которая для температуры 50°C составляет 6,8 г/л. Содержание $CaSO_4$ (пересчетом по фактической концентрации иона SO_4^{2-}) в данной воде составляет $0,6 / 0,7056 = 0,85$ г/л. Относительно равновесного состояния вода недонасыщена сульфатом кальция на $6,8 - 0,85 = 5,95$ г/л или на 87,5%, и выпадение осадка не предполагается.

Оценка насыщенности пластовых вод сульфатными солями по сульфат-иону является весьма приближенной, поэтому прогнозирование солеобразования с использованием данных методов носит ориентировочный характер. Наиболее достоверные результаты дают методы оценки насыщенности природных вод солями, основанные на теории активности ионов и экспериментальных данных по растворимости солей в водных растворах.

Метод на основе теории Дебая и Гюккеля. Наличие или отсутствие равновесия между гипсом и пластовыми водами обычно определяют сравнением произведения растворимости сульфата кальция при равновесном состоянии L_{CaSO_4} с произведением активных концентраций $(a_{Ca^{2+}}) \times (a_{SO_4^{2-}})$ ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} при соответствующей температуре.

Если $(a_{Ca^{2+}}) \times (a_{SO_4^{2-}}) \geq L_{CaSO_4}$ то раствор перенасыщен сульфатом кальция и возможно осадкообразование. Если $(a_{Ca^{2+}}) \times (a_{SO_4^{2-}}) \leq L_{CaSO_4}$ то раствор с дефицитом насыщения сульфатом кальция и образование осадка маловероятно. При равенстве данных значений раствор соответствует равновесному состоянию.

Активность (α) связана с фактической концентрацией ионов в растворе через коэффициент активности (γ), $\alpha = m \times \gamma$, где m - молярная концентрация ионов (г-ион/л).

Из-за сложности определения коэффициентов активности иона кальция и сульфат-иона ($\gamma_{Ca^{2+}}$, $\gamma_{SO_4^{2-}}$) последние заменяют средним коэффициентом активности сульфата кальция (γ_{CaSO_4}), который определяют или экспериментально (по растворимости в водных растворах солей), или по уравнению Дебая и Гюккеля с поправкой Дж. Бренстеда и Э. Б.Штерниной.

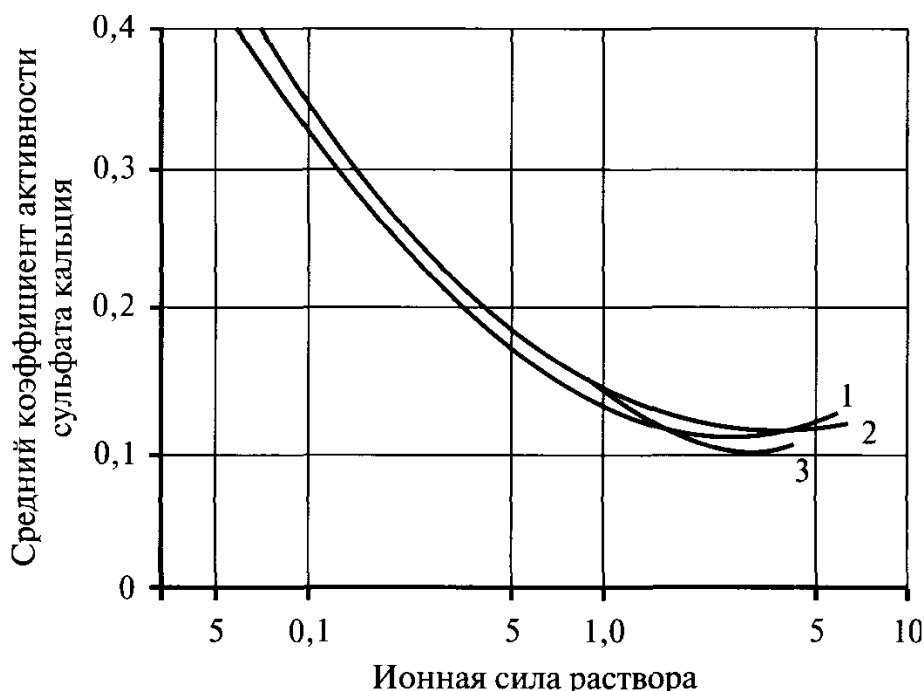


Рис. 5.3. График изменения средних коэффициентов активности сульфата кальция, полученных:

1 - экспериментально по растворимости гипса в растворах $NaCl$; 2 - по уравнению Дебая и Гюккеля; 3 - расчетом по известным средним коэффициентам активности.

Строятся графики изменения среднего коэффициента активнос-

ти сульфата кальция в зависимости от ионной силы раствора (μ), подобно приведенному на рисунке 5.3.

С учетом среднего коэффициента активности сульфата кальция произведение активных концентраций ионов может быть представлено в виде:

$$PP_{CaSO_4} = \gamma^2 CaSO_4 \times (m_{Ca^{2+}}) \times (m_{SO_4^{2-}}), \quad (5.1)$$

где m - фактическая концентрация ионов, г-ион/л.

Растворимость сульфата кальция в зависимости от температуры нелинейна в широком ее диапазоне, поэтому произведение растворимости при равновесном состоянии (L_{CaSO_4}) обычно определяют экспериментально.

Ниже приведены равновесные значения произведения растворимости сульфата кальция (L_{CaSO_4}), вычисленные по данным растворимости гипса в дистиллированной воде для различных температур:

°C	0	5	10	18	25	40
L_{CaSO_4}	$3,22 \times 10^{-5}$	$3,42 \times 10^{-5}$	$3,55 \times 10^{-5}$	$3,66 \times 10^{-5}$	$3,72 \times 10^{-5}$	$3,74 \times 10^{-5}$

Пример. Требуется определить сульфатно-кальциевое равновесие при температуре 25°C в растворе следующего химического состава, мг-экв/л:

Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$
1635	56,8	3,9	217	118	1368

Определяется ионная сила раствора:

$$\mu = \frac{(1635 + 3,9 + 1368) + 2 \times (56,8 + 217 + 118)}{2 \times 1000} = 1,89.$$

По кривой 1 (рис. 5.3) находится средний коэффициент активности, $\gamma_{CaSO_4} = 0,12$. По фактическому солево-му составу с пересчетом солеобразующих ионов в молярную форму концентраций $[Ca^{2+}]$ и $[SO_4^{2-}]$ по формуле (5.1) определяется значение произведения растворимости (PP_{CaSO_4}):

$$PP_{CaSO_4} = (0,12)^2 \times \frac{217 \times 20,04}{1000 \times 40,08} \times \frac{56,8 \times 48,03}{1000 \times 96,06} = 4,43 \times 10^{-5} \geq L_{CaSO_4} = 3,72 \times 10^{-5}.$$

Таким образом, раствор пересыщен сульфатом кальция и возможно осадкообразование.

Метод Х. А. Стиффа и Л. Е. Дэвиса. Предложен прогноз сульфатно-кальциевых отложений с использованием диаграмм смешения вод. В соответствии с химическим составом смеси, определяемым по диаграмме смешения вод, находится растворимость сульфата кальция (CaSO_4) по формуле (5.2):

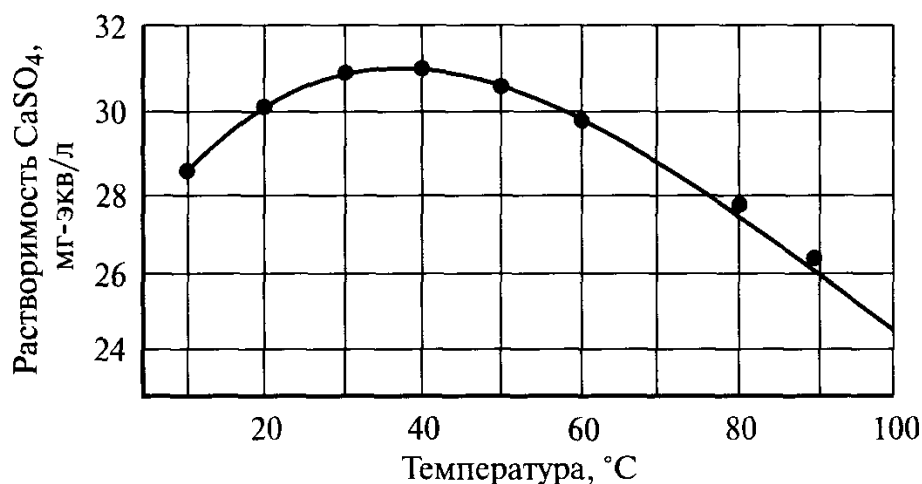


Рис. 5.4. Растворимость сульфата кальция в дистиллированной воде в зависимости от температуры.

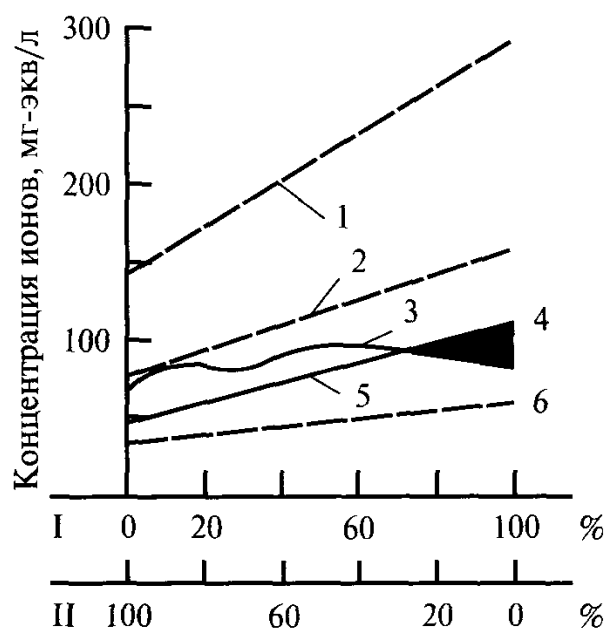


Рис. 5.5. Диаграмма смешения вод с концентрациями ионов в смеси: 1 - SO_4^{2-} ; 2 - $\text{Na}^+/10$; 3 - расчетная растворимость сульфата кальция CaSO_4 в смеси; 4 - область выпадения осадка; 5 - Ca^{2+} ; 6 - Mg^{2+} ; I и II - доли первой и второй воды в смеси.

$$S = S_T \times F_1 \times F_2 \times F_3, \quad (5.2)$$

где S - растворимость CaSO_4 в смеси вод; S_T - растворимость CaSO_4 в

дистиллированной воде при соответствующей температуре, определяемая по графику на рис. 5.4; F_1 - поправочный коэффициент за счет избытка в смеси солеобразующего иона Ca^{2+} или SO_4^{2-} , определяемый по графику (а) на рис. 5.6; F_2 - поправочный коэффициент на содержание в смеси иона Na^+ , определяемый по графику (б) на рис. 5.6; F_3 - поправочный коэффициент на содержание в смеси иона Mg^{2+} , определяемый по графику (в) на рис. 5.6.

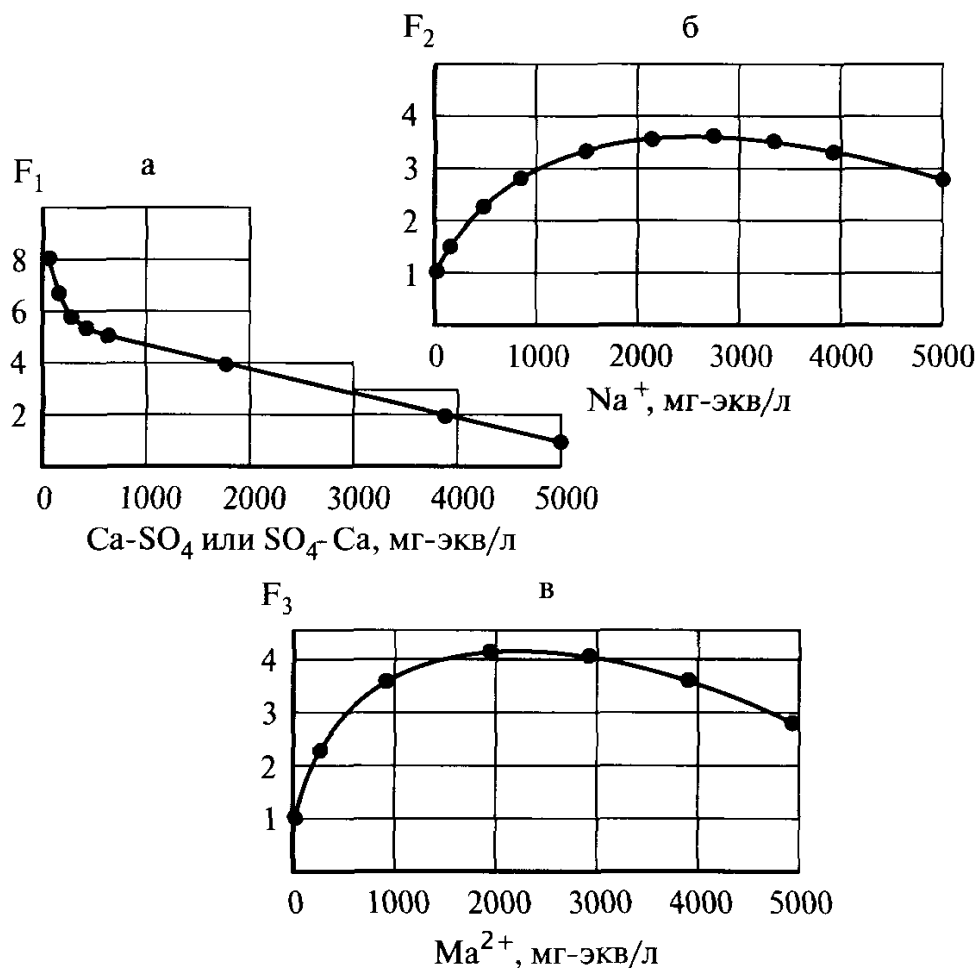


Рис. 5.6. Растворимость сульфата кальция в зависимости от присутствия ионов а) Ca^{2+} или SO_4^{2-} ; б) Na^+ ; в) Mg^{2+} .

По вычисленным значениям S на диаграмме смешения строится кривая растворимости $CaSO_4$ в смеси, как это показано на рис. 5.5.

Область выпадения в осадок $CaSO_4$ возможна там, где кривая растворимости на диаграмме смешения будет ниже линии содержания солеобразующего иона с наименьшими значениями (заштрихованная часть на рис. 5.5).

Методика не учитывает влияния на растворимость сульфата кальция ионной силы раствора (минерализации), а также возможности

дополнительного поступления сульфат-иона в раствор за счет процессов выщелачивания и обмена с пластом-коллектором.

Методика работает в ограниченном диапазоне $pH=6-8$.

Метод В. П. Зверева [1967 г.]. Предложен графоаналитический метод оценки дефицита насыщения природных вод гипсом по шестикомпонентному химическому составу в миллиграмм-эквивалентной форме с ионной силой раствора до 5,5 (минерализацией до 300 г/л) для температур от 0 до 40°C.

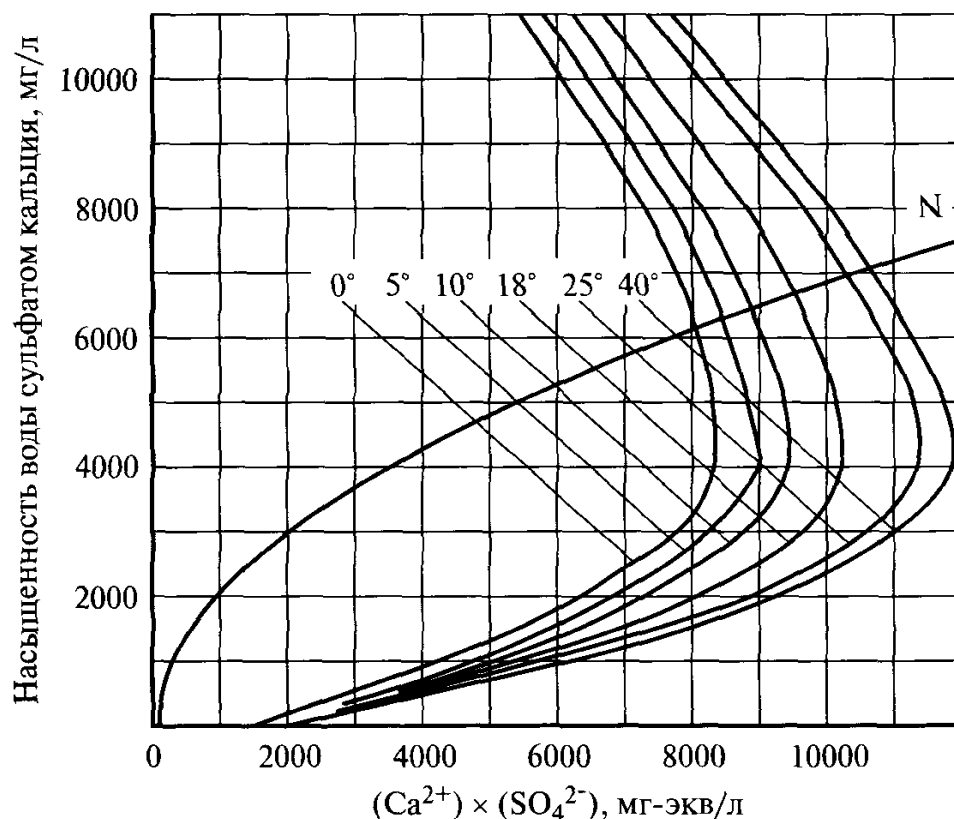


Рис. 5.7. Номограмма для определения насыщения природных вод гипсом в зависимости от температуры (по В.П.Звереву).

При существенном различии концентраций кальция и сульфат-иона степень насыщения воды сульфатом кальция предлагается рассчитывать по уравнению:

$$X_{CaSO_4} = 34 \times \left\{ \sqrt{[(Ca^{2+}) - (SO_4^{2-})]^2 + 4(Ca^{2+})^* \times (SO_4^{2-})^*} - [(Ca^{2+}) + (SO_4^{2-})] \right\}, \quad (5.3)$$

где X_{CaSO_4} - дефицит насыщения воды гипсом, мг/л; (Ca^{2+}) и (SO_4^{2-}) - фактическая концентрация ионов в мг-экв/л; $(Ca^{2+})^* \times (SO_4^{2-})^*$ - произведение миллиграмм-эквивалентных концентраций ионов в насыщенном гипсом растворе, определяемое по номограмме на рис. 5.7.

Положительные значения X_{CaSO_4} , вычисленные по формуле (5.3), означают дефицит насыщения, отрицательные - перенасыщение.

Пример. Дан химический состав пробы воды (мг-экв./л), в которой концентрация кальция на порядок выше концентрации сульфат-иона:

Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$
2053	26,8	2	234	123	1726

Следует определить степень насыщения воды гипсом при 25°C. По фактическим значениям шестикомпонентного состава воды вычисляется сумма произведений миллиграмм-эквивалентных концентраций ионов на их валентность (Z):

$$\sum(X_i \times Z_i) - 2[(Ca^{2+}) + (SO_4^{2-})] = 2053 + 2 + 1726 + 2 \times 123 = 4027 \text{ мг-экв/л.}$$

По номограмме (рис. 5.7) соответственно данной сумме и температуре 25°C определяется произведение миллиграмм-эквивалентных концентраций кальция и сульфат-иона для насыщенного гипсом раствора $(Ca^{2+})^* \times (SO_4^{2-})^* = 11400$.

По формуле (5.3) определяется дефицит насыщения воды гипсом:

$$X_{CaSO_4} = 34 \times \left\{ \sqrt{(234 - 26,8)^2 + 4 \times 11400} - (234 + 26,8) \right\} = 1249,16 \text{ мг/л.}$$

Проба воды - с дефицитом насыщения гипсом на 1,25 г/л, и выпадение осадка при 25°C не предполагается.

При близких значениях миллиграмм-эквивалентных концентраций кальция и сульфат-иона степень насыщения воды гипсом определяется по номограмме (рис. 5.7).

Пример. Определить насыщение гипсом воды при температуре 18°C следующего химического состава, мг-экв/л:

Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$
352	42,8	2,3	40	35	322

Определяется произведение фактических миллиграмм-эквивалентных концентраций ионов $(Ca^{2+}) \times (SO_4^{2-}) = 40 \times 42,8 = 1712$ и сумма произведений концентраций остальных в растворе ионов на их валентность:

$$(Cl^-) + (HCO_3^-) + (Na^+ + K^+) + 2 \times (Mg^{2+}) = 746,3 \text{ мг-экв/л.}$$

По кривой, соответствующей температуре 18°C (рис. 5.7), по значению 746,3 (ось ординат) определяется произведение концентраций солеобразующих ионов в насыщенном гипсом растворе $(Ca^{2+})^* \times (SO_4^{2-})^* = 4200$ (ось абсцисс). Далее по кривой ON, определяющей вели-

чину сульфата кальция в растворе (мг/л), по значениям произведений концентраций ионов $(Ca^{2+}) \times (SO_4^{2-}) = 4200$ и $(Ca^{2+}) \times (SO_4^{2-}) = 1712$ (ось абсцисс) находят величину насыщения воды гипсом (ось ординат) для насыщенного раствора (4400 мг/л) и фактического (2700 мг/л). В данном случае $4400 \text{ мг/л} - 2700 \text{ мг/л} = 1700 \text{ мг/л}$ или 1,7 г/л составляет дефицит насыщения пробы воды гипсом, и его выпадение в осадок исключается.

Метод Х.Л. Скилмэна, Дж.П. Мак-Дональда и Х.А. Стиффа (1969 г.).

Метод используется в зарубежной нефтепромысловой практике для прогнозирования растворимости сульфата кальция и основан на измерении термодинамической растворимости:

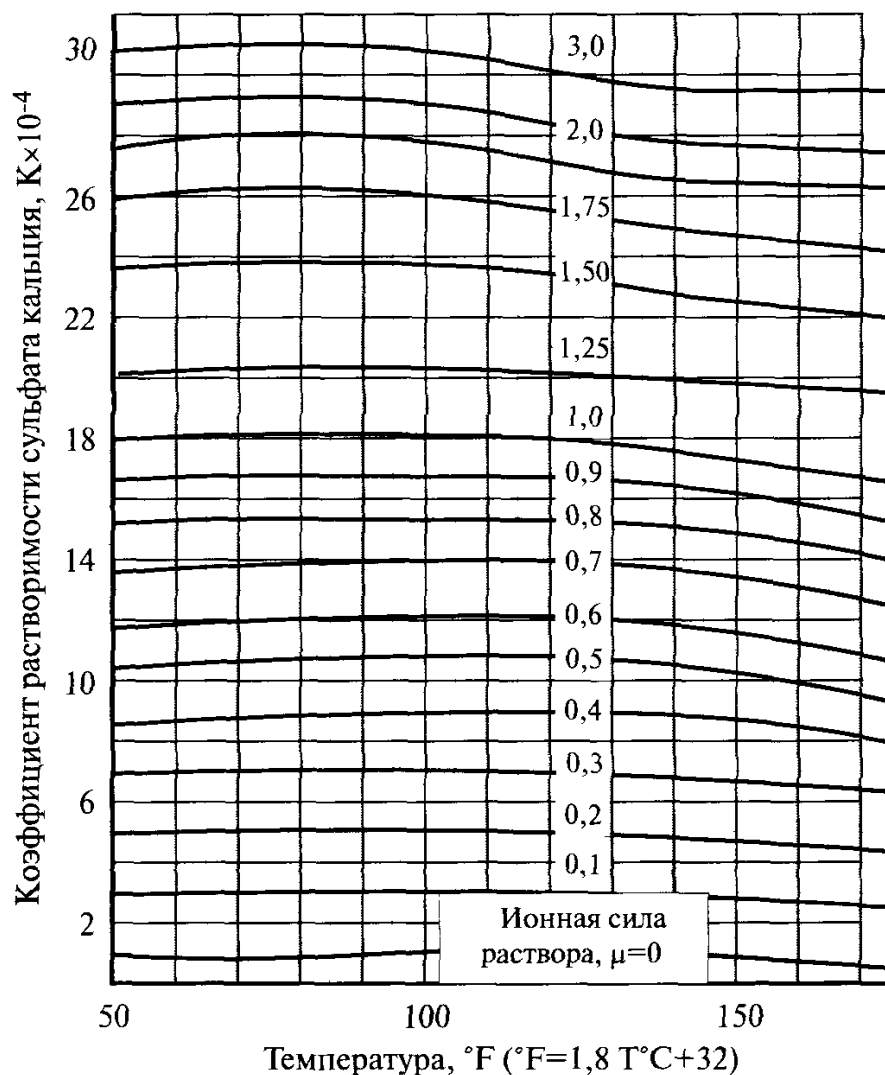


Рис. 5.8. Константа растворимости сульфата кальция (K) в зависимости от температуры для различных значений ионной силы раствора (μ) (по Х.Л. Скилмэну).

$$S = 1000 \times [\sqrt{X^2 + 4K} - X], \quad (5.4)$$

где S - расчетная растворимость сульфата кальция, мг-экв/л; K - константа растворимости, являющаяся функцией ионной силы раствора и температуры и определяемая из графиков на рис. 5.8;

$X=[Ca^{2+}]\times[SO_4^{2-}]$ в г-ион/л. Расчетная растворимость (S) сравнивается с фактической концентрацией солеобразующих ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в мг-экв/л и, если она меньше наименьшего значения из данных ионов, то осадкообразование вероятно. Если S больше концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , вода недонасыщена сульфатом кальция и осадкообразование маловероятно.

Метод А.И. Чистовского (1975, 1976 г.). Графический метод прогнозирования сульфатообразования с учетом минерализации раствора и выщелачивания сульфатов из пород пласта-коллектора. Суть метода отражена на рис. 5.9.

На графике растворимости сульфата кальция соответственно составу закачиваемой в залежь воды (А), пластовой (В) и обогащенной сульфатами в результате обмена с пластом-коллектором (А' - максимальное содержание сульфата в смеси) определяются линии смешения АВ (без учета выщелачивания гипса) и А'В (с учетом выщелачивания гипсоносных пород). По линии смешения АВ путем деления расстояния между точками А и В пропорционально разности минерализации вод, закачиваемой в залежь и пластовой, на оси абсцисс строится шкала минерализации.

Определяется кривая растворимости сульфата кальция для смеси вод, которая проходит по точкам пересечения перпендикуляра от значений минерализации на шкале (ось абсцисс) до кривых растворимости, соответствующих тем же значениям минерализации на графике.

Если кривая растворимости для смеси вод располагается ниже линии смешения, то раствор перенасыщен сульфатом кальция и возможно его выпадение, если выше - образование осадка маловероятно.

Из рис. 5.9 можно видеть, что попутно добываемая с нефтью вода по всему диапазону рассматриваемой минерализации обладает потенциальной возможностью выпадения осадка (заштрихованная область).

Принципиально по методике А.И. Чистовского можно прогнозировать выпадение сульфата бария и стронция.

Пример. По данным рис. 5.9 нужно оценить количество сульфата кальция, которое может выпасть в осадок из попутной воды с минерализацией 100 г/л. По шкале минерализации (ось абсцисс) и линии смешения АВ определяются содержания сульфат-иона и кальция, соответственно равные 2,35 г/л и 5,2 г/л. Из графика по кривой растворимости, соответствующей минерализации 100 г/л, определяем, что для одного и того же значения $SO_4^{2-}=2,35$ г/л приходится $Ca^{2+}=4,4$ г/л (ось абсцисс). Следовательно, вода перенасыщена по иону кальция на

$5,2 - 4,4 = 0,8$ г/л, или пересчетом на сульфат кальция на $0,8/0,2944=2,7$ г/л и возможно выпадение осадка.

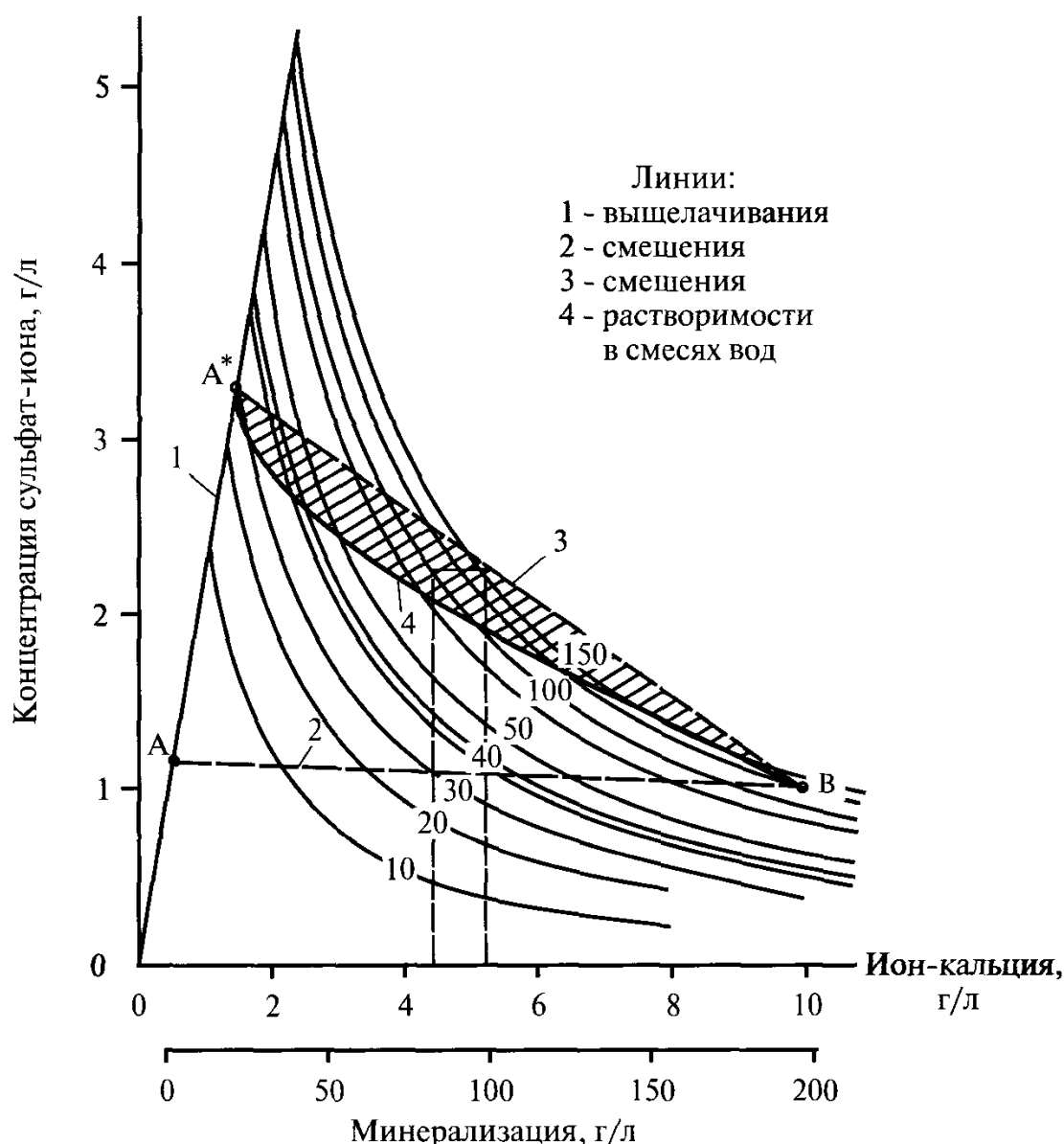


Рис. 5.9. Определение насыщенности сульфатами попутных вод на примере залежи башкирского яруса Якушкинского нефтяного месторождения:
 Заштрихованная часть - область выпадения сульфатного осадка. Цифры на кривых растворимости - значения минерализации, г/л.

Неудобство вышеприведенной методики - необходимость составления графиков растворимости сульфатных солей применительно к конкретным условиям объектов разработки залежей нефти.

Метод Ю.П. Гаттенбергера и В.П. Дьяконова (1979 г.) является графическим методом прогнозирования сульфатообразования путем совмещения диаграмм смешения вод с кривыми произведения растворимости в зависимости от минерализации раствора, что исключает

ет предварительное построение графиков растворимости солей.

Рассматривается два варианта - для гипсоносных пород пласта-коллектора и пород, не содержащих включений сингенетичного гипса.

По данным химического состава воды, закачиваемой в залежь и пластовой, строится диаграмма смешения в зависимости от минерализации для ионов SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} . Соответственно минерализации (ионной силе раствора) для определяемой температуры на диаграмму смешения вод наносятся кривые произведения растворимости равновесного состояния (L_{CaSO_4} , L_{BaSO_4} , L_{SrSO_4}) и кривые произведения концентраций солеобразующих ионов, вычисленных из диаграммы смешения в молярной форме:

$$ПР_{CaSO_4} = [Ca^{2+}] \times [SO_4^{2-}], \quad ПР_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}],$$

$$ПР_{SrSO_4} = [Sr^{2+}] \times [SO_4^{2-}].$$

Кривые произведения концентраций солеобразующих ионов определяются с учетом растворимости солей от труднорастворимых к менее растворимым, то есть ион SO_4^{2-} в г-ион/л сначала связывается с ионом Ba^{2+} в г-ион/л, затем остаток с ионом Sr^{2+} в г-ион/л, а дальнейший остаток - с ионом Ca^{2+} в г-ион/л.

При сопоставлении кривых произведения растворимости и произведения концентраций солеобразующих ионов по точкам их пересечения определяется область осадкообразования соответствующей соли.

Таблица 5.2

Произведение растворимости сульфата кальция и стронция
при 20-23°C (По данным А.И. Чистовского)

Минерализация, г/л	Сульфат кальция ($CaSO_4 \times 10^{-4}$)		$SrSO_4 \times 10^{-6}$
	г(Na/Cl) = 0,92	г(Na/Cl) = 0,52	Раствор NaCl
0	2,32	2,32	-
10	6,25	8,4	-
20	10,1	12,0	6,1
30	13,0	15,4	-
40	16,2	18,5	-
50	19,3	22,0	15,0
100	26,5	35,0	26,0
150	31,0	40,5	27,5
200	29,0	39,6	24,0
250	24,0	33,8	18,0
300	17,0	-	9,0

Область, где кривые произведения концентраций солеобразующих ионов (ПР) выше кривых произведения растворимости (L), указывает на возможность осадкообразования соответствующего сульфата, где ниже - осадкообразование исключается. Для построения кри-

вых произведения растворимости прогнозируемых сульфатообразований авторами методики предлагается использовать значения, приведенные в табл. 5.2 и 5.3.

Пример. Порода пласта-коллектора не содержит включений гипса. Пластовая вода имеет следующую характеристику: минерализация - 247 г/л, содержание кальция - 1570 мг-экв/л, стронция - 20,4 мг-экв/л. Для закачки в продуктивный пласт предполагается использовать воду с минерализацией $M=7,3$ г/л содержанием кальция 28 мг-экв/л и сульфат-иона 64,4 мг-экв/л. Требуется дать прогноз возможного выпадения сульфатных осадков при разработке нефтяной залежи с заводнением.

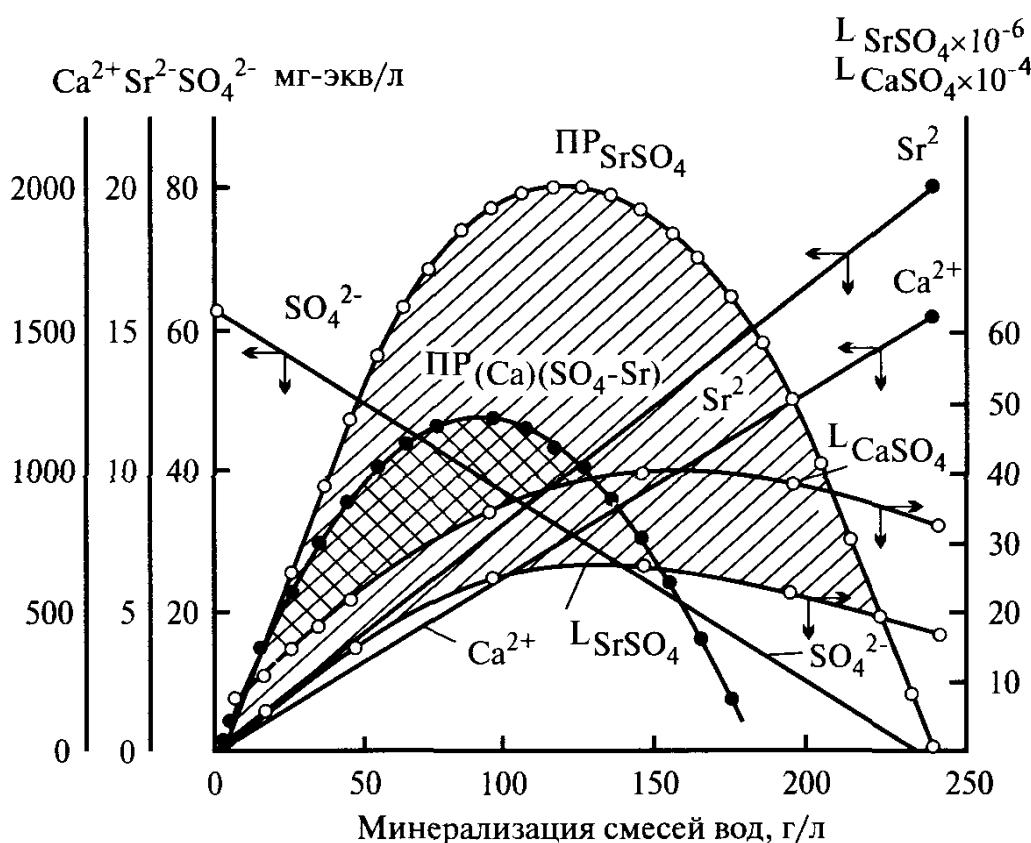


Рис. 5.10. Диаграмма прогнозирования сульфатных отложений при заводнении залежей нефти, не содержащих гипса в породах пласта-коллектора.

По химическому составу данных вод строится диаграмма смешения в миллиграмм-эквивалентной форме концентраций.

По заданной минерализации (ось абсцисс) из диаграммы смешения определяются значения SO_4^{2-} , Sr^{2+} , и Ca^{2+} с пересчетом в мг-ион/л. Вычисляются значения произведений концентраций ионов по степени растворимости образующихся солей сначала для сульфата стронция $[Sr^{2+}] \times [SO_4^{2-}]$, далее из остатка сульфат-ион - для сульфата кальция $[Ca^{2+}] \times [SO_4^{2-} - Sr^{2+}]$. Соответственно вычисленные значения минерализации наносятся на диаграмму смешения, как это показано на

рис. 5.10, PP_{SrSO_4} и $PP_{(Ca)(Sr \rightarrow SO_4)}$. По данным табл. 5.2 на диаграмме смешения (рис. 5.10) строятся кривые произведения растворимости (L_{SrSO_4} и L_{CaSO_4}). Из рис. 5.10 можно видеть, что если выпадение сульфата стронция возможно в диапазоне минерализации смесей вод от 10 до 230 г/л то сульфата кальция - в диапазоне минерализации до 130 г/л.

Количество кальция рассчитывается в соответствии с атомными массами сульфата кальция $Ca^{2+} = (40,08/96,06) \times SO_4^{2-}$ (в весовой форме выражения концентраций). Из-за малого выноса добавочного кальция потоком высокоминерализованных пластовых вод большинства нефтяных месторождений содержание иона кальция для расчета сульфат-иона берется из диаграммы смешения.

Таблица 5.3

Произведение растворимости сульфата бария - L_{BaSO_4} в растворах хлористого натрия в зависимости от температуры (по данным Ч. Темплтона)

Концентрация NaCl г/л	$L_{BaSO_4} \times 10^{10}$ при температуре, °C					
	25	35	50	65	80	95
0	1,106	1,563	2,074	2,372	2,624	2,822
5	13,69	16,81	19,36	24,01	29,16	34,81
10	22,56	29,16	41,60	52,13	60,84	67,24
20	39,69	49,0	68,89	99,25	114,5	132,3
40	68,89	85,56	123,2	176,9	231,0	289,0
60	94,09	116,6	169,0	264,5	342,3	494,4
80	116,6	146,4	210,3	306,3	420,3	576,0
100	139,2	174,2	246,5	361,0	484,0	707,6
120	163,8	198,2	282,2	408,0	580,8	829,4
140	182,3	219,0	313,3	449,4	635,0	936,4
160	201,6	240,3	342,3	484,0	686,4	1043,0
180	222,0	262,4	372,5	519,8	739,8	1149,2
200	243,4	285,6	404,0	552,3	789,6	1246,0
220	262,4	313,3	432,6	590,5	841,0	1347,0
240	285,6	357,2	458,0	630,0	888,0	1444,0
260	309,8	368,6	488,4	665,6	942,5	1552,0

По вычисленным подобным образом значениям, соответственно минерализации на диаграмме смешения строится кривая произведения концентраций солеобразующих ионов, которая сравнивается с кривой произведения растворимости, полученной по данным табл. 5.2 и 5.3.

Пример. Породы пласта коллектора гипсоносны. Пластовая вода имеет следующий состав: минерализация 255 г/л, содержание кальция 355 мг-экв/л, содержание сульфат-иона 10,4 мг-экв/л. Состав закачиваемой в пласт воды предполагается с минерализацией 2 г/л, содержанием кальция 10 мг-экв/л, сульфат-иона - 6,3 мг-экв/л. Прогноз воз-

возможного сульфатообразования по вышеописанной методике осуществляется следующим образом.

Строится диаграмма смешения вод по содержанию кальция и соответственно минерализации по данным табл. 5.2 и кривая произведения растворимости сульфата кальция, как это показано на рис. 5.11.

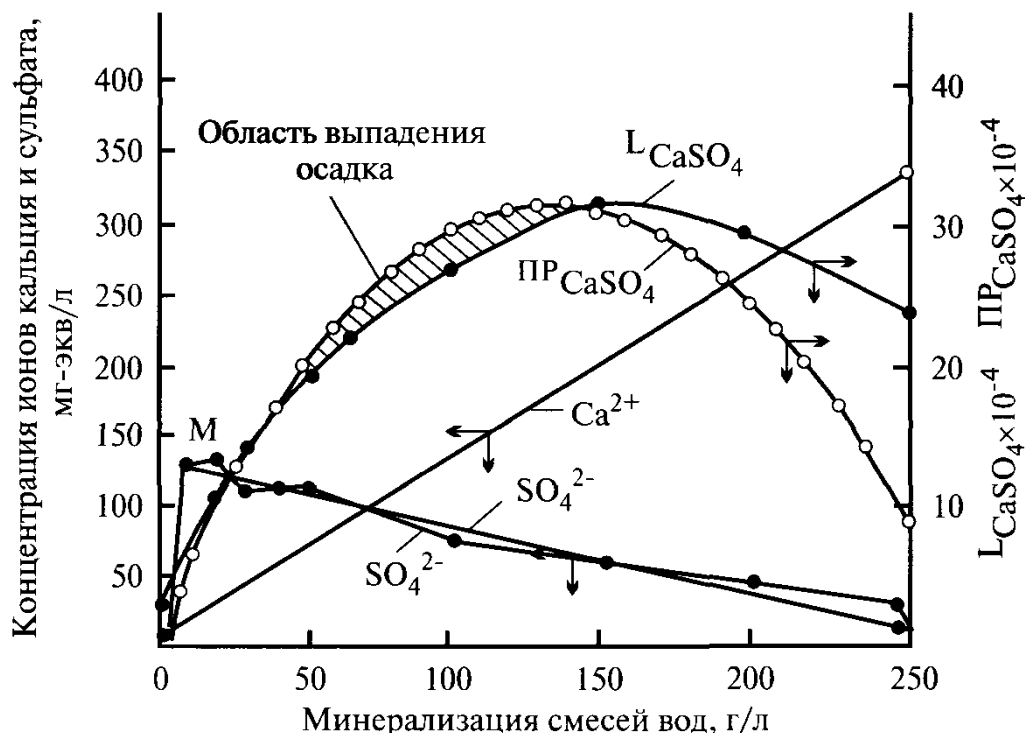


Рис. 5.11. Прогнозирование отложений сульфата кальция при заводнении залежей нефти с учетом процесса выщелачивания гипсоносных пород пласта - коллектора.

По данным содержания кальция из диаграммы смешения (рис. 5.11) с пересчетом в г-ион/л и значениям L_{CaSO_4} из табл. 5.2, соответственно минерализации по формуле $[SO_4^{2-}] = L_{CaSO_4} / [Ca^{2+}]$, определяются расчетные значения сульфат-иона.

Поскольку кривая расчетных значений сульфат-иона имеет нелинейный характер, на пересечении восходящей левой ветви и нисходящей правой (рис. 5.11) находится точка максимального его значения в смеси (М), которая соединяется прямой линией с точкой содержания сульфат-иона в пластовой воде. Прямая линия, полученная путем экстраполяции, отражает содержание сульфат-иона в смеси с учетом процесса выщелачивания.

Экстраполяцией находят значения произведения концентраций ионов $PP_{CaSO_4} = [Ca^{2+}] \times [SO_4^{2-}]$, и строится кривая. Сравнение двух кривых L_{CaSO_4} и PP_{CaSO_4} (рис. 5.11) показывает, что смеси вод в диапазоне минерализации 40-150 г/л перенасыщены сульфатом кальция, способного выпасть в осадок.

Графоаналитические методы прогнозирования солеотложений, требующие предварительных графических построений, снижают достоверность определений и осложняют реализацию методов с применением компьютерной техники. Последнее важно при анализе и оптимизации технологических решений предупреждения солеобразования при добыче нефти.

Для программирования и автоматизации технологических процессов предупреждения солеобразований при добыче нефти наиболее удобны расчетно-аналитические методы прогнозирования отложения солей. Наибольшую трудность представляет определение константы произведения растворимости солей как функции температуры, давления и ионной силы раствора (минерализации).

Метод В.А. Панова, А.А. Емкова и Г.Н. Позднышева (1980 г.).

Для попутно добываемых с нефтью вод в условиях месторождений Урало-Поволжья равновесную концентрацию гипса (CaSO_4) при 25°C предлагается рассчитывать по уравнениям:

$$\text{при избытке ионов } \text{Ca}^{2+} \text{ в растворе } (C_{\text{CaSO}_4})_p = \frac{121,2}{(C_{\text{Ca}^{2+}}) \times \gamma^2}; \quad (5.5)$$

$$\text{при избытке ионов } \text{SO}_4^{2-} \text{ в растворе } (C_{\text{CaSO}_4})_p = \frac{121,2}{(C_{\text{SO}_4^{2-}}) \times \gamma^2}; \quad (5.6)$$

$$\text{при равенстве ионов } \text{Ca}^{2+} \text{ и } \text{SO}_4^{2-} \text{ в растворе } (C_{\text{CaSO}_4})_p = \frac{11,009}{\gamma}. \quad (5.7)$$

В формулах (5.5) и (5.6) C_{Ca} и C_{SO_4} - фактические концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе в мг-экв/л.

Для расчета среднего коэффициента активности сульфата кальция используются модификации уравнения Дебая и Гюккеля в виде:

$$\lg \gamma = -\frac{2,026 \times \sqrt{\mu}}{1 + 1,1 \times \sqrt{\mu}} + 0,0362 \times m_{\text{Cl}^-} + 0,0455 \times m_{\text{Na}^+} + 0,05 \times m_{\text{Mg}^{2+}}, \quad (5.8)$$

где γ - коэффициент активности сульфата кальция; μ - ионная сила раствора; m_{Cl^-} , m_{Na^+} , $m_{\text{Mg}^{2+}}$ - концентрация, соответственно, ионов Cl^- , Na^+ и Mg^{2+} в воде, г-ион/л.

Склонность воды к отложению гипса оценивается по отношению:

$$S = \frac{C_{\text{CaSO}_4}}{(C_{\text{CaSO}_4})_p}, \quad (5.9)$$

где C_{CaSO_4} - фактическая концентрация гипса в воде, равная концентрации того из ионов Ca^{2+} или SO_4^{2-} , который присутствует в меньшем

количестве, мг-экв/л; $(C_{CaSO_4})_p$ - равновесная концентрация гипса в пластовой воде, мг-экв/л.

При $S > 1$ раствор перенасыщен гипсом, который может выпадать в осадок, при $S < 1$ - раствор недонасыщен гипсом и выпадение осадка невозможно.

Пример. Проба воды имеет следующий химический состав, мг-экв/л:

Cl	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$
655	13,5	2,5	102	56	532

Требуется определить склонность воды к отложению гипса при 25°C.

По формуле (5.8) определяется средний коэффициент активности сульфата кальция, предварительно вычислив :

$$\mu = \frac{(655 + 2,5 + 532) + 2 \times (13,5 + 102 + 56)}{2 \times 1000} = 0,766,$$

$$\lg \gamma = -\frac{2,026 \times \sqrt{0,766}}{1 + 1,1 \times \sqrt{0,766}} + 0,032 \times \frac{6,55 \times 35,46}{1000 \times 35,46} + 0,0455 \times \frac{5,32 \times 23}{1000 \times 23} + 0,5 \times \frac{56 \times 12,16}{1000 \times 24,32} = -0,962; \quad \gamma = 0,109.$$

Фактическое содержание иона кальция $Ca^{2+} \geq SO_4^{2-}$, следовательно, по формулам (5.5) и (5.9) находим:

$$(C_{CaSO_4})_p = \frac{121,2}{102 \times (0,109)^2} = 100; \quad S = \frac{13,5}{100} = 0,135 \leq 1.$$

Раствор недонасыщен гипсом, и его выпадение при данной температуре маловероятно.

Метод Р.Б.Узбекова, Р.Я.Кучумова и Р.Ф.Хайруллина (1982 г.).

В зависимости от минерализации (мг-экв/л) и температуры для попутно добываемых и сточных вод месторождений Урало-Поволжья константу растворимости сульфата кальция предлагается рассчитывать по уравнению:

$$L_{CaSO_4} = (2,7 + 16,3 \times \mu + 0,03 \times T + 0,001 \times \mu \times T + 0,0004 \times T^2 - 2,37 \times \mu^2) \times 10^{-4}, \quad (5.10)$$

где μ - ионная сила раствора; T - температура, °C.

В отличие от сульфата кальция соли $BaSO_4$ (барит) и $SrSO_4$ (целестин) имеют малую растворимость, которая зависит от температуры и увеличивается с ее повышением. Поэтому наличие в попутно добыва-

емых с нефтью водах уже малых концентраций ионов бария и стронция указывает на явную возможность образования солевых отложений барита и целестина.

Количественно осадкообразование сульфатов бария и стронция можно оценивать исходя из того, что один г-ион Ba^{2+} (Sr^{2+}) связывает один г-ион SO_4^{2-} , образуя один моль соединения. Если обозначить через X число молей, например, сульфата бария, выпадающего в осадок, то для насыщенного раствора после выпадения его избытка будет соблюдаться равенство $[Ba^{2+}-X] \times [SO_4^{2-}-X] = L_{BaSO_4}$ (произведение растворимости при равновесном состоянии). Решая данное уравнение относительно X , находим:

$$X = \frac{[Ba^{2+} + SO_4^{2-}] + \sqrt{[Ba^{2+} + SO_4^{2-}]^2 - 4 \times ([Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}] - L_{BaSO_4})}}{2}. \quad (5.11)$$

Для удобства расчетов и программирования на ПЭВМ в табл. 5.4 приведены произведения растворимости L_{BaSO_4} в виде полиномов полученных по данным Ч. Темплтона (США) о растворимости сульфата бария в водных растворах хлористого натрия.

Пример. В воде с содержанием иона хлора 65 г/л находится 0,103 мг-экв/л Ba^{2+} и 1,8 мг-экв/л SO_4^{2-} . Определить, какое количество барита выпадает в осадок при температуре 25°C.

По уравнению из табл. 5,4, соответственно 25°C, определяется произведение растворимости сульфата бария, $L_{BaSO_4} = 9,25 \times 10^{-10} + 13,85 \times 10^{-11} \times (65/0,6066) - 0,1 \times 10^{-12} (65/0,6066)^2 = 1,46 \times 10^{-8}$. При этом содержание ион-хлора пересчитывается в $NaCl$. Далее с пересчетом содержания ионов бария и сульфата в молярную форму концентрации имеем:

$$\text{для } [Ba^{2+}] = (0,103 \times 68,67) / (1000 \times 137,86) = 0,53 \times 10^{-4} \text{ г-ион/л,}$$

$$\text{для } [SO_4^{2-}] = (1,8 \times 48,03) / (1000 \times 96,06) = 0,9 \times 10^{-3} \text{ г-ион/л.}$$

Находим по формуле (5.11) значение X :

$$X = \frac{0,52 \times 10^{-4} + 0,9 \times 10^{-3}}{2} + \frac{\sqrt{[0,52 \times 10^{-4} + 0,9 \times 10^{-3}]^2 - 4([0,52 \times 10^{-4}] \times [0,9 \times 10^{-3}] - 1,46 \times 10^{-8})}}{2} =$$

$$= 0,000917$$

г-ион/л или 0,214 г/л сульфата бария, который будет выпадать в осадок.

Таблица 5.4

Произведения растворимости L_{BaSO_4} в зависимости от температуры
в растворах хлористого натрия (NaCl)

T, °C	Полиномы	R ²
25	$L_{BaSO_4} = 9,25 \times 10^{10} + 13,85 \times 10^{11} NaCl - 0,1 \times 10^{12} (NaCl)^2$	0,998
35	$L_{BaSO_4} = 13,33 \times 10^{10} + 16,6 \times 10^{11} NaCl - 0,12 \times 10^{12} (NaCl)^2$	0,995
50	$L_{BaSO_4} = 14,2 \times 10^{10} + 26,07 \times 10^{11} NaCl - 0,32 \times 10^{12} (NaCl)^2$	0,998
65	$L_{BaSO_4} = 18,24 \times 10^{10} + 39,34 \times 10^{11} NaCl - 0,6 \times 10^{12} (NaCl)^2$	0,996
80	$L_{BaSO_4} = 10,9 \times 10^{10} + 55,9 \times 10^{11} NaCl - 0,81 \times 10^{12} (NaCl)^2$	0,998
95	$L_{BaSO_4} = 5,54 \times 10^{10} + 77,15 \times 10^{11} NaCl - 0,71 \times 10^{12} (NaCl)^2$	0,999

Примечание: NaCl - концентрация в растворе хлористого натрия г/л; R² - коэффициент детерминации.

Вышепредставленные методы прогнозирования отложения сульфатных солей предусматривают использование в расчетах, главным образом, единичных экспериментальных значений констант произведения растворимости солевых комплексов при равновесном состоянии или же графические зависимости в весьма ограниченном диапазоне изменения температуры, давления и компонентного состава растворов, определяющих процесс солеобразования. Экспериментальные значения констант, находящиеся в различных химических справочниках, не всегда достаточны для итерационных автоматизированных расчетов, так как отражают лишь частные случаи и не могут алгоритмически и программно совмещаться в расчетах с использованием компьютерной техники. Необходимы численные модели на основе эмпирических зависимостей.

Метод Ю. В. Антипина и М. Д. Валеева (1984 г.) предложен для определения начала отложения гипса в скважине с учетом скорости движения жидкости в насосно-компрессорных трубах (НКТ) по формулам:

- при обводненности добываемой продукции $B=5-35\%$

$$K_{ср} = \frac{1 + 1,173 \times 10^2 \times (0,785 \times d^2 \times V - 1,116 \times 10^4)}{1,06 \times 10^{-2} \times B + 0,27}, \quad (5.12)$$

- при обводненности добываемой продукции $B=35-85\%$

$$K_{ср} = 2,05 - 1,235 \times 10^2 \times B, \quad (5.13)$$

где $K_{ср}$ - критического коэффициента стабильности воды; V - средняя скорость потока жидкости в НКТ, м/с; d - внутренний диаметр НКТ, м.

О начале появления солей судят по превышению фактического коэффициента стабильности (K_c) над критическим ($K_{ср}$).

Фактический коэффициент стабильности определяется по соотношению фактической концентрации сульфата кальция в попутно добываемой воде к равновесной $K_c = C_{CaSO_4} / C_{CaSO_4}^p$, которые в свою очередь

рекомендуется определять через сульфат-ион по методу Шустефа-Озолина, то есть

$$C_{SO_4}^p = \frac{10800}{C_{Ca^{2+}}}.$$

Авторами приведен следующий пример расчета. Скважина эксплуатируется штанговым глубинным насосом (ШГН) с хвостовиком из НКТ диаметром 50 мм, с дебитом по жидкости равным 44 м³/сут. и обводненностью 20%. Отобранная проба попутно добываемой воды имела концентрацию в мг-экв/л:

$C_{SO_4} = 52,5$ и $C_{Ca^{2+}} = 525,1$. Определяется величина

$$C_{SO_4}^p = \frac{10800}{525,1} = 20,6 \text{ мг-экв/л} = 20,6 \times 48 = 989 \text{ мг/л, тогда}$$

$$C_{CaSO_4}^p = \frac{989 \times 106}{96} = 1094 \text{ мг/л, где 106 и 96 соответственно грамм-}$$

молекулярные массы $CaSO_4$ и SO_4^{2-} . Далее определяется:

$$C_{SO_4} = 52,5 \times 48 = 2520 \text{ мг/л и } C_{CaSO_4} = 2520 \times 106/96 = 2780 \text{ мг/л.}$$

Определяются фактический и критический коэффициенты стабильности попутно добываемой воды:

$$K_c = C_{CaSO_4} / C_{CaSO_4}^p = 2780/1094 = 2,55;$$

$$K_{c \text{ ср}} = \frac{1 + 1,173 \times 10^2 \times (0,785 \times 0,0025 \times 0,26 - 1,116 \times 10^{-4})}{1,06 \times 10^{-2} \times 20 + 27} = 2,21,$$

где средняя скорость движения жидкости в НКТ определяется отношением дебита жидкости к площади проходного сечения трубы диаметром (d), то есть $V = 44 / (86400 \times 0,785 \times d^2) = 44/96 = 0,26$ м/с.

Таким образом, в данном примере фактический коэффициент стабильности $K_c = 2,55$ превышает критический $K_{c \text{ ср}} = 2,21$, что указывает на солевые отложения в оборудовании скважины, в частности гипса.

Метод Южно-Уральского отделения ВНИГНИ основан на зависимости предельного насыщения пресной воды, закачиваемой в пласт для поддержания пластового давления, сульфат-ионом от его концентрации в пластовой воде. Зависимость построена по данным 1100 анализов проб воды пятнадцати месторождений Оренбургской, Самарской, Пермской областей, Татарстана и Башкортостана и выражена видом: $C_2 = 4,9C_1 + Q$, где соответственно концентрация сульфат-иона, г/100 г: C_2 - предельно ожидаемая в пресной воде (определялась при обводненности добываемой продукции 85-90%); C_1 - в пластовой воде; Q - начальная в закачиваемой в пласт пресной воде. Выпадение гипса

предполагается там, где предельная концентрация сульфат-иона в закачиваемой пресной воде выше его концентрации в пластовой воде.

Метод Дж. Е. Олдо и М. Б. Томсона [Хьюстон, 1998 г.]

Оценку возможного выпадения сульфатных солей в нефтяных и газовых скважинах предлагается осуществлять по индексу насыщения, определяемому по следующей формуле:

$$SI = \lg \frac{[Kt^{2+}] \times [An^{2-}]}{K}, \quad (5.14)$$

где SI - индекс насыщения (выпадение солей предполагается при $SI > 0$); $[Kt^{2+}] \times [An^{2-}]$ - произведение молярных концентраций в растворе солеобразующих катиона и аниона соответственно. K - константа произведения растворимости при равновесном состоянии, которую в зависимости от термобарических условий и ионной силы раствора (μ) предлагается определять по соотношению:

$$pK = a + bT + cT^2 + dP + eI^{0.5} + fI + gI^{1.5} + hTI^{0.5}, \quad K = 10^{-pK}, \quad (5.15)$$

где T - температура в градусах Фаренгейта ($^{\circ}F$); P - давление в psi; a, b, c, d, e, f, g, h - эмпирические коэффициенты, приведенные в табл. 5.5.

Пример. Проба воды имеет следующий химический состав в мг-экв/л:

Cl^{-}	SO_4^{2-}	HCO_3^{-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^{+} + K^{+}$
1459	42	5,56	473,7	83,7	981,7

Определяется индекс насыщения воды гипсом при температуре $25^{\circ}C$ ($77^{\circ}F$) и давлении $0,703$ кг/см (1 psi). Находится ионная сила раствора (μ) и определяется концентрация фактических значений ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в молярной форме:

$$\mu = \frac{(1459 + 5,6 + 981,7) + 2(42 + 473,7 + 83,7)}{2 \times 1000} = 1,82;$$

$$[Ca^{2+}] = (473,7 \times 20,04) / (40,08 \times 1000) = 0,237 \text{ г-ион/л};$$

$$[SO_4^{2-}] = (42 \times 48,03) / (96,06 \times 1000) = 0,021 \text{ г-ион/л}.$$

По формуле (5.14) с использованием зависимости (5.15) и значений эмпирических коэффициентов (в табл. 5.5) определяем индекс насыщения (SI) гипсом:

$$SI = \lg \frac{[Ca^{2+}] \times [SO_4^{2-}]}{K_2} = \lg\{[Ca^{2+}] \times [SO_4^{2-}]\} + [3,599 - 0,266 \times 10^{-3} \times 77 + 9,029 \times 10^{-6} \times (77)^2 - 5,586 \times 10^{-5} - 0,847 \times (1,82)^{0.5} + 5,24 \times 10^{-2} \times (1,82) + 8,52 \times 10^{-2} \times (1,82)^{1.5} - 2,09 \times 10^{-3} \times 77 \times (1,82)^{0.5}] = \lg(0,237 \times 0,021) + 2,577 = -2,303 + 2,577 = 0,274.$$

Положительное значение индекса насыщения (SI) свидетельствует, что фактическое насыщение раствора гипсом больше равновесного состояния и возможно выпадение осадка.

Таблица 5.5

Расчетные параметры к уравнению (5.15)

K	a	b	c	d	e	f	g	h
K ₁	2,301	1,740E-3	4,553E-6	-7,801E-6	-3,969	2,280	-0,459	-6,037E-4
K ₂	3,559	-0,266E-3	9,029E-6	-5,586E-5	-0,847	5,24E-2	8,52E-2	-2,090E-3
K ₃	4,053	-1,792E-3	11,40E-6	-7,070E-5	-1,734	0,562	-2,17E-2	-6,436E-4
K ₄	2,884	9,327E-3	0,188E-6	-3,400E-5	-1,994	1,267	-0,190	-3,195E-3
K ₅	6,090	2,237E-3	5,739E-6	-4,197E-5	-2,082	0,944	-8,65E-2	-1,873E-3
K ₆	7,981	4,820E-3	11,18E-6	-6,973E-5	-2,725	1,183	-0,1207	-2,904E-4
K ₇	10,147	-4,946E-3	11,65E-6	-5,315E-5	-4,003	2,787	-0,619	-1,850E-3

Примечание: K₁ - сульфат магния (MgSO₄); K₂ - гипс (CaSO₄×2H₂O); K₃ - бассанит (CaSO₄×0,5H₂O); K₄ - ангидрит (CaSO₄); K₅ - целестин (SrSO₄); K₆ - кальцит (CaCO₃); K₇ - барит (BaSO₄).

Данный метод позволяет прогнозировать отложение сульфатных солей, образующихся при добыче нефти, на основе аналитических расчетов в широком диапазоне термобарических условий и изменения химического состава вод без применения различных номограмм.

Метод В. Е. Кащавцева предлагается для оперативного прогноза осадкообразования комплекса солей в условиях промысла.

Суть заключается в построении в целом для залежи так называемых прогнозных кривых. По наиболее достоверным химическим анализам проб попутно добываемой с нефтью воды, отобранных из обводненных скважин с учетом их структурного положения на залежи, устанавливаются зависимости между компонентным составом и минерализацией. Зависимости могут устанавливаться относительно ион-хлора, как наиболее устойчивого компонента, который не образует труднорастворимых соединений, редко адсорбируется коллоидными системами и не усваивается биогенным путем [А. И. Коротков, А. Н. Павлов, 1972 г.]. Следует отметить, что в условиях пласта зависимости могут быть установлены в диапазоне минерализации от пластовой до закачиваемой в залежь воды. Кроме того, в отличие от других компонентов воды ион-хлор достаточно точно может определяться непосредственно в промысловых условиях, независимо от анализа полного химсостава пробы воды, как это требуется для определения минерализации.

Таблица 5.6

Уравнения по прогнозированию сульфатобразующих солей

№ п/п	Солевые соединения	Уравнения по индексу насыщенности (SI)
1	Барит — $BaSO_4$	$SI = \lg[Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}] - 4,063\mu^{0,5} + 2,787\mu - 0,619\mu^{1,5} - 3,33 \times 10^{-3}T\mu^{0,5} - 7,561 \times 10^{-3}T + 3,775 \times 10^{-5}T^2 - 7,709 \times 10^{-3}P + 10,0$
2	Целестин — $SrSO_4$	$SI = \lg[Sr^{2+}] \times [SO_4^{2-}] - 2,142\mu^{0,5} + 0,944\mu - 8,65 \times 10^{-2}\mu^{1,5} - 3,371 \times 10^{-3}T\mu^{0,5} + 4,688 \times 10^{-3}T + 1,859 \times 10^{-5}T^2 - 6,087 \times 10^{-3}P + 6,168$
3	Ангидрит — $CaSO_4$	$SI = \lg[Ca^{2+}] \times [SO_4^{2-}] - 2,096\mu^{0,5} + 1,267\mu - 0,19\mu^{1,5} - 5,751 \times 10^{-3}T\mu^{0,5} + 1,681 \times 10^{-2}T + 0,61 \times 10^{-6}T^2 - 4,931 \times 10^{-3}P + 3,182$
4	Бассанит — $CaSO_4 \times 0,5H_2O$	$SI = \lg[Ca^{2+}] \times [SO_4^{2-}] - 1,755\mu^{0,5} + 0,562\mu - 2,17 \times 10^{-2}\mu^{1,5} - 1,158 \times 10^{-3}T\mu^{0,5} - 1,913 \times 10^{-3}T + 3,694 \times 10^{-5}T^2 - 1,025 \times 10^{-2}P + 4,008$
5	Гипс — $CaSO_4 \times 2H_2O$	$SI = \lg[Ca^{2+}] \times [SO_4^{2-}] - 0,914\mu^{0,5} + 5,24 \times 10^{-2}\mu + 8,52 \times 10^{-2}\mu^{1,5} - 3,762 \times 10^{-3}T\mu^{0,5} - 0,561 \times 10^{-3}T + 2,925 \times 10^{-5}T^2 - 0,81 \times 10^{-2}P + 3,6$
6	Сульфат магния — $MgSO_4$	$SI = \lg[Mg^{2+}] \times [SO_4^{2-}] - 3,988\mu^{0,5} + 2,28\mu - 0,459\mu^{1,5} - 1,087 \times 10^{-3}T\mu^{0,5} + 3,657 \times 10^{-3}T + 1,475 \times 10^{-5}T^2 - 1,131 \times 10^{-3}P + 2,361$

Примечание: $[Ba^{2+}]$, $[Sr^{2+}]$, $[Ca^{2+}]$, $[Mg^{2+}]$, $[HCO_3^-]$, $[SO_4^{2-}]$ - молярные концентрации соответствующих ионов;

T - температура, °C; P - давление, МПа; μ - (ионная сила раствора) $= 0,5 \times 10^{-3} \times (\sum C_1 + \sum C_2 + \sum C_3)$; где $(\sum C_1 + \sum C_2 + \sum C_3)$ - сумма

По установленным зависимостям с использованием расчетных методов солеобразования строятся прогнозные кривые. На современном уровне компьютеризации это не представляет сложностей при любых объемах выборки данных. Для расчета прогнозных кривых сульфатных солей рекомендуется использовать аналитические методы, полученные на основе исследований Дж. Оддо и М. Томсона уравнения в метрической системе единиц (табл. 5.6). Уравнения в табл. 5.6 расположены по степени увеличения растворимости сульфатных солей в водных растворах.

Пример. Рассмотрим реализацию методики для карбонатной залежи продуктивного пласта A_4 Башкирского яруса Козловского нефтяного месторождения Самарской области. Залежь массивного типа с водонапорным режимом эксплуатации. Заводнение залежи нефти осуществлялось пресной водой.

Таблица 5.7

Зависимости гидрохимических показателей для пласта A_4 Башкирского яруса Козловского нефтяного месторождения (мг-экв/л)

Уравнения	R^2
$Cl = 0,504 \times M - 63,841$	0,999
$SO_4^{2-} = 2 \times 10^{-9} \times Cl^3 - 2 \times 10^{-5} \times Cl^2 + 0,0326 \times Cl + 38,392$	0,884
$Ca = -3 \times 10^{-6} \times Cl^2 + 0,0988 \times Cl + 53,299$	0,961
$Mg = 0,6548 \times Cl^{0,687}$	0,867
$Na+K = 0,865 \times Cl - 30,988$	0,998
$HCO_3 = 10^{-10} \times Cl^3 - 3 \times 10^{-7} \times Cl^2 - 0,0026 \times Cl + 11,062$	0,343

Примечание: R^2 - коэффициент детерминации, M - минерализация.

Для построения уравнений использовано 120 химических анализов проб воды из 32 добывающих скважин.

Поскольку при поступлении на поверхность в установившихся термобарических условиях растворы длительное время могут оставаться пересыщенными относительно солей, что таит угрозу их выпадения, рассмотрим вариант прогнозирования солеотложений на устье скважин и в системе внутрипромыслового сбора и подготовки нефти.

По компонентному составу попутно добываемых с нефтью вод, отобранных по всему обводненному фонду скважин на залежи, были установлены гидрохимические закономерности (см. табл. 5.7), на основе которых с использованием уравнений (в табл. 5.6) построены прогнозные кривые (см. рис. 5.12).

Отбор солевых осадков в системе внутрипромысловых коммуникаций Козловского месторождения свидетельствовал о преобладании в их составе сульфатных солей, главным образом гипса, а в системе теплообмена - ангидрита, что соответствует прогнозным кривым на

рис. 5.12, построенным относительно сульфатных солей и общего осадка. В составе осадков отмечалось содержание кальцита и других солей. В связи с неустойчивостью гидрокарбонатного иона и большим разбросом значений ($R^2 < 0,5$; табл. 5.7) прогнозные кривые относительно ион-хлора для карбоната кальция не рассчитывались.

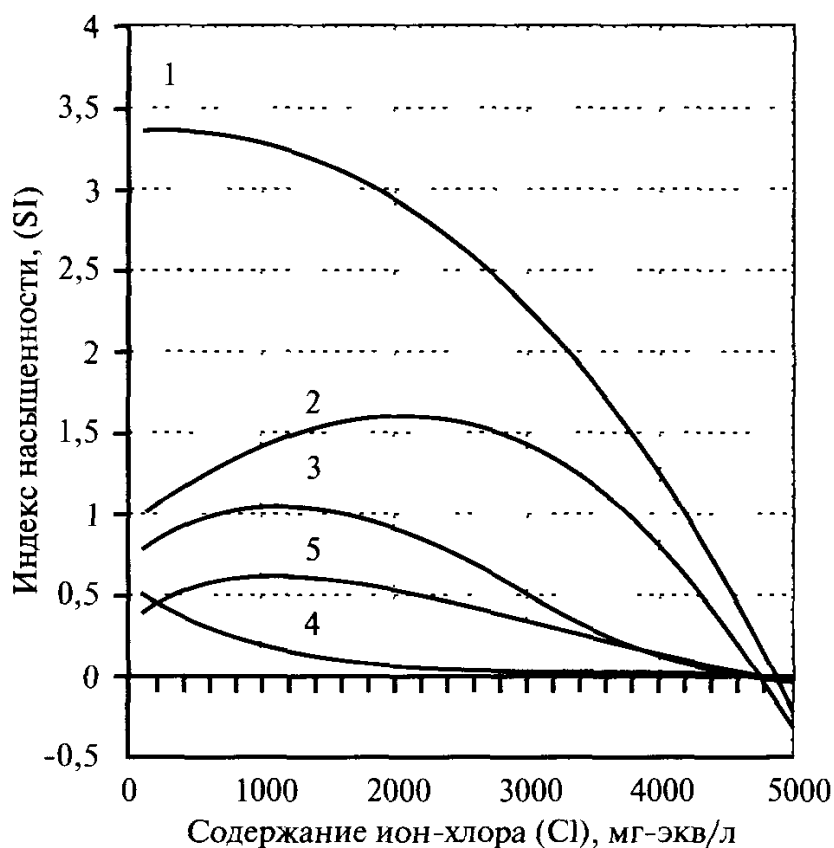


Рис. 5.12. Прогноз солеобразования при обводнении добывающих скважин пласта А4 башкирского яруса Козловского нефтяного месторождения:

Для поверхностных условий при 100°C соответственно: 1 - общий осадок, 2 - ангидрит (CaSO_4), 3 - гипс ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), 4 - бассанит ($\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$); 5 - при 20°C гипс ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$).

Подобным образом при установившихся условиях разработки прогнозные кривые могут быть построены для любой залежи периода применения той или иной технологии воздействия на пласт, что позволяет осуществлять сравнительный анализ интенсивности солевых отложений, особенно при использовании различных химреагентов, с целью регулирования процесса.

Поскольку при построении прогнозных кривых используются воды реальных пластов, участвующие в процессе обмена с породами пласта-коллектора и пластовыми жидкостями, а не искусственно приготовленные в лабораторных условиях, то данный метод позволяет наиболее полно учитывать естественные условия залежи, как природные, так и техногенные. Удобство прогнозных кривых также в том,

что без проведения специальных расчетов можно контролировать процесс осадкообразования комплекса солей на любой стадии обводнения добывающих скважин без их остановки.

5.1.2. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ СОЛЕЙ

В отличие от сульфатных солей выпадение карбонатов, в частности наиболее распространенного карбоната кальция, определяется наличием диоксида углерода (CO_2), что значительно осложняет прогноз. Диоксид углерода растворяется в воде с образованием угольной кислоты (H_2CO_3), которая в свою очередь диссоциирует с образованием солеобразующих гидрокарбонатного иона - HCO_3^- (по первой ступени диссоциации) и карбонатного иона - CO_3^{2-} (по второй ступени диссоциации). Устанавливается динамическое равновесие, где изменение одной формы угольной кислоты влечет изменение другой:

$H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$. Количественное соотношение между ионами HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , H^+ и H_2CO_3 , влияющих на кальцитообразование, определяется константами диссоциации угольной кислоты первой (K_1) и второй (K_2) ступени, а также произведением растворимости. На данной основе возникают различные подходы к прогнозным оценкам образования карбонатных осадков.

За показатель образования карбонатного осадка обычно принимают «индекс насыщения» - IS и «индекс стабильности» - ISt, которые определяются по следующим выражениям:

$$IS = pH - pH_s \text{ и } ISt = 2pH_s - pH. \quad (5.16)$$

При положительном значении индекса насыщения, когда фактическая величина pH больше расчетной pH_s , вода способна к отложению карбоната кальция. Обычно считается, что осадок карбоната кальция выпадает при значениях $IS > 0,5 - 0,7$. Индекс насыщения позволяет лишь качественно оценивать способность воды отлагать или растворять карбонат кальция.

Индекс стабильности (ISt) дает возможность производить полуколичественную оценку образования карбоната кальция. Способность воды отлагать или растворять карбонат кальция оценивается по следующим значениям индекса стабильности: $ISt > 8,7$ - вода очень агрессивная и осадок $CaCO_3$ не образуется; если индекс в пределах $8,7 > ISt > 6,9$ - вода средне агрессивная; в пределах $6,9 > ISt > 6,4$ - стабильная; в пределах $6,4 > ISt > 3,7$ - вода выделяет осадок $CaCO_3$, и если

$3,7 > ISt$ - вода в значительной степени пересыщена карбонатом кальция и образует осадок.

Различие между индексом насыщения (IS) и индексом стабильности (ISt) можно иллюстрировать следующим примером. Одна из проб воды имеет $pH=6,5$ и $pH_s=6,0$, а другая $pH=9,5$ и $pH_s=9,0$. Согласно данным значениям индекс насыщения будет составлять $IS=0,5$, то есть воды в обеих пробах не различаются. В то же время по индексу стабильности воды будут иметь различные значения, соответственно 5,5 и 8,5.

Метод Х. А. Стиффа и Л. Е. Дэвиса [1952 г.]. Для расчета величины равновесного насыщения воды карбонатом кальция (pH_s) предложено выражение $pH_s = K + pCa + pЩ$, где K - константа, определяемая в функции ионной силы раствора (μ) и температуры, что отражено на рис. 5.13.

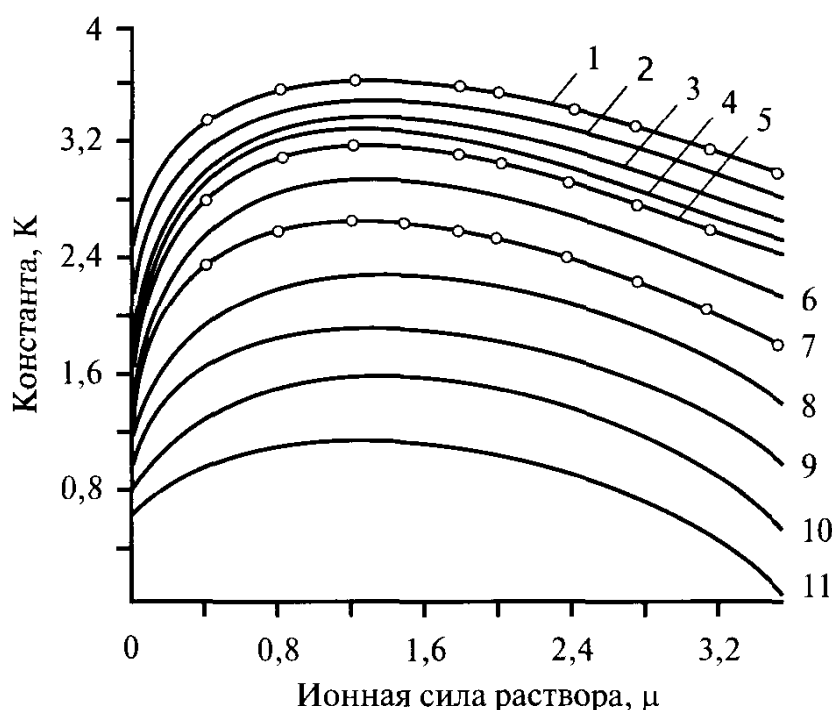


Рис. 5.13. Зависимость величины K от ионной силы раствора при температурах, °C: 1-0; 2-10; 3-20; 4-25; 5-30; 6-40; 7-50; 8-60; 9-70; 10-80; 11-90.

Из вышеприведенного выражения значения pCa и $pЩ$ представляют отрицательный логарифм, соответственно, концентраций ионов кальция и слабых кислот (общая щелочность $CO_3^{2-} + HCO_3^-$) в мг/л. В нефтяных водах слабые кислоты обычно представлены бикарбонатным ионом, поэтому в большинстве случаев $pЩ = pHCO_3^-$.

Значения pCa и $pЩ = pHCO_3^-$ могут определяться по графику на рис. 5.14. Для определения значений pCa и $pЩ$ по графику на рис. 5.14 концентрации ионов Ca^{2+} и HCO_3^- необходимо перевести из размерности масса/объем (мг/л) в размерность масса/масса (мг/кг) по пересчетному коэффициенту $1/\rho$, где ρ плотность воды.

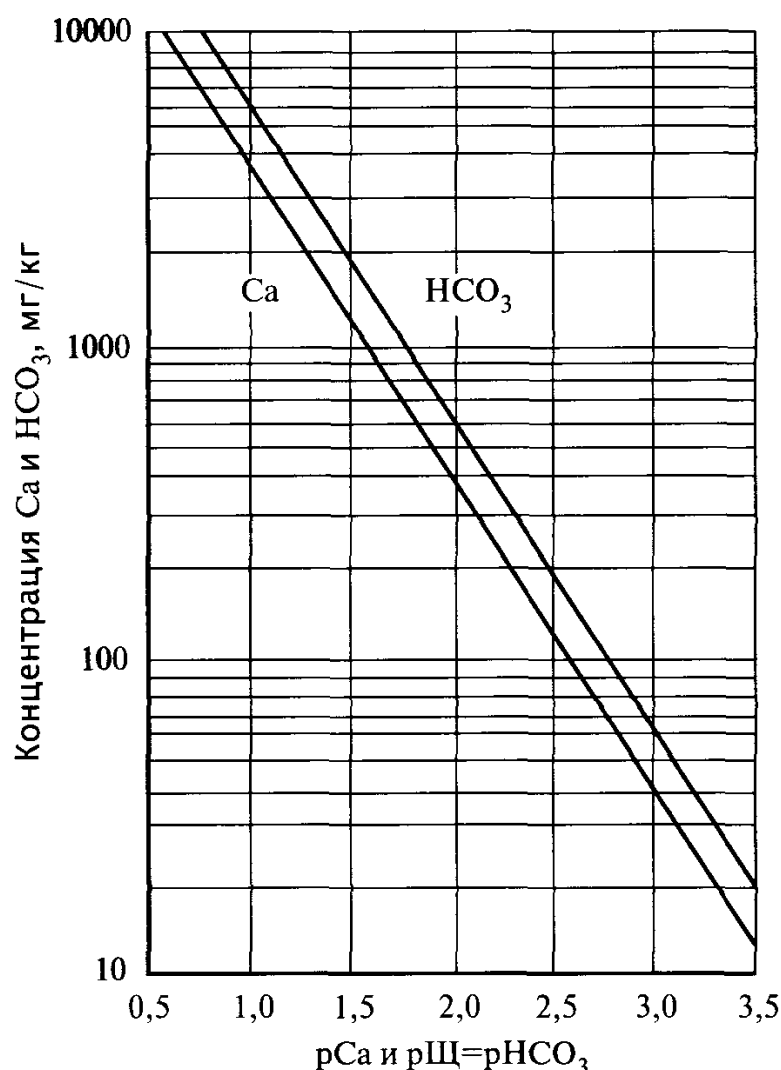


Рис. 5.14. Определение показателей pCa и $pЩ$ по концентрации в воде ионов Ca^{2+} и HCO_3^- .

Пример. Дана проба воды следующего химического состава, мг/л:

Cl	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$
69360	2180	51	8210	2980	41607

Плотность воды при температуре $25^\circ C$ составляет $\rho = 1,06$ г/см³, $pH = 6,15$.

По формуле (1.9) определяется ионная сила воды:

$$\mu = \frac{(69360 \times 0,028 + 2180 \times 0,042 + 51 \times 0,0016 + 8210 \times 0,1 + 2980 \times 0,17 + 41607 \times 0,049)}{2000} =$$

$= 2,576$. По данной ионной силе из графика на рис. 5.13 для температуры $25^\circ C$ находится значение константы $K = 3,17$. Концентрации ионов Ca^{2+} и HCO_3^- переводятся из размерности мг/л в мг/кг, соответственно, $8210/1,06 = 7745$ мг/кг и $51/1,06 = 48$ мг/кг. Из графика на рис. 5.14 определяются значения $pCa = 0,7$ и $pЩ = 3,1$. Определяется индекс

насыщения и индекс стабильности, которые, соответственно, равны $IS = pH - K - pCa - pЩ = 6,15 - 3,17 - 0,7 - 3,1 = -0,82$;

$$ISt = 2pH_s - pH = 2(3,17 + 0,7 + 3,1) - 6,15 = 7,8.$$

Таким образом, при отрицательном значении индекса насыщения (IS) и значении индекса стабильности $ISt = 7,8 < 8,7$, согласно методике Стиффа-Дэвиса, данная вода недонасыщена карбонатом кальция и образование осадка исключается.

Промысловая практика показывает, что методика Стиффа и Дэвиса при оценке кальцитоотложения из попутно добываемых с нефтью вод носит весьма приближенный характер. Следует также отметить, что по истечении длительного времени после отбора проб воды результаты замеров pH снижаются.

Наибольшее распространение получили методы прогнозирования отложения карбонатных солей, основанные на теории ионного строения растворов Дебая и Гюккеля. Сравниваются произведение растворимости карбонатной соли, например, карбоната кальция (PP_{CaCO_3}) для исследуемого раствора с произведением растворимости данной соли, соответствующим равновесному состоянию раствора при заданной температуре и давлении (L_{CaCO_3}). Степень насыщения раствора (S) карбонатным соединением оценивается по соотношению $S = (PP_{CaCO_3}) / (L_{CaCO_3})$. Если $S > 1$, то выпадение карбонатного осадка возможно, если $S < 1$, то раствор недонасыщен карбонатным соединением и выпадение осадка не происходит.

Произведение растворимости карбонатного соединения (PP) определяется по коэффициенту активности (γ) солеобразующего иона и его ионной (молярной) концентрации $[\mu]$ в соответствии с фактическим химическим составом исследуемой воды. Для расчета используется выражение (на примере карбоната кальция $CaCO_3$):

$$PP_{CaCO_3} = \gamma_{Ca^{2+}} \times m_{Ca^{2+}} \times \gamma_{CO_3^{2-}} \times m_{CO_3^{2-}}. \quad (5.17)$$

Величина коэффициента активности (γ) солеобразующих ионов определяется по формулам Дебая и Гюккеля (2.5 и 2.8 2.9), а величина $[\mu]$ - по формулам (2.19 - 2.20).

Произведение растворимости при равновесном состоянии раствора (L_{CaCO_3}) определяется экспериментально.

Пример. Из добывающей скважины, эксплуатирующейся в условиях заводнения нефтяной залежи, была отобрана проба воды следующего химического состава, мг-экв/л:

Cl	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$
101,5	0,12	34,7	3,0	2,9	114,4

При температуре 25°C следует оценить степень насыщения воды карбонатом кальция.

По результатам химического состава воды определяется ионная сила раствора:

$$\mu = \frac{(101,5 + 114,4) + 2 \times (0,12 + 34,7 + 3,0 + 2,9)}{2 \times 1000} = 0,1487.$$

По значению ионной силы и уравнению Дебая и Гюккеля (1.5) определяется коэффициент активности индивидуальных ионов:

$$Lg \gamma_{Ca^{2+}} = \frac{-0,5085 \times 4 \times \sqrt{0,1487}}{1 + 6 \times 10^{-8} \times 0,3281 \times 10^8 \times \sqrt{0,1487}} = -0,446; \gamma_{Ca^{2+}} = 0,358,$$

$$Lg \gamma_{CO_3^{2-}} = \frac{-0,5085 \times 4 \times \sqrt{0,1487}}{1 + 4,5 \times 10^{-8} \times 0,3281 \times 10^8 \times \sqrt{0,1487}} = -0,499; \gamma_{CO_3^{2-}} = 0,317.$$

Пересчитываются концентрации ионов в форму молярности, мг-ион/л.

$$m_{Ca^{2+}} = \frac{3,0 \times 20,04}{1000 \times 40,08} = 1,5 \times 10^{-3}; \quad m_{CO_3^{2-}} = \frac{2,7 \times 30}{1000 \times 60,01} = 1,35 \times 10^{-3}.$$

Определяется произведение растворимости карбоната кальция для данной воды по формуле (2.15):

$$PP_{CaCO_3} = 0,358 \times 1,5 \times 10^{-3} \times 0,317 \times 1,35 \times 10^{-3} = 0,230 \times 10^{-6}.$$

По справочным данным равновесное произведение растворимости для температуры 25°C составляет $L_{CaCO_3} = 3,84 \times 10^{-9}$. Таким образом, коэффициент насыщения данной воды карбонатом кальция составляет:

$S = 0,230 \times 10^{-6} / 3,84 \times 10^{-9} = 59,9$, то есть вода перенасыщена и способна выделять твердый осадок.

Расчетный метод с использованием данных С. С. Заводнова [1965 г.].

В нефтепромысловой практике при химических анализах попутно добываемых с нефтью вод из всех форм производных угольной кислоты, как правило, определяется гидрокарбонатный ион (HCO_3^-), являющийся важнейшей составной частью маломинерализованных вод. Прогнозная оценка выпадения карбоната кальция в данном случае осуществляется исходя из условия равновесного состояния его в растворе по выражению:

$$\frac{m_{HCO_3^-}^2 \times m_{Ca^{2+}}}{m_{CO_2}} = \frac{L_{CaCO_3} \times K_1}{K_{11} \times \gamma_{HCO_3^-}^2 \times \gamma_{Ca^{2+}}}, \quad (5.18)$$

где m - фактическая концентрация ионов в воде, число молей на 1000 г воды; K_1 и K_{11} - константы диссоциации угольной кислоты первой и

второй ступени; L_{CaCO_3} - произведение растворимости $CaCO_3$ при равновесном состоянии; γ - коэффициенты активности. Для карбоната кальция коэффициенты активности могут определяться по уравнениям:

$$\lg \gamma_{HCO_3^-} = -A \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 4B\sqrt{\mu}}; \quad (5.19)$$

$$\lg \gamma_{Ca^{2+}} = -4A \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 6B\sqrt{\mu}}, \quad (5.20)$$

где $A = 1,825 \times 10^6 (\epsilon T)^{3/2}$; $B = 50,3 \times (\epsilon T)^{1/2}$; ϵ - диэлектрическая постоянная воды при данной температуре; T - абсолютная температура.

Для расчетов используются нижепредставленные численные значения $(\epsilon T)^{-3/2}$ и $(\epsilon T)^{-1/2}$ [С.С. Заводнов, 1965 г.]:

Температура, °C	0	10	20	30	40	50	60	70	75
$\frac{(L_{CaCO_3} \times K_1)}{K_{II}} \times 10^5$	6,17	5,12	4,12	3,21	2,42	1,78	1,26	0,87	0,72
$(\epsilon T)^{3/2} \times 10^3$	2,68	2,72	2,77	2,82	2,87	2,93	3,0	3,07	3,11
$(\epsilon T)^{-1/2} \times 10^{-3}$	6,4	6,5	6,5	6,6	6,6	6,6	6,7	6,7	6,8.

Сравнивается расчетная молярная концентрация гидрокарбоната $[m^p_{HCO_3}]$ при равновесном состоянии с его фактическим содержанием в исследуемой воде $[m_{HCO_3}]$. Равновесная концентрация гидрокарбоната рассчитывается по известной углекислотной насыщенности воды и ее химическом составе по формуле:

$$[m^p_{HCO_3}]^3 = \frac{L_{CaCO_3} \times K_1 \times [m_{CO_2}]}{K_{II} \times \gamma_{HCO_3}^2 \times \gamma_{Ca^{2+}}}. \quad (5.21)$$

При соотношении $[m_{HCO_3}] > [m^p_{HCO_3}]$ возможно выпадение осадка.

Избыток гидрокарбоната (HCO_3^-) над равновесной концентрацией может быть пересчитан в бикарбонат кальция $Ca(HCO_3)_2$ с использованием множителя в табл. 2.1.

Бикарбонат кальция образует осадок карбоната кальция $CaCO_3$ по реакции $Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$, по которой в соответствии с молекулярной массой соединений из 1 г $Ca(HCO_3)_2$ выпадает 0,62 г $CaCO_3$.

Метод Г. П. Волобуева и Л. Е. Сокирко (1974 г.). Прогнозные оценки по выпадению карбоната кальция предлагается осуществлять по зависимости растворимости бикарбоната кальция - $Ca(HCO_3)_2$ от минерализации раствора (рис.5.15) и от концентрации растворенной в воде углекислоты (рис.5.16 и 5.17).

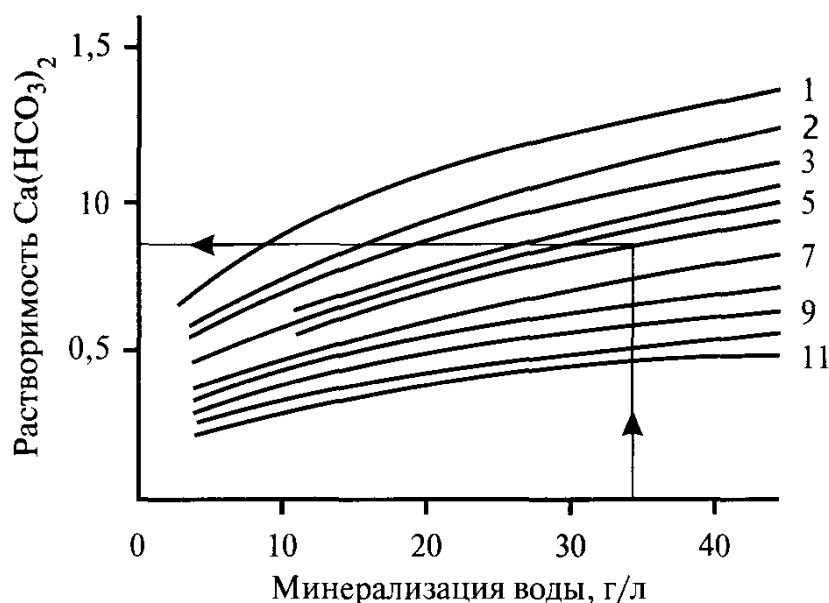


Рис. 5.15. Зависимость растворимости $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ от минерализации воды:

1,3 - для температуры 75°C и концентрации растворенной в воде CO_2 , соответственно, $5,08 \times 10^{-3}$ и $2,54 \times 10^{-3}$ моль/л; 2, 5, 8, 10 - для температуры 100°C и концентрации растворенной в воде CO_2 , соответственно, $5,08 \times 10^{-3}$; $2,54 \times 10^{-3}$, $1,01 \times 10^{-3}$ и $0,508 \times 10^{-3}$ моль/л; 4, 6, 7, 9 - для температуры 125°C и концентрации растворенной в воде CO_2 , соответственно, $10,4 \times 10^{-3}$, $7,6 \times 10^{-3}$, $5,08 \times 10^{-3}$ и $2,54 \times 10^{-3}$ моль/л; 9, 10 - для температуры 150°C и концентрации растворенной в воде CO_2 , соответственно, $5,08 \times 10^{-3}$ и $2,54 \times 10^{-3}$ моль/л.

Пример: Определить возможность выпадения осадка CaCO_3 для смешанной воды с минерализацией 35 г/л и содержанием иона $\text{Ca}^{2+} = 11,7$ мг-экв/л при растворе в воде $\text{CO}_2 = 110$ мг/л при температуре 100°C .

По пересчетному коэффициенту определяется содержание в воде бикарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = (11,72 \times 0,04) / (100 \times 0,2472) = 0,95$ г/л и молярная концентрация растворенной в воде $\text{CO}_2 = 1100 / (1000 \times 44,01) = 2,5 \times 10^{-3}$ моль/л.

Из графика на рис. 5.15 находится предельная растворимость бикарбоната кальция для данной воды при температуре 100°C , которая составляет 0,86 г/л, что позволяет судить о возможном выпадении осадка $\text{CaCO}_3 = (0,95 - 0,86) \times 0,62 = 55,8$ мг/л.

Кроме определения величины осадка карбоната кальция, который может высидиться из воды данного минерального состава, методика позволяет оценивать примерное содержание необходимого растворения уголекислоты и давление, чтобы раствор оставался в стабильном состоянии и осадок не выпадал.

Пример. В воде с минерализацией 35 г/л содержится 0,63 г/л бикарбоната кальция - $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Из рис. 5.16 находим, что для того, чтобы в данной воде при температуре 50°C растворилось 0,63 г/л

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, необходимо $0,5 \times 10^{-3}$ моль/л растворенной углекислоты. Из рис. 5.17 определяем, что такая растворимость углекислоты в данной воде при температуре 50°C может быть обеспечена при давлении около 0,55 МПа.

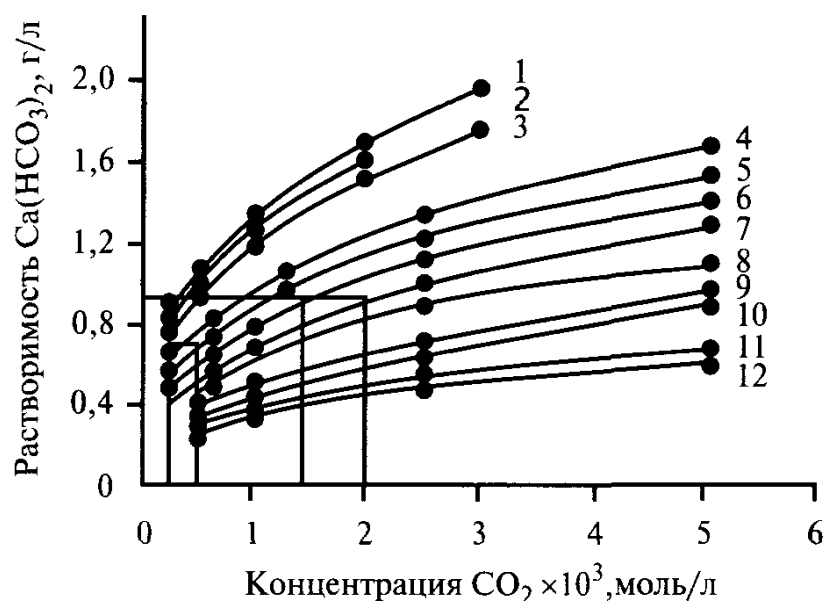


Рис. 5.16. Растворимость бикарбоната кальция в зависимости от концентрации растворенной углекислоты:

1, 4, 6, 9, 11 - для воды с минерализацией 45 г/л и температур, соответственно, 25, 50, 100, 125, 150°C ; 2, 3, 5, 7, 10, 12 - для воды с минерализацией 35 г/л и температур, соответственно, 25, 50, 100, 125, 150°C ; 8 - для воды с минерализацией 25 г/л и температуры 100°C .

Методика Г. П. Волобуева и Л. Е. Сокирко упрощает расчеты, при этом необходимо располагать данными о содержании растворенной в воде углекислоты и других трудноопределяемых показателей, однако, она действует в довольно ограниченном диапазоне изменения минерализации, температуры и содержания растворенной в воде углекислоты CO_2 и носит приближенный характер.

Необходимо также отметить, что представленные на рис. 5.15-5.17 графики составлены на основе пластовых и попутных вод применительно к нефтяным месторождениям Северо-Кавказского нефтегазового региона.

Метод А. Ю. Намиота [1978 г.]. При расчетах процесса кальцитобразования при движении водонефтяного потока по стволу скважины с газовой фазой требуется знание растворенного в воде диоксида углерода, определение которого связано с отбором глубинных проб воды, что не всегда возможно. Фактическое содержание диоксида углерода в воде предложено определять на основании констант фазового равновесия по его содержанию в нефти или газе газовой шапки.

Например, зная молярную долю растворенного в нефти диоксида углерода ($N_{CO_2}^H$), по константе фазового равновесия «нефть-вода» - $K_{CO_2}^{H-B}$ можно найти его молярную концентрацию в воде [m_{CO_2}].

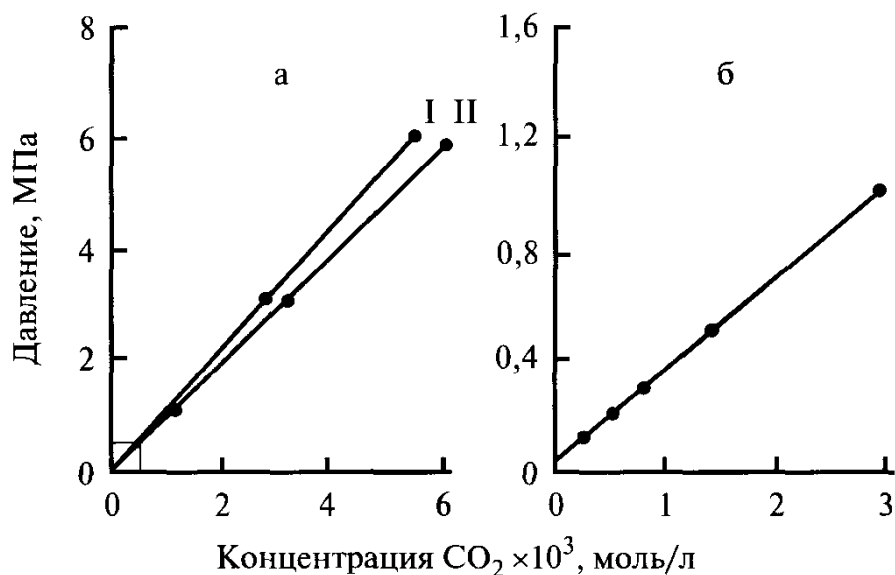


Рис. 5.17. Зависимость растворимости в воде углекислоты из газовой фазы определенного состава от давления:

а) I - для минерализации 45 г/л и температуры 50°C, II - для минерализации 35 г/л и температуры 50°C; б) для минерализации 35 г/л при температуре 25°C.

Для пластовых условий при термобарическом равновесии пластовой нефти и воды молярную долю растворенного в воде диоксида углерода $N_{CO_2}^B$ предлагается определять из соотношения:

$$K_{CO_2}^{H-B} = \frac{N_{CO_2}^H}{N_{CO_2}^B} = \frac{K_{CO_2}^{Г-B}}{K_{CO_2}^{Г-H}}, \quad (5.23)$$

где $K_{CO_2}^{Г-B}$ - константа фазового равновесия «газ-вода» для двуокиси углерода, определяемая из табл. 5.7; $K_{CO_2}^{Г-H}$ - константа фазового равновесия «газ-нефть» для диоксида углерода, определяемая по данным рекомбинированных смесей природного газа и сырой нефти или приближенно из рис. 5.18; $K_{CO_2}^{H-B}$ - константа фазового равновесия «нефть-вода» определяется или экспериментально, или по известным константам «газ-нефть» и «газ-вода» для пластовой температуры и давления, равного общему для нефти и воды давлению насыщения.

Переход от молярной доли к молярной концентрации производится по формуле:

$$m_{CO_2} = \frac{N_{CO_2}^B \times 1000}{18,016 \times (1 - N_{CO_2}^B)}. \quad (5.24)$$

Пример. Определить содержание CO₂ в пластовой воде на забое скважины, если по данным глубинной пробы нефти давление насы-

шения составляет 8,7 МПа, пластовая температура 80°C, а содержание CO_2 в пластовой нефти 0,75 (%). Принимается, что на забое скважины (в зоне фильтра) термобарические условия соответствуют пластовым. Для данных условий из рис. 5.18 определяется константа $K_{CO_2}^{Г-Н}=3,2$, а из табл. 5.7 – константа $K_{CO_2}^{Г-В}=62,2$.

Таблица 5.7

Величина константы фазового равновесия между газом
и водой для диоксида углерода

Давление, МПа	Температура, °С			
	37,8	50	75	100
2,5	100	125	178	225
5	56	69	95	117
10	35	40	55	65
15	29	33	42	48
20	26	30	37	41
25	24	28	34	37
30	23	26	31	34
40	21	24	28	30

По уравнению (5.23) определяется молярная доля двуокиси углерода ($N_{CO_2}^В$) в пластовой воде:

$$K_{CO_2}^{Н-В} = \frac{N_{CO_2}^Н}{N_{CO_2}^В} = \frac{62,2}{3,2} = 19,4; \quad N_{CO_2}^В = 3,8 \times 10^{-4}.$$

Таким образом, молярная концентрация диоксида углерода в пластовой воде по формуле (5.24) будет составлять:

$$m_{CO_2} = \frac{3,8 \times 10^{-4} \times 1000}{18,016 \times (1 - 3,8 \times 10^{-4})} = 2,11 \times 10^{-2}. \text{ Пересчитав молярную}$$

концентрацию в массовую, находим, что в пластовой воде содержится $CO_2 = 21,1 \times 44 = 0,928$ г/л.

Исходя из того, что по мере снижения давления при движении восходящего потока по стволу скважины из нефти выделяется гораздо больше углеводородных газов, а вместе с тем и CO_2 , чем из воды, А. Ю.Намиотом рассмотрены два предельных случая учета растворенного в воде диоксида углерода - при преобладающем содержании в потоке воды и нефти.

Молярная доля растворенного в воде диоксида углерода ($N_{CO_2}^В$) в первом случае определяется из равенства:

$$N_{CO_2}^В = \frac{N_{CO_2}^Н}{G \times (K_{CO_2}^{Г-Н} - 1) + 1}, \quad (5.25)$$

где G - молярная доля газовой фазы, выделившейся из воды.

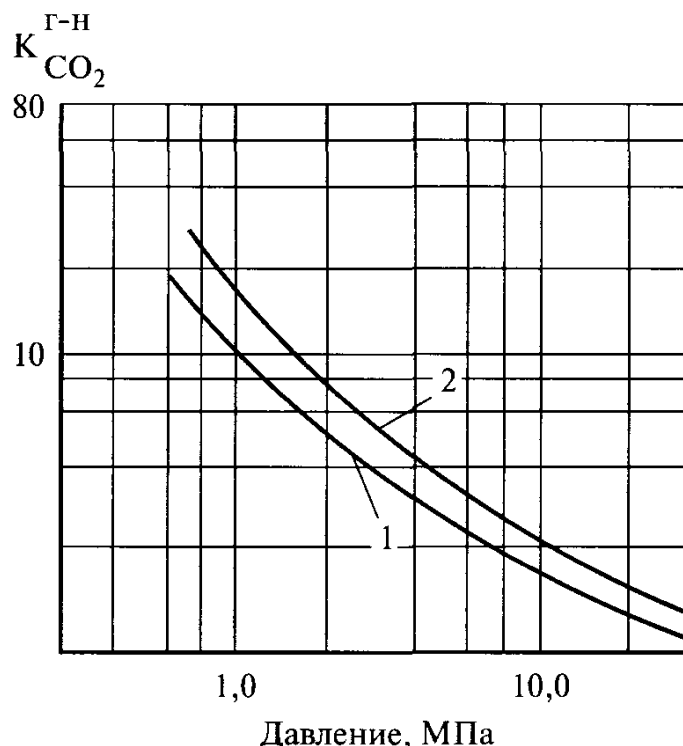


Рис. 5.18. Константа фазового равновесия системы «газ-нефть» для диоксида углерода при температуре 1 - 37,8°C и 2 - 98,3°C.

Во втором случае, когда вода составляет незначительную часть восходящего в скважине потока, молярная доля диоксида углерода определяется по соотношению:

$$N_{CO_2}^B = \frac{N_{CO_2}^Г}{K_{CO_2}^{Г-Н}}, \quad (5.26)$$

где $N_{CO_2}^Г$ - молярная доля CO_2 в газовой фазе, выделившейся из пластовой нефти в скважине. При этом величина $N_{CO_2}^Г$ определяется из соотношения, в котором общее количество CO_2 , содержащееся в пластовой нефти, приравнивается к сумме ее количеств, находящихся в нефти и в выделившейся из нефти газовой фазе:

$$N_{CO_2}^H = N_{CO_2}^Г \times g + \frac{N_{CO_2}^Г \times (1-G)}{K_{CO_2}^{Г-Н}}, \quad (5.27)$$

где G - молярная доля газовой фазы в системе «нефть-газ» и определяемая при данном давлении из уравнения:

$$G = \frac{\Gamma}{\Gamma + 24 \times 1000 / M}, \quad (5.28)$$

где Γ - количество выделившегося газа в м³ при 0,1 МПа и 20°C на 1 тонну разгазированной нефти (по данным ступенчатого разгазирования нефти); M - молекулярная масса разгазированной нефти; 24 - объем (л) килограмм-моля газа при 0,1 МПа и 20°C.

На примере Самотлорского нефтяного месторождения А. Ю. Намиотом показано [1978 г.], что расчеты по второму предельному случаю можно осуществлять при обводненности нефти до 20%.

Пример. Определить содержание CO_2 в попутно добываемой воде в стволе скважины в точке, где давление равно 2,5 МПа и температура 40°C. Содержание CO_2 в пластовой нефти составляет 0,75%. Обводненность добываемой продукции составляет около 20%. При ступенчатом разгазировании нефти при данном давлении 2,5 МПа на 1 тонну пластовой нефти количество выделившегося газа составляет 31,14 (%). Молекулярная масса разгазированной нефти равна 270.

Определяется молярная доля газовой фазы при заданном давлении по соотношению (5.28):

$$g = \frac{0,3114}{0,3114 + 24 \times 1000 / 270} = 3,49 \times 10^{-3}.$$

Из рис. 5.18 и табл. 5.7 для заданных давлений и температуры определяются константы $K_{CO_2}^{ГН} = 5,0$ и $K_{CO_2}^{ГВ} = 105$.

Из уравнения (5.26) находится молярная доля CO_2 ($N_{CO_2}^Г$) в свободном газе, выделившемся из пластовой нефти в скважине:

$$7,5 \times 10^{-3} = (N_{CO_2}^Г) \times 3,49 \times 10^{-3} + \frac{(N_{CO_2}^Г) \times (1 - 3,49 \times 10^{-3})}{5}; \quad N_{CO_2}^Г = 3,7 \times 10^{-2}.$$

Таким образом, молярная доля CO_2 в попутно добываемой воде для данного интервала будет:

$$N_{CO_2}^В = \frac{3,7 \times 10^{-2}}{105} = 3,5 \times 10^{-4}, \text{ или его молярная концентрация будет}$$

составлять $m_{CO_2} = 1,9 \times 10^{-2}$. В пересчете в весовую форму концентрация растворенного в попутной воде диоксида углерода при данных условиях равна 0,836 г/л.

Молярная концентрация диоксида углерода в воде при заданной температуре ($m_{CO_2}^Г$), когда не будет выпадать карбонат кальция, может определяться при условии неизменного содержания ионов кальция и гидрокарбоната в скважине по соотношению:

$$m_{CO_2}^Г = m_{CO_2}^{пл} \frac{A_{пл}}{A_T}, \quad (5.29)$$

где $A_{пл}$ и A_T представляют правую часть уравнения (5.18), соответственно, для пластовой температуры и текущей (t); $m_{CO_2}^{пл}$ - молярная концентрация диоксида углерода в пластовой воде.

Для условий невыпадения осадка карбоната кальция необходимо,

чтобы фактическое содержание диоксида углерода в воде превышало расчетное ($m_{CO_2}^T$) по формуле (5.29) при заданной температуре.

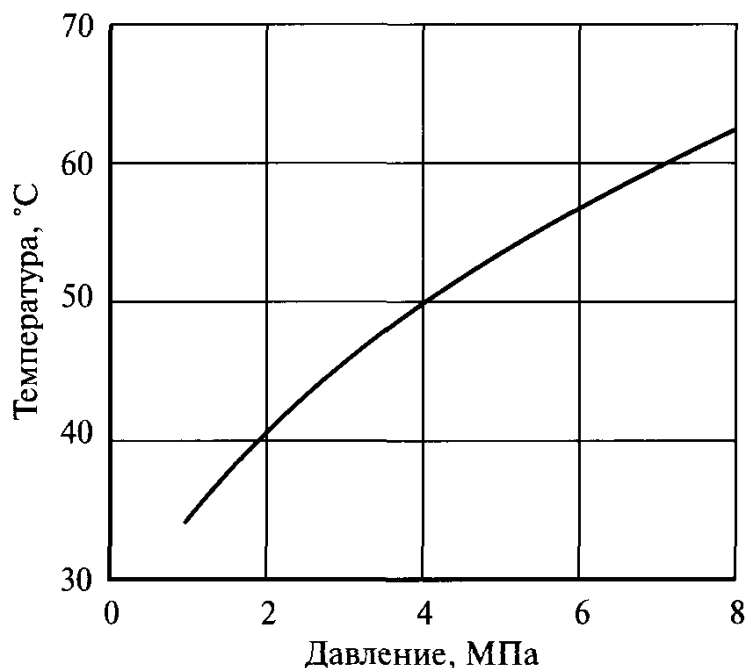


Рис. 5.19. Условия кальцитообразования на примере пласта БВ₈ Самотлорского нефтяного месторождения.

Поскольку концентрация диоксида углерода в попутно добываемой с нефтью воде зависит от давления в скважине при определенной температуре, можно найти давление, при котором его содержание в воде будет соответствовать началу выпадения карбоната кальция.

В качестве примера А. Ю. Намиотом была рассчитана прогнозная кривая (на рис. 5.19), где область выше кривой соответствует условиям выпадения карбоната кальция, ниже - условия для выпадения кальция отсутствуют. Таким образом, кривые, подобные на рис. 5.19, по вышеприведенной методике А. Ю. Намиота могут строиться для конкретных условий подъема водонефтяного потока по стволу скважины.

Метод определения CO_2 в попутной воде на основе материального баланса (Н. С. Маринин и др., 1980 г.). Расчет диоксида углерода в системе «нефть-газ-вода» независимо от обводненности добываемой продукции предлагается производить по формуле:

$$m_{CO_2}^B = 55,56 \frac{n_{CO_2}^O}{n_{\Gamma} \times K_{\Gamma-B} + n_{\text{H}} \times (K_{\Gamma-B} / K_{\Gamma-\text{H}}) + n_{\text{B}}}, \quad (5.30)$$

где $m_{CO_2}^B$ - содержание CO_2 в попутно добываемой с нефтью воде, г-моль/л; $n_{CO_2}^O$ - число молей CO_2 в 1 кг пластовой исходной системы, определяемое по уравнению $n_{CO_2}^O = n_{\text{H}} \times C_{\text{пл}}^{\text{H}} \times 10^{-2} + n_{\text{B}} \times C_{\text{нагн}}^{\text{B}} \times 10^{-2}$; n_{Γ} , n_{H} , n_{B} - число молей газа, нефти и воды в 1 кг системы при соответствующих

давлении и температуре в исследуемой точке; $K_{Г-В}$ и $K_{Г-Н}$ - константы фазового равновесия CO_2 в пластовых системах «газ-вода» и «газ-нефть»; $C_{пл}^H$ и $C_{нагн}^B$ - содержание CO_2 , соответственно, в пластовой нефти и нагнетаемой в пласт воде, %. Для поверхностных источников заводнения залежей нефти величиной $n_B \times C_{нагн}^B \times 10^{-2}$ в вышеприведенном уравнении пренебрегают. Величины n_H , n_B для двухфазной системы (выше давления насыщения) определяют соответственно по формулам:

$$n_B = \frac{10 \times z}{18} \text{ и } n_H = \frac{1000 - 10 \times z}{M_{пл}}, \text{ где } Z - \text{обводненность нефти, \%};$$

$M_{пл}$ - молекулярная масса пластовой нефти.

В трехфазной системе (давление ниже давления насыщения) число молей нефти, газа и воды определяется расчетами на ПВМ по составу пластовой нефти, исходя из фазового равновесия системы «газ-нефть».

Метод Ф. Н. Маричева, В. К. Кима и А. А. Глазкова (1980 г.) предложен для оценки времени начала солеотложений. По опыту разработки Самотлорского нефтяного месторождения предлагается определять начало отложения карбонатных солей в нефтепромысловом оборудовании на основе знания характеристик неоднородности продуктивного горизонта по проницаемости. По данной методике для конкретных условий месторождения, учитывая, что солеобразование происходит при смешении вытесняющей нефть воды из различных пропластков нефтяного пласта, определяется расчетное время (t_p) начала солеотложения при обводнении скважин:

$$t_p = t_{безв} + \Delta t, \quad (5.31)$$

где $t_{безв}$ - время безводной эксплуатации скважины, то есть время продвижения фронта закачиваемой воды от нагнетательной скважины до добывающей по пропластку с максимальной проницаемостью (K_{max}); Δt - время продвижения фронта воды по пропластку с проницаемостью $K_2 < K_{max}$ от границы раздела «нефть-вода» (r_ϕ) до забоя добывающей скважины:

$$\Delta t = \frac{(z - r_\phi)}{V_{K_2}}, \quad (5.32)$$

где z - расстояние между добывающей и нагнетательной скважинами; r_ϕ - расстояние от нагнетательной скважины до границы раздела «нефть-вода» в пропластке с проницаемостью K_2 в момент прорыва в добывающую скважину начального фронта воды по пропластку с про-

ничаемостью K_{\max} ; V_{K_2} - скорость фильтрации жидкости по пропластку с проницаемостью K_2 , определяемая по выражению:

$$V_{K_2} = \frac{K_2 \times (P_H - P_d)}{\mu_B \times \omega \times r_\Phi + \mu_H \times (z - r_\Phi)}, \quad (5.33)$$

где P_H и P_d - забойные давления в нагнетательной и добывающей скважинах, соответственно; μ_B и μ_H - вязкость воды и нефти в пластовых условиях, соответственно;

$$r_\Phi = \frac{-\mu_H \times z + \sqrt{(\mu_H \times z)^2 + \frac{4K_2 \times \mu_B \times z^2 \times \omega \times (\mu_B \times \omega - \mu_H)}{K_{\max}}}}{2 \times (\mu_B \times \omega - \mu_H)}, \quad (5.34)$$

где ω - коэффициент, учитывающий непоршневое вытеснение нефти водой и определяемый так:

$$\omega = 1,7 + 8z_\Phi + 25(z_\Phi)^2, \quad (5.35)$$

где z_Φ - показатель нефтенасыщенности на фронте водонефтяного контакта, который определяется из следующего выражения:

$$z_\Phi = 0,1 \times \sqrt{\frac{\mu_o}{1,5 \times (1 - S_{OH} - S_{HВ}) - r_\Phi}}, \quad (5.36)$$

где S_{OH} и $S_{HВ}$ - коэффициенты остаточной нефтенасыщенности и начальной водонасыщенности; $\mu_o = \mu_H / \mu_B$.

Пример. Для участка продуктивного пласта, разрабатываемого в условиях солеобразования, приняты следующие величины: $S_{OH} = 0,211$; $S_{HВ} = 0,245$; $\mu_H = 1,06$ мПа·с; $\mu_B = 0,55$ мПа·с; $K_{\max} = 1,183$ мкм²; $K_2 = 0,855$ мкм².

Определить время начала отложения солей (t_p) в добывающей скважине с забойным давлением $P_d = 17,7$ МПа, отстоящей на расстоянии $Z = 700$ м от ближайшей нагнетательной скважины, имеющей забойное давление $P_H = 26,4$ МПа. По выражению (5.34) определяется значение $r_\Phi = 548$ м, а по выражению (5.36) - $Z_\Phi = 0,62$.

Определяется скорость фильтрации жидкости по пропластку с проницаемостью K_2 по выражению (2.30), $V_{K_2} = 0,85$ м/сут. В момент прорыва в добывающую скважину начального фронта воды по пропластку с проницаемостью K_{\max} вода по пропластку с проницаемостью K_2 пройдет расстояние $r_\Phi = 548$ м; рассчитывается время безводного периода эксплуатации скважины $t_{бев} = 548 / 0,85 = 645$ суток. По выражению (5.32) определяется $\Delta t = 179$ суток.

Таким образом, расчетное время начала отложения солей по вы-

ражению (5.31) будет составлять $t_p = 645 \text{ сут.} + 179 \text{ сут.} = 824 \text{ сут.}$, или 2 года и 3 месяца.

Сложность расчета процесса образования карбонатных солей в большей степени, чем для солей сульфатного типа, связана с использованием в прогнозных оценках экспериментальных значений констант, определяющих условия солеобразования (произведения растворимости при равновесном состоянии, коэффициенты активности солеобразующих ионов, константы диссоциации угольной кислоты и др.). Применяемые в отечественной нефтепромысловой практике методы прогнозирования отложений карбонатных солей используются в весьма узком диапазоне термобарических условий и изменения химсостава пластовых и попутно добываемых с нефтью вод, что не отражает их динамики. Необходимы обобщенные эмпирические зависимости.

Метод Дж. Е. Олдо и М. В. Томсона [Хьюстон, 1998 г.]. Рассматриваются случаи возможного выпадения карбоната кальция из раствора, как наиболее распространенного типа карбонатного солеотложения, при движении водонефтяного потока с газовой фазой и при ее отсутствии. Оценка осуществляется на основе определения индекса насыщения карбонатом кальция (SI). При положительных значениях индекса ($SI > 0$) предполагается выпадение осадка, при отрицательных значениях ($SI < 0$) - раствор с дефицитом насыщения карбонатом кальция и осадок не выпадает.

При наличии газовой фазы в потоке жидкости и при подъеме ее по стволу скважины степень насыщения раствора карбонатом кальция предлагается оценивать по зависимости:

$$SI = \lg \frac{[Ca^{2+}] \times [HCO_3^-]^2}{P \times Y_g \times F_g} + 6,039 + 1,4463 \times 10^{-2} \times T - 9,44 \times 10^{-7} \times T^2 - \\ - 6,185 \times 10^{-5} \times P - 1,895 \times \mu^{0,5} + 0,662 \times \mu + 3,654 \times 10^{-2} \times \mu^{1,5} - \\ - 8 \times 10^{-7} \times T \times \mu^{0,5}, \quad (5.37)$$

где $[Ca^{2+}]$, $[HCO_3^-]$ - мольные концентрации соответствующих ионов, г-ион/л; T - температура в градусах Фаренгейта, P - давление в psi, μ - ионная сила раствора, определяемая по формулам (2.8, 2.9); Y_g - мольная доля CO_2 в газовой фазе при соответствующей температуре и давлении; %; F_g - летучесть газообразной CO_2 , которая при соответствующих температуре и давлении определяется по экспоненте:

$$F_g = \exp[(-7,6 \times 10^{-3} + 8 \times 10^{-4} - 2,11 \times 10^{-5} \times T) \times P^{0,5} + \\ + (-5,77 \times 10^{-4} + 3,72 \times 10^{-5} \times T^{0,5} - 5,7 \times 10^{-7} \times T) \times P + \\ + (4,4 \times 10^{-6} - 2,96 \times 10^{-7} \times T^{0,5} + 5,1 \times 10^{-9} \times T) \times P^{1,5}]. \quad (5.38)$$

Мольную долю в газовой фазе рекомендуется определять по соотношению:

$$Y_g = \frac{Y_i}{\left[1 + \frac{P \times F_g \times (0,5 \times bw/d + 10 \times bo/d \times 10^{-5})}{(T + 460) \times MMcf/d}\right]}, \quad (5.39)$$

где bw/d - баррелей воды в сутки; bo/d - баррелей нефти в сутки (баррель нефти США равен 0,1341 т, мировой баррель нефти равен 0,136 т); $MMcf/d$ - миллион кубических футов в сутки (1 фут=0,3 м).

Пример. В газовой фазе водонефтяного потока с содержанием 13,2 мг-экв/л иона кальция и 7,8 мг-экв/л иона гидрокарбоната при температуре 70°C и давлении 2,9 МПа содержится 1,5% CO_2 . Необходимо оценить возможность выпадения кальцита $CaCO_3$ из попутно добываемой с нефтью воды с ионной силой - $\mu=0,38$ при данных условиях. По экспоненте (5.38) при соответствующих термобарических условиях рассчитывается летучесть газообразной CO_2 , которая в метрической системе единиц составляет:

$$\begin{aligned} F_g = & \exp[(0,1 + 0,12 \times \sqrt{0,205 + 0,0115 \times 70} - 4,576 \times 10^{-4} \times 70) \times \sqrt{2,9} - \\ & - (8,63 \times 10^{-2} - 1,45 \times 10^{-2} \times \sqrt{4,43 + 2,25 \times 70} + 3,77 \times 10^{-4} \times 70) \times 2,9 + \\ & + (7,86 \times 10^{-3} - 1,747 \times 10^{-3} \times \sqrt{2,804 + 0,158 \times 70} + \\ & + 0,17 \times 10^{-4} \times 70) \times 2,9 \times \sqrt{2,9}] = 1,719. \end{aligned}$$

По формуле (5.37) в метрической системе единиц рассчитываем $SI = -1,92$, что свидетельствует о дефиците насыщения раствора карбонатом кальция и невозможностью выпадения его в осадок при данных условиях.

При отсутствии газовой фазы в водонефтяном потоке для определения индекса насыщения карбонатом кальция предлагается следующая зависимость:

$$\begin{aligned} SI = & \lg \frac{[Ca^{2+}] \times [HCO_3^-]^2}{[C_{CO_2}^B]} + 3,801 + 8,115 \times 10^{-3} \times T + 9,028 \times 10^{-6} \times T^2 - \\ & - 7,419 \times 10^{-5} \times P - 1,966 \times \mu^{0,5} + 0,695 \times \mu - 1,136 \times 10^{-2} \times \mu^{1,5} - \\ & - 1,604 \times 10^{-4} \times T \mu^{0,5}, \end{aligned} \quad (5.40)$$

где $[C_{CO_2}^B]$ - мольная концентрация растворенной в воде CO_2 , г-ион/л, которая замеряется или может рассчитываться следующим образом при давлении насыщения нефти газом (Дж. Е.Оддо и М. В. Томсон):

$$C_{CO_2}^B = \frac{728 \times n_i^{CO_2}}{(V_B + 3,04 \times V_H)}, \quad (5.41)$$

где $n_i^{CO_2}$ - общее число молей CO_2 в воде и нефти; V_B и V_H - объемные расходы добываемой воды и нефти, л/сут.

- после сепарации нефти:

$$\lg C_{CO_2}^B = \lg P_{CO_2} - 2,212 - 6,51 \times 10^{-3} T + 1,019 \times 10^{-5} \times T^2 - 1,29 \times 10^{-5} \times P - 7,7 \times 10^{-2} \times \mu^{0.5} - 5,9 \times 10^{-2} \times \mu, \quad (5.42)$$

где P_{CO_2} - парциальное давление CO_2 в газе дегазированной нефти.

В вышеприведенных уравнениях (5.40 - 5.42) температура (T) - в градусах Фаренгейта, давление (P) - в psi.

Таким образом, рассмотренные методы прогнозирования солеотложений могут использоваться в практической деятельности при добыче нефти.

5.1.3. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА В КОМПЛЕКСНОМ ОСАДКЕ

Сложность и разнообразие условий нефтяного пласта, а также взаимодействие различных процессов нефтедобычи диктуют неоднозначные подходы в решении прогнозных оценок осадкообразования солей на основе фактического промыслового материала. С одной стороны, только с учетом реальных условий в наибольшей степени обосновано правильное понимание конкретных причин осадкообразования солей, а, следовательно, и технологических решений по их предотвращению, с другой, многофакторность наблюдений и степень их достоверности требует определенного математического анализа.

Метод Ф. С. Гарифуллина [2002 г.] предусматривает прогнозирование комплексного осадкообразования солей путем обработки массива промысловых данных с помощью метода математической статистики главных компонент. Предложена задача по выявлению в образующихся осадках карбонатов $CaCO_3$, сульфидов железа FeS и гипса $CaSO_4 \times 2H_2O$ по промысловым данным группы месторождений Башкортостана. Автором методики были обработаны данные по 160 скважинам Арланского, Бураевского, Игровского, Кузбаевского и Орьебашского месторождений, в том числе по более 200 образцам отложений осадков.

В данном случае не преследуется описание самого математического метода, что подробно изложено в учебной литературе, а излагается лишь принцип прогноза солеобразования по конечным результатам вычислений автора методики на основе данных месторождений Башкортостана.

Исходными данными являются поисковые признаки (X_i), из которых каждый разделен на свой максимум. В качестве поисковых при-

знаков предложены следующие параметры:

X_1 - удельный вес воды ($X_{1\max} = 1,19$ г/см³);

X_2 - содержание SO_4^{2-} ($X_{2\max} = 3,187$ мг/л);

X_3 - содержание HCO_3^- ($X_{3\max} = 0,567$ мг/л);

X_4 - содержание Ca^{2+} ($X_{4\max} = 22,8$ мг/л);

X_5 - содержание Mg^{2+} ($X_{5\max} = 18,24$ мг/л);

X_6 - содержание Fe^{2+3+} ($X_{6\max} = 91,9$ мг/л);

X_7 - содержание H_2S ($X_{7\max} = 62,0$ мг/л);

X_8 - коэффициент SO_4^{2-} ($X_{8\max} = 2,78$);

X_9 - коэффициент CO_3 ($X_{9\max} = 2,94$).

По исходным данным определяются значения $A_i = X_i/X_{i\max}$ и далее, чтобы исключить корреляционные связи между выделенными признаками, методом главных компонент определяются независимые факторы по выражению:

$$Z_i = \sum_{j=1}^n A_{ij} \times U_j,$$

где U_j - собственные вектора корреляционной матрицы соответственно собственным числам (λ). По полученному набору независимых факторов (главных компонент) строятся уравнения регрессии, позволяющие по частным коэффициентам эластичности выделять наиболее существенные факторы. Наибольшую долю влияния обычно оказывают два-три первых компонента.

Для определения комплексного вида осадка автором методики был предложен обобщенный критерий. За критерий осадкообразования был принят параметр $G = Z_2 \times (Z_1 - 0,6)$, а для удобства расчетов принималась система координат $Z_1^* = (Z_1 - 0,6)$ и $Z_2^* = Z_2$. В результате определены условия для следующих видов осадкообразования.

- Вид I. Осадки состоят преимущественно из гипса и твердых углеводов, если $G > 0$ при $Z_1^* > 0$ и $Z_2^* > 0$.
- Вид II. Осадки состоят преимущественно из сульфида железа, гипса и твердых углеводов, если $G < 0$ при $Z_1^* > 0$ и $Z_2^* < 0$.
- Вид III. Осадки состоят преимущественно из сульфида железа, карбоната и твердых углеводов, если $G > 0$ при $Z_1^* < 0$ и $Z_2^* < 0$.

Пример [Ф. С. Гарифуллин, 2002]. Прогнозирование вида осадкообразования методом главных компонент по следующим исходным данным:

X_1 - (удельный вес воды) = 1,185 ($X_{1\max} = 1,19$);

X_2 - (содержание SO_4^{2-}) = 0,215 мг/л ($X_{2\max} = 3,187$);

X_3 - (содержание HCO_3^-) = 0,122 мг/л ($X_{3\max} = 0,567$);

X_4 - (содержание Ca^{2+}) = 11,6 мг/л ($X_{4\max} = 22,8$ мг/л);

X_5 - (содержание Mg^{2+})=2,55 мг/л ($X_{5max}=18,24$ мг/л);

X_6 - (содержание Fe^{2+3+})=0,4 мг/л ($X_{6max}=91,9$ мг/л);

X_7 - (содержание H_2S)=4,12 мг/л ($X_{7max}=62,0$ мг/л);

X_8 - (коэффициент SO_4^{2-})=0,31 ($X_{8max}=2,78$);

X_9 - (коэффициент CO_3)=1,24 ($X_{9max}=2,94$).

Рассчитываются значения A_i :

$A_1=1,185/1,19=0,995$; $A_2=0,215/3,187=0,067$; $A_3=0,122/0,567=0,215$;
 $A_4=11,6/22,8=0,509$; $A_5=2,55/18,24=0,14$; $A_6=0,4/91,9=0,0044$; $A_7=$
 $=4,12/62=0,066$; $A_8=0,31/2,78=0,112$; $A_9=1,24/2,94=0,422$

Вычисляются собственные числа и вектора главных компонент, из которых наиболее существенные приведены ниже (по наибольшему значению λ).

X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9
$\lambda_1=2,86$								
0,2	0,42	0,48	0,29	-0,22	0,44	0,04	0,04	-0,14
$\lambda_1=1,72$								
-0,31	0,46	-0,26	0,59	0,37	-0,29	0,03	-0,14	-0,19

Таким образом, по расчету

$$Z_i = \sum_{k=1}^9 A_{ik} \times X_k \text{ находим:}$$

$$Z_1 = 0,995 \times 0,2 + 0,067 \times 0,42 + 0,215 \times 0,48 + 0,509 \times 0,29 + 0,14 \times (-0,22) +$$
$$+ 0,0044 \times 0,44 + 0,066 \times 0,44 + 0,112 \times 0,04 + 0,422 \times (-0,14) = 0,424;$$

$$Z_2 = 0,995 \times (-0,31) + 0,067 \times 0,46 + 0,215 \times (-0,26) + 0,509 \times 0,59 +$$
$$+ 0,14 \times 0,37 + 0,0044 \times (-0,29) + 0,066 \times 0,03 + 0,112 \times (-0,14) +$$
$$+ 0,422 \times (-0,19) = -0,076;$$

$$Z_1' = (Z_1 - 0,6) = 0,424 - 0,6 = -0,176, \text{ то есть } Z_1' < 0 \text{ и } Z_2 = Z_2' < 0$$

$$G = (Z_1 - 0,6) \times Z_2 = (0,424 - 0,6) \times (-0,076) = 0,0134 > 0.$$

Следовательно, по условиям обобщенного критерия из раствора исходного состава образуется осадок III вида с преобладающим содержанием солей сульфида железа и карбоната.

5.1.4. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИДНЫХ СОЛЕЙ

Отложение хлорида натрия (галита) при добыче нефти происходит при обводнении скважин пластовыми водами, представляющими рассолы.

Практически все пластовые воды с минерализацией выше 300 г/л

необходимо проверять на выпадение галита, что осуществляется по пластовым пробам воды с помощью ее дегазации в поверхностных условиях. Снижение давления до атмосферного и температуры до поверхностной уменьшает растворимость хлорида натрия, и он может выпадать в осадок. Однако отсутствие в поверхностных условиях новообразований галита не означает, что их не будет в процессе дальнейшей эксплуатации.

На интенсификацию осаждения галита влияет выделение растворенного в нефти газа. Газовые пузырьки обладают повышенной влаге-емкостью, они «отнимают» чистую воду из природного рассола, концентрируя его. Если дегазация нефти начинается еще в пласте или вблизи забоя скважины, то практически на всем пути подъема воды до устья скважины имеются условия для концентрации пластового рассола. Напротив, если забойное давление значительно превышает давление насыщения нефти газом, то дегазация нефти начинается в верхней части НКТ, и если даже кристаллы соли успевают выделиться из раствора, то они обычно уносятся вместе с потоком в наземное оборудование, не оседая на забое скважины и в НКТ.

Для отложения солей большое значение имеет структура потока. Осаждение кристаллов соли происходит при совместном движении нефти и воды в ламинарном потоке без перемешивания или при перемешивании с образованием эмульсии типа «нефть в воде». Однако, если в потоке еще до начала кристаллизации соли образуется эмульсия типа «вода в нефти», то выпадение соли будет происходить в отдельных мелких каплях воды, размер которых измеряется микрометрами. При этом кристаллики соли оказываются «запечатанными» внутри капель и не имеют возможности образовывать крупные агрегаты, а, следовательно, будут выносятся потоком из скважины. Образование стойких эмульсий «вода в нефти», уменьшающих солеотложение в скважинах, возможно при обводненности продукции менее 40-50% и зависит от физико-химических свойств нефти и воды, способа эксплуатации скважины и др. Для оперативного прогнозирования выпадения галита в конкретных скважинах на разрабатываемых месторождениях важно знать химический состав водных вытяжек солей из безводных нефтей. Составом солевых вытяжек безводных нефтей фиксируется приближение к скважине высокоминерализованной пластовой воды, способствующей отложению хлористых солей. Например, опыт показывает, что нефти, не ощущающие влияния законтурных рассольных вод, имеют в составе солевых вытяжек не более 20-27 %-экв. иона хлора, отношение rSO_4^{2-}/rCl около 1, а $rHCO_3^-/rCl$ в пределах 0,2-0,75. В то же время в пластовой воде содержится около 49 %-экв. ионов хлора, отношение rSO_4^{2-}/rCl и $rHCO_3^-/rCl$ равно 0,005. Поэтому обнаружение в составе солевых вытяжек безводных нефтей ионов хлора в количест-

ве 48–49 %-экв. и резкое снижение содержания сульфатов и гидрокарбонатов указывает на начало извлечения совместно с нефтью пластовой воды. Ее количество вначале настолько незначительно, что она не улавливается аппаратом Дина и Старка и нефть считается безводной. Однако, через 1–3 месяца эксплуатации в таких скважинах начинается заметное обводнение пластовой водой и происходит отложение галита. Если месторождение разрабатывается с заводнением пресной водой, то образование галитовых пробок не происходит, так как опреснение попутных вод в скважинах предотвращает процесс.

На поздней стадии разработки многих газовых залежей возникают благоприятные условия для отложения галита в скважинах, чему способствуют высокая минерализация пластовых вод, снижение пластового и забойного давления, относительно малое поступление попутной воды. Последние два обстоятельства характерны для залежей, разрабатываемых в условиях газового режима и приуроченных к литологически неоднородным, прерывистым и плохо выдержанным по площади коллекторам, содержащим за контуром газоносности слабоактивную, застойную высокоминерализованную воду.

Прогноз отложения галита в газовых скважинах заключается в следующем: а) определение текущих термобарических условий в залежи и добывающих скважинах, что дает возможность оценивать дефицит влаги газа в призабойной зоне; б) анализ гидрогеологических условий продуктивного пласта, что дает возможность определять характер продвижения вод к скважинам и резерв пресной воды в пластовом рассоле; в) оценка количества и состава попутных вод, выносимых совместно с газом, что позволяет устанавливать начало появления пластовых вод в продукции скважин; г) сопоставление характеристик газа и пластовой воды, что позволяет выразить условие выпадения галитовых осадков в газовых скважинах.

5.2. ПРОГНОЗНЫЕ ОЦЕНКИ СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ СМЕШЕНИИ ВОД

Образование солей при смешении химически несовместимых вод является сложным процессом и определяется соотношением смешиваемых растворов, термобарическими условиями и влиянием ионного состава на растворимость образующегося солевого осадка в смеси (эффект высаливания). В нефтепромысловой практике при добыче нефти приходится сталкиваться со смешением пластовых и попутно добываемых с нефтью вод, содержащих как по одному, так и по два солеобразующих иона одинаковой валентности в каждом из смешивающихся растворов, что влияет на расчеты осадкообразования солей. В связи с этим ниже рассматриваются расчетные схемы осадкообразования со-

лей в случаях возможного смешения химически несовместимых вод в процессе разработки и эксплуатации нефтяных месторождений.

5.2.1. ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СМЕШЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БЕЗ УЧЕТА ВЫСАЛИВАНИЯ

Следуя классическим представлениям, при изотермическом смешении двух водных растворов, один из которых содержит солеобразующий анион (A_n), а другой солеобразующий катион (K_t), выпадение солевого комплекса ($K_t A_n$) происходит в определенной области их смешения:

$$\text{от } \alpha_1 = \frac{(M_A + M_K)}{M_K \times A_n} \times C_{\text{равн}} \text{ до } \alpha_2 = \frac{M_K}{(M_A + M_K) \times K_t} \times C_{\text{равн}}$$

с максимальным осадкообразованием при

$$\alpha = \frac{M_A \times K_t}{M_A \times K_t + M_K \times A_n},$$

где α - объемная доля раствора, содержащего солеобразующий анион (A_n); A_n и K_t - исходные концентрации солеобразующих аниона и катиона в первом и во втором водном растворе, соответственно; M_A и M_K - атомные веса солеобразующих аниона и катиона, соответственно; $C_{\text{равн}}$ - равновесная концентрация солевого соединения ($K_t A_n$) в смеси.

Значение α , при котором достигается максимальное осадкообразование, зависит от соотношения исходных концентраций солеобразующих ионов, а не от их абсолютных величин.

Максимальное количество выпадающего солевого осадка (G , г/л) на единицу объема смеси определяется из равенства:

$$G_{\text{max}} = \frac{A_n \times K_t \times (M_A + M_K)}{M_A \times K_t + M_K \times A_n} - C_{\text{равн}}. \quad (5.43)$$

Без учета процесса высаливания с ростом объемной доли (α) первого раствора с содержанием солеобразующего аниона в смеси количество солевого осадка в пределах области его образования линейно растет и, достигнув максимума, линейно уменьшается.

Количество осадка (G_1) в области его возрастания определяется из равенства:

$$G_1 = \alpha \times \frac{A_n \times (M_A + M_K)}{M_A} - C_{\text{равн}}. \quad (5.44)$$

С дальнейшим ростом объемной доли (α) количество солевого осадка после достижения максимума будет определяться по следующему равенству:

$$G_2 = (1 - \alpha) \times \frac{Kt \times (M_A + M_K)}{M_K} - C_{\text{равн}}. \quad (5.45)$$

В случае, когда каждый из смешивающихся водных растворов содержит по два солеобразующих иона одинаковой валентности, диапазон осадкообразования по их исходным концентрациям будет определяться в следующих пределах смесимости:

$$\text{от } \alpha_1 = \frac{C_{\text{равн}} \times M_A - An_2 \times (M_A + M_K)}{(M_A + M_K) \times (An_1 - An_2)} \text{ до } \alpha_2 = \frac{Kt_2 \times (M_A + M_K) - C_{\text{равн}} \times M_K}{(M_A + M_K) \times (Kt_2 - Kt_1)}$$

с максимальным осадкообразованием при

$$\alpha = \frac{M_A \times Kt_2 - M_K \times An_2}{M_A \times (Kt_2 - Kt_1) + M_K \times (An_1 - An_2)},$$

где α - объемная доля первого раствора в смеси; An_1 , Kt_1 и An_2 , Kt_2 - исходные концентрации солеобразующих ионов в первом и во втором водном растворе, соответственно.

В первой области осадкообразования от α_1 до максимального его значения количество осадка линейно возрастает и определяется по выражению:

$$G_1 = \frac{(M_A + M_K) \times [(An_1 - An_2) \times \alpha - An_2] - M_A \times C_{\text{равн}}}{M_A}. \quad (5.46)$$

Соответственно, во второй области осадкообразования от его максимального значения до α_2 количество выпадающего осадка уменьшается и определяется по выражению:

$$G_2 = \frac{(M_A + M_K) \times [Kt_2 - (Kt_2 - Kt_1) \times \alpha] - M_K \times C_{\text{равн}}}{M_K}. \quad (5.47)$$

Максимальное количество осадка (из единицы объема) смеси определяется из соотношения:

$$G_{\text{max}} = \frac{(M_A + M_K) \times (An_1 \times Kt_2 - An_2 \times Kt_1)}{M_A \times (Kt_2 - Kt_1) + M_K \times (An_1 - An_2)} - C_{\text{равн}}. \quad (5.48)$$

5.2.2. ОСАДКООБРАЗОВАНИЕ С УЧЕТОМ ПРОЦЕССА ВЫСАЛИВАНИЯ

Рассмотренная выше схема расчета количественного солеобразования при изотермическом смешении химически несовместимых вод не учитывает процесс высаливания, влияние этого процесса на растворимость и на выпадение солей ионного состава вод. При разработке нефтяных месторождений приходится сталкиваться с пластовыми

и попутно добываемыми с нефтью водами высокой минерализации со сложным химическим составом, и поэтому в расчетах процесса осадкообразования солей при их смешении необходимо учитывать высаливание.

При высаливании усиливается процесс осадкообразования, расширяется область выпадения солей при смешении водных растворов, нарушается линейность количественного образования солевого осадка в зависимости от долевого смешивания растворов, что усложняет расчеты по прогнозным оценкам. Учет в расчетах солеобразования процесса высаливания осуществляется с помощью параметра произведения растворимости солевого соединения, являющегося функцией температуры, давления и ионной силы раствора. Количественная оценка выпадения солевого осадка при смешении химически несовместимых вод с учетом высаливающего эффекта путем использования в расчетах значений произведения растворимости солевого соединения, соответствующего равновесному состоянию, может осуществляться по представленным в табл. 5.8 выражениям, полученным на основе исследований В. И. Назарока, Ю. В. Островского и В. К. Мельничука [1976-1977 г.]. Однако, по версии В. И. Назарока и др., предусматривается использование единичных табличных значений констант произведения растворимости, что определяет лишь частные случаи термобарических условий и изменения ионного состава вод. Для осуществления количественного прогноза осадкообразования солей в автоматизированном режиме на всем пути технологического процесса добычи нефти, от пласта и скважины до промыслового сбора, и ее подготовки необходимо учитывать динамику термобарических условий (температуры и давления) и изменения ионного состава вод при их смешении, что требует численного моделирования, позволяющего компьютеризировать расчетный процесс. В связи с этим для различных типов солей, образующихся при добыче нефти, в табл. 5.9 представлены уравнения констант произведения растворимости в зависимости от температуры, давления и ионной силы раствора, полученные в метрической системе единиц на основе исследований Дж. Е. Оддо и М. В. Томсона [Хьюстон, 1998 г.]. Использование уравнений табл. 5.8 в сочетании с зависимостями в табл. 5.9 позволяет создавать различные расчетные модели с реализацией их на компьютере в диалоговом режиме.

Наряду с количественным определением выпадения солевого осадка необходимо знать возможную область его образования при смешении вод с различной концентрацией ионного состава. Поскольку выпадение солей определяется не количественным содержанием в растворе солеобразующих ионов, а их соотношением, область возможного осадкообразования вероятна, пока величина фактического произведения растворимости (PP_{AnKt}) в смеси растворов превалирует

над равновесным (L_{AnKt}) при заданных условиях, то есть $PP_{AnKt} > L_{AnKt}$. При этом ионный состав смеси должен отражать процесс простого разбавления растворов при условии невыпадения солевых осадков

В практике добычи нефти попутно добываемые с нефтью воды при обводнении добывающих скважин не отвечают требованиям таких смесей, так как в результате сложного гидрохимического обмена закачиваемых в залежь вод с пластом-коллектором и пластовыми флюидами, а также промежуточного осадкообразования при движении потока по стволу скважины, попутно добываемые с нефтью воды имеют другой ионный состав, чем при простом разбавлении пластовой воды закачиваемой в залежь исходной, особенно относительно солеобразующих ионов.

В. И. Назарок и др. [1976-1977 гг.] предложили зависимости по определению области выпадения солей при смешивании вод по доле-вому соотношению (α) исходных растворов. Таким образом, расчеты осадкообразования по уравнениям табл. 5.8 могут осуществляться в пределах:

- при смешении исходных растворов, содержащих по одному из солеобразующих ионов:

$$\text{от } \alpha_1 = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{L_{KtAn} \times M_A \times M_K}{An \times Kt}} \quad (5.49)$$

$$\text{до } \alpha_2 = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{L_{KtAn} \times M_A \times M_K}{An \times Kt}}, \quad (5.50)$$

- для исходных растворов, содержащих по два из солеобразующих ионов одинаковой валентности:

$$\text{от } \alpha_1 = \frac{2 \times B - A - D + \sqrt{(2 \times B - A - D)^2 + 4 \times (B + C - A - D) \times (L_{KtAn} \times M_A \times M_K - B)}}{2 \times (B + C - A - D)} \quad (5.51)$$

$$\text{до } \alpha_2 = \frac{2 \times B - A - D - \sqrt{(2 \times B - A - D)^2 + 4 \times (B + C - A - D) \times (L_{KtAn} \times M_A \times M_K - B)}}{2 \times (B + C - A - D)}, \quad (5.52)$$

где $A = An_1 \times Kt_2$; $B = An_2 \times Kt_2 \leq L_{KtAn} \times M_A \times M_K$; $D = An_2 \times Kt_1$;

$C = An_1 \times Kt_1 \leq L_{KtAn} \times M_A \times M_K$; An_1, Kt_1, An_2, Kt_2 - концентрации солеобразующих аниона и катиона в первой и во второй из смешивающихся вод в г/л, соответственно; M_A, M_K - атомный вес солеобразующего

аниона и катиона, соответственно; L_{KtAn} - константа произведения растворимости солевого соединения, соответствующая равновесному состоянию и определяемая по уравнениям в табл. 5.9. Результат значения α - в долях единиц. При этом должно соблюдаться условие $0 < \alpha_1 < \alpha_2 < 1$.

Таблица 5.8

Количественное определение осадка солей при смешении вод с учетом процесса высаливания

№п/п	Условия смешения	Уравнения осадкообразования солей	Обозначения
1	Каждая из смешивающихся вод содержит по одному из солеобразующих ионов	$G = \frac{A + BCa - DCa^2 + Ca\sqrt{B^2 + E - 2BDa + D^2a^2}}{F(B - Da + \sqrt{B^2 + E - 2BDa + D^2a^2})}$	$A = -4L(M_K)(M_A)^2(M_A + M_K)$ $B = (Kt)M_A$ $C = 2(An)(M_A + M_K)$ $D = (Kt)M_A + (An)M_K$ $E = 4L(M_K)^2(M_A)^2, F = 2M_A$
2	Каждая из смешивающихся вод содержит по два из солеобразующих ионов	$G = \frac{AC - E(D + H) + \alpha(AF - BC) - \alpha^2BF}{D(A - \alpha B + \sqrt{A^2 + EH - 2AB\alpha + B^2\alpha^2})} + \frac{(C + \alpha F)\sqrt{A^2 + EF - 2AB\alpha + B^2\alpha^2}}{D(A - \alpha B + \sqrt{A^2 + EH - 2AB\alpha + B^2\alpha^2})}$	$A = (Kt)_2M_A - (An)_2M_K$ $B = M_A(Kt_2 - Kt_1) - M_K(An_2 - An_1)$ $C = 2An_2(M_A + M_K)$ $D = 2M_A, E = 2L(M_A)^2M_K$ $F = 2(An_1 - An_2)(M_A + M_K)$ $H = 2M_K$

Примечание: G - весовое содержание осадка, г/л; L - константа растворимости образующегося солевого соединения, отвечающего равновесному состоянию раствора при заданной температуре и давлении; M - сумма атомных весов ионов; (Kt) и (An) - исходные концентрации солеобразующих катиона и аниона в г/л; α - объемная доля первой воды в составе смеси.

Таблица 5.9

Константы растворимости солей (L) в зависимости от термобарических условий и ионного состава воды

№ п/п	Солевые соединения	Уравнения по индексу насыщенности (SI)
1	Барит – $BaSO_4$	$\lg L_1 = 4,063\mu^{0,5} - 2,787\mu + 0,619\mu^{1,5} + 3,33 \times 10^{-1}T\mu^{0,5} + 7,561 \times 10^{-1}T - 3,775 \times 10^{-5}T^2 + 7,709 \times 10^{-3}P - 10,0$
2	Целестин – $SrSO_4$	$\lg L_2 = 2,142\mu^{0,5} - 0,944\mu + 8,65 \times 10^{-2}\mu^{1,5} + 3,371 \times 10^{-3}T\mu^{0,5} - 4,688 \times 10^{-3}T - 1,859 \times 10^{-5}T^2 + 6,087 \times 10^{-3}P - 6,168$
3	Гипс – $CaSO_4 \times 2H_2O$	$\lg L_3 = 0,914\mu^{0,5} - 5,24 \times 10^{-2}\mu - 8,52 \times 10^{-2}\mu^{1,5} + 3,762 \times 10^{-3}T\mu^{0,5} - 0,561 \times 10^{-3}T - 2,925 \times 10^{-5}T^2 + 0,81 \times 10^{-2}P - 3,6$
4	Бассанит – $CaSO_4 \times 0,5H_2O$	$\lg L_4 = 1,755\mu^{0,5} - 0,562\mu + 2,17 \times 10^{-2}\mu^{1,5} + 1,158 \times 10^{-3}T\mu^{0,5} + 1,913 \times 10^{-3}T - 3,694 \times 10^{-5}T^2 + 1,025 \times 10^{-2}P - 4,008$
5	Ангидрит – $CaSO_4$	$\lg L_5 = 2,096\mu^{0,5} - 1,267\mu + 0,19\mu^{1,5} + 5,751 \times 10^{-1}T\mu^{0,5} - 1,681 \times 10^{-2}T - 0,61 \times 10^{-6}T^2 + 4,93 \times 10^{-1}P - 3,182$
6	Сульфат магния – $MgSO_4$	$\lg L_6 = 3,988\mu^{0,5} - 2,28\mu + 0,459\mu^{1,5} + 1,087 \times 10^{-3}T\mu^{0,5} - 3,657 \times 10^{-3}T - 1,475 \times 10^{-5}T^2 + 1,131 \times 10^{-3}P - 2,361$
7	Кальцит – $CaCO_3$	$\lg L_7 = 2,734\mu^{0,5} - 1,183\mu + 0,1207\mu^{1,5} + 5,227 \times 10^{-4}T\mu^{0,5} - 9,964 \times 10^{-3}T - 3,623 \times 10^{-5}T^2 + 1,011 \times 10^{-2}P - 8,146$

Примечание: μ – ионная сила раствора; T – температура в °C; P – давление в МПа.

По исходным концентрациям солеобразующих ионов произведение растворимости смеси PP_{AnKt} при тех или иных соотношениях смешиваемых вод может определяться по выражению:

$$PP_{AnKt} = \frac{\alpha \times (An_1 - An_2) + An_2}{M_A} \times \frac{Kt_2 - \alpha \times (Kt_2 + Kt_1)}{M_K}. \quad (5.53)$$

Ионная сила смеси при условии невыпадения солевого осадка может определяться расчетным путем по исходным концентрациям ионов смешиваемых вод при любом соотношении смесимости в диапазоне возможного солеобразования от α_1 до α_2 по формулам раздела 5.2.1.

Таким образом для каждого конкретного случая термобарических условий и состава смешиваемых вод будет своя область осадкообразования неорганических солей.

Пример. В условиях месторождения Жетыбай (Казахстан) пластовая вода юрских отложений смешивалась с закачиваемой в залежь водой Каспийского моря. Ионный состав вод в г/л следующий:

- Каспийского моря (первый исходный раствор) с минерализацией 14 г/л:

$\frac{Cl^-}{6,0}$	$\frac{SO_4^{2-}}{3,1}$	$\frac{HCO_3^-}{0,22}$	$\frac{Ca^{2+}}{0,35}$	$\frac{Mg^{2+}}{0,75}$	$\frac{Na^+ + K^+}{3,6}$
--------------------	-------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	--------------------------

- юрских отложений (второй раствор) с минерализацией 184,4 г/л:

$\frac{Cl^-}{115,4}$	$\frac{SO_4^{2-}}{0,005}$	$\frac{HCO_3^-}{0,02}$	$\frac{Ca^{2+}}{11,5}$	$\frac{Mg^{2+}}{4,5}$	$\frac{Na^+ + K^+}{53}$
----------------------	---------------------------	------------------------	------------------------	-----------------------	-------------------------

Из солеобразующих ионов SO_4^{2-} и Ca^{2+} в первом растворе в избытке сульфат ион, во втором - ион кальция.

Определим, какие из сульфатных солей могут выпадать из единицы объема при смешении 0,2 долей пластовой воды юрских отложений с 0,8 долями закачиваемой в залежь водой Каспийского моря в условиях забоя скважин при температуре 70°C и давлении 11 МПа.

По формулам (5.51 - 5.53) и табл. 5.9 определяем, что при данных условиях возможно выпадение:

- гипса ($PP_{CaSO_4 \times 2H_2O} = 1,67 \times 10^{-3} > L_{CaSO_4 \times 2H_2O} = 1,5 \times 10^{-3}$)

в области $0 < 0,2 < 0,83 < 1$;

- бассанита ($PP_{CaSO_4 \times 0,5H_2O} = 1,67 \times 10^{-3} > L_{CaSO_4 \times 0,5H_2O} = 1,53 \times 10^{-3}$)

в области $0 < 0,2 < 0,83 < 1$;

- ангидрита ($PP_{CaSO_4} = 1,67 \times 10^{-3} > L_{CaSO_4} = 9,6 \times 10^{-4}$)

в области $0 < 0,12 < 0,91 < 1$.

Ниже приведен расчет области выпадения гипса при заданных условиях:

$$\alpha_1 = \frac{2 \times 0,0575 - 35,65 - 0,00175 + \sqrt{(2 \times 0,0575 - 35,65 - 0,00175)^2 + 4 \times (0,0575 + 1,085 - 35,65 - 0,00175) \times (1,5 \times 10^{-3} \times 96 \times 40 - 0,0575)}}{2 \times (0,0575 + 1,085 - 35,65 - 0,00175)} =$$

$$= 0,1994 \text{ или } 0,2;$$

$$\alpha_2 = \frac{2 \times 0,0575 - 35,65 - 0,00175 - \sqrt{(2 \times 0,0575 - 35,65 - 0,00175)^2 + 4 \times (0,0575 + 1,085 - 35,65 - 0,00175) \times (1,5 \times 10^{-3} \times 96 \times 40 - 0,0575)}}{2 \times (0,0575 + 1,085 - 35,65 - 0,00175)} =$$

$$= 0,83,$$

где $A=35,65$; $B=0,0575$; $C=1,085$; $D=0,00175$; $M_A=96$ и $M_K=40$ (сумма атомных весов сульфат-иона и кальция; $L_{CaSO_4 \times 2H_2O}$ - константа произведения растворимости гипса, определяемая из уравнения 3 (табл. 5.9):

$$\lg L_3 = 0,914 \times 0,65^{0,5} - 5,24 \times 10^{-2} \times 0,65 - 8,52 \times 10^{-2} \times 0,65^{1,5} + 3,762 \times 10^{-3} \times 70 \times 0,65^{0,5} - 0,561 \times 10^{-3} \times 70 - 2,925 \times 10^{-5} \times 70^2 + 0,81 \times 10^{-2} \times 11 - 3,6 = 1,5 \times 10^{-3}.$$

Ионная сила смеси для расчета по формулам (5.51 - 5.52) с использованием табл. 5.9 определялась по заданному соотношению смешиваемых вод ($\alpha_1=0,8$) и их исходным концентрациям ионов, и составила $\mu=0,65$. По формуле 2 (табл. 5.8) находим количественное содержание возможного выпадения данных солей из единицы объема, которое соответственно будет составлять - по гипсу 4,96 г/л, по бассаниту 7,27 г/л и по ангидриту 5,3 г/л. Ниже приводится расчет по формуле 2 (табл. 5.8) на примере гипса ($CaSO_4 \times 2H_2O$):

$$G = \frac{1500,08 - 1108,23 \times 272 + 0,8 \times (1103,8 \times 841,8 - 1624,112) - (0,8^2 \times 1194,2 \times 841,84)}{192 \times (148,44 + \sqrt{1103,8^2 + 88656 - 2207,6 \times 955,36 + 1194,2^2 \times 0,8^2})} +$$

$$+ \frac{(674,832 \times \sqrt{1103,8^2 + 1108,2 \times 841,84 - 2207,6 \times 955,36 + 1194,2^2 \times 0,8^2})}{192 \times (148,44 + \sqrt{1103,8^2 + 88656 - 2207,6 \times 955,36 + 1194,2^2 \times 0,8^2})} =$$

$$= 4,96 \text{ г/л},$$

где $A=1103,8$; $B=1194,2$; $C=1,36$; $D=192$; $E=1108,23$; $F=841,84$; $H=80$; $\alpha=0,8$.

В вышеприведенном примере рассмотрен лишь фрагмент, свидетельствующий о громоздкости расчетов количественных оценок комплексного солеобразования при смешении нефтяных вод с учетом вы-

саливающего эффекта. Компьютеризация расчетного процесса по вышеизложенной схеме позволяет с наименьшей затратой времени производить многочисленные определения при различных термобарических условиях в любом диапазоне смещения вод.

5.3. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДОВ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

Применение технологий наиболее полного извлечения нефти из недр, особенно с использованием химических реагентов, могут существенно влиять на интенсивность солеобразования в процессе разработки и эксплуатации нефтяных месторождений. Например, практикой отмечено, что интенсификация систем заводнения, в частности, применение активных систем воздействия на пласт с повышением давления нагнетания (что рассматривается как метод увеличения нефтеотдачи пластов) значительно снижает солевые отложения в добывающих скважинах. Применяемые с целью повышения нефтеотдачи химреагенты и их композиции в отличие от обычного заводнения могут стимулировать образование новых по качественному составу солевых осадков, с которыми в нефтепромысловой практике нет опыта борьбы, так как это имеет место при разработке гранитоидных коллекторов нефти с образованием цеолитов и доломитов.

В одних случаях солеобразование в скважинах, оборудовании и коммуникациях внутринефтяного сбора и аппаратах подготовки углеводородного сырья осложняет добычу нефти и приводит к непроизводительному расходу рабочего агента, снижая необходимую для вытеснения нефти его концентрацию, в других – выпадение осадков в высокопроводимых трещинных зонах нефтяного пласта способствует выравниванию его неоднородности, охвату воздействием и снижению темпов обводнения добываемой продукции при заводнении залежей. На основе внутринефтяного осадкообразования разработаны различные технологии, способствующие повышению нефтеотдачи пластов. В связи с этим с целью регулирования процесса при промышленном освоении и использовании технологий увеличения нефтеотдачи пластов важно знать их влияние на солеобразование с учетом геолого-физических условий залегания нефти и особенностей разработки залежей, что требует разработки методических подходов.

5.3.1. МЕТОДИКА СРАВНИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА

Методика базируется на основе анализа фактических данных по изменению, в результате реализации технологии, воздействия на

пласт химического состава попутно добываемых с нефтью вод, позволяющих наиболее полно учитывать особенности реальных пластов (литолого-фациальные, физико-геохимические, гидрогеологические и другие природные факторы). Закачиваемый для вытеснения нефти в продуктивный пласт агент, вступая в различные реакции с породой пласта-коллектора и пластовыми жидкостями, формируют свою, присущую данному типу залежей, гидрохимию попутных вод, которая меняется как по площади залежи, так и во времени.

Принцип заключается в том, что устанавливаются закономерности изменения ионного состава попутных вод от их минерализации при обычном заводнении до применения методов увеличения нефтеотдачи (МУН) и в процессе их реализации. Используются данные по всему обводненному фонду добывающих скважин с учетом качества отбираемых проб воды и их химического анализа. По выявленным закономерностям строятся кривые зависимости степени насыщения вод солями от минерализации. Сравнение кривых на объекте реализации МУН до и после его применения позволяет судить о степени влияния технологии на образование того или иного солевого осадка.

В качестве примера рассмотрим сравнительную оценку насыщенности попутно добываемых вод карбонатом кальция, как наиболее распространенного типа солеобразования при добыче нефти, на двух участках применения МУН месторождений Западной Сибири - Трехозерном - при щелочном заводнении - и Самотлорском - по закачке поверхностно активных веществ (ПАВ). Оба объекта характеризуются длительностью разработки с применением МУН в условиях солеобразования с преобладанием кальцита (CaCO_3). Для заводнения до применения МУН на участках использовались пресные речные воды. Исследования показали, что статистические зависимости ионного состава попутных вод от минерализации на рассматриваемых объектах по всему обводненному фонду добывающих скважин имели линейный характер, за исключением HCO_3^- и SO_4^{2-} , отвечающих в данном случае зависимостям, приведенным в табл. 5.10 и 5.11.

Расчеты прогнозных показателей по выявленным зависимостям производились для температуры 20°C по формуле:

$$S = \frac{m_{\text{Ca}^{2+}} \times m_{\text{HCO}_3^-} \times K_{11} \times f_{\text{Ca}^{2+}} \times f_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}^+} \times L_{\text{CaCO}_3}},$$

где S - коэффициент насыщения попутных вод карбонатом кальция (при $S > 1$ вода пересыщена карбонатом кальция и возможно его выпадение в осадок); m_{Ca} и m_{HCO_3} - соответственно, содержание в воде иона кальция и гидрокарбоната, моль/л; K_{11} - константа диссоциации угольной кислоты второй ступени, значение которой в расчетах принималось из химических справочников при температуре 20°C , равное

$4,2 \times 10^{-11}$; $f_{Ca^{2+}}$ и $f_{HCO_3^-}$ - коэффициенты активности, соответственно, для иона кальция и гидрокарбонат-иона, определяемые по формуле Дебая и Гюккеля (2.4); $a_{H^+} = 10^{-pH}$ - активность иона водорода; L_{CaCO_3} - константа произведения растворимости карбоната кальция, соответствующая равновесному состоянию раствора (по данным химических справочников при 20°C равно $4,2 \times 10^{-9}$).

Таблица 5.10

Зависимость ионного состава попутных вод от минерализации на участке заводнения с ПАВ Самотлорского месторождения в Западной Сибири

Уравнения	Статистические характеристики				
	R	η	F	T	N/n
Без применения растворов ПАВ					
$Cl=0,5M-2,4$	0,99	—	$\frac{130,2}{1,17}$	$\frac{71,8}{1,9}$	$\frac{15}{80}$
$HCO_3=28,1M^{0,3}$	—	0,75	$\frac{3,7}{1,24}$	$\frac{7,1}{2,02}$	$\frac{15}{50}$
$Ca=0,08M-5,75$	0,92	—	$\frac{11,6}{1,24}$	$\frac{14,4}{2,02}$	$\frac{15}{50}$
$Mg=0,014M-0,77$	0,86	—	$\frac{8,0}{1,2}$	$\frac{8,5}{2,0}$	$\frac{19}{50}$
$Na+K=0,43M-3,01$	0,97	—	$\frac{34,4}{1,17}$	$\frac{36,3}{1,9}$	$\frac{15}{80}$
С применением растворов ПАВ					
$Cl=0,5M-5,2$	0,99	—	$\frac{214,7}{1,17}$	$\frac{92,2}{1,9}$	$\frac{20}{82}$
$HCO_3=43,5M^{0,45}$	—	0,70	$\frac{2,1}{1,2}$	$\frac{5,9}{2,0}$	$\frac{20}{60}$
$Ca=0,07M-2,93$	0,96	—	$\frac{26,2}{1,2}$	$\frac{26,8}{2,0}$	$\frac{20}{60}$
$Mg=0,012M-1,01$	0,87	—	$\frac{7,8}{1,2}$	$\frac{10,4}{2,0}$	$\frac{20}{60}$
$Na+K=0,42M+0,57$	0,99	—	$\frac{137,9}{1,17}$	$\frac{74,3}{1,9}$	$\frac{20}{82}$

Примечание: R -коэффициенты множественной корреляции; η - корреляционное отношение; F и t - критерии, определяющие значимость уравнения регрессии и коэффициентов. R и η (в знаменателе приведены критические по справочным таблицам значения при $P=0,95$); N -число опробованных скважин; n - число проанализированных проб воды; M - минерализация воды в мг-экв/л.

Представленные на рис. 5.20 рассчитанные подобным образом сравнительные кривые показывают, что в отличие от заводнения с ПАВ (концентрация в растворе 0,1%) закачка в пласт раствора щело-

чи (в данном случае каустической соды со средней концентрацией 0,5%) способствует насыщению вод карбонатом кальция и повышает угрозу его выпадения.

Таблица 5.11

Зависимость ионного состава попутных вод от минерализации на участке щелочного заводнения Трехозерного месторождения в Западной Сибири

Уравнения	Статистические характеристики				
	R	η	F	T	N/n
Без применения щелочного заводнения					
$Cl=0,43M-9,6$	0,97	—	$\frac{38,9}{1,5}$	$\frac{43,3}{3,4}$	$\frac{19}{101}$
$SO_4=0,18 \times \ln M - 0,77$	—	0,72	$\frac{3,5}{1,2}$	$\frac{8,2}{2,0}$	$\frac{19}{65}$
$HCO_3=30,6 \times \ln M - 145$	—	0,90	$\frac{10,7}{1,2}$	$\frac{17,2}{2,0}$	$\frac{19}{65}$
$Ca=0,01M+1,05$	0,77	—	$\frac{4,5}{1,2}$	$\frac{9,9}{2,0}$	$\frac{19}{65}$
$Mg=0,008M+0,52$	0,71	—	$\frac{3,4}{1,2}$	$\frac{7,8}{2,0}$	$\frac{19}{65}$
$Na+K=0,5M-4,62$	0,98	—	$\frac{59,7}{1,5}$	$\frac{49,1}{3,4}$	$\frac{19}{101}$
С применением щелочного заводнения					
$Cl=0,46M-24,7$	0,91	—	$\frac{10,4}{1,05}$	$\frac{33,3}{1,9}$	$\frac{19}{250}$
$SO_4=0,24 \times \ln M - 0,97$	—	0,68	$\frac{2,1}{1,1}$	$\frac{7,1}{2,0}$	$\frac{19}{150}$
$HCO_3=0,23M^{0,9}$	—	0,70	$\frac{3,0}{1,1}$	$\frac{12,5}{2,0}$	$\frac{19}{175}$
$Ca=0,02M+0,9$	0,69	—	$\frac{2,0}{1,1}$	$\frac{6,5}{2,0}$	$\frac{19}{150}$
$Mg=0,007M+0,25$	0,70	—	$\frac{2,2}{1,1}$	$\frac{8,0}{2,0}$	$\frac{19}{150}$
$Na+K=0,49M-2,62$	0,98	—	$\frac{71,6}{1,05}$	$\frac{93,2}{1,9}$	$\frac{19}{250}$

См. примечание к табл. 5.10.

Закачка в пласт с целью повышения нефтеотдачи растворов ПАВ снижает интенсивность солеобразования, что связано с проявлением ингибирующих свойств поверхностно-активными веществами. Приведенный на примере моносоли принцип сравнительного анализа может использоваться для всех типов неорганических солей, образующихся при добыче нефти, а при компьютеризации расчетов является

оперативным методом прогноза комплексного солеобразования на всех этапах реализации МУН.

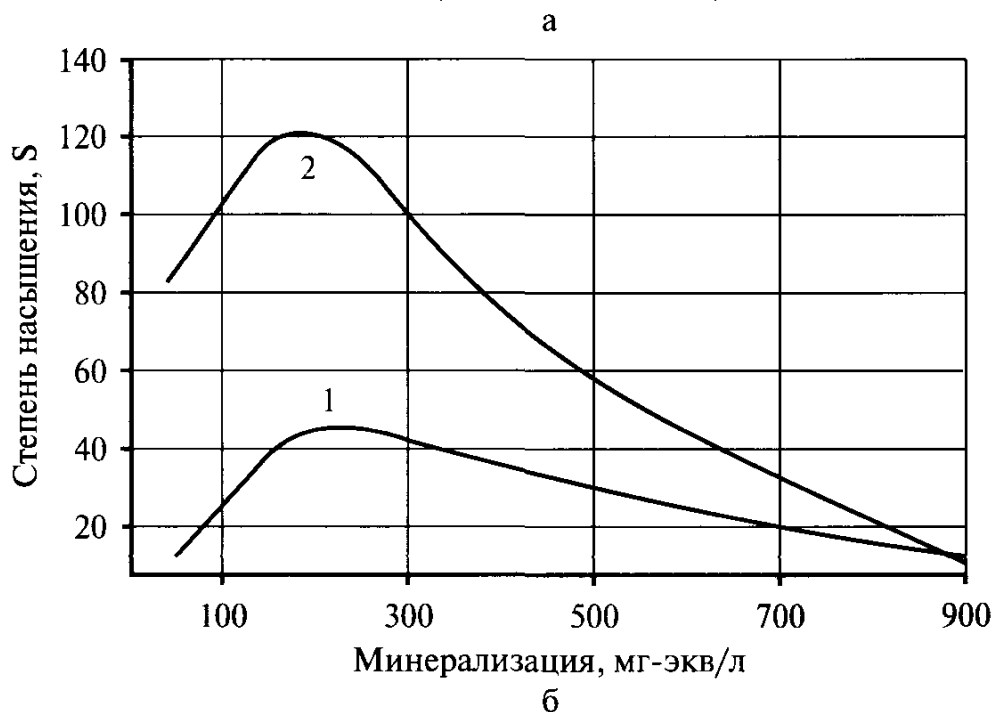
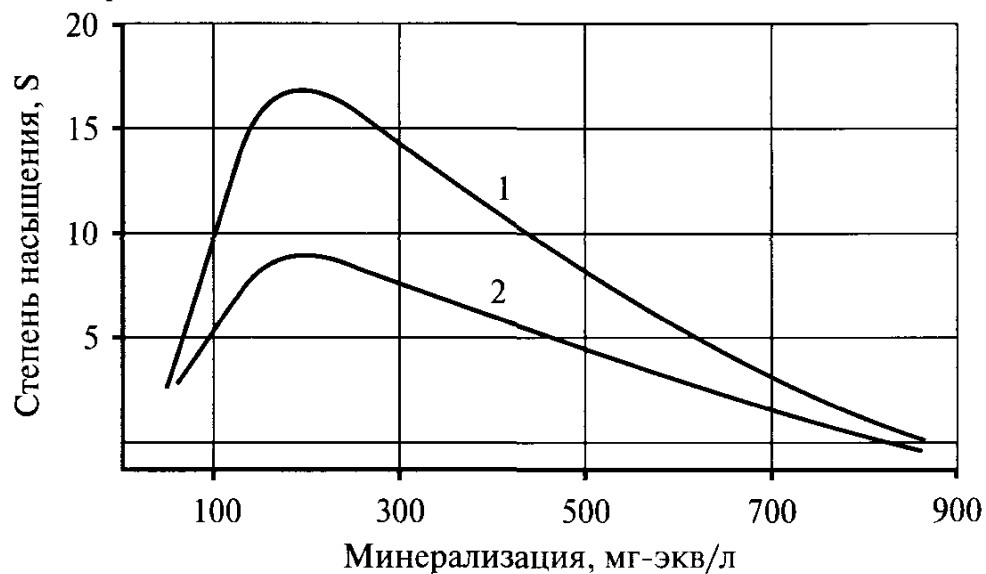


Рис. 5.20. Степень насыщения (S) попутных вод карбонатом кальция в зависимости от минерализации на объектах применения МУН:

а) с ПАВ (участок Самотлорского месторождения) и б) с растворами щелочей (участок Трехозерного месторождения): 1 - при обычном заводнении; 2 - с применением МУН.

Примером могут служить компьютерные расчеты при сравнительном анализе влияния методов повышения нефтеотдачи пластов на солеобразование при их опытно-промышленном применении на различных объектах разработки (рис. 5.21).

Производилась сравнительная оценка на примере объектов разработки с применением следующих МУН: щелочного заводнения со

средней концентрацией в растворе 0,6 % NaOH (III блок пласта П Трехозерного месторождения); ПАВ ОП-10 с концентрацией в растворе 0,1 и 0,03 % (соответственно, опытный участок пласта БВ₈ Самолторского месторождения и менилитовая залежь Струтынского месторождения); растворов полимера средней концентрации 0,1 % (месторождение Каламкас, пласт Ю-IV); концентрированной серной кислоты (Шагиртско-Гожанское месторождение, яснополянский надгоризонт).

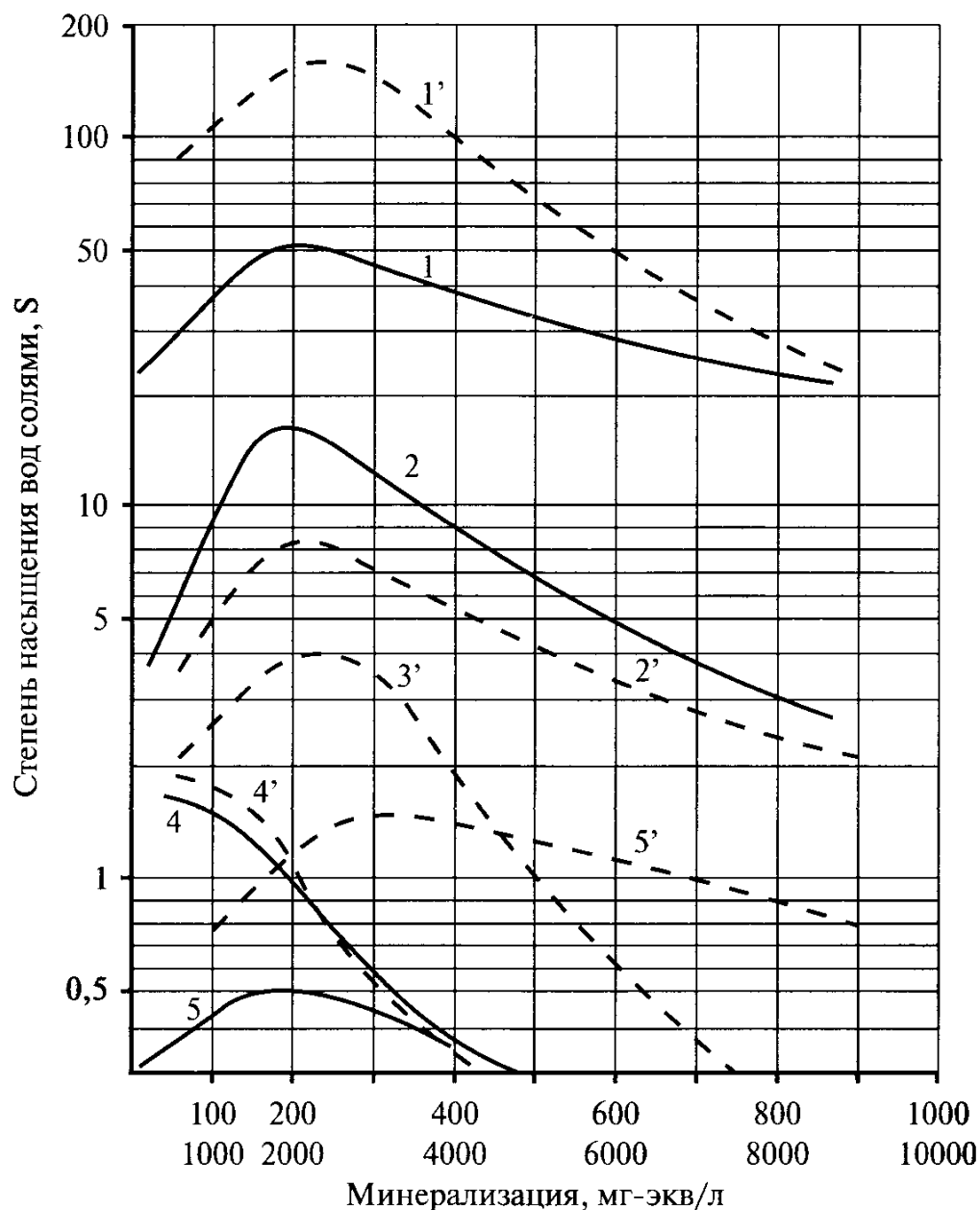


Рис. 5.21. Сравнительная оценка влияния методов повышения нефтеотдачи на солеобразование:

Обычное заводнение - 1, 2, 4, 5; Заводнение с применением: 1', 4' - растворов щелочи и полимеров; 2', 3' - ПАВ; 5' - серной кислоты. S - степень насыщения вод солями, при $S > 1$ - перенасыщение и возможно выпадение солей; Σ - минерализация вод.

Объекты различаются длительностью разработки с применением МУН и информативностью. Залежи с закачкой растворов ПАВ и щелочи на месторождениях Западной Сибири (Самотлорское и Трехозерное) характеризуются полимиктовым типом коллекторов проницаемостью 0,320 - 0,350 мкм², содержанием глин 10 - 15 %, малоактивной нефтью (межфазное натяжение на границе раствора щелочи с нефтью равно миллионной доли Н/см, кислотное число соответственно 0,46 и 0,8 мг *КОН* на 1 г нефти, массовая доля смол 5 - 7 %, асфальтенов 0,4 - 1,1 %, серы 0,2 - 0,9 % и парафина 2 - 8 %), с вязкостью в пластовых условиях 1,0 - 1,5 мПа·с. Пластовая температура соответственно равна 78 и 80°C.

Минерализация подстилающих залежи пластовых вод достигает 30 г/л. Нефтеотдача объекта с щелочным заводнением на начало применения МУН составляла 50 %.

ПАВ на Струтынском месторождении Западной Украины закачивали в продуктивные пласты, сложенные песчаником средней проницаемости $(2 - 3,5) \times 10^{-3}$ мкм² и залегающие на глубине 2300-2600 м. Нефть месторождения малосернистая, высокопарафинистая, смолистая; вязкость в пластовых условиях 1,5 мПа·с. Пластовая температура составляет 65°C.

Участок закачки полимера на месторождении Каламкас Западного Казахстана характеризуется терригенными коллекторами порового типа, глинистостью до 30 %, средней проницаемостью 0,75 мкм², вязкостью пластовой нефти 21 мПа·с с массовым содержанием в нефти смол и асфальтенов 15 %, серы более 1 %, парафина 5,5 %. Пластовая температура равна 41°C. Подстилающие залежь пластовые воды высокоминерализованные.

Серную кислоту закачивали в яснополянскую залежь с терригенными коллекторами со средней проницаемостью 1,6 мкм², вязкостью нефти в пластовых условиях 38 мПа·с (массовое содержание смол силикагелевых 28,8 %, асфальтенов - 6 %, серы - 2,8 %, парафина - 3,9 %).

Пластовая температура 26°C. Подстилающие залежь пластовые воды хлор-кальциевого типа с общей минерализацией более 265 г/л.

Для заводнения использовали как пресные речные воды, так и сточные из обводненных скважин, на месторождении Каламкас - воду Каспийского моря.

Как можно видеть из рис. 5.20, в отличие от заводнения с ПАВ и полимерами заводнение с растворами щелочи способствует насыщению попутно добываемых вод карбонатом кальция и повышает вероятность выпадения осадков в нефтепромысловых коммуникациях на всех стадиях обводнения залежи. При закачке в пласт щелочных растворов нарушается динамическое равновесие бикарбонатной системы в связи с тем, что щелочь связывает содержащуюся в воде двуокись уг-

лерода (на Трехозерном месторождении содержание растворенной достигает CO_2 7 - 8 м³/м³ нефти). При этом протекают следующие реакции: $NaOH + CO_2 = NaHCO_3$; $NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$. При взаимодействии с присутствующим в пластовых водах в избыточном количестве кальцием образуется соединение карбоната кальция: $Na_2CO_3 + CaCl_2 = CaCO_3 + 2NaCl$. С уменьшением содержания CO_2 в воде растворимость $CaCO_3$ снижается, вследствие чего происходит перенасыщение раствора.

Закачка в пласт растворов ПАВ несколько уменьшает степень насыщения попутно добываемых вод карбонатом кальция и не увеличивает возможность осадкообразования, что объясняется проявлением ингибирующих свойств ПАВ (рис. 5.20, кривые 2, 3).

Полимерное заводнение (закачка растворов ПАА) практически не влияет на степень насыщения попутно добываемых вод карбонатом кальция (рис. 5.20, кривые 4, 4). Противоположное действие оказывает закачка алкилированной серной кислоты (АСК). Если при обычном заводнении попутно добываемые воды недонасыщены сульфатом кальция (рис. 5.20, кривая 5), то осуществление уже разовых закачек АСК приводит к перенасыщению вод данным соединением и выпадению в скважинах гипса (рис. 5.20, кривая 5). Подобное наблюдается и на месторождениях Татарии, где заводнение с серной кислотой с целью повышения нефтеотдачи получило широкое распространение.

5.3.2. ПРОГНОЗ СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ПЛАСТ

Щелочное воздействие на пласт является одним из эффективных и наиболее простых и дешевых методов повышения нефтеотдачи. При наличии в пласте высокоактивных нефтей с содержанием наftenовых кислот уже при незначительных концентрациях щелочей в растворе в процессе заводнения залежей достигается максимальное снижение межфазного натяжения на границе «нефть-раствор», способствующее высокому нефтевытеснению. Применение щелочей значительно расширяется также за счет использования их в комбинации с другими технологиями повышения нефтеотдачи пластов. К тому же, известно, что щелочные растворы не способствуют коррозионным процессам при добыче нефти.

Особенностью щелочного воздействия является образование при взаимодействии с пластовыми водами до 4-х возможных солевых соединений - $CaCO_3$, $MgCO_3$, $Ca(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ - и до 11 видов различных по качественному составу и растворимости модификаций осад-

ков (моно, двойных и тройных солей). С целью повышения нефтеотдачи на основе щелочей разработаны технологии внутрискважинного осадкообразования.

Для оптимизации технологического процесса щелочного воздействия на нефтяные пласты и обоснования исходной концентрации реагента в растворе важной задачей становится регулирование комплексного осадкообразования, что возможно на критериальной основе.

Определение качественного состава образующегося осадка при смешении щелочных растворов различной концентрации с пластовыми или попутно добываемыми с нефтью водами может осуществляться с помощью критериев, представленных в табл. 5.12 [В. И. Назарок, Ю. М. Островский, В. К. Мельничук, 1977-78 гг.].

В соответствии с табл. 5.12 возможное выпадение того или иного осадка при смешивании растворов фиксируется только при выполнении всех критериальных соотношений для данной области. Невыполнение хотя бы одного из соотношений указывает, что процесс осадкообразования в данной области невозможен и проверка должна осуществляться при последовательном переходе к другой области. После установления области солеобразования с использованием уравнений табл. 5.12 определяется количество осадка.

Пример. В пласт закачивается водный раствор каустической соды 4 г/л с мольной концентрацией иона OH^- , составляющей $m_{OH^-}=0,1$ г-ион/л. Раствор смешивался с пластовой водой, содержащей ионы: $Ca^{2+}=0,15$ г/л ($m_{Ca^{2+}}=0,0037$ г-ион/л), $Mg^{2+}=0,04$ г/л ($m_{Mg^{2+}}=0,0016$ г-ион/л) и CO_3^{2-} ($m_{CO_3^{2-}}=0,001$ г-ион/л). Из добывающей скважины была получена попутная вода с содержанием $Ca^{2+}=0,056$ г/л ($m_{Ca^{2+}}=0,0014$ г-ион/л), $Mg^{2+}=0,016$ г/л ($m_{Mg^{2+}}=0,0006$ г-ион/л) и $CO_3^{2-}=0,018$ г/л ($m_{CO_3^{2-}}=0,0003$ г-ион/л) и концентрацией щелочи 0,026 г/л ($m_{OH^-}=0,0006$ г-ион/л). Ионная сила попутной воды составляла $\mu=0,18$. Рассчитанная объемная доля щелочного раствора в смеси составила $\alpha=0,8$.

Таким образом, расчеты в соответствии с табл. 5.12 показали, что осадкообразование соблюдается в области III, т.е. в осадок выпадает карбонат кальция, что подтвердилось на практике. По уравнению, соответствующему области осадкообразования (III, табл. 5.12), для рассматриваемых условий при смешении раствора каустической соды заданной концентрации с пластовой водой выпадает карбонат кальция в количестве из единицы объема: $G_3=100 \times (0,86 \times 0,001 - 0,0003) = 0,83$ г/л.

Следует отметить, что осадкообразование солей при смешении вод в условиях пласта рассматривается аналогично таковому при смешении растворов в свободном объеме.

Таблица 5.12

Область осадкообразования при щелочном воздействии на пласт

Область	Осадок	Критерии	Количество осадка
I	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\alpha m_{\text{OH}}^* > m_{\text{OH}} > 0$ $m_{\text{Mg}^{2+}} \times m_{\text{OH}}^2 < \frac{L_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} \times \gamma_{\text{OH}}^2}$ $m_{\text{Ca}^{2+}} \times m_{\text{CO}_3^{2-}} < \frac{L_{\text{CaCO}_3}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \times \gamma_{\text{CO}_3^2}}$ $m_{\text{Mg}^{2+}} \times m_{\text{CO}_3^2} < \frac{L_{\text{MgCO}_3}}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} \times \gamma_{\text{CO}_3^2}}$	$G_1 = 37 \times (\alpha m_{\text{OH}}^* - m_{\text{OH}})$ $G_2 = G_3 = G_4 = 0$
II	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\alpha m_{\text{OH}}^* > m_{\text{OH}} > 0$ $m_{\text{Ca}^{2+}} \times m_{\text{OH}}^2 < \frac{L_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \times \gamma_{\text{OH}}^2}$ $m_{\text{Ca}^{2+}} \times m_{\text{CO}_3^{2-}} < \frac{L_{\text{CaCO}_3}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \times \gamma_{\text{CO}_3^2}}$ $m_{\text{Mg}^{2+}} \times m_{\text{CO}_3^{2-}} < \frac{L_{\text{MgCO}_3}}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} \times \gamma_{\text{CO}_3^2}}$	$G_2 = 29 \times (\alpha m_{\text{OH}}^* - m_{\text{OH}})$ $G_1 = G_3 = G_4 = 0$
III	CaCO_3	$m_{\text{CO}_3^2}^* > m_{\text{CO}_3^2} > 0$ $m_{\text{Mg}^{2+}} \times m_{\text{CO}_3^{2-}} < \frac{L_{\text{MgCO}_3}}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} \times \gamma_{\text{CO}_3^2}}$ $m_{\text{Ca}^{2+}} \times m_{\text{OH}}^2 < \frac{L_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \times \gamma_{\text{OH}}^2}$ $m_{\text{Mg}^{2+}} \times m_{\text{OH}^-}^2 < \frac{L_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} \times \gamma_{\text{OH}}^2}$	$G_3 = 100 \times (\alpha m_{\text{CO}_3^2}^* - m_{\text{CO}_3^2})$ $G_1 = G_2 = G_4 = 0$
IV	MgCO_3	$\alpha m_{\text{CO}_3^2}^* > m_{\text{CO}_3^2} > 0$ $m_{\text{Ca}^{2+}} \times m_{\text{CO}_3^{2-}} < \frac{L_{\text{CaCO}_3}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \times \gamma_{\text{CO}_3^2}}$ $m_{\text{Ca}^{2+}} \times m_{\text{OH}^-}^2 < \frac{L_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \times \gamma_{\text{OH}}^2}$ $m_{\text{Mg}^{2+}} \times m_{\text{OH}}^2 < \frac{L_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} \times \gamma_{\text{OH}^-}^2}$	$G_4 = 84 \times (\alpha m_{\text{CO}_3^2}^* - m_{\text{CO}_3^2})$ $G_1 = G_2 = G_3 = 0$

Область	Осадок	Критерии	Количество осадка
V	$Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2$	$\alpha m_{OH^-}^* > m_{OH^-} > 0$ $(1 - \alpha) \times m_{Ca^{2+}}^* > m_{Ca^{2+}} > 0$ $(1 - \alpha) \times m_{Mg^{2+}}^* > m_{Mg^{2+}} > 0$ $m_{Ca^{2+}} \times m_{CO_3^{2-}} < \frac{L_{CaCO_3}}{\gamma_{Ca^{2+}} \times \gamma_{CO_3^{2-}}}$ $m_{Mg^{2+}} \times m_{CO_3^{2-}} < \frac{L_{MgCO_3}}{\gamma_{Mg^{2+}} \times \gamma_{CO_3^{2-}}}$	$G_1 = 74 \times [(1 - \alpha) \times m_{Ca^{2+}}^* - m_{Ca^{2+}}]$ $G_2 = 58 \times [(1 - \alpha) \times m_{Mg^{2+}}^* - m_{Mg^{2+}}]$ $G_3 = G_4 = 0$
VI	$Ca(OH)_2 + CaCO_3$	$\alpha m_{OH^-}^* > m_{OH^-} > 0$ $\alpha m_{CO_3^{2-}}^* > m_{CO_3^{2-}} > 0$ $(1 - \alpha) \times m_{Ca^{2+}}^* > m_{Ca^{2+}} > 0$ $m_{Mg^{2+}} \times m_{OH^-}^2 < \frac{L_{Mg(OH)_2}}{\gamma_{Mg^{2+}} \times \gamma_{OH^-}^2}$ $m_{Mg^{2+}} \times m_{CO_3^{2-}} < \frac{L_{MgCO_3}}{\gamma_{Mg^{2+}} \times \gamma_{CO_3^{2-}}}$	$G_1 = 37 \times (\alpha m_{OH^-}^* - m_{OH^-})$ $G_3 = 100 \times (\alpha m_{CO_3^{2-}}^* - m_{CO_3^{2-}})$ $G_2 = G_4 = 0$
VII	$Mg(OH)_2 + CaCO_3$	$\alpha m_{OH^-}^* > m_{OH^-} > 0$ $\alpha m_{CO_3^{2-}}^* > m_{CO_3^{2-}} > 0$ $(1 - \alpha) \times m_{Mg^{2+}}^* > m_{Mg^{2+}} > 0$ $(1 - \alpha) \times m_{Ca^{2+}}^* > m_{Ca^{2+}} > 0$ $m_{Ca^{2+}} \times m_{OH^-}^2 < \frac{L_{Ca(OH)_2}}{\gamma_{Ca^{2+}} \times \gamma_{OH^-}^2}$ $m_{Mg^{2+}} \times m_{CO_3^{2-}} < \frac{L_{MgCO_3}}{\gamma_{Mg^{2+}} \times \gamma_{CO_3^{2-}}}$	$G_4 = 29 \times (\alpha m_{OH^-}^* - m_{OH^-})$ $G_3 = 100 \times (\alpha m_{CO_3^{2-}}^* - m_{CO_3^{2-}})$ $G_1 = G_2 = 0$
VIII	$Mg(OH)_2 + MgCO_3$	$\alpha m_{OH^-}^* > m_{OH^-} > 0$ $\alpha m_{CO_3^{2-}}^* > m_{CO_3^{2-}} > 0$ $(1 - \alpha) \times m_{Mg^{2+}}^* > m_{Mg^{2+}} > 0$ $m_{Ca^{2+}} \times m_{OH^-}^2 < \frac{L_{Ca(OH)_2}}{\gamma_{Ca^{2+}} \times \gamma_{OH^-}^2}$ $m_{Ca^{2+}} \times m_{CO_3^{2-}} < \frac{L_{CaCO_3}}{\gamma_{Ca^{2+}} \times \gamma_{CO_3^{2-}}}$	$G_1 = 29 \times (\alpha m_{OH^-}^* - m_{OH^-})$ $G_4 = 84 \times (\alpha m_{CO_3^{2-}}^* - m_{CO_3^{2-}})$ $G_2 = G_3 = 0$

Область	Осадок	Критерии	Количество осадка
IX	$\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$	$\alpha m_{\text{CO}_3^{2-}}^* > m_{\text{CO}_3^{2-}} > 0$ $(1 - \alpha) \times m_{\text{Mg}^{2+}}^* > m_{\text{Mg}^{2+}} > 0$ $(1 - \alpha) \times m_{\text{Ca}^{2+}}^* > m_{\text{Ca}^{2+}} > 0$ $m_{\text{Ca}^{2+}} \times m_{\text{OH}^-}^2 < \frac{L_{\text{Ca(OH)}_2}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \times \gamma_{\text{OH}^-}^2}$ $m_{\text{Mg}^{2+}} \times m_{\text{OH}^-}^2 < \frac{L_{\text{Mg(OH)}_2}}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} \times \gamma_{\text{OH}^-}^2}$	$G_3 = 100 \times [(1 - \alpha) \times m_{\text{Ca}^{2+}}^* - m_{\text{Ca}^{2+}}]$ $G_4 = 84 \times [(1 - \alpha) \times m_{\text{Mg}^{2+}}^* - m_{\text{Mg}^{2+}}]$ $G_1 = G_2 = 0$
X	$\text{Mg(OH)}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$	$\alpha m_{\text{OH}^-}^* > m_{\text{OH}^-} > 0$ $\alpha m_{\text{CO}_3^{2-}}^* > m_{\text{CO}_3^{2-}} > 0$ $(1 - \alpha) \times m_{\text{Mg}^{2+}}^* > m_{\text{Mg}^{2+}} > 0$ $(1 - \alpha) \times m_{\text{Ca}^{2+}}^* > m_{\text{Ca}^{2+}} > 0$ $m_{\text{Ca}^{2+}} \times m_{\text{OH}^-}^2 < \frac{L_{\text{Ca(OH)}_2}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \times \gamma_{\text{OH}^-}^2}$	$G_4 = 29 \times (\alpha m_{\text{OH}^-}^* - m_{\text{OH}^-})$ $G_3 = 100 \times [(1 - \alpha) \times m_{\text{Ca}^{2+}}^* - m_{\text{Ca}^{2+}}]$ $G_4 = 84 \times (\alpha m_{\text{CO}_3^{2-}}^* - m_{\text{CO}_3^{2-}}) - [(1 - \alpha) \times m_{\text{Ca}^{2+}}^* - m_{\text{Ca}^{2+}}]$ $G_1 = 0$
XI	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Mg(OH)}_2 + \text{CaCO}_3$	$\alpha m_{\text{OH}^-}^* > m_{\text{OH}^-} > 0$ $\alpha m_{\text{CO}_3^{2-}}^* > m_{\text{CO}_3^{2-}} > 0$ $(1 - \alpha) \times m_{\text{Mg}^{2+}}^* > m_{\text{Mg}^{2+}} > 0$ $(1 - \alpha) \times m_{\text{Ca}^{2+}}^* > m_{\text{Ca}^{2+}} > 0$ $m_{\text{Mg}^{2+}} \times m_{\text{CO}_3^{2-}} < \frac{L_{\text{MgCO}_3}}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$	$G_1 = 74 \times [(1 - \alpha) \times m_{\text{Ca}^{2+}}^* - m_{\text{Ca}^{2+}}] - (\alpha m_{\text{CO}_3^{2-}}^* - m_{\text{CO}_3^{2-}})$ $G_2 = 58 \times [(1 - \alpha) \times m_{\text{Mg}^{2+}}^* - m_{\text{Mg}^{2+}}]$ $G_3 = 100 \times (\alpha m_{\text{CO}_3^{2-}}^* - m_{\text{CO}_3^{2-}})$ $G_4 = 0$
XII	Отсутствие образования солевого осадка	$m_{\text{Ca}^{2+}} \times m_{\text{OH}^-}^2 < \frac{L_{\text{Ca(OH)}_2}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \times \gamma_{\text{OH}^-}^2}$ $m_{\text{Mg}^{2+}} \times m_{\text{OH}^-}^2 < \frac{L_{\text{Mg(OH)}_2}}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} \times \gamma_{\text{OH}^-}^2}$ $m_{\text{Ca}^{2+}} \times m_{\text{CO}_3^{2-}} < \frac{L_{\text{CaCO}_3}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$ $m_{\text{Mg}^{2+}} \times m_{\text{CO}_3^{2-}} < \frac{L_{\text{MgCO}_3}}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$	$G_1 = G_2 = G_3 = G_4 = 0$

Примечание: α - объемная доля щелочного агента в смеси растворов; m_{OH}^* , $m_{CO_3}^*$ - концентрации соответствующих ионов в щелочном растворе, г-ион/л; $m_{Ca^{2+}}^*$, m_{Mg}^* - концентрации соответствующих ионов в пластовой воде, г-ион/л; m_{OH} , m_{CO_3} , m_{Ca} , m_{Mg} - концентрации соответствующих ионов в равновесном растворе в результате смешения щелочного агента с пластовой водой, г-ион/л; $L_{Ca(OH)_2}$, $L_{Mg(OH)_2}$, L_{CaCO_3} и L_{MgCO_3} - константы произведения растворимости гидроксида кальция и магния и карбоната кальция и магния, соответствующие равновесному состоянию раствора с твердой фазой. Определяются по справочным данным; γ_{OH} , γ_{CO_3} , γ_{Ca} , γ_{Mg} - коэффициенты активности соответствующих ионов; G_1 , G_2 , G_3 , G_4 - соответственно количество осадка солей $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, выпадающих из единицы объема смеси, г/л.

Для смешанного раствора с ионной силой $\mu=0,18$ в поверхностных условиях при температуре 20°C рассчитанные по формуле (2.4) коэффициенты активности составили соответственно:

$$\gamma_{OH}=0,717; \gamma_{CO_3}=0,298; \gamma_{Ca}=0,341; \gamma_{Mg}=0,393.$$

Константы произведения растворимости соответственно были приняты:

$$L_{Ca(OH)_2}=5,5 \times 10^{-6}, L_{Mg(OH)_2}=1,2 \times 10^{-11}, L_{CaCO_3}=1,1 \times 10^{-8} \text{ и } L_{MgCO_3}=2,6 \times 10^{-5}.$$

В качестве критерия используется константа произведения растворимости солей (L), определяющая условия солеобразования в зависимости от температуры, давления и химсостава раствора. В расчетах, как правило, используются табулированные значения констант из химических справочников, которые определяются экспериментальным путем и отражают лишь частные случаи. Не учитывается динамика термобарических условий и изменение ионного состава попутных вод, что не позволяет осуществлять компьютеризацию громоздких расчетов в автоматизированном режиме и производить контроль на всем пути реализации технологии МУН.

В связи с этим, расчетные оценки возможного комплексного осадкообразования при щелочном воздействии на пласт предлагается производить на основе итерационного моделирования с использованием критерия:

$$L=\exp[(a\mu^{0.5}+b\mu+c\mu^{1.5}+dT\mu^{0.5}+eT+fT^2+gP+h)\times\ln 10], \quad (5.54)$$

где L - произведение растворимости солей, соответствующее равновесному состоянию; μ - ионная сила раствора; T - температура в °C; P - давление в МПа; a, b, c, d, e, f, g и h - эмпирические коэффициенты по данным итерационного моделирования.

В данном случае для определения выпадения моносоей $CaCO_3$, $MgCO_3$, $Ca(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$, характерных для щелочных растворов, могут использоваться следующие неравенства:

$$(1-\alpha) \times [Ca^{2+}] \times (\alpha \times [OH^-])^{2+} > L_{Ca(OH)_2}; \quad (5.55)$$

$$(1-\alpha) \times [Mg^{2+}] \times (\alpha \times [OH^-])^{2+} > L_{Mg(OH)_2}; \quad (5.56)$$

$$(1-\alpha) \times [Ca^{2+}] \times \alpha \times [CO_3^{2-}] > L_{CaCO_3}; \quad (5.57)$$

$$(1-\alpha) \times [Mg^{2+}] \times \alpha \times [CO_3^{2-}] > L_{MgCO_3}. \quad (5.58)$$

Значения в вышеприведенных уравнениях (5.55) - (5.58) следующие: α - объемная доля щелочного раствора в смеси; $[OH^-]$, $[CO_3^{2-}]$ - концентрация ионов в щелочном растворе, г-ион/л; $[Ca^{2+}]$, $[Mg^{2+}]$ - концентрация ионов в пластовой воде, г-ион/л.

Пример. Определить возможное выпадение карбоната кальция при смешении на забое скважины щелочного раствора с содержанием 18 мг/л солеобразующего иона CO_3^{2-} с пластовой водой, содержащей 40 мг/л иона Ca^{2+} при температуре 70°C и давлении 15,7 МПа. Доля щелочного раствора в смеси составляет 80%. После обработки из скважины совместно с нефтью поступала вода с содержанием иона CO_3^{2-} , равным 5,5 мг/л.

На основе модельного решения для кальцитобразования (табл. 5.9) область выпадения возможного осадка при смешении пластовой воды с раствором щелочи определялась по критерию (5.57):

$$(1-\alpha) \times [Ca^{2+}] \times \alpha \times [CO_3^{2-}] > \exp(6,263\mu^{0,5} - 2,724\mu + 0,279\mu^{1,5} +$$

$$+ 3,179 \times 10^4 T \mu^{0,5} - 5,662 \times 10^3 T - 7,958 \times 10^6 T^2 + 2,328 \times 10^3 P - 18,188),$$

то есть $(1-80) \times (40/40080) \times 80 \times (18/60010) = 4,8 \times 10^{-4} > 1,2 \times 10^{-8}$, что соответствует третьей области солеобразования (табл. 5.12), а осадок составляет $G_3 = 100 \times [80 \times (18/60010) - (5,5/60010)] = 2,39$ г/л.

5.4. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В современных условиях добычи нефти, когда на месторождениях необходимо контролировать сотни и сотни обводняющихся скважин и нефтепромысловых объектов, связанных с водой, требуются автоматизированные подходы. С использованием компьютерных технологий в рамках мониторинга создаются удобные для практики различные автоматизированные модули, необходимость в которых с соответствующим программным обеспечением есть и по проблеме солеобразования в процессе разработки и эксплуатации залежей нефти. Сравнительный анализ методов прогнозирования солеобразования (рис. 5.22) показал неоднозначность их результатов применительно к одним и тем же объектам. Наибольшую сходимость имеют аналитические методы, основанные на теории растворимости солей Дебая-Гюккеля и экспериментальных данных.

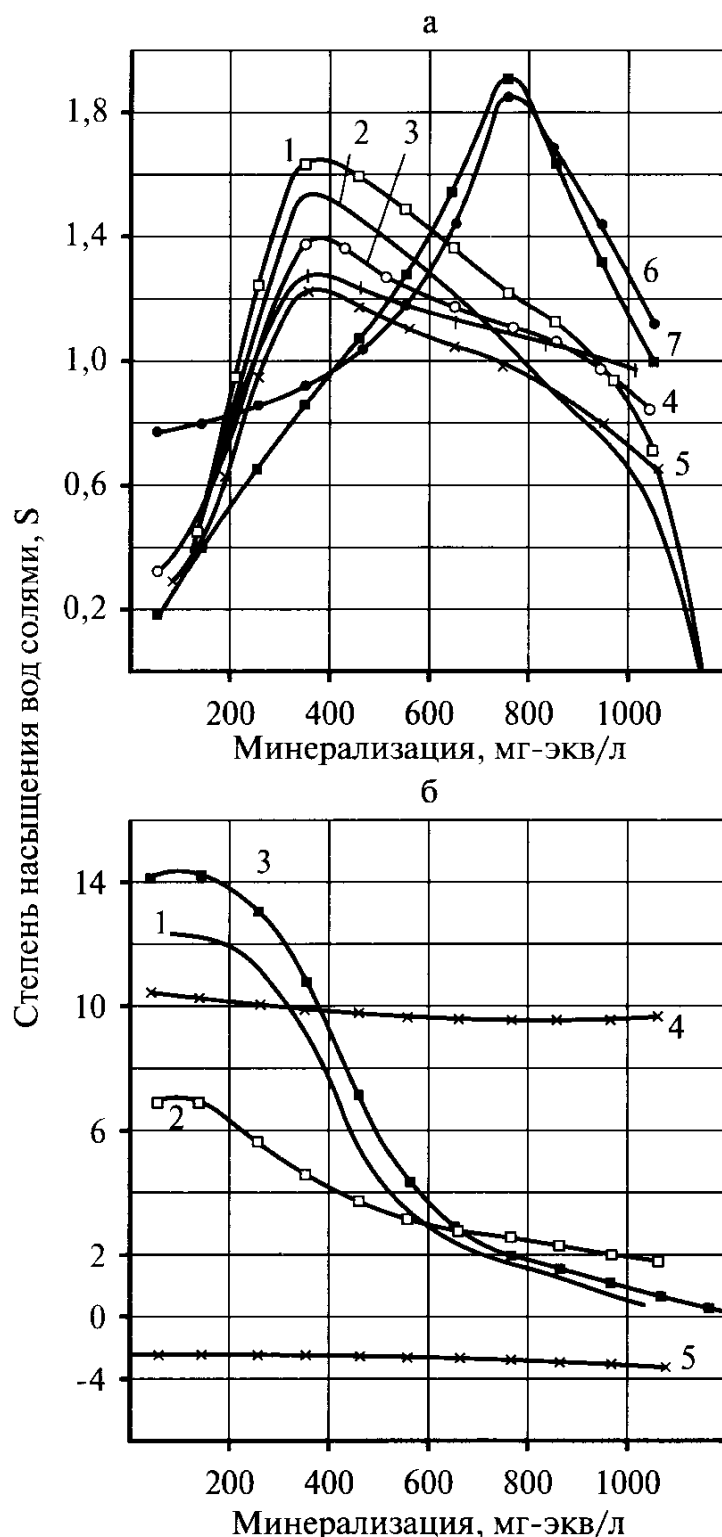


Рис. 5.22. Сравнительный анализ методов прогнозирования отложения солей, применяемых в отечественной нефтепромысловой практике:
a - для сульфата кальция: 1 - экспериментальные данные; 2, 3, 4, 5, 6, 7, соответственно, методы Дебая-Гюккеля, В.П. Зверева, Х.Л. Скиллмэна, В.А. Панова, А. И. Чистовского, Ю. П. Гаттенбергера; *б* - для карбоната кальция: 1,2,3, соответственно, методы Дебая-Гюккеля, Стиффа-Дэвиса, экспериментальные данные; 4,5, соответственно, по индексу насыщения ($IS = pH - pH_s$) и индексу стабильности ($IS_t = 2pH_s - pH$), см. раздел 5.1.1;
 S - степень насыщения вод солями.

Применяемые в отечественной практике нефтедобычи методы прогнозирования ориентированы, главным образом, на определение моносолей, что не решает задачу оптимизации защиты скважин и оборудования от осадкообразования в целом. Необходим прогноз комплекса солей с их долевым распределением в осадке.

Кроме того, большинство из методов созданы на основе использования графических приложений, что требует оцифровки и усложняет компьютеризацию расчетного процесса, имеют весьма узкую область применения. В расчетах процесса солеобразования используются табличные значения констант (константы произведения растворимости и диссоциации угольной кислоты, коэффициенты ионной активности и др.), получаемые экспериментальным путем для определенных значений температур и давлений, что отражает лишь частные случаи.

В используемых методах в основном не учитывается динамика определяющих процесс солеобразования термобарических условий и изменение химического состава водных растворов, не оценивается смесимость вод с учетом их несовместимости и процесса высаливания. Все это не позволяет осуществлять автоматизированный прогноз и контроль осадкообразования комплекса солей на всем пути технологического процесса добычи нефти и этапах разработки залежей. Необходимы модельные решения, удобные для компьютеризации расчетного процесса.

На компьютерной основе могут создаваться модульные системы различной конфигурации и направленности решаемых задач. Рассмотрим разработанный вариант модуля, интерфейс которого представлен на рис. 5.23.

Модуль может функционировать как системно, так и автономно и позволяет в процессе разработки залежи с заводнением в автоматизированном режиме решать следующие задачи:

- осуществлять прогноз возможного выпадения комплекса солей по единичным пробам воды из скважин (внутрипромыслового объекта) с учетом термобарических изменений (температуры и давления), химического состава воды и процесса высаливания;
- оценивать осадкообразование комплекса солей в процессе смешения вод с учетом их долевого распределения в смеси при обводнении скважин;
- производить расчеты внутрипластового осадкообразования солей;
- производить анализ возможного процесса солеобразования при различных технологических воздействиях на пласт с целью интенсификации и повышения нефтеотдачи;
- осуществлять подбор вод для заводнения с учетом их химической несовместимости и процесса солеобразования;
- осуществлять оптимальный подбор ингибиторной защиты скважин

и нефтяного оборудования от солеобразования с учетом экологической безопасности,

- оперативно формировать документы отчетности по текущему состоянию процесса солеобразования на объекте добыче нефти в табличных и графических приложениях

ScaleCalc®

Исходные данные

Загрузить Сохранить

Вода 1

Вода 2

Пластовые условия

Другие условия

Расчет возможного осадка при смешении пластовой и нагнетаемой воды

Смешение

Анализ

Выход

Результаты

Анализ 2-й воды

Заголовок: F... 08.08.02

Дата: 14.08.2002

Показатель pH: 7.7800

Концентрация анионов	Cl	87.632	г/л
	HCO3	0.217	г/л
	SO4	0.056	г/л
	добавить		

Сумма анионов Σ 141.95 г/л

Ионная сила 2.469035

Расчетный показатель pH 7.775139

Концентрация катионов	Na	0.08	г/л
	Ca		
	Mg		
	Na_K		
	добавить		

Анализ 1-й воды

Заголовок: В... 08.08.02

Дата: 14.08.2002

Показатель pH: 7.6900

Концентрация анионов	Cl	5.5	г/л
	HCO3	0.224	г/л
	SO4	3.14	г/л
	добавить		

Сумма анионов Σ 132.8 г/л

Ионная сила 6.5

Расчетный показатель pH

Концентрация катионов	Ca	0.353	г/л
	Mg	0.751	г/л
	Na_K	3.31	г/л
	добавить		

Проверка

Рис. 5.23. Интерфейс автоматизированного модуля прогноза осадкообразования комплекса солей с блоком ввода данных.

Смещение

1001 Гумидо-олеи Гидрофильный осадок г/л

	20 C	40 C	60 C	80 C	100 C
0 0 %	0 4631	0 4553	0 4469	0 4384	0 4304
10 0 %	0 4784	0 4778	0 4768	0 4758	0 474
20 0 %	0 4665	0 4661	0 4657	0 4652	0 5366
30 0 %	0 4542	0 454	0 4537	0 4534	0 91
40 0 %	0 4418	0 4417	0 4415	0 6976	1 27
50 0 %	0 4294	0 4293	0 664	1 044	1 61
60 0 %	0 417	0 549	0 9385	1 36	1 94F
70 0 %	0 4046	0 704	1 138	1 599	2 25F
80 0 %	0 3921	0 7105	1 174	1 666	2 3E
90 0 %	0 3793	0 4546	0 8845	1 335	1 94
100 0 %	0 3665	0 3669	0 3673	0 4482	0 71 F

Доля первой в

минимум 100

максимум 100

Температура °C

минимум 100

максимум 100

Давление МПа

0 1013

Умножения

1

Проигрыватель

Расчет осадка

OK

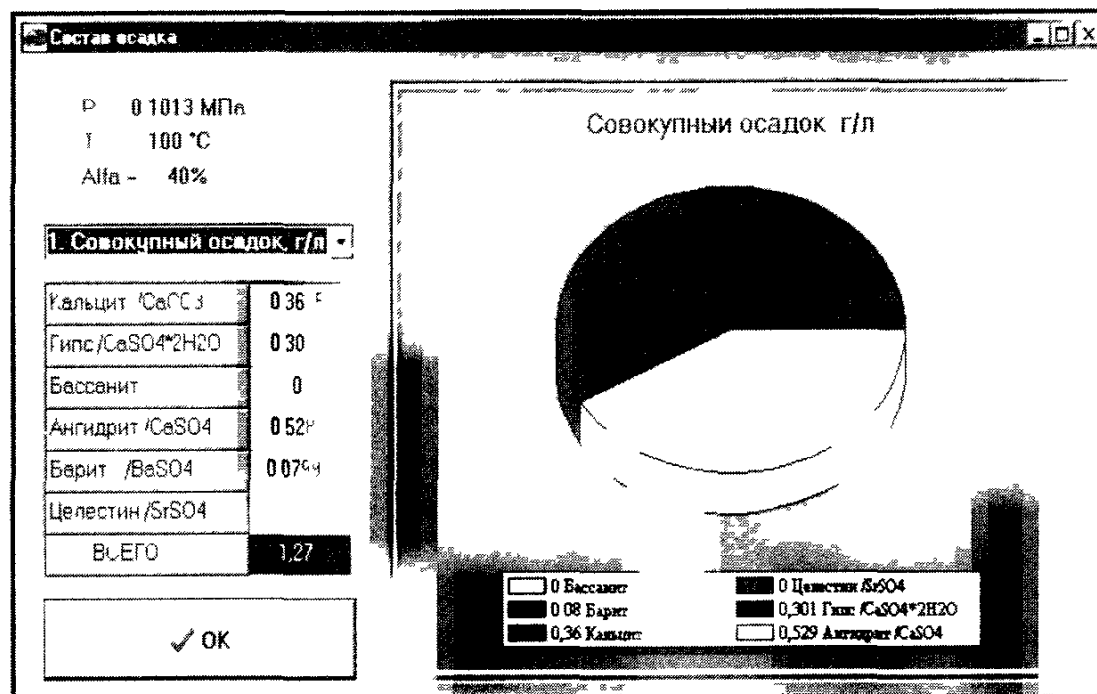


Рис. 5.24. Прогноз осадкообразования комплекса солей по единичным отборам проб воды.

Для визуального представления в качестве примера на рис 5 24 и 5 25 приведены фрагменты результатов, полученных в графическом виде По запросу пользователя в процессе решения задачи всегда можно просмотреть промежуточный результат с выводом его на экран монитора

Вышеприведенным перечнем не ограничивается круг решаемых задач с использованием данного модуля и при наличии модельных решений он всегда может быть расширен

5.4.1. ЧИСЛЕННЫЕ МОДЕЛИ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ ПРОГРАММИРОВАНИИ

Традиционно прогнозные оценки солеотложений осуществляют-ся на основе соотношения произведения фактических концентраций солеобразующих ионов в молях к термобарически равновесному произведению растворимости солей, в данном случае обозначенной кон-стантой (K)

$$S = \frac{[Kt^+] \times [An^-]}{K_{KAn}}, \quad (5.59)$$

где S - степень насыщения вод солями, $[Kt^+] \times [An^-]$ - произведение фактических концентраций солеобразующего катиона и аниона в мо-лях, K_{KAn} - термобарически равновесное произведение растворимости (табулировано в химических справочниках) При $S > 1$ раствор пере-сыщен солями и возможно выпадение осадка, при $S < 1$ - дефицит на-сыщения

Количественное определение образования осадков карбоната кальция при смешении вод осуществляется на основе общепринятого уравнения

$$\frac{[\alpha \times m_{1-HCO_3} + (1-\alpha) \times m_{2-HCO_3} - 2G]^2 \times [\alpha \times m_{1-Ca^{2+}} + (1-\alpha) \times m_{2-Ca^{2+}} - G]}{[m_{CO_2}]} =$$

$$= \frac{L_{CaCO_3} \times K_1}{K_{11} \times \gamma_{HCO_3}^2 \times \gamma_{Ca^{2+}}}, \quad (5.60)$$

где G - осадок карбоната кальция, число молей на 1000 г воды в смеси (GM в г/л, где M - молекулярная масса $CaCO_3$), α - доля первой воды в смеси, m_1 и m_2 - концентрация ионов в первой и во второй из смешивающихся вод, соответственно, число молей на 1000 г, m_{CO_2} - концент-рация CO_2 в смеси, число молей на 1000 г, K_1 , K_{11} и L_{CaCO_3} - соответст-венно, константы диссоциации угольной кислоты первой и второй ступени и произведение растворимости $CaCO_3$ при равновесном со-

стоянии, определяемые экспериментальным путем и значения которых табулированы в химических справочниках; γ - коэффициенты активности, которые определяются экспериментально (для модельных расчетов могут использоваться уравнения (5.19-5.20).

Однако данные подходы основаны на использовании табличных (частных) значений, определяющих процесс солеобразования констант (произведения растворимости, диссоциации угольной кислоты, коэффициенты активности солеобразующих ионов).

В связи с этим наряду с использованием стандартных сервисов для решения поставленных задач в программном обеспечении автоматизированного модуля использовался метод математической аппроксимации на основе модельных решений (Стиффа и Дэвиса, Лангелиера, Дж. Оддо и М. Томсона и др., 1991, 1998 гг.), а также аналитические подходы при прогнозировании процесса солеобразования отечественных исследователей.

Полученные на основе обобщений экспериментальных исследований и работ Дж. Е.Оддо и М. Б.Томсона [1982,1998 гг.] в метрической системе единиц параметры (табл. 5.13) позволяют в широком диапазоне термобарических условий и изменения химического состава вод в автоматизированном режиме осуществлять прогнозные оценки на основе выражения (5.59) в логарифмической форме по индексу насыщения (SI):

$$SI = \log S = \log([Kr^+] \times [An^-]) - \log(K_{KIAn}), \quad (5.61)$$

где $(-\lg K_{KIAn}) = a + bT + cT^2 + dP + e\mu^{0.5} + f\mu + g\mu^{1.5} + hT\mu^{0.5}$, $T(^{\circ}\text{C})$, $P(\text{МПа})$, μ (ионная сила раствора, моль); параметры a, b, c, d, e, f, g, h относительно метрической системы единиц представлены в табл. 5.13. При $SI > 0$ предполагается выпадение солей, а при $SI < 0$ - дефицит насыщенности раствора солевым соединением и осадок не образуется.

При компьютерном моделировании сульфатно-кальциевых солей необходимо учитывать температурный диапазон их модификационных изменений. Многочисленными исследованиями (В. L. Cariberg, R. R. Matthews, O. J. Vetter, R. C. Phillips, J. C. Cowan, J. E. Oddo, M. B. Tomson, D. J. Weintritt и др.) установлено, что до 80°C преимущественно выпадает гипс, а выше 120°C сульфатно-кальциевый осадок практически полностью состоит из ангидрита. Диапазон температур от 80°C до 120°C является переходным, где наряду с гипсом и ангидритом формируется бассанит, особенно в нетурбулентных системах. Вначале диапазона преобладает гипс, в конце, после 100°C , главным образом ангидрит.

Таблица 5.13

Апроксимация зависимости констант (K) от температуры (°C), давления (МПа) и ионной силы раствора (моль)

Константы (K)	a	b	c	d	e	f	g	h
$K(BaSO_4)$	10,00066	-7,5607E-03	3,7746E-05	-7,7088E-03	-4,06220	2,78700	-6,1900E-01	-3,3300E-03
$K(CaCO_3)$	8,14669	9,9643E-03	3,6233E-05	-1,0113E-02	-2,73429	1,18300	-1,2070E-01	-5,2272E-04
$K(SrSO_4)$	6,16746	4,6877E-03	1,8594E-05	-6,0872E-03	-2,14194	0,94400	-8,6500E-02	-3,3714E-03
$K(CaSO_4)$	3,18266	1,6810E-02	6,0912E-07	-4,9313E-03	-2,09624	1,26700	-1,9000E-01	-5,7510E-03
$K(CaSO_4 \times 0,5H_2O)$	4,00733	-1,9123E-03	3,6936E-05	-1,0254E-02	-1,75460	0,56200	-2,1700E-02	-1,1585E-03
$K(CaSO_4 \times 2H_2O)$	3,59973	5,6134E-04	2,9254E-05	-8,1018E-03	-0,91388	0,05240	8,5200E-02	-3,7620E-03
$K(MgSO_4)$	2,36134	3,6565E-03	1,4752E-05	-1,1314E-03	-3,98832	2,28000	-4,5900E-01	-1,09E-03
K_1 - конст. диссоциации H_2CO_3 по 1 ступени	6,31182	-6,6728E-04	2,3140E-05	-3,7188E-03	-0,53766	0,37900	-6,5060E-02	-2,6244E-03
K_{II} - конст. диссоциации H_2CO_3 по 2 ступени	10,38858	-6,3504E-03	3,0122E-05	-3,0719E-03	-1,27382	0,86700	-1,7400E-01	-1,0584E-03
K' - щелочность по $Ca(HCO_3)_2$	4,01728	9,5280E-03	-2,8130E-05	1,4359E-04	0,17549	-0,21100	5,9490E-02	3,0888E-04

Примечание: Апроксимация относительно зависимости: $(-lgK_{K_{An}}) = a + bT + cT^2 + dP + e\mu^{0.5} + f\mu + g\mu^{1.5} + hT\mu^{0.5}$.

В отличие от сульфатных солей выпадение карбонатов, в частности, наиболее распространенного карбоната кальция (CaCO_3), определяется наличием диоксида углерода (CO_2), что значительно осложняет прогноз. Диоксид углерода (CO_2) растворяется в воде с образованием карбонатного и гидрокарбонатного ионов, соответственно, CO_3^{2-} и HCO_3^- . Количественное соотношение между ионами HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , H^+ , H_2CO_3 , влияющими на кальцитообразование, определяется константами диссоциации угольной кислоты первой (K_I) и второй (K_{II}) ступени, а также произведением растворимости, которые исходя из параметров в табл. 5.13 могут определяться по уравнениям, представленным в табл. 5.14. Поскольку все формы угольной кислоты в водных растворах одновременно существовать не могут, а в промышленных условиях, как правило, определяется гидрокарбонатный ион (HCO_3^-) и $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, то прогноз кальцитообразования может осуществляться по индексу насыщенности - SI (5.61):

$$SI = \log S = \log([\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]) - \log(L_{\text{CaCO}_3}), \quad (5.62)$$

где $[\text{CO}_3^{2-}]$ определяется из условия диссоциации угольной кислоты по 2-й ступени:

$$K_{II} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}.$$

Путем логарифмирования, подстановки в фор-

мулу (5.62) значений констант $\log K_{II}$ и $\log L_{\text{CaCO}_3}$ из табл. 5.14 и преобразований получаем уравнение индекса насыщенности (SI_{CaCO_3}) относительно температуры ($T, ^\circ\text{C}$), давления (P , МПа) и ионной силы раствора (μ) в виде:

$$\begin{aligned} SI_{\text{CaCO}_3} = & \log[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{HCO}_3^-] + \text{pH} - 1,429\mu^{0.5} + 0,316\mu + 5,37 \times 10^{-2}\mu^{1.5} + \\ & + 2,335 \times 10^{-3}T\mu^{0.5} + 1,637 \times 10^{-2}T + 6,11 \times 10^{-6}T^2 - \\ & - 7,04 \times 10^{-3}P - 2,242, \end{aligned} \quad (5.63)$$

где $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{HCO}_3^-]$ - моляльные концентрации (для минерализованных вод моляльные концентрации, моль/кг и молярные, моль/л принимаются приблизительно равными). Чем меньше в воде растворенной (CO_2), тем больше pH раствора, и при $\text{pH} > 8,5$ содержанием (CO_2) можно пренебречь [О. А. Алекин].

Следует отметить, что величина pH для пластовых и попутно добываемых с нефтью вод сильно зависит от условий отбора и качества анализов проб воды, снижающих точность определений. В связи с этим в прогнозных оценках более надежным является использование

содержания (CO_2), в значительной степени влияющее на растворимость карбоната кальция ($CaCO_3$). Так как определять содержание (CO_2) в пластовой воде не всегда возможно из-за отбора глубинных проб, то используется ее мольная доля в газовой фазе при разгазировании нефти.

Таблица 5.14

Уравнения констант солеобразования в зависимости от термобарических условий и изменения химсостава вод

Константы	Уравнения
Произведение растворимости карбоната кальция при равновесном состоянии (K_{CaCO_3})	$\lg K_{CaCO_3} = 2,734\mu^{0,5} - 1,183\mu + 0,1207\mu^{1,5} + 5,227 \times 10^{-4} T\mu^{0,5} - 9,964 \times 10^{-3} T - 3,623 \times 10^{-5} T^2 + 1,011 \times 10^{-2} P - 8,146$
Константа угольной кислоты первой ступени (K_I)	$\lg K_I = 0,538\mu^{0,5} - 0,379\mu + 6,506 \times 10^{-2} \mu^{1,5} + 2,624 \times 10^{-3} T\mu^{0,5} + 0,667 \times 10^{-3} T - 2,314 \times 10^{-5} T^2 + 3,719 \times 10^{-3} P - 6,312$
Константа угольной кислоты второй ступени (K_{II})	$\lg K_{II} = 1,306\mu^{0,5} - 0,867\mu + 0,174\mu^{1,5} + 2,858 \times 10^{-3} T\mu^{0,5} + 6,35 \times 10^{-3} T - 3,012 \times 10^{-5} T^2 + 3,072 \times 10^{-3} P - 10,39$

Примечание: μ - ионная сила раствора; T - температура в °C; P - давление в МПа.

Если записать рН в уравнении (5.62) исходя из условий диссоциации угольной кислоты по 1-й ступени ($K_I = \frac{[H^+] \times [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$, где $[H_2CO_3]$

- концентрация недиссоциированных H_2CO_3 и (CO_2) в растворе), как результат логарифмирования и замены $\log K_I$ на выражение в табл. 5.14, то индекс насыщенности относительно (CO_2) можно записать в виде:

$$SI_{CaCO_3} = \log \frac{[Ca^{2+}] \times [HCO_3^-]^2}{[CO_2]_в} - 1,966\mu^{0,5} + 0,695\mu - 1,136 \times 10^{-2} \mu^{1,5} - 2,887 \times 10^{-4} T\mu^{0,5} + 1,565 \times 10^{-2} T + 2,925 \times 10^{-5} T^2 - 1,076 \times 10^{-2} P + 4,061, \quad (5.64)$$

где $[Ca^{2+}]$, $[HCO_3^-]$ и $[CO_2]$ - моляльные концентрации соответствующих компонентов в воде.

Исходя из промысловой информации существуют различные подходы и к определению растворимого в воде (CO_2).

Например, в печатных работах Дж. Оддо и М. Томсона [1998 г.] показана возможность определения (CO_2) в воде по данным парциаль-

ного давления (P_{CO_2}), что в метрической системе единиц может быть выражено следующим уравнением:

$$\log C_{CO_2}^B = \log P_{CO_2} - 7,7 \times 10^{-2} \mu^{0.5} - 5,9 \times 10^{-2} \mu - 1,055 \times 10^{-2} T + 3,3 \times 10^{-5} T^2 - 1,87 \times 10^{-3} P - 2,418, \quad (5.65)$$

где P_{CO_2} - парциальное давление (CO_2) в газе дегазированной нефти, МПа.

Исследованиями А. Ю. Намиота определение растворенной в воде (CO_2) рекомендовано определять на основе констант фазового равновесия типа нефть-вода, газ-нефть и газ-вода. Было показано, что при движении водонефтяного потока по стволу скважины с обводненностью продукции до 20% содержание диоксида углерода (CO_2) в воде составляет в пределах 10% от количества его в нефти, что позволяет производить расчеты по его оценке при наличии газовой фазы в потоке в пределах допустимых ошибок по данным констант фазового равновесия.

Таблица 5.15

Уравнения констант фазового равновесия в системе «газ-вода»
в зависимости от термобарических условий

Давление, МПа	Уравнения	R ²
2,5	$K_{CO_2}^{Г-В} = -0,003 T^2 + 2,424 T + 12,05$	0,999
5	$K_{CO_2}^{Г-В} = -0,0025 T^2 + 1,329 T + 9,141$	0,999
10	$K_{CO_2}^{Г-В} = -0,0015 T^2 + 0,6977 T + 10,02$	0,995
15	$K_{CO_2}^{Г-В} = -0,0015 T^2 + 0,516 T + 11,38$	0,998
20	$K_{CO_2}^{Г-В} = -0,0021 T^2 + 0,531 T + 8,835$	0,999
25	$K_{CO_2}^{Г-В} = -0,0024 T^2 + 0,538 T + 7,0625$	0,999
30	$K_{CO_2}^{Г-В} = -0,0015 T^2 + 0,384 T + 10,6$	0,999
40	$K_{CO_2}^{Г-В} = -0,0018 T^2 + 0,3913 T + 8,8311$	0,999

Примечание: Уравнения составлены по данным А.Ю. Намиота; R² - коэффициент детерминации; T(°C).

Мольную долю растворенной в воде (CO_2) на ранних стадиях разработки залежей нефти (при обводненности добываемой продукции до 20%) А. Ю. Намиотом предлагается определять с использованием уравнения:

$$N_{CO_2}^B = \frac{N_{CO_2}^Г}{K_{CO_2}^{Г-В}}, \text{ где } N_{CO_2}^B - \text{мольная доля растворенной в воде } (CO_2)$$

(моляльность (CO_2)) определяется по равенству $m_{CO_2} = 0,55 N_{CO_2}^B$; $N_{CO_2}^Г$ - мольная доля (CO_2) в газовой фазе, определяемая по ступенчатому

разгазированию нефти с использованием уравнений (5.27-5.28); $K_{CO_2}^{г-в}$ - константа фазового равновесия в системе «газ-вода», расчеты которой в зависимости от давления для различных температур при компьютерном моделировании предлагается осуществлять по уравнениям, представленным в табл. 5.15.

Для подтверждения достоверности прогнозных оценок по приведенным уравнениям в табл. 5.14 и уравнениям по тексту (5.63), (5.64) и (5.65) в соответствии с параметрами в табл. 5.13 производились сопоставительные расчеты на основе пластовых и попутно добываемых с нефтью вод из скважин, эксплуатирующихся в условиях солеотложения (табл. 5.16).

Таблица 5.16

Характеристика вод для сопоставительных расчетов

Химический состав воды, г/л							М, г/л	рН	Т, °С	Р, МПа
Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^++K^+	Ba^{2+}				
Скв.520 башкирского яруса Ярино-Каменноложского месторождения										
120,6	1,13	0,117	13,95	3,24	56,66	0,0	196	6,66	20,5	13,7
Скв.75, Ромашкинское месторождение										
172,6	0,014	0,025	24,08	4,3	76,19	0,21	277,2	6,0	38	18
Скв.4910, Ромашкинское месторождение										
165,7	,0,121	0,049	23,89	2,23	75,89	0,005	267,8	6,2	25	0,1
Скв.1828, Ромашкинское месторождение										
135,4	1,045	0,165	19,92	Сл.	65,54	0,0	222,1	6,8	25	
Скв. 5012, Самотлорское месторождение										
1,773	0,009	0,178	0,17	0,10	7,477	0,0	27,02	8,57	70	17,3

По фактическим промысловым данным в скв.520 Ярино-Каменноложского месторождения Пермской обл. отмечено выпадение гипса и кальцита; в скв. 1828 Ромашкинского месторождения в Татарстане отмечено преимущественное выпадение гипса; в скв. 75 и 4910 Ромашкинского месторождения - выпадение барита; а в скв. 5012 Самотлорского месторождения - отложение кальцита. При сопоставлении в расчетах использовались отношения произведения растворимости, определяемого по классическим уравнениям Дебая-Гюккеля, с его экспериментальными значениями, принятыми в химических справочниках в соответствии с условиями сравнения.

Результаты сопоставительных расчетов приведены в табл. 5.17, из которой можно видеть, что относительно классических представлений Дебая-Гюккеля (метод термодинамических равновесий) и фактических промысловых данных в пределах рассматриваемых условий метод математической аппроксимации дает качественно однотипные результаты.

Таблица 5.17

Результаты сопоставительных расчетов

Объект	Осадок	Условия			Метод аппроксимации для параметров в табл. 5.13	Классический метод (по уравнениям Дебая-Гюккеля)
		T, °C	P, МПа	μ		
Скв.520, башкирский ярус, Ярино-Каменно-ложское месторождение	Гипс, $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	25	0,1	3,6	SI=0,10>0	$S = \frac{7,03 \times 10^{-5}}{6,1 \times 10^{-5}} = 1,15 > 1$
		20,5	13,7	3,6	SI=0,02>0	
	Кальцит, CaCO_3	25	0,1	3,6	SI=0,56>0	$S = \frac{2,36 \times 10^{-8}}{3,6 \times 10^{-9}} = 6,5 > 1$
		20,5	13,7	3,6	SI=0,37>0	
Скв.75, Ромашкинское месторождение	Барит, BaSO_4	25	0,1	5,2	SI=0,88>0	$S = \frac{2,47 \times 10^{-9}}{1,1 \times 10^{-10}} = 2,25 > 1$
		38	18	5,2	SI=0,58>0	
Скв.4910, пашийский гор., Ромашкинское месторождение	Барит, BaSO_4	25	0,1	4,9	SI=0,3>0	$S = \frac{5,62 \times 10^{-10}}{1,1 \times 10^{-10}} = 5,1 > 1$
	Гипс, $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	25	0,1	4,9	SI=-0,54<0	$S = \frac{1,16 \times 10^{-5}}{6,1 \times 10^{-5}} = 0,19 < 1$
Скв.1828, пашийский гор., Ромашкинское месторождение	Гипс, $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	25	0,1	3,98	SI=0,24>0	$S = \frac{8,94 \times 10^{-5}}{6,1 \times 10^{-5}} = 1,46 > 1$
Скв.5012, Самотлорское месторождение	Кальцит, CaCO_3	25	0,1	0,16	SI=1,34>0	$S = \frac{7,76 \times 10^{-8}}{3,6 \times 10^{-9}} = 21,5 > 1$
		70	17,3	0,16	SI=2,02>0	
		25	0,1	0,16	SI*=0,04>0	
		70	17,3	0,16	SI*=1,05>0	

Примечание: Для кальцитообразования значения SI рассчитывались по уравнению (5.62); значения SI^* - по уравнениям (5.63) и (5.64) при парциальном давлении $P_{\text{CO}_2}=0,1$. При значениях $SI>0$ и $S>1$ прогнозируется выпадение осадка, при значениях $SI<0$ и $S<1$ выпадение осадка термобарически невозможно.

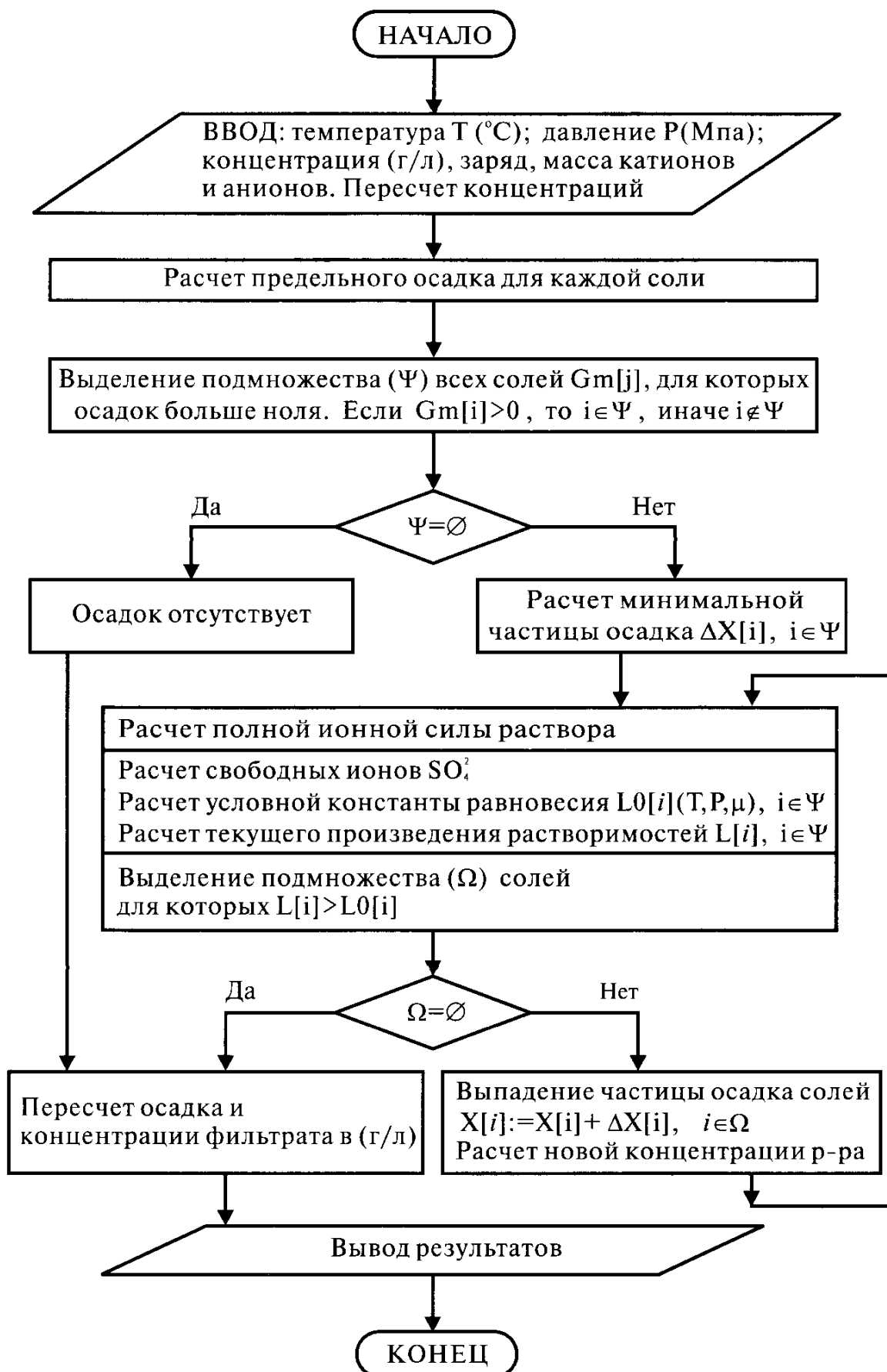


Рис.5.26. Схема алгоритма расчета осадка комплекса солей.

На рис. 5.26 на примере одной из задач показан принцип алгоритмизации модельных решений в системе автоматизированного модуля.

Рассмотрим некоторые примеры реализации модульной системы применительно к условиям реальных объектов разработки.

Пример 1. Наряду с термобарическими условиями на отложение солей существенное влияние оказывает смешение вод, которое постоянно имеет место в нефтепромысловой практике как при обводнении добывающих скважин, так и в системе внутрипромыслового транспорта и подготовки нефти. Однако, не во всех случаях возможно осадкообразование. Исходя из конкретных промысловых условий и зная состав исходных вод (подстилающих залежь пластовых вод, закачиваемых в пласт для поддержания пластового давления, а также попутно добываемых промысловых вод) с использованием автоматизированного модуля без существенных затрат за короткие промежутки времени можно проиграть различные варианты возможного выпадения солей и получить прогнозные кривые в виде номограмм.

Так, на рис. 5.27 приведены кривые прогноза осадкообразования комплекса солей при смешении пластовой и закачиваемой в залежь пресной воды для участка пашийской залежи Ромашкинского нефтяного месторождения.

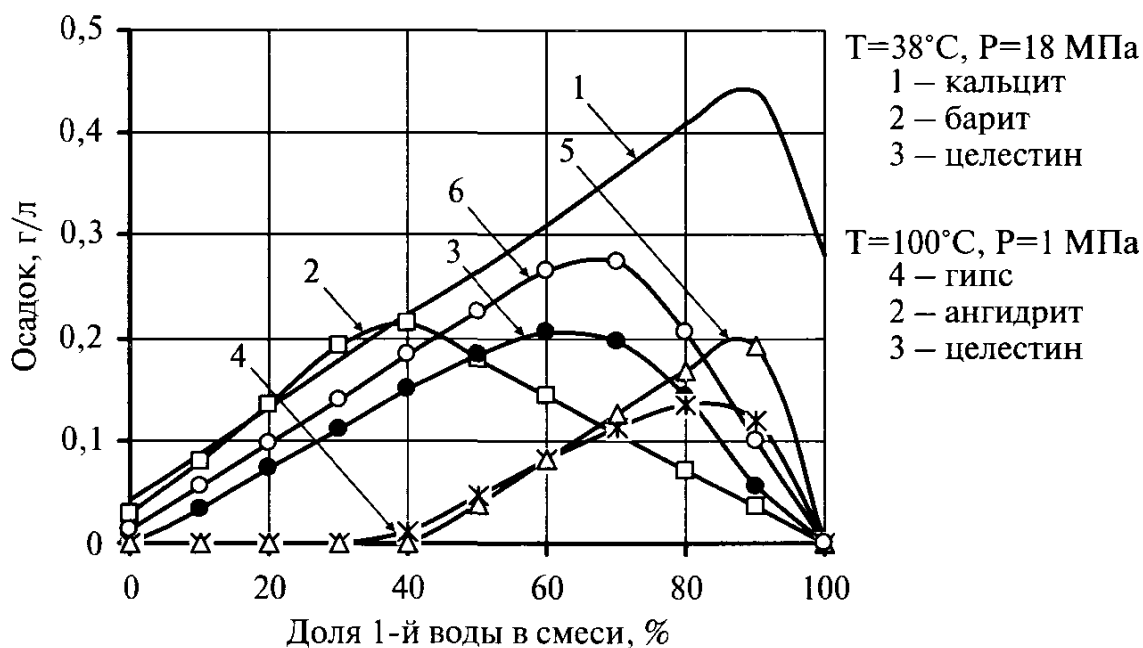


Рис. 5.27. Фрагмент решения задачи с использованием автоматизированного модуля на примере пашийской залежи Ромашкинского нефтяного месторождения.

Рассматривались пластовые условия ($T_{\text{пл}}=38^{\circ}\text{C}$, $P=18\text{ МПа}$) и смешение в системе теплообмена ($T=100^{\circ}\text{C}$) при внутрипромысловой подготовке нефти. Состав вод приведен ниже в таблице.

По результатам из рис. 5.27 можно видеть, что по мере смешения вод в рассматриваемых условиях предполагается выпадение осадка сложного состава с нелинейным долевым распределением моносолей. С увеличением в смеси доли закачиваемых вод в осадке преобладает кальцит, а с повышением температуры дополнительно появляются сульфатно-кальциевые соли, главным образом, ангидрит.

В целом для предупреждения выпадения осадка данного состава потребуется сложная ингибиторная композиция типа СНПХ - 5306 с усиленной дозировкой (до 20 мг/л) или модификации нового поколения с уменьшенной дозировкой.

Химический состав воды, г/л

Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	Ba^{2+}	Sr^{2+}	М	рН
Закачиваемая в залежь вода (1-я вода при смешении)									
0,085	0,269	0,302	0,113	0,034	0,062	0,0	0,0	0,865	7,7
Пластовая вода									
172,6	0,014	0,025	24,08	4,3	76,19	0,21	0,575	277,2	6,0

Пример 2. По мере продвижения раствора по пласту, до выхода в скважину, он будет сохранять равновесное состояние, и если происходит выпадение солей, то раствор сразу же уравнивается с пластовой системой. При поступлении раствора на забой и при движении по стволу скважины в результате выпадения солевого осадка на устье поступает фильтрат измененного химического состава, что не соответствует исходному смешиванию пластовой и закачиваемой в залежь воды.

Если в условиях пласта обмен между жидкостями носит, в основном, диффузионный характер, то для скважины смешение вод может рассматриваться как в свободном объеме. Это позволяет рассчитывать графики осадкообразования при смешении вод для забойных и устьевых условий скважины и путем сравнения в некотором приближении оценивать выпавший в ней солевой осадок, как показано на рис. 5.28.

Рассматривался пример эксплуатации добывающих скважин при разработке в условиях солеобразования башкирской залежи Козловского нефтяного месторождения Самарской области.

Долевое смешение растворов в попутно добываемой воде оценивается автоматически по разработанной программе на основе наиболее устойчивых гидрохимических показателей.

Рассмотрим реализации прогнозных кривых. В попутно добываемой воде, отобранной на устье скважины, зафиксировано 33,7 г/л ион-хлора, что по расчетам соответствует содержанию в водном растворе 80,7% закачиваемой в залежь воды. Скважина работала с производительностью 60 т/сут. по жидкости с обводненностью 40%, то есть

с дебитом воды 24 т/сут. По кривой 1 из рис. 5.28 определяем солевой осадок, образующийся из единицы объема данной смеси на устье скважины: $y = 9E-0,5 \times (80,7)^2 + 0,0049 \times (80,7) + 0,2399 = 1,2215$ г/л, или в пересчете из размерности масса/объем (г/л) на размерность масса/масса (г/кг) $1,2215 \times 0,9615 = 1,174$ г/кг. С учетом обводненности и дебита скважины по воде в сутки будет откладываться порядка 28 кг солевого осадка. В том числе в пластовых условиях на забое скважины из единицы объема данной смеси (кривая 2, рис. 5.28) солевой осадок будет в количестве: $y = 4E-0,5 \times (80,7)^2 + 0,0073 \times (80,7) + 0,2256 = 1,075$ г/л (1,034 г/кг), или в сутки в пересчете с г/л на г/кг около 25 кг.

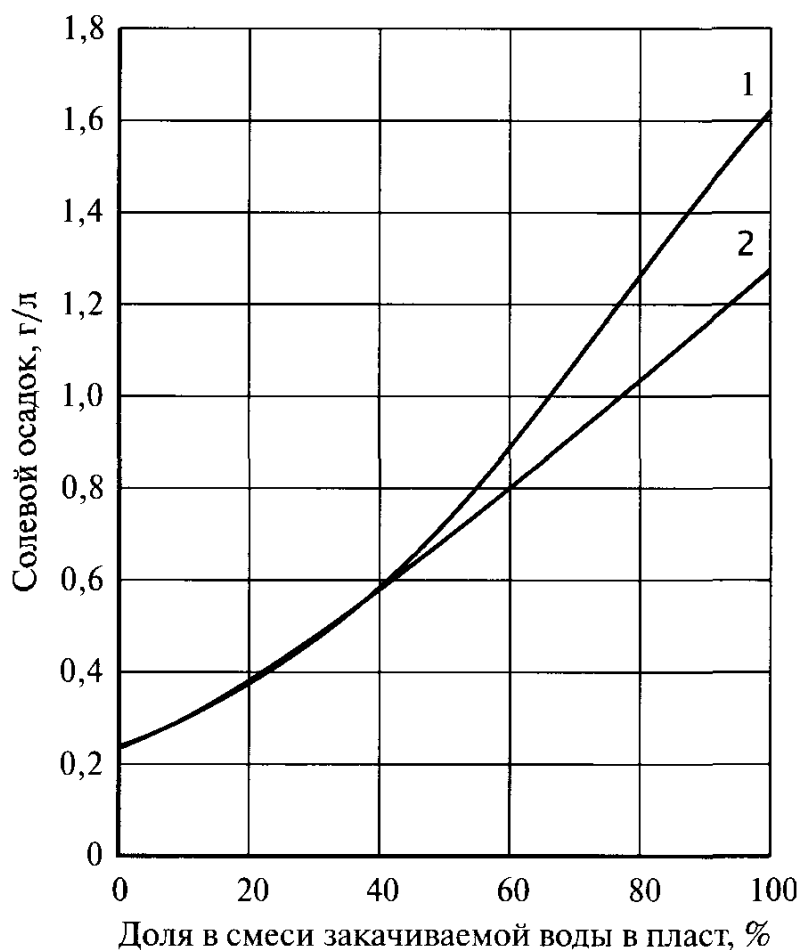


Рис. 5.28. Расчетный график по количественному определению солевого осадка в скважине на примере Козловского нефтяного месторождения:

1 - в условиях на устье скважины при 20°C по зависимости вида:

$y = 9E-0,5x^2 + 0,0049x + 0,24$, где $R^2 = 0,963$; 2 - в пластовых условиях на забое скважины ($T = 31^\circ\text{C}$ и $P = 13,5$ МПа) по зависимости вида:

$y = 4E-0,5x^2 + 0,0073x + 0,264$, где $R^2 = 0,99$.

При данной смесимости вод, обводненности и дебите скважины, помимо выпавшего в забойных условиях осадка, при движении жидкости по стволу за счет термобарических изменений из каждой тонны водного раствора будет выпадать 0,125 кг солевого осадка.

Вышеприведенный расчет по запросу производится в автоматизированном режиме. В данном случае приведен пример относительно общего осадка, однако, не представляет сложностей количественно оценивать в комплексе осадка выпадение моносолей с выдачей подобных графиков.

Таким образом, в отличие от применяемых в отечественной нефтепромысловой практике методов прогнозирования солеобразования, предлагаемая схема на основе математической аппроксимации при соблюдении правильной последовательности выпадения солевых осадков от менее растворимых в водных растворах к более растворимым позволяет компьютеризировать сложные расчеты и в автоматизированном режиме осуществлять в более широком диапазоне условий контроль и регулирование отложений комплекса солей на всем пути технологического процесса добычи нефти от пласта, в скважине и в наземных коммуникациях при внутрипластовом ее сборе и подготовке.

КОНТРОЛЬ ЗА ОТЛОЖЕНИЕМ СОЛЕЙ В СКВАЖИНАХ И ОБОРУДОВАНИИ

Трудности раннего обнаружения солевых отложений обусловлены самим процессом эксплуатации объекта без его остановки, когда прямые замеры и визуальные наблюдения практически невозможны.

Существуют методы, позволяющие контролировать осадкообразование в действующих скважинах на основе косвенных показателей их эксплуатации, например, **по данным производительности скважины.**

В результате исследований и обобщения промыслового опыта выявлено, что для однотипных конструкций добывающих скважин между производительностью и количеством накапливающегося в эксплуатационной колонне осадка существует зависимость вида $x=ay^b$ (рис. 6.1).

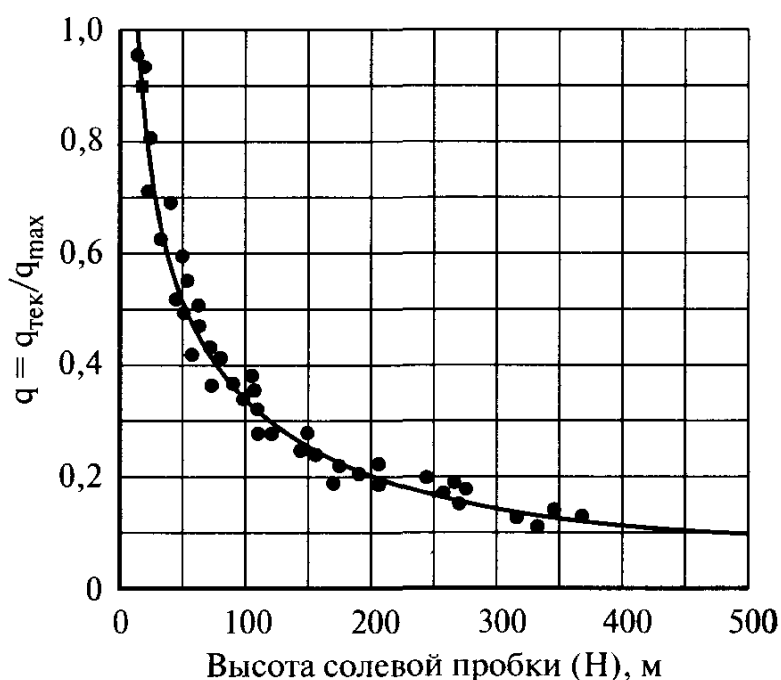


Рис. 6.1. Темп падения производительности скважин от величины солевых отложений в эксплуатационной колонне до приема подъемного лифта
(Зависимость построена В. Е. Кашавцевым по данным замеров разбуривания гипсовых пробок в эксплуатационных колоннах добывающих скважин).

В условиях гипсообразования для скважин с диаметром эксплуатационной колонны 146 мм эмпирическая зависимость имеет вид $H=18,6q^{-1,46}$, где H - высота солевой пробки, м; $q=q_{\text{тек}}/q_{\text{max}}$ - отношение те-

кущего дебита жидкости в период солеобразования к максимальному дебиту в водный период эксплуатации скважины до солеобразования. Зависимость установлена по фактическим замерам солевых отложений с преобладанием гипса в эксплуатационных колоннах добывающих скважин нефтяных месторождений Урало-Поволжья.

Солевые отложения в скважине можно фиксировать по данным промысловых динамограмм (рис.6.2).

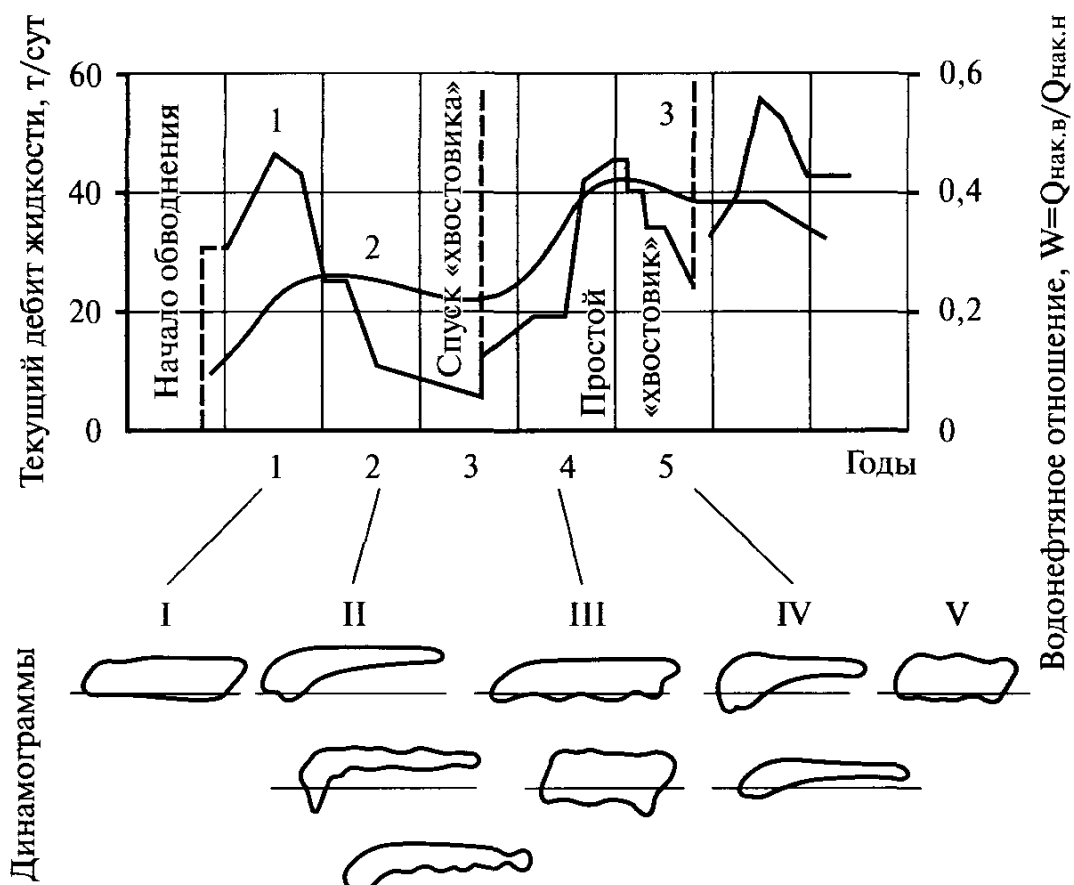


Рис. 6.2. Способы контроля за отложением солей в скважинах и глубинно-насосном оборудовании в процессе их работы (на примере скв. 80

Якушкинского нефтяного месторождения Самарской области):

1 - динамика добычи жидкости; 2 - динамика накопленного водонефтяного фактора (W); 3 - время очистки скважин от солевых пробок; очертания промысловых динамограмм: I, III, V - в условиях нормальной работы скважины; II, IV - в условиях солеотложения.

На основе многочисленных промысловых наблюдений за работой нефтяных скважин со штанговыми насосами в условиях выпадения неорганических солей было выявлено, что при появлении осадка в зоне фильтра, а также насосном оборудовании наблюдается определенное изменение динамограмм (рис.6.2, II и IV). В то время, когда солевых отложений не происходило, очертания динамограмм отвечали условиям нормальной работы оборудования (рис. 6.2, I, III, V).

Изменения в очертаниях динамограмм работы штанговых глубинных насосов обусловлены в определенной мере такими явлениями, как неполное заполнение цилиндра насоса жидкостью за счет поступления свободного газа и др. Появление свободного газа провоцирует также и процесс отложения в добывающих скважинах твердых неорганических солей. Одновременно с аномальным характером очертания промысловых динамограмм появление солевых осадков в скважинах сопровождается изменением дебита жидкости и водонефтяного фактора (W), характеризующимся отношением нарастающей добычи воды ($Q_{\text{нак. в}}$) к нарастающей добыче нефти ($Q_{\text{нак. н}}$) (рис. 6.2).

При эксплуатации нефтяных скважин центробежными электронасосами (ЭЦН) появление твердых осадков солей в скважине и насосном оборудовании можно фиксировать по снижению дебита скважины и динамического уровня. При отложениях твердых неорганических солей в ЭЦН динамический уровень жидкости нередко достигает устья скважины.

Для обнаружения выпавших солевых осадков в нефтяных скважинах применяются **электрометрические способы** определения. Так, для определения выпавшего карбонатного осадка при данных термобарических условиях используются замеры электрического сопротивления раствора. Выявлено, что изменения электрического сопротивления растворов соответствуют количеству выпавшего карбонатного осадка и связь между ними нелинейна (Englander H.E., J.Petrol. Technol., 1975, No. 27, July). При определенных термобарических условиях для отобранных из скважин или искусственно приготовленных растворов строится зависимость отношения $\Delta CaCO_3 / \Delta \rho_c$ от начального электрического сопротивления раствора (ρ_n , $ом \times см$), так как установлено, что тарировочное значение данного отношения зависит в основном от начального удельного сопротивления раствора, а не от его состава. В приведенном соотношении $\Delta \rho_c$, ($ом \times см$) - изменение удельного электрического сопротивления в результате растворения данного количества солевого соединения.

В качестве примера на рис. 6.3 приведена зависимость $\Delta CaCO_3 / \Delta \rho_c$ от начального удельного сопротивления (ρ_n). Зависимость построена при растворении $CaCO_3$ при температуре $27^\circ C$ и атмосферном давлении в растворах с различным начальным удельным сопротивлением.

Поскольку осаждение кальцита влияет на начальное электрическое сопротивление раствора, то перед электрометрическими измерениями необходимо производить химическую стабилизацию раствора.

В качестве стабилизаторов используются ингибиторы солеотложения.

Отбираемая из скважины проба делится на две части, в одну из

которых добавляется ингибитор и измеряется начальное электрическое сопротивление, другая часть используется для замера сопротивления в процессе выпадения осадка.

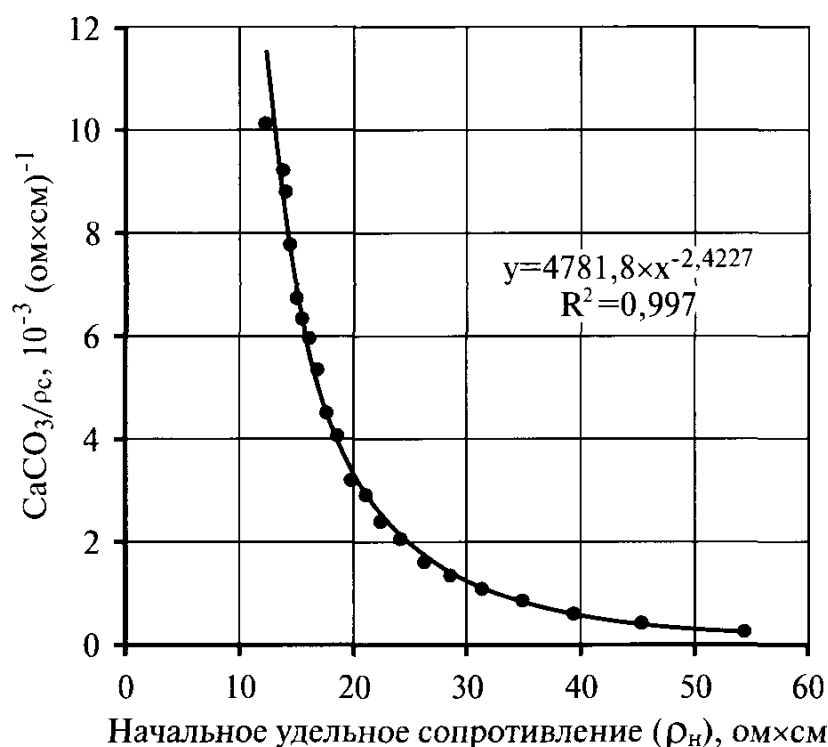


Рис. 6.3. Изменение удельного электрического сопротивления раствора в зависимости от растворения CaCO_3 (по данным Englander Н.Е).

При изменении термобарических условий количество карбонатов, выпавших из раствора, определяется по так называемому «потенциалу осаждения» (ПО), который выражается соотношением:

$$\text{ПО} = (\Delta \rho_n) \times \frac{\Delta \text{CaCO}_3}{\Delta \rho_c}, \quad (6.1)$$

где $\Delta \rho_n$, ($\Omega \cdot \text{cm}$) - изменение электрического сопротивления в зависимости от естественных условий (например, температурного режима).

Потенциал осаждения выражается в единицах концентрации солевого соединения.

При обводнении залежей нефти наличие выпавших солей в действующих скважинах иногда можно определять по гидрохимическим показателям устьевых проб воды путем их сравнения с подстилающей залежью пластовой водой. Для количественной оценки солеобразования в скважине используется следующая формула:

$$\Delta = C \times \frac{r_0 - r_1}{r_0} \times e, \quad (6.2)$$

где Δ - количество соли, отлагающейся из 1 литра воды, г/л; C - концентрация солеобразующего иона в исходной пластовой воде, г/л; r_0 - отношение концентрации солеобразующего иона к концентрации накапливающегося в растворе иона в исходной пластовой воде; r_1 - отношение концентрации солеобразующего иона к концентрации накапливающегося в растворе иона в попутнодобываемой воде, отобранной на устье добывающей скважины; e - коэффициент пропорциональности для пересчета иона на соль.

Общее количество соли, накапливающейся в скважине за единицу времени (Q_s , г/сут), определяется по выражению:

$$Q_s = \Delta \times v \times q, \quad (6.3)$$

где v - количество попутно добываемой с нефтью воды, л/м³; q - дебит скважины, м³/сут.

К компонентам (ионам) нефтяных вод, которые практически не участвуют в образовании солевых осадков и накапливаются в растворе, можно отнести, например, K , Br , Li , J и другие. В связи с этим в качестве критерия наличия отложения сульфатных солей рекомендуется использовать фактическое уменьшение отношений SO_4/Br и SO_4/K в устьевых пробах попутных вод по сравнению с пластовыми. Для выявления, какие именно из сульфатных солей образуют осадки, используются отношения для ангидрита и гипса Ca/Br и Ca/K , целестина Sr/Br и Sr/K , барита Ba/Br и Ba/K . Если не выпадает хлорид натрия, то для выявления отложений сульфатных и карбонатных солей удобнее использовать отношения концентрации солеобразующих ионов к Na и Cl . Для наиболее надежного выявления солевых отложений в скважинах с использованием приведенных отношений рекомендуется применять их не единично, а в комплексе. Необходимо также учитывать неоднородность пластовых вод относительно структуры залежи, особенно для крупных месторождений.

Таким образом, вышеописанные способы в комплексе с другими показателями работы скважин и глубинно-насосного оборудования позволяют осуществлять контроль за появлением неорганических солей уже на ранних стадиях их образования без проведения специальных промысловых работ и остановки скважин. Однако, следует отметить, что вышеописанные методы позволяют лишь фиксировать наличие образовавшихся солевых осадков и предположительно оценивать преимущественный тип солей, но точный минеральный состав осадков может быть определен только химико-аналитическими и петрографическими исследованиями в стационарных условиях. В промысловых условиях для рекогносцировочного суждения о природе

осадков можно воспользоваться упрощенными приемами, в большинстве случаев дающими положительные результаты. При этом необходимый минимум химических реактивов включает: органический растворитель (бензин, бензол и т.п.), раствор соляной кислоты 15% концентрации, раствор соляной или уксусной кислоты 4% концентрации, раствор хлористого бария ($BaCl_2$).

Состав осадка определяется в следующей последовательности: визуальный осмотр и отмывка от нефти в органическом растворителе, воздействие слабой соляной или уксусной кислотой, испытание 15% соляной кислотой.

При визуальном осмотре обращается внимание на цвет и структуру осадков. Например, плотный осадок с длинными кристаллами перламутрового отлива характеризует гипс. Если обработанные органическим растворителем темноокрашенные осадки после размельчения сохраняют темный или коричневый цвет, значит в его составе присутствует сульфид или окись железа.

Легкое растворение осадка при воздействии слабой соляной кислотой с выделением пузырьков газа однозначно указывает на наличие в осадке карбоната кальция.

Если при воздействии 15% соляной кислотой остается светлый нерастворимый осадок, то это сульфаты бария, стронция или кальция. Если при растирании нерастворимого осадка в порошок и повторном воздействии 15% соляной кислотой происходит слабое растворение без выделения пузырьков газа, а полученный раствор при добавлении в него хлористого бария мутнеет, то это сульфат кальция. Нерастворимые в 15% соляной кислоте осадки — обычно сульфаты бария, стронция или кремнезем.

На основе анализа работы добывающих скважин в условиях солеобразования на месторождениях Башкортостана [Ю.В. Антипин, М.Д. Валеев, А.Ш. Сыртланов, 1987 г.] условно были выделены наиболее вероятные зоны отложения гипса (рис. 6.4) и рекомендовано устанавливать его выпадение по характеру изменения эксплуатационных показателей скважины.

Так, при гипсообразовании в призабойной зоне скважины (рис. 6.4, 1) рекомендуется устанавливать выпадение осадка по постепенному уменьшению дебита скважины и ее забойного давления, по замедлению темпа обводнения, изменению конфигурации динамограмм в результате неполного заполнения насоса жидкостью и выделения из нефти газа.

При отложении гипса в приемной части глубинно-насосного оборудования (рис. 6.4, 2) падает, иногда очень быстро, дебит скважины, увеличивается забойное давление, сохраняется закономерность обводнения добываемой продукции, сохраняются изменения конфигурации динамограмм.

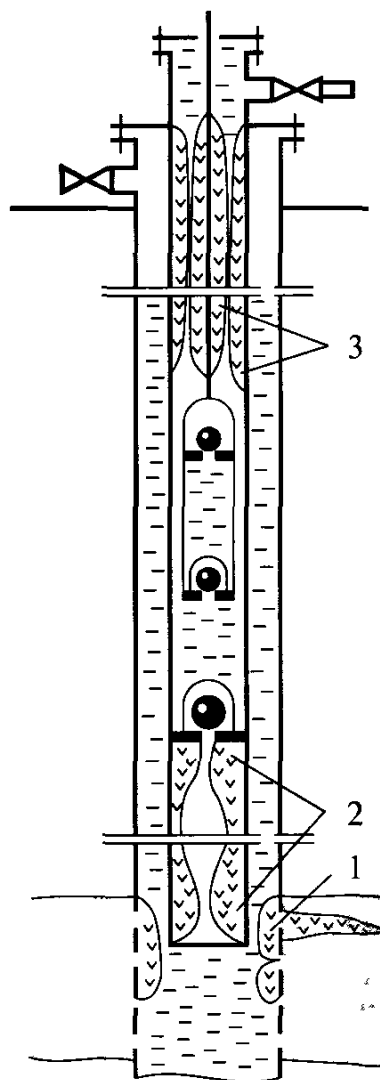


Рис. 6.4. Зоны гипсовых отложений в скважинах, оборудованных СШН:

1 - призабойная зона скважины; Зоны глубинно-насосной установки:

2 - приемная часть; *3* - напорная часть (зона подъемного лифта).

При загипсовывании напорной части глубинно-насосного оборудования (рис. 6.4, 3) дебит скважины и забойное давление практически не изменяются, сохраняется имеющаяся закономерность обводнения продукции, наблюдается увеличение максимальных и уменьшение минимальных нагрузок на головку балансира в середине хода плунжера.

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ОТЛОЖЕНИЯ СОЛЕЙ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ

Предотвращение солеотложений в скважинах, нефтепромысловом оборудовании и системах внутрипромыслового сбора и подготовки нефти является основным направлением в борьбе с данным процессом, как негативным явлением.

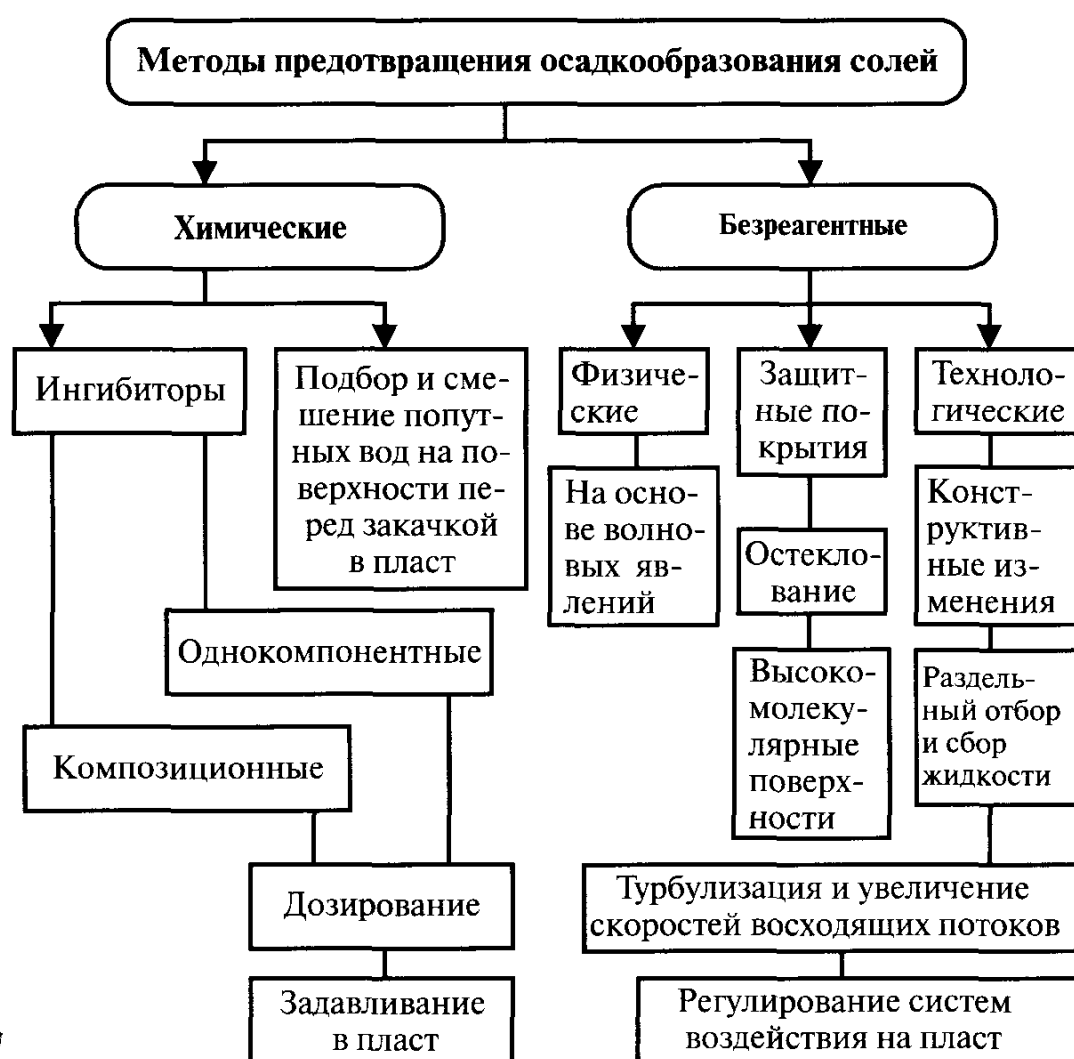


Рис.7.1. Схема методов предотвращения солеотложений.

Исходя из экономической целесообразности в зависимости от условий и особенностей разработки залежей, наличия сырьевой базы, доступности технических средств и прочих факторов могут использо-

ваться различные подходы в борьбе с данным явлением (рис. 7.1), однако, в нефтепромысловой практике приоритетное распространение для предотвращения солеотложений получили ингибиторные способы защиты скважин и оборудования.

7.1. ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА СКВАЖИН И ОБОРУДОВАНИЯ

В зависимости от механизма действия ингибиторы солеотложений условно можно разделить на следующие 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.

По своей химической природе потенциальными ингибиторами солеотложений могут быть неионогенные полифосфаты, производные сульфокислот, органические производные фосфоновой и фосфорной кислоты, низкомолекулярные поликарбоновые кислоты, полимеры и сополимеры кислот типа акриловой или малеиновой, различные композиции перечисленных соединений.

Для получения наибольшего ингибирующего действия по отношению к неорганическим солям иногда в состав ингибитора вводят несколько типов веществ. Не случайно выпускаемые в последнее время многие ингибиторы представляют сложные композиционные составы.

Многокомпонентные ингибирующие композиции условно подразделяются на две большие группы: составы, по крайней мере, с одним из компонентов, не являющимся ингибитором солеотложения (например, поверхностно-активное вещество неионогенного типа - НПАВ), но усиливающим его действие, и составы, включающие все компоненты ингибирующего действия. Первая систематизация известных структур ингибиторов отложения неорганических солей применительно к нефтедобыче была сделана В. А. Пановым, А. А. Емковым, Г. Н. Позднышевым [1978 г.], она приводится ниже (рис. 7.2).

В основе механизма действия ингибиторов солеотложения лежат адсорбционные процессы. Адсорбируясь на зародышевых центрах солевого соединения, ингибиторы подавляют рост кристалла, видоизменяют его форму и размеры, препятствуют прилипанию друг к другу, а также ухудшают адгезию кристалла к металлическим поверхностям. В качестве химических реагентов, препятствующих кристаллизации малорастворимых неорганических солей, эффективно используются комплексоны [Н. М. Дятлова, Л. Т. Дытюк, Р. Х. Самакаев, 1983 г.].

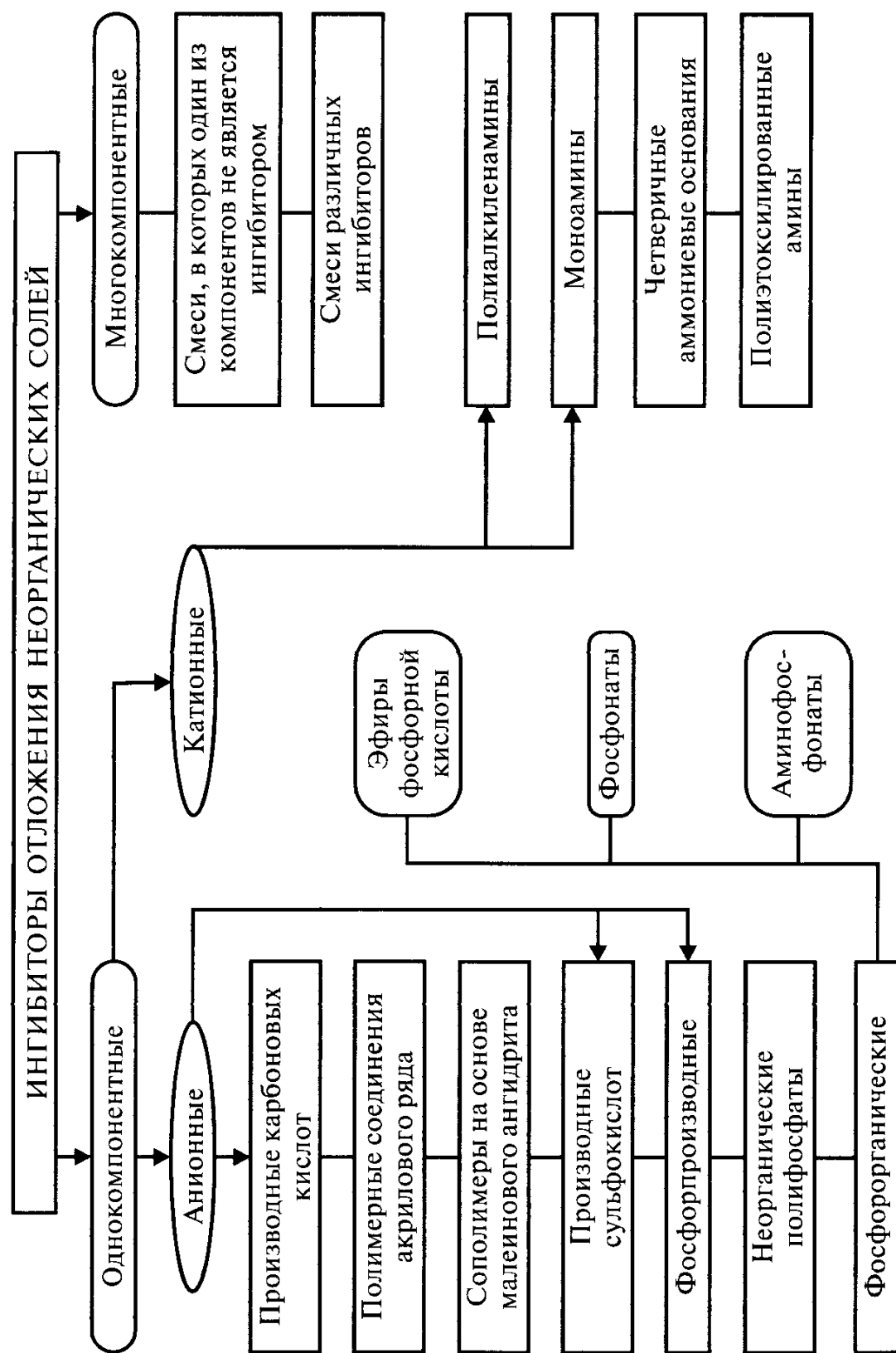


Рис. 7.2. Классификация ингибиторов отложения неорганических солей.

На основе комплексонов создаются эффективные отечественные ингибиторы солеотложения.

Ниже приводятся характеристики и условия применения наиболее используемых в отечественной нефтепромысловой практике ингибиторов предотвращения моносолей и солевых осадков сложного состава.

7.1.1. ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ИНГИБИТОРЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ

В отечественной нефтепромысловой практике для предупреждения отложения неорганических солей используется более 30 однокомпонентных и композиционных ингибиторов, из которых наиболее широко применяемые охарактеризованы ниже.

Однокомпонентные ингибиторы

ГМФН - гексаметафосфат натрия ($NaPO_3$)₆ представляет неорганический полифосфат анионного типа и является бесцветным порошкообразным веществом с хорошей растворимостью в воде.

Используется для предотвращения отложений кальцита и гипса в скважинах и наземных коммуникациях при содержании ионов кальция и магния в воде до 1000 мг-экв/л.

Молекулярная масса.....	612,24
Содержание основного вещества, %.....	100
Вязкость 1%-ного раствора, мПа×с.....	3,5
Температура плавления чистого ГМФН, °С.....	610-619.

Технический продукт содержит до 30% пиррофосфата натрия ($Na_4P_2O_7$).

Реагент не токсичен, не пожароопасен. Совместим с деэмульгатором при использовании на установках подготовки нефти, где удельный расход реагента составляет 2-10 г/м³. Концентрация рабочего раствора реагента составляет 10-50 г/л.

ГМФН является замедлителем процесса солеобразования, адсорбируясь на поверхности микрокристаллов и прекращая их рост.

Эффективность реагента подтверждается данными увеличения индукционного периода кристаллизации соли из раствора при различных его концентрациях на примере гипса (рис. 7.3). При содержании ГМФН в растворе процесс выпадения гипса резко замедляется.

Следует отметить, что реагент гигроскопичен, при взаимодействии с водой превращается в соль ортофосфорной кислоты: $(NaPO_3)_6 + H_2O = 6NaH_2PO_4$. Если при обычной температуре в водном

растворе ГМФН устойчив, то в горячем растворе, подвергаясь гидролизу, превращается в другие фосфаты, что снижает эффект ингибирования. В зимнее время в качестве антифриза используется водный раствор гликоля.

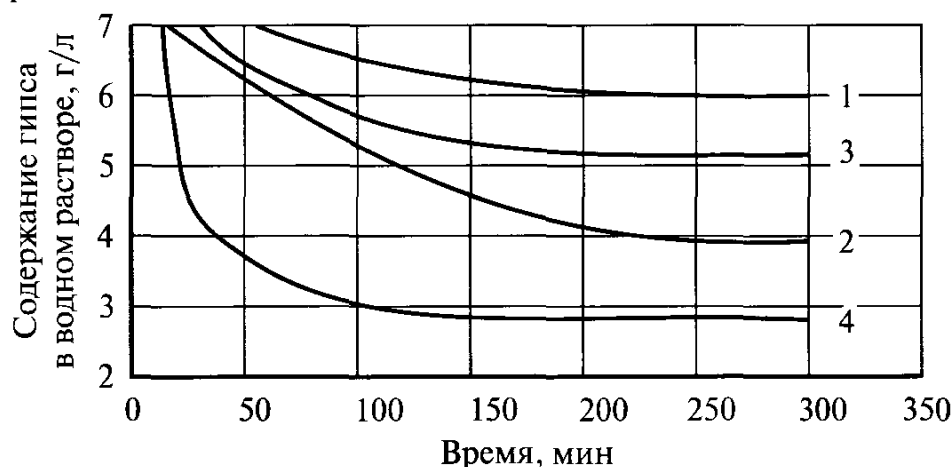
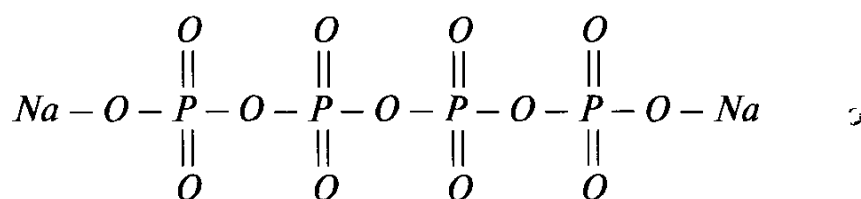


Рис. 7.3. Изменение содержания гипса в водном растворе при различном удельном расходе ГМФН

Удельный расход ГМФН: 5 г/м³: - 1 (17°C), 2 (60°C); 10 г/м³ - 3 (60°C); 4 - водный раствор без ГМФН (60°C).

Реагент эффективно применялся на месторождениях Сураханы и Карачухур в Азербайджане по предупреждению карбонатно-кальциевых отложений, а также с целью предотвращения отложений гипса в различных технологических процессах на месторождениях Оренбургской области, в том числе и как замедлитель коррозии в системе ППД.

ТПФН - триполифосфат натрия представляет неорганический полифосфат со структурной формулой:



В товарном виде - это белый порошок с формой применения 1-5%-ного водного раствора.

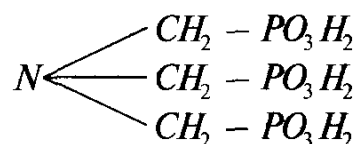
Содержание основного вещества, %.....100

Вязкость 1%-ного водного раствора, мПа×с.....3,5.

Реагент не токсичен, не пожароопасен. Область применения - при ингибировании кальцита и гипса с содержанием ионов кальция и магния в воде до 1000 мг-экв/л. Дозировка ТПФН составляет в пределах 10-20 г/м³. Недостатком полифосфатов является малая термоста-

бильность. При температуре выше 50°C они гидролизуются и переходят в ортофосфаты, которые образуют с ионами кальция осадки. Кроме того, при попадании в открытые водоемы полифосфаты стимулируют развитие сине-зеленых водорослей.

ИСБ-1 (НТФ) - комплексон в виде нитрилотриметилфосфоновой кислоты со структурной формулой:



Ингибитор разработан ВНИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ (ВНИИ ИРЕА) и Башкирским научно-исследовательским и проектным институтом (БашНИПИнефть) и предназначен для предупреждения сульфатно - и карбонатно-кальциевых отложений. Ингибитор получил широкое распространение в отечественной практике нефтедобычи.

Продукт представляет белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде, кислотах, щелочах. Не растворим в органических растворителях и нефти. Обладает свойством сильной кислоты. Мало-токсичен, не взрывоопасен, не горюч. Безопасная концентрация в воздухе производственных помещений составляет 1 мг/м³.

Молекулярная масса.....	299,06
Плотность в пресной воде, г/см ³ :	
40% - ной концентрации.....	1,19
50% - ной концентрации.....	1,27
Вязкость 50%-ного раствора при 20°C, мПа×с.....	155
Температура, °C:	
плавления.....	210
самовоспламенения аэровзвеси.....	370
самовоспламенения аэрогеля.....	320
pH 25%-ного раствора.....	0,1.

Ингибитор совместим с минерализованными водами (0,1 - 5%), раствор в пресной воде совместим с водой, содержащей до 16 г/л ионов кальция, и обладает различными адсорбционно-десорбционными свойствами в зависимости от адсорбента (рис. 7.4 и 7.5).

В качестве адсорбата используется 0,05%-ный водный раствор ИСБ-1.

Способ применения ингибитора: в летнее время - в виде разбавленного 0,1-1%-ного водного раствора, в зимнее время - с антифризом.



Рис. 7.4. Изменение концентрации ИСБ-1 в процессе адсорбции и десорбции в зависимости от объема пор профильтрованного раствора:
 1 - кварцевый песок; 2 - теригенная порода Таймурзинского месторождения.

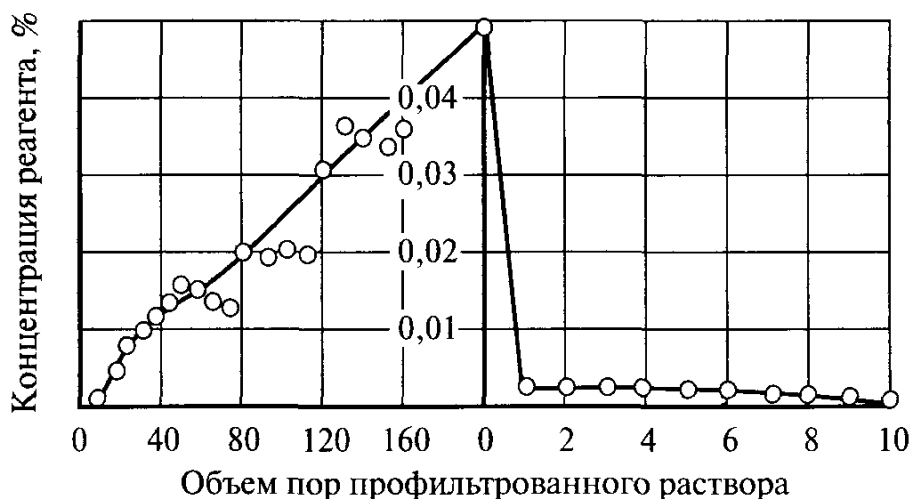


Рис.7.5. Изменение концентрации ИСБ-1 в процессе адсорбции и десорбции в зависимости от объема пор профильтрованного раствора на полимиктовой породе Самотлорского месторождения.

Реагент может вводиться в систему путем постоянного и периодического дозирования через затрубное пространство скважины с удельным расходом 2-5 г/м³, а также путем разовой закачки в скважину и призабойную зону скважины (ПЗС) с расходом 5-10 г/м³. Минимально допустимый расход реагента для первичной обработки ПЗС рекомендуется 50 кг. Для геолого-промысловых условий Николо-Березовской и Вятской площадей одного из крупнейших Арланского нефтяного месторождения в Башкирии соответственно получена математическая модель [Ю. В. Антипин, Л. Х. Ибрагимов, И. Т. Мищенко и др., 2000 г.], позволяющая оптимизировать задавку ингибитора ИСБ-1 в пласт:

$$\tau = 21,49 \times [2,306 \times h^{0,011} \times (2,26 - 0,001 \times Q_{\text{ж}}) \times 3,787 \times n_{\text{Б}}^{0,126}], \quad (7.1)$$

$$\tau = 21,47 \times [2,52 \times h^{0,028} \times (2,418 - 0,00014 \times Q_{\text{ж}}) \times 2,618 \times n_{\text{в}}^{-0,024}], \quad (7.2)$$

где τ - время выноса ингибитора после его продавки в пласт, сут; h - толщина пласта, м; $Q_{\text{ж}}$ - дебит жидкости после продавки ингибитора, м³/сут; n - обводненность добываемой жидкости. При построении модели величина оптимального удельного объема продавки раствора в пласт принята 3 м³/м.

На основе ингибитора ИСБ-1 рекомендуются следующие составы для зимних условий (табл. 7.1):

Положительные результаты были получены при опытно-промышленном применении ингибитора путем подачи 1%-ного водного раствора (при дозировке 5 г/м³ добываемой воды) в систему газлифта в условиях месторождения Узень (Казахстан).

Таблица 7.1

Ингибирующие составы для зимних условий

ИСБ-1, %	Этиленгликоль, %	Вода, %	Температура застывания, °С	Удельный расход, мг/л
20	50	30	-40	15-20
27	33	40	-25	10-15
25	50	25	-40	15-20
33,3	33,3	33,3	-25	5-10
37	26	37	-25	5-10
42	16	42	-10	3-5

Раствор ингибитора доставлялся на забой скважины потоком газа и смешивался с попутно добываемой водой. При постоянной дозировке ингибитора осмотр скважин через 90 суток существенных осложнений не выявлял.

Относительно ингибирующей способности к карбонату кальция (CaCO_3), сульфатам кальция (CaSO_4) и бария (BaSO_4) на основе данного реагента испытывалась целая серия образцов, которые были предложены ИРЕА и БашНИПИнефть к использованию. Оценка производилась по количеству выпавшего осадка в течение 2-24 часов из растворов с минерализацией 25-28 г/л и содержанием (г/л) $\text{Ca}^{2+}=0,4$ и $\text{HCO}_3^-=0,87$; $\text{Ca}^{2+}=2,45$ и $\text{SO}_4^{2-}=4,26$; $\text{Ba}^{2+}=0,314$ и $\text{SO}_4^{2-}=0,54$. Ингибирование относительно (CaSO_4) и (CaCO_3) проводилось при температуре 80°C, для (BaSO_4) - при температуре 25°C. Испытания показали, что для предупреждения отложений кальцита (CaCO_3) наиболее результативными оказались марки ИСБ-20,23,24,25, эффективность которых при содержании в растворе 3-5 мг/л достигала 98-100%. По отношению к отложениям сульфата кальция наиболее эффективными (пак-

тически 100%) оказались образцы ИСБ-215,216,217 при концентрации в растворе 2-5 мг/л. Эффектом комплексного действия для предупреждения отложений ($CaSO_4$) и ($CaCO_3$) обладал ингибитор ИСБ-30 при концентрации в растворе 5 мг/л. Относительно предупреждения выпадения барита наибольший эффект проявил ингибитор марки ИСБ-35 при значительно более высоких концентрациях в растворе - 30 мг/л. Данные ингибиторы были рекомендованы к промышленному производству.

ОЭДФ (оксиэтилидендифосфовая кислота) - $C_2H_8O_7P_2$ образует прочные комплексы с большим числом катионов, в том числе со щелочно-земельными и предназначен для предупреждения отложений неорганических солей. Ингибитор разработан ВНИИ ИРЕА и Сибирским научно-исследовательским институтом нефтяной промышленности (СибНИИНП) и представляет белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде, кислотах, спиртах. Нерастворим в нефти и неполярных органических растворителях (бензоле, хлороформе, дихлорэтано). Имеет следующие свойства:

Молекулярная масса.....	206,02
Вязкость при 20°С, мПа·с	
2%-ного водного раствора.....	1,0
50%-ного водного раствора.....	15,6
Температура , °С:	155
плавления.....	199
самовоспламенения аэрозвеси.....	340
самовоспламенения аэрогеля.....	-221
замерзания 2%-ного водного раствора.....	-0,5
застывания 50%-ного водного раствора	-16,5
рН.....	6
рН 5%-ного раствора.....	1,6.

Реагент мало токсичен, горюч, но не взрывоопасен. Предельно допустимая концентрация реагента в воздухе рабочей зоны до 2 мг/м³.

Дозировка осуществляется в пределах 5 г/м³ обрабатываемой воды. В летнее время рекомендуется применять в виде 2-3%-ного раствора в пластовой или пресной воде, а в зимнее - в составе гликоля и воды.

Реагент используется для предупреждения отложений неорганических солей в ПЗС, оборудовании, в системе подготовки нефти и воды.

В нефтепромысловой практике для предупреждения отложения солей на основе ОЭДФ (1,1 - оксиэтилидендифосфоновой кислоты) используется раствор с 15-18% - ной концентрацией активного веще-

ства. Ингибитор хорошо растворим в пресной и минерализованной воде, имеет температуру застывания минус 50°С и вязкость при минус 40°С - 800 мПа·с. Ингибитор не оказывает отрицательного влияния на процесс обезвоживания и обессоливания нефти и ее товарные качества, а также при наличии в попутнодобываемой воде в количестве 1-200 г/т на 30-70% снижается коррозия оборудования.

ПАФ-1 — (полиэтиленполиамин - N - метилфосфоновая кислота) хелатообразующий агент предназначен для предупреждения отложений карбоната и сульфата кальция в нефтяных скважинах и системе подготовки нефти и воды и представляет водный раствор темно-коричневого цвета с содержанием 22% основного вещества (полиэлектрорита с амидо- и аминоксфосфоновыми группировками) . Реагент хорошо растворим в воде и нерастворим в нефти и органических растворителях. Горюч, умеренно токсичен (безопасный уровень воздействия до 2 мг/м³) и не взрывоопасен.

Ингибитор имеет следующие свойства:

Вязкость, мПа·с :

при 20°С..... 17

при минус 20°С..... 388

Температура замерзания, °С..... -28.

Применяемый в летнее время 0,1-1%-ный в пресной воде раствор совместим с пластовой водой при содержании ионов кальция до 16 г/л. В зимнее время используется раствор в антифризе (этиленгликоль или триэтиленгликоль). Реагент вводится путем разовой закачки в призабойную зону скважины, периодическим дозированием в затрубное пространство скважины и комбинированным способом. В зависимости от интенсивности отложения солей водные растворы ПАФ-1 при концентрации 0,1-1% применяются при дозировании 10-15 г/м³ обрабатываемой воды. При первичной задавке ингибитора в ПЗС минимально допустимый расход реагента рекомендуется 60 кг. В практике используются 22-26%-ные водные растворы солей данной кислоты, нейтрализованные щелочью до pH=5 - 6.

Практикой отмечено, что ПАФ-1 обладает наилучшими ингибирующими свойствами в области высоких температур (свыше 60°С) [А. С. Пантелеев и др., 2000 г.]. Ниже, в табл. 7.2 на примере пластовой воды месторождений Оренбургской области приводится защитный эффект при применении ингибитора ПАФ-1 с целью предупреждения гипсообразования.

Таблица 7.2

Защитный эффект ингибитора ПАФ-1

Удельный расход реагента, г/м ³	Эффект во времени (час.), %					
	24	48	96	120	192	240
5	95,1	93,4	99,6	95,7	85,2	80,3
10	100	100	96,1	98,8	90,1	87,6
20	100	100	100	100	93,6	90,1

ПАФ-13 - однозамещенная натриевая соль на основе полиэтилен-полиамин-метилфосфоновой кислоты представляет расслаивающуюся жидкость, с нерезким запахом. Концентрация активной части в товарном продукте 25,8%.

Плотность при температуре 20°C, г/см³.....1,3

Температура, °C:

кипения.....99

застывания.....-30

термостойкость.....180.

Реагент обладает высокой эффективностью при обработке газифицированных скважин. Дозировка для предотвращения отложений сульфата кальция составляет 10 г/м³, карбоната кальция - 15 г/м³ обрабатываемой воды.

В таблице 7.3 приведены результаты испытаний ингибитора ПАФ-13 против солевой накипи на УКПН Байтуганского месторождения в Оренбургской области, показавшие положительный эффект.

Таблица 7.3

Результаты испытаний ингибитора ПАФ-13

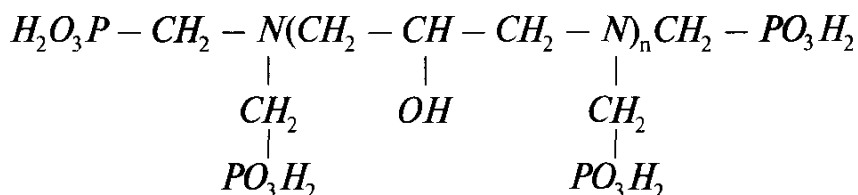
Дозировка, г/м ³	Массовое содержание в осадке после обработки, %			
	CaCO ₃	MgCO ₃	CaSO ₄	NaCl
10	-	-	73,97	0,16
15	3,26	2,4	43,74	2,85
30	-	-	-	-

Примечание: Осадки рыхлые, с большим содержанием межкристаллической влаги [А.С. Пантелеев и др., 2000 г.].

Помимо реагента ПАФ-1 и ПАФ-13 в условиях отечественных месторождений в Уральском лесотехническом институте (УЛТИ, г. Екатеринбург) испытывалась целая серия модификаторов. Высокую эффективность для предотвращения осадков сульфата кальция показал ингибитор ПАФ-2 и ПАФ-2а с содержанием основного вещества 70% и 90% соответственно, а также со 100% содержанием основного веще-

ства: образцы ПАФ-4, ПАФ-5 и ПАФ-6 с дозировкой реагента 2-10 мг/л. Для карбонатно-кальциевых отложений эффективным (90%) оказался реагент ПАФ-2а и ПАФ-6 при дозировке 10 и 20 мг/л соответственно.

ДФФ-1 - фосфометилированное производное 1,3-диаминопропанола-2тетраметиленфосфоновой кислоты со структурной формулой:



где $n=1-5$.

Реагент предназначен для предупреждения отложений сульфатов кальция и карбоната кальция в скважинах, ПЗС и в системах подготовки нефти и воды. Представляет прозрачную жидкость желто-зеленого цвета с высокой растворимостью в пресной и пластовой воде, кислотах и щелочах. Не растворим в нефти, нефтепродуктах, ацетоне. Хорошо адсорбируется на породе пласта и медленно десорбируется. Реагент выпускается в виде 20%-ного водного раствора и имеет характеристику:

Молекулярная масса.....	466,15
Плотность, г/см ³	1,28
Вязкость при температурах, мПа×с:	
50°С.....	7,0
20°С.....	8,4
минус 50°С.....	64,0
Температура замерзания, °С.....	-117
Коррозионная активность, мм/год.....	0,15.

Реагент относится к малотоксичным соединениям, не взрывоопасен, не горюч. При концентрациях ДПФ-1 до 5% в пресной воде обладает совместимостью с пластовыми водами с содержанием ионов кальция до 16 г/л. Способ применения ингибитора путем периодической закачки под давлением в ПЗС, непрерывного дозирования в систему подготовки нефти и периодического подлива в затрубное пространство добывающих скважин (РД 39-23-981-83). Ингибитор обладает коррозионной активностью не менее $0,12 \times 10^{-3}$ м/год. Без ущерба для ингибирования солеотложений реагент ДПФ-1 может использоваться (0,02 г/л) в смеси с ингибитором коррозии ПКУ-Эсв (0,1 г/л) или КИ-1 (0,1 г/л).

Исследованиями показано, что при добавке в ДПФ-1 ингибиторов кислотной коррозии от 0,2 до 0,5% вес позволяет снижать коррозионную активность в 40 раз [А.С. Пантелеев и др., 2000 г.]. Ингибитор ДПФ-1 производится Волгоградским ПО «Химпром».

Фактическую эффективность применения ДПФ-1, наряду с другими реагентами на основе комплексонов (НТФ, ЭДТФ, ДПФ, ДОБТФ), исследовали Р.Х. Самакаев и Л.Т. Дытюк (1995 г.) при разработке различных продуктивных пластов на месторождениях Оренбургской области, осложненных сульфатно-кальциевыми отложениями (табл. 7.4).

Промысловые испытания ингибитора ДПФ-1 в пласте проводились с участием сотрудников КазНИПИнефть на месторождении Узень, разрабатываемом в условиях солеобразования. После ингибиторной обработки скважины длительное время работали стабильно.

Определяемый в соответствии с РД 39-1-237-79 вынос реагента ДПФ-1 с продукцией скважин показал, что его концентрация в течение 180 суток снижалась до 5 мг/л, значительно сокращая тем самым число обработок скважин ингибитором.

Таблица 7.4

Эффективность применения ингибитора ДПФ-1 на месторождениях Оренбургской области

Месторождения	Пласт	Скв.	Продавка в пласт реагента/ жидкости		Дебит нефти, м³/сут		Время гипсования до применения ДПФ-1, мес
					Применение ДПФ-1		
			кг	м³	до	после	
Красноярское	В ₁ +Б ₂	166	200	10	20	38	1,1
Красноярское	В ₁	63	200	18	10	24	4,5
Байтуганское	В ₁	71	50	5	4,3	5,5	6
Байтуганское	В ₁	210	30	5	4,1	4,5	7
Бобровское	О ₁ +О ₂	495	40	7,5	7	8	11
Покровское	А ₄	626	20	7	5	5,8	12
Султангулово-Заглядинское	Д ₁	254	240	15	7	8	4

Предупреждение солеобразования достигается при дозировках раствора ДПФ-1 в зависимости от условий пласта от 5 до 20 мг/л обрабатываемой воды.

СНПХ-53 (ингибиторы типа СНПХ разработаны научно-производственным объединением «Нефтепромхим», г. Казань) и представ-

ляет 70%-ный водный раствор 1-оксиэтили-дендифосфоновой кислоты и фенольных оснований Манниха и предложен для предотвращения отложений барита ($BaSO_4$) в нефтяных скважинах и промысловых системах с удельным расходом реагента 10-30 г/т.

Ингибитор обладает следующими свойствами:

Плотность, г/см ³	1,256
Вязкость при 20°C, мПа×с.....	935
РН.....	7-8.

Реагент имеет хорошую растворимость в воде и нерастворим в нефти. Обладает положительным эффектом как ингибитор коррозии в морской воде и в сероводородной среде.

СНПХ-531 является модификатором СНПХ-53 и предназначен для предотвращения отложений сульфата бария для вод высокой минерализации. Ингибитор представляет светло-желтую жидкость со слабым запахом, рН=4. Растворим в воде любой минерализации и нерастворим в нефти. Удельный расход 30 г/т.

СНПХ-5100 - ингибитор, предназначенный для предупреждения отложений неорганических солей сложного состава и представляет водный раствор акрилового типа в кислотной и нейтрализованной среде. Товарная форма поставки в виде прозрачной жидкости без цвета и запаха с рН=3-4. Реагент хорошо растворим в воде и нерастворим в нефти и углеводородах. Применяется при температуре до 200°C с удельным расходом 5-10 г/т.

ФТЭА - ингибитор для предотвращения отложения неорганических солей, представляет однородную жидкость коричневого цвета со специфическим запахом и следующими свойствами:

Вязкость при 20°C, мПа×с.....	18,8
Температура, °C:	
кипения.....	130
самовоспламенения.....	411
замерзания.....	-45
РН.....	6,5-7,5
Адсорбция, г/г породы.....	$21,5 \times 10^{-5}$.

Реагент с концентрацией в растворе 10% совместим с пластовыми водами с содержанием ионов кальция до 15 г/л. При содержании реагента в растворе 20 г/л (в среде с сероводородным заражением 400

мг/л) коррозия оборудования снижается на 87%. Ингибитор разработан ВНИИ ПАВ.

Гипан - гидролизированный полиакрилонитрил используется в гелеобразном виде для предупреждения отложений кальцита.

Содержание основного вещества, %.....	10-16
Молекулярная масса.....	20,000-100,000
Вязкость 1%-ного водного раствора, мПа×с.....	10-40
Температура, °С:	
кипения.....	100
замерзания.....	-5.

Оптимальная дозировка 5-10 г/м³. Рабочие растворы гипана готовятся в концентрации 0,05-0,1% в количестве для дозирования в течение 7-10 суток. Растворы готовятся с помощью оборудования реагентных блоков установки подготовки нефти. Перед нагнетанием реагента в емкость смешения (наполовину заполненную пресной водой) его перемешивают с подогревом не ниже 90°С. При этом на прием насоса одновременно подается пресная вода. В емкости смешения раствор перемешивается насосом с подачей сжатого воздуха. Реагент рекомендуется применять в системе подготовки нефти и воды и при промывке скважин.

Хлористый аммоний (NH_4Cl) - используется для предупреждения отложения карбонатных солей в системе подготовки нефти. Химический реагент способствует разложению бикарбоната кальция - $Ca(HCO_3)_2$ при температуре ниже 36°С, чем температура превращения его в труднорастворимый кальцит (45-50°С). Реагент может использоваться также для растворения уже образовавшегося карбоната кальция (кальцита). Реагент вводится порциями по 10 кг на прием циркуляционного насоса через каждые 15 минут. Первичное количество реагента (m , кг) для ввода в систему рассчитывается по формуле: $m=0,018kV(C_1 - C_{50})$, где k - 2,97 - коэффициент перевода NH_4 на массу NH_4Cl ; V - объем циркулирующей в системе воды; C_1 и C_{50} - концентрация ионов кальция в воде системы, соответственно, охлажденной и при температуре 50°С, мг-экв/л. При периодической подаче в систему количество реагента для растворения в подпитываемой воде рассчитывается по аналогичной формуле, где концентрации C_1 и C_{50} относятся соответственно к подпитываемой воде.

Подобно хлористому аммонiu используется **азотнокислый аммоний** (NH_4NO_3), где коэффициент перевода NH_4 на массу реагента при

количественных расчетах по вышеприведенной формуле составляет $k=4,44$.

Окисленный лигнин применяется для предотвращения отложений кальцита и гипса в растворах, содержащих до 1000 мг-экв/л ионов кальция и магния. Ингибитор применяется в виде водных растворов в пресной воде. Форма поставки: в виде порошка темно-коричневого цвета.

Содержание основного (активного) вещества
в товарном реагенте, %..... 40-60
Вязкость 1%-ного водного раствора, мПа·с..... 2-6.

Реагент не токсичен, не пожароопасен. Удельный расход реагента 10-20 г/т. Концентрация рабочего раствора при использовании в системе подготовки нефти 10-30 г/л.

Подготовка реагента осуществляется в следующей последовательности [Г. З. Ибрагимов, В. А. Сорокин, Н. И. Хисамутдинов, 1986 г.]:

- заполняется мешалка пропеллерного или турбинного типа на 2/3 объема нагретой до 80-90°C пресной водой;
- при включенной мешалке засыпается окисленный лигнин из расчета 50-100 кг на один кубический метр воды;
- после 30-минутного перемешивания смесь с помощью насоса перекачивается в емкость объемом 30-100 м³, которая обогревается паровым подогревателем и оснащается приспособлением для подачи и равномерного распределения сжатого воздуха, а также устройством для отбора раствора;
- смесь перемешивается в емкости барботированием воздуха в течение 5-10 мин;
- циклы повторяются до получения раствора требуемой концентрации (1-3%) в необходимом количестве.

При отсутствии мешалки рабочий раствор может приготавливаться путем растворения окисленного лигнина непосредственно в емкости при длительном (3-4 часа) барботировании воздухом и подогреве смеси до 80-90°C.

Накопленный на дне емкости нерастворимый осадок реагента периодически удаляется путем заполнения емкости подогретой водой с добавлением 1,5% соды. Объем промывочной воды (V) рассчитывается по формуле $V=A \times P/C$, где A - количество соды, необходимой для растворения одной тонны окисленного лигнина (0,21 т); C - содержание соды в 1 м³ воды (15 кг); P - количество окисленного лигнина, израсходованного для приготовления рабочего раствора в емкости. Содовый раствор перемешивается в течение 5-6 часов, затем емкость до-

ливается водой и раствор вновь перемешивается в течение 30 мин. Полученный подобным образом раствор может использоваться в качестве ингибирующего с дозировкой, меньшей в 2-3 раза по сравнению с раствором реагента без соды.

Полиакриламид (ПАА) - для предотвращения отложения солей рекомендуется применять гидролизированный ПАА с молекулярной массой 10000-20000 с содержанием в водном растворе 10-60 г/м³. Применение ПАА основано на способности образовывать на поверхности мономолекулярную пленку, что является защитным барьером от отложения солей. Применение ПАА ограничивается содержанием в пластовой воде ионов кальция и магния до 200 мг-экв/л.

В условиях применения ПАА для повышения нефтеотдачи пластов оптимальная дозировка при ингибировании отложения солей составляет 10-20 г/м³ закачиваемой в пласт воды.

Композиционные ингибиторы

Большое распространение для предотвращения отложений солей при добыче нефти получили композиционные составы с повышенной адсорбционно-десорбционной способностью на поверхности пород призабойной зоны, главным образом, на основе комплекса на НТФ (нитрилотриметиленфосфоновой кислоты). Рассмотрим некоторые из них, рекомендуемые в отечественной нефтепромысловой практике.

Композиция на основе НТФ, разработанная Пермским научно-исследовательским и проектным институтом (ПермНИПИнефть) с использованием в широком диапазоне минерализованных пластовых вод хлоркальциевого типа (с любой концентрацией иона кальция), предназначена, главным образом, для предотвращения сульфатно-кальциевых солей. Композиция имеет следующий состав:

Нитрилотриметилфосфоновая кислота, %.....	4,97-13,57
Соляная кислота, %.....	11,24-23,74
Вода, %.....	остальное.

Расчетное количество НТФ растворяется в объеме 13-25%-ной концентрации соляной кислоты и разбавляется попутно добываемой или пресной водой до 1%-ного раствора. Состав может быть приготовлен в полевых условиях непосредственно на скважине без специального дополнительного оборудования.

Состав рекомендуется периодически нагнетать в добывающую скважину с последующей продавкой в ПЗС. В качестве продавочной

жидкости используется нефть попутно добываемая, (с содержанием кальция до 5 г/л) или пресная вода.

Особенностью композиции является возможность совместного использования ингибиторной и солянокислотных обработок скважин, что сокращает число капремонтов. Ингибирующее действие состава достигает 290 суток и более без ухудшения проницаемости призабойной зоны скважины. Состав может использоваться в условиях пониженных температур, так как раствор НТФ на пресной воде замерзает при минус 5°C. Совместимость с высокоминерализованными пластовыми водами позволяет вводить композицию в пласт без оторочки из пресной воды.

Состав обладает способностью к адсорбции на поверхности горных пород и медленной десорбции попутно добываемыми водами.

Ингибирующая композиция с массовым содержанием компонентов:

Ингибитор (НТФ), %.....	55-60
Латекс (сухой остаток), %.....	3-5,5
Нефть, %.....	13,32-27,12
ПАВ, %.....	0,4-1,35
Вода, %.....	остальное.

Композиция разработана институтом ПермНИПИнефть для предотвращения солевых отложений, главным образом, сульфатно-кальциевых, в скважинах с низкой проницаемостью пласта-коллектора и невысоким пластовым давлением.

Композиция вводится в интервал перфорации эксплуатационной колонны скважины при ее ремонте с помощью трубчатого контейнера по схеме на рис. 7.6.

Приготовление композиции осуществляется путем эмульгирования 7,5-15% латекса (в пересчете на сухой остаток), 33-62% нефти и 1-3% ПАВ. Остальное количество составляет вода с учетом входящей в состав латекса. В полученную эмульсию при перемешивании постепенно вводится ингибитор (нитрилотриметилфосфоновая кислота). Особенностью композиции является стабильность ингибирующих свойств в течение продолжительного времени в процессе эксплуатации скважины.

Ингибирующая композиция на основе НТФ для предотвращения выпадения сложных солевых осадков (смесь $CaSO_4$, $BaSO_4$, $CaCO_3$, $CaCl_2$, $NaCl$) следующего состава (А.с. 1154222):

Нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ), мас. %.....	30-50
Этиленгликоль, мас. %.....	10-30
Сульфосоединения в виде алкилсульфонатов C_{10} - C_{16} или натриевых солей сульфокарбоновых синтетических жирных кислот (ССЖК) C_{17} - C_{20} , мас. %.....	остальное.

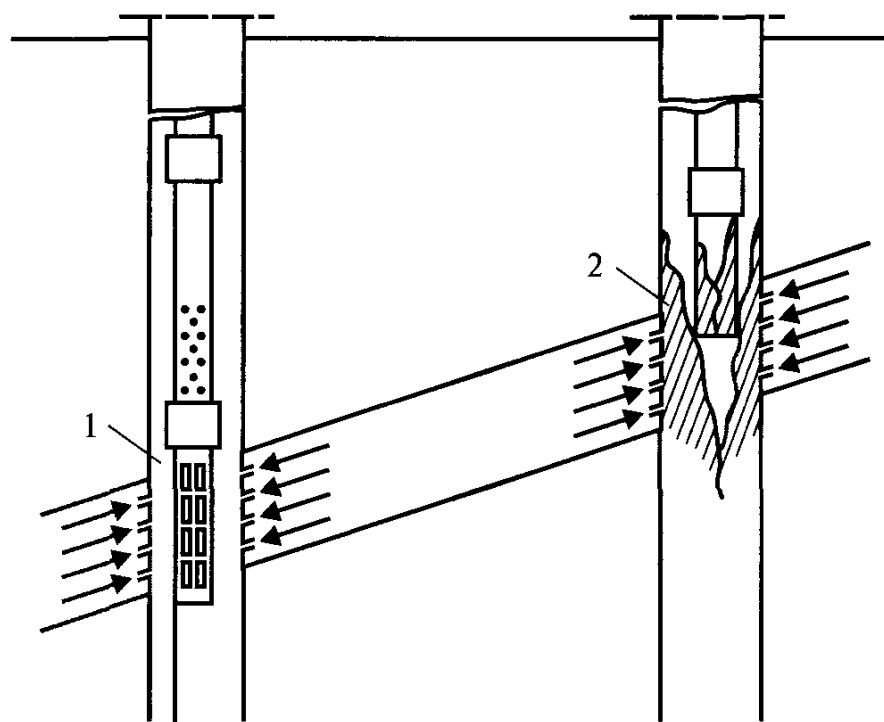


Рис. 7.6. Схема применения ингибирующей композиции в скважине контейнерным способом:

1 - контейнер с композицией; 2 - зона выпадения солей.

Композиция разработана Российским государственным университетом нефти и газа им. И. М. Губкина совместно с Грозненским нефтяным институтом им. М. Д. Миллионщикова. Особенность предложенной композиции в том, что наряду с устранением коррозионной активности почти в 2 раза снижаются расходы дорогостоящего ингибитора НТФ.

Ингибитор применяется путем подачи водного раствора в поток обводненной нефти в концентрации 0,0005-0,001 мас. % от объема попутно добываемой с нефтью воды.

Композиция на основе НТФ для предотвращения отложений неорганических солей в нефтегазовых скважинах и оборудовании, разработанная Волго-Уральским НИПИ по добыче и переработке сероводородсодержащих газов, следующего компонентного состава (А.с. 1406138):

Нитрилотриметилфосфоновая

кислота (НТФ), мас. %.....	1-4
Соляная кислота, мас. %.....	10-15
ПАВ (катионоактивное или неионогенное), мас. %... 0,1-0,7	
Отход процесса гидратации окиси этилена, мас. %....	5,0-25,5
Вода, мас. %.....	остальное.

Композиционный состав рассчитан на продление ингибирующей активности за счет улучшения адсорбционных свойств. В качестве катионоактивного ПАВ предлагается использовать марвелан К(О) - алкилимидазолин, а в качестве неионогенного ПАВ - моноалкилфениловые эфиры полиэтиленгликоля на основе ОП-7, ОП-10 или превоцела W-ON-100 (блоксополимер окиси этилена и окиси пропилена с оксиэтилированным пропиленгликолем) (А.с. 1406138).

В качестве отхода гидратации окиси этилена предлагается следующий состав, мас. %:

Полигликоль.....	85-90
Моноэтиленгликоль.....	0,1-3,0
Диэтиленгликоль.....	1,0-10
Триэтиленгликоль.....	40-45
Тэтраэтиленгликоль.....	10-30
Пентагексаэтиленгликоль.....	1,0-7,0
Полиальдегидные смолы.....	10-15.

Отход представляет темно-коричневую жидкость со слабым специфическим запахом:

Плотность при 20°C, г/см ³	1,085
Вязкость при 20°C, мПа·с.....	48,7
Температура, °C:	
начала кипения.....	190
конца кипения.....	240
замерзания.....	-8.

Продукт имеет хорошую смесимость с водой в любых соотношениях, нерастворим в нефти и не разлагается при длительном хранении.

Композиция применяется в виде водного раствора или пенных систем (для каверно-трещинных коллекторов и пластов большой мощности) путем задавливания в призабойную зону скважины. При задавливании в ПЗС в виде пенной системы предварительно закачивается 2-4 м³ приготовленного водного раствора ингибитора до сниже-

ния давления на «головке» скважины до 7-8 МПа. После закачки расчетного объема ингибитора производится его продавливание в пласт газом или водой с ПАВ. Затем скважина закрывается на 20-24 часа для адсорбции ингибитора на поровой поверхности породы пласта. При снижении НТФ в попутно добываемой с нефтью воде менее 5 г/м³ производится повторная закачка ингибирующего состава в пласт.

Композиция (Уфимский нефтяной институт), разработанная для предотвращения солеотложений в нефтегазовых скважинах и нефтепромысловом оборудовании, имеет следующий состав (А.с. №1713899):

Ингибитор (НТФ), мас. %.....	4,2-18
Оксидат, мас. %.....	30-40
Вода.....	остальное.

Композиция основана на увеличении поверхности адсорбента за счет гидрофилизации пор пласта коллектора, смоченных нефтью. Входящий в состав композиции оксидат, растворяясь в нефти, снижает поверхностное натяжение и увеличивает адсорбцию на поверхности породы.

Оксидат - полупродукт производства монокарбоновых кислот - в процессе окисления углеводородов представляет прозрачную жидкость темно-коричневого цвета с резким запахом уксусной кислоты и имеет следующие свойства и состав:

Плотность, г/см ³	1,013-0,016
Вязкость при 20°С, мПа×с.....	2,14-2,64
рН.....	0,35-0,9
Температура замерзания, °С.....	-26
Содержание кислот, входящих в состав оксидата, в порядке снижения их активности, мас. %:	
Муравьиная кислота.....	8-12
Уксусная кислота.....	60-68
Янтарная кислота.....	3-5
Масляная кислота.....	1-3
Примеси (метилэтилкетон, этилацетат, ацетон).....	6-8
Вода.....	остальное.

Оксидат отличается хорошей растворимостью в воде в любых соотношениях и выпускается в виде 60-80%-ного водного раствора.

Целесообразная концентрация оксидата (30-40%) в составе композиции определена, исходя из наименьшего поверхностного натяже-

ния на границе «нефть - ингибирующий раствор» при максимальном содержании в нем НТФ до 5%, что рекомендуется при задавке ингибитора в пласт. При концентрации НТФ в составе композиции свыше 18% защитный эффект от солеобразования снижается.

Особенность ингибирующего состава с оксидатом в том, что наряду со снижением коррозионной активности усиливается адсорбционно-десорбционная способность ингибитора, а следовательно, продолжительность его действия (рис. 7.7).

Способ применения ингибирующей композиции - путем продавки в призабойную зону скважины по обычной технологии.



Рис.7.7. Адсорбция и десорбция ингибирующих композиций на основе НТФ:
 1 - 5% НТФ с оксидатом; 2- 5% НТФ с соляной кислотой (по данным Ю. В. Антипина и др., А. с. 1713899).

Композиция на основе НТФ (1-4 мас.%) в составе HF - плавиковой кислоты (1-5 мас.%) и ПАВ (0,1-0,2 мас.%) позволяет полностью обеспечивать защиту от отложений сульфатно-кальциевых солей. Плавиковая (фтористо-водородная) кислота, реагируя с силикатами породы-коллектора, позволяет увеличить контакт ингибитора с ее поверхностью, а в сочетании с ПАВ значительно снизить межфазное натяжение. Увеличивается адсорбционно-десорбционная способность ингибирующего состава.

В промышленных условиях используется 30%-ная концентрация плавиковой кислоты с плотностью 1150 кг/м³ и температурой замерзания минус 35°С. Неограниченная смесимость с водой и водными растворами НТФ. В качестве ПАВ используется ОП-10 (маркировка Нижнекамского химического комбината Аф₉-12), относящийся

к группе оксиэтилированных алкилфенолов неионогенного класса поверхностно-активного вещества (ПАВ). Обработка скважин ингибирующим составом производится традиционным способом.

Инкредол-1 - многокомпонентный ингибитор на основе нитрило-триметилфосфоновой кислоты (НТФ) в композиции с этиленгликолем и ингибитором коррозии. Представляет зеленовато-желтую жидкость и предназначен для предотвращения отложений карбоната и сульфата кальция. Хорошо растворим в воде.

Содержание основного вещества, %.....	25-35
Плотность при 20°С, г/см.....	31,4
Температура замерзания, °С.....	-50
Скорость коррозии, мм/год.....	0,3.

Ингибитор малотоксичен, не горюч, совместим с пластовыми водами с содержанием ионов кальция до 35 г/л. Эффективная концентрация реагента в растворе составляет 10–20 г/м³.

С целью оптимизации продавки данного ингибитора в призабойную зону пласта для геолого-промысловых условий Николо-Березовской и Вятской площадей Арланского месторождения в Башкирии соответственно была получена математическая модель [Ю. В. Антипин, Л. Х. Ибрагимов, И. Т. Мищенко и др., 1990 г., 2000 г.]:

$$\tau = 21,63 \times [2,363 \times h^{-0,03} \times (2,28 - 0,00025 \times Q_{\text{ж}}) \times 3,986 \times n_{\text{в}}^{-0,125}], \quad (7.3)$$

$$\tau = 19,29 \times [2,545 \times h^{-0,0041} \times (2,467 - 0,00097 \times Q_{\text{ж}}) \times 2,913 \times n_{\text{в}}^{-0,045}], \quad (7.4)$$

где τ - время выноса ингибитора после его продавки в пласт, сут; h - толщина пласта, м; $Q_{\text{ж}}$ - дебит жидкости после продавки ингибитора, м³/сут; n - обводненность добываемой жидкости. При построении модели величина оптимального удельного объема продавки раствора в пласт принята 3 м³/м мощности пласта.

Композиция для предотвращения гипсоотложений при добыче нефти следующего состава в пересчете на сухое вещество, вес. ч. (А.с. 1034442):

Динатрий 2-(N-3-децилоксипропил-N-диэтилсукцината)-сукцинаминосulfонат («реагент»).....	1,0-2,0
Сульфитно-дрожжевая бражка.....	1,0-1,6.

Добавление к «реагенту» сульфитно-дрожжевой бражки способствует подавлению зародышевых центров кристаллизации и прекра-

шению роста кристаллов соли. Сульфитно-дрожжевая бражка является отходом целлюлозно-бумажного производства, получается в виде концентрата с содержанием около 50% сухих веществ (смесь кальциево-натриевых солей лигносульфоновых кислот с примесью редуцирующих веществ) и представляет густую однородную жидкость темно-коричневого цвета.

«Реагент», являясь основным компонентом «смачивателя СВ-1147», выпускается отечественной промышленностью (ТУ 6-14-981-79) в виде прозрачной вязкой жидкости светло-коричневого цвета, хорошо растворимой в воде и насыщенных растворах электролитов.

Композиция готовится путем смешивания 40%-ного водного раствора «реагента» с 25%-ным водным раствором концентрата сульфитно-дрожжевой бражки при температуре 80-90°C в течение 30-40 мин. Тщательно перемешанная смесь представляет вязкую темно-коричневую жидкость, хорошо растворимую в воде.

Особенность композиции в том, что она хорошо совместима с пластовыми водами различной минерализации при температурах 20-30°C и растворами соляной кислоты. Композиция обеспечивает высокую ингибирующую защиту уже при концентрациях от 6 до 20 мг/л.

Композиция на основе ПАФ-13 (полиэтиленполиамин - метилфосфоновых кислот и их солей) следующего состава (РД 39-23-715-82):

ПАФ-13, %.....	40
Этиленгликоль, %.....	42
Вода, %.....	18.

Рекомендуется для предупреждения отложений сульфата и карбоната кальция в газлифтных скважинах в зимнее время. При задавке ингибитора в ПЗС используются 2-10%-ные растворы в воде.

ИСТ-1 - ингибирующая композиция на основе ОЭДФ (оксиэтилидендифосфоновой кислоты) для обработки газлифтных скважин в зимнее время имеет следующий состав:

ОЭДФ, %.....	15
Этиленгликоль или диэтиленгликоль, %.....	52
Вода, %.....	32
Ингибитор коррозии катапин КИ-1, %.....	0,5
Тиомочевина, %.....	0,1.

Ингибитор 2,2% - ной концентрации в пресной воде совместим с пластовыми водами, содержащими ионы кальция до 200 мг/л при pH >6.

Ингибитор применяется путем непрерывного дозирования в трубное пространство скважины, а также путем периодической задавки в ПЗС один раз в три месяца. Для задавки в ПЗС используется 2-3%-ный раствор в пресной или пластовой воде.

Композиция на основе ОЭДФ (оксиэтилидендифосфоновой кислоты) следующего состава:

ОЭДФ, мас. %.....	15-40
Соединение цинка, мас. %.....	0,1-7
Лигносульфонат натрия, мас. %.....	10-30
Вода, %.....	остальное.

Ингибирующая композиция разработана НИИ экологических проблем в металлургии (г. Липецк) и предназначена для предотвращения карбонатных, сульфатных и железистоокисных отложений.

СНПХ-5301 - композиционный состав на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Для улучшения свойств ингибитора в его состав входят добавки водного раствора аммиака, гликоля и другие компоненты. Ингибитор разработан научно-производственным объединением «Нефтепромхим» (г. Казань) и предназначен для предотвращения отложений солей сложного состава, включая барит $BaSO_4$, в скважинах, трубопроводах, установках подготовки нефти.

Ингибитор представляет жидкость со слабым запахом аммиака с хорошей растворимостью в минерализованной воде с содержанием ионов кальция до 25 г/л. Ограниченная растворимость в спиртах, нерастворим в нефти и углеводородах, малотоксичен.

Плотность, г/см ³	1,11 - 1,222
Вязкость при -30°C, мПа·с.....	49
Температура, °C:	
кипения.....	110 - 120
замерзания.....	-40
рН.....	6.

Удельный расход реагента 10-20 г/т.

Опытно-промышленные испытания СНПХ-5301 в нефтедобывающих скважинах и на замерных установках типа «Спутник» месторождения Жетыбай (Казахстан) показали его высокую ингибирующую способность. После ингибирования скважины длительное время работали при стабильных дебитах жидкости, в то время как до обработки они резко падали. Отмечалась и хорошая адсорбционная спо-

способность реагента в пласте. При исходной концентрации реагента 5-30 мг/л его вынос с попутно добываемой продукцией достигал 5 мг/л за 130 суток. На замерных установках «Спутник» скорость солевых отложений после ингибирования снижалась с 0,24 до 0,014 мм/сут.

СНПХ-5306 (Научно-производственное объединение «Нефтепромхим», г. Казань). Ингибитор с композиционным составом на основе азотфосфоросодержащих соединений предназначен для предотвращения отложений сульфата и карбоната кальция, магния, сульфата бария в водных и водонефтяных системах.

Реагент представляет прозрачную светло-желтую жидкость с хорошей растворимостью в минерализованной воде с содержанием ионов кальция до 25 г/л. Нерастворим в нефти и углеводородах. Обладает защитным антикоррозионным действием:

Плотность, г/см³.....1,1731
рН..... 5.

Удельный расход реагента 10-20 г/т.

В последнее время в научно-исследовательском институте ОАО «НИИнефтепромхим» разработана серия ингибиторов солеотложения типа СНПХ нового поколения, наиболее известные из которых приведены ниже.

СНПХ-5301М - по предотвращению процесса осаждения сульфата бария, кальция, карбоната кальция в водно-нефтяных, водных, теплоэнергетических и промышленно-охлаждающих системах с эффективной концентрацией ингибирования 30-50 грамм на тонну обрабатываемой воды в зависимости от степени ее насыщения солями. Ингибитор представляет собой жидкость с температурой замерзания минус 30°С. Реагент не горюч, взрывоопасен, но малотоксичен, не оказывает отрицательного влияния на процессы подготовки и переработки нефти и нефтепродуктов, проявляет свойства ингибитора коррозии.

СНПХ-5311 - ингибитор обладает высокой эффективностью предотвращения при добыче нефти карбонатных отложений в условиях высокой минерализации нефтяных вод с эффективной концентрацией реагента 10-20 грамм на тонну /л, а при концентрациях 30 грамм на тонну предотвращает отложения сульфата бария. Ингибитор обеспечивает противонакипную активность в теплообменных установках, в частности термохимического обезвоживания и обессоливания нефти, а также защиту глубинно-насосного и поверхностного нефтепромыслового оборудования.

Ингибитор представляет однородную жидкость светло-желтого цвета со следующими основными характеристиками:

Плотность при 20°C, г/см ³	1,16
pH.....	2,5-6,5
Температура застывания, °C.....	-50
Эффективность ингибирования, %.....	не менее 80.

Реагент хорошо растворим в воде, малотоксичен, взрывоопасен, трудногорюч, не оказывает отрицательного влияния на подготовку и переработку нефти и нефтепродуктов. Скорость коррозии составляет 0,015 мм/год.

СНПХ-5312 - предназначен для защиты нефтепромыслового оборудования от отложения солей сульфата и карбоната кальция в условиях высокоминерализованных попутно добываемых с нефтью вод. Ингибитор представляет умеренно опасное жидкое вещество с хорошей совместимостью с минерализованными водами и температурой застывания минус 50°C. Ингибитор не оказывает отрицательного влияния на процесс подготовки нефти и нефтепродуктов.

Ингибитор выпускается в виде двух марок: СНПХ-12С (кислой формы) и СНПХ-12Т (нейтральной формы), характеристика которых приведена ниже:

Марка.....	С	Т
Плотность при 20°C, г/см ³	1,09	1,08
pH.....	1,0-1,8	5,5-7,5
Температура застывания, °C.....	-40	-45
Эффективность ингибирования, %.....	80	80.

Ингибитор марки «С» представляет однородную жидкость светло-желтого цвета, обладает повышенной совместимостью с пластовой и попутно добываемой с нефтью водами и используется для предотвращения отложений сульфата и карбоната кальция. СНПХ-12 марки «Т» - представляет однородную жидкость желтого цвета и в виде метанольной формы хорошо растворим в пресной воде. Ингибитор предназначен для предотвращения отложений сульфата и карбоната кальция, а также сульфата бария с эффективной концентрацией 20 грамм на тонну обрабатываемой жидкости.

СНПХ-5313 - предназначен для защиты скважин и нефтепромыслового оборудования от отложений карбоната кальция и сульфида железа с эффективной концентрацией ингибитора 50-100 грамм на тон-

ну попутно добываемой воды в зависимости от содержания ионов железа и сероводорода. Подача ингибитора осуществляется непрерывно или периодически.

СНПХ-5313 - умеренно опасное вещество и представляет жидкость зеленовато-коричневатого цвета со следующей основной характеристикой:

Плотность при 20°C, г/см ³	1,267
рН.....	2,7-3,2
Температура застывания, °С.....	-32
Эффективность ингибирования, %.....	75.

Ингибитор не оказывает отрицательного влияния на процесс подготовки нефти и нефтепродуктов.

СНПХ-5314 - для ингибиторной защиты нефтепромыслового оборудования от отложений, включающих оксиды и гидрооксиды железа, а также для предотвращения отложений карбоната кальция и сульфата бария. Подача ингибитора осуществляется непрерывно или периодически в количестве 50-70 грамм на тонну обрабатываемой воды. Ингибитор представляет жидкость коричневого цвета и имеет следующую основную характеристику:

Плотность при 20°C, г/см ³	1,25-1,28
рН.....	5,5-6,5
Температура застывания, °С.....	-35.

СНПХ-5314 - хорошо растворим в воде, взрывоопасен, труднотопяч, не оказывает отрицательного влияния на процесс подготовки нефти.

Все вышеприведенные ингибиторы серии СНПХ испытывались в нефтепромысловых условиях и нашли применение на практике.

Поликомплексоны получают все большее применение в нефтепромысловом деле, и на их основе ведутся ингибирующие разработки для борьбы с солевыми отложениями при добыче нефти.

В работе А.С. Пантелеева, Л.Т. Дытюка, Р.Х. Самакаева и др. [2000 г.] показано производство поликомплексона, что отражено на схемах (рис. 7.8 и рис. 7.9).

Синтез поликомплексона по схеме на рис. 7.8 проводится при взаимодействии полиэтиленполиамина (ПЭПА) с формальдегидом фосфористой кислоты по реакции Манниха (а.с. № 401692, СССР).

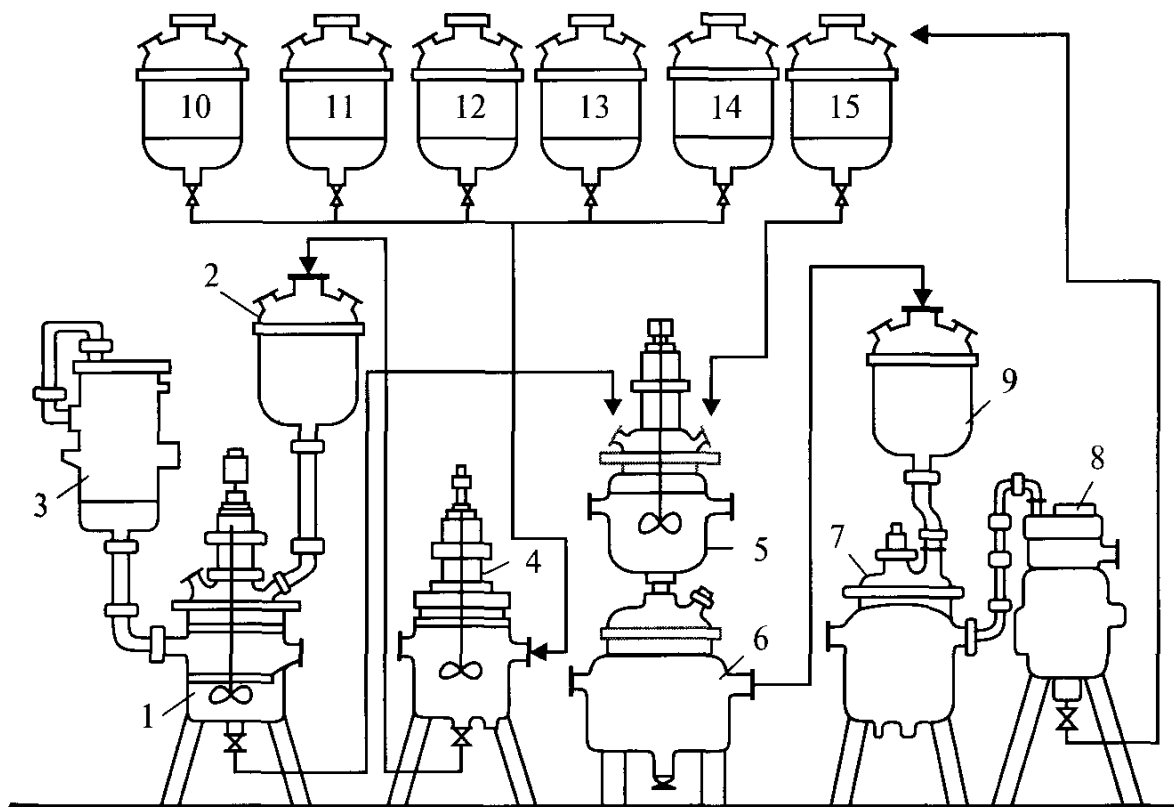


Рис. 7.8. Схема производства поликомплексона периодическим способом:
 1 - реактор для производства синтеза; 2, 9, 10 - (H_3PO_3), 11 - (HCl); 12 - (H_2O);
 13 - (CH_2O); 14, 15 - (изопропиловый спирт) - мерники; 3 - теплообменник;
 4 - реактор для подготовки смеси; 5 - осадитель поликомплексона;
 6 - отстойник; 7 - испаритель; 8 - холодильник.

После загрузки в мерники 10-13 исходных компонентов (рис. 7.8) и подачи их в реактор 4 для приготовления фосфатной смеси, в реактор 1 загружается полиэтилен-полиамин. Фосфатная смесь готовится 15-20 мин. при температуре 20-25°C, после чего подается в мерник 2, из которого далее в реактор 1 для реакции с полиэтиленполиамином. Время реакции 2-3 часа с температурой реакционной среды 98-100°C. После синтеза ПК подается в отделитель 5, в который из мерника 15 поступает изопропиловый спирт, и далее через отстойник 6 после 30-60 мин. удаляется. Смесь спирта с не прореагировавшими веществами отводится в мерник 9, и в испарителе 7 регенерируется изопропиловый спирт, который вновь подается в мерник 15.

Для получения поликомплексона в соответствии с техническими требованиями (ТУ 6-05-1363-70) рекомендуется использовать полиэтиленполиамин марки А, Б, В, Г или их смеси.

Поликомплексон с метилфосфоновой группировкой получают также с использованием треххлористого фосфата (PCl_3) по схеме на рис. 7.9 (патент США № 3613788).

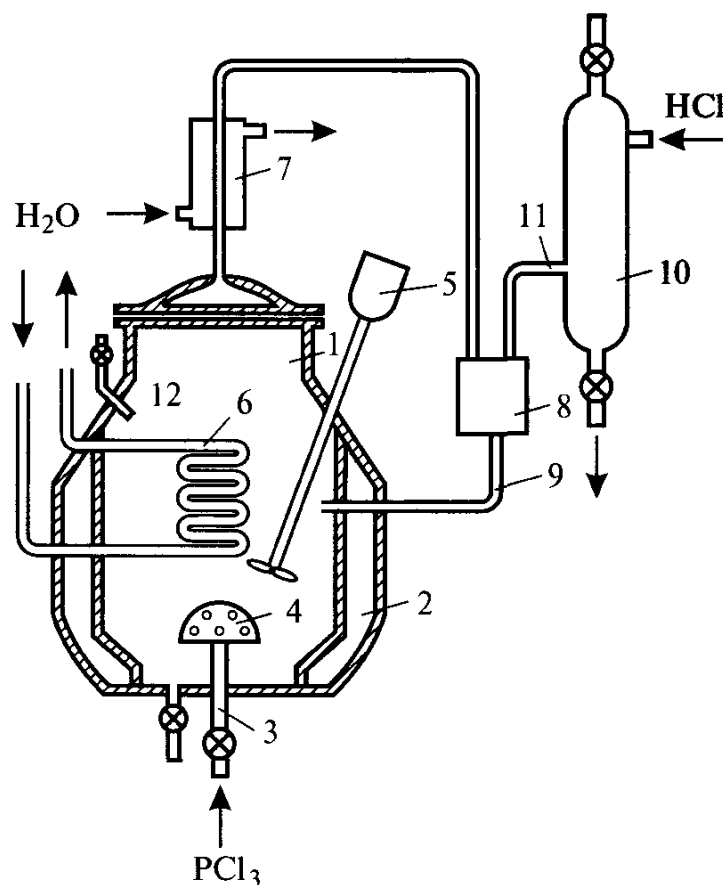


Рис. 7.9. Схема получения комплексона с использованием треххлористого фосфата (PCl_3):

1 - реактор; 2 - обогревательная рубашка; 3 - ввод треххлористого фосфата; 4 - разбрызгиватель; 5 - мешалка с электродвигателем; 6 - охлаждающий змеевик; 7 - обратный холодильник; 8 - ловушка; 9 - возвратная линия; 10 - система скруббер; 11 - линия, соединяющая скруббер с ловушкой.

Треххлористый фосфат через ввод 3 и разбрызгиватель 4 медленно подается в реактор с водой 1, где интенсивно перемешивается с помощью мешалки от электродвигателя 5. Поскольку вследствие изотермической реакции введенного расчетного количества PCl_3 с водой температура поднимается, осуществляется водное охлаждение с помощью змеевика 6 до температуры 93-100°C для завершения реакции с образованием H_3PO_3 . В результате реакции $5PCl_3 + 15H_2O = 5H_3PO_3 + 15HCl$ возможна перегонка HCl через обратный холодильник 7 в скруббер 10. После полной реакции PCl_3 в реакторе 1 и предварительного охлаждения реакционной массы до 37-48°C через патрубок 12 подается необходимое количество ПЭПА, а по достижению температуры в реакторе до 93-104°C постепенно в течение 5 часов добавляется раствор формальдегида CH_2O . Молярное количество CH_2O и H_3PO_3 должно быть равным. Смесь выдерживается в течение 6 часов при температуре 93-98°C. Для регулирования pH 9-10 в реакционную массу добавляется раствор $NaOH$ или KOH .

На старых месторождениях, вступающих в позднюю стадию разработки, в комплексных осадках получают распространение соли сульфида железа, как результат не только активной коррозии оборудования, но и деятельности сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ). Для борьбы с микробиологической зараженностью среды разработан широкий спектр ингибирующих композиций на основе биоцидов, представляющих собой азото-, кислородо- и галогенсодержащие органические и неорганические соединения. Для подавления наиболее распространенных в условиях нефтяных месторождений планктонных форм СВБ предпочтительное использование получили следующие ингибиторы-бактерициды отечественного производства, обеспечивающие полное подавление до 10^5 клеток в одном миллилитре:

СНПХ-1002 - с температурой замерзания минус 30°C при эффективных дозировках 0,4-0,5 г/л;

СНПХ-1004, проявляющий одновременно свойства ингибитора коррозии при температуре замерзания минус 40°C при эффективных дозировках 0,15-0,3 г/л;

СОНЦИД-8101 - с температурой замерзания минус 40°C при эффективных дозировках 0,25-0,35 г/л;

ЛПЭ-11 - для использования в летнее время с температурой замерзания до минус 6°C при эффективных дозировках 0,5-0,7 г/л;

КАЛАН, как нейтрализатор сероводорода с температурой замерзания минус 20°C при эффективном дозировании 0,2 г/л.

В табл. 7.5 для предотвращения осадков с содержанием сульфидов железа в зависимости от преобладающего состава солей исследована возможность использования следующих ингибирующих композиций [Ф.С. Гарифуллин, 2002 г.].

Отечественными производителями был рекомендован целый ряд ингибиторов для предупреждения солеотложений, которые обладают эффективным действием, но не нашли промышленного производства.

К ним можно отнести ингибиторы ВНИИПАВ типа ИС, корсолин, ФТОА (для карбонатно- и сульфатно-кальциевых отложений с эффективной дозировкой 5 мг/л), ДОТА (для сульфатно-бариевых отложений с дозировкой 30 мг/л).

Во ВНИИИРЕА помимо целой серии ингибиторов типа ИСБ предложен реагент ИКК-9, показавший эффективность для предотвращения карбонатно- и сульфатно-кальциевых отложений с дозировкой 10-20 мг/л. Уральским лесотехническим институтом (УЛТИ) кроме модификаторов реагента ПАФ предложен ингибитор ИОМС для предотвращения образования осадков сульфата кальция с дозировкой в пределах 10 мг/л. В качестве ингибитора предупреждения отложений сульфата бария НПО «Союзнефтепромхим» рекомендует реагент ОМЭД-1. В последнее время все большее внимание обращается

на создание композиций многофункционального действия. Примером может являться разработанный ОАО «НИИнефтепромхим» ингибитор ИКД-2 - ингибитор смешанных отложений, включающий органические (парафин) и неорганические (соли) соединения. Исследования показали эффективность ИКД-2 для предотвращения солепарафиновых отложений при совместном использовании с ингибиторами коррозии и деэмульгаторами.

Таблица 7.5

**Композиционные составы для предотвращения солевых осадков
с содержанием сульфидов железа []**

Состав ингибирующей композиции	Оптимальное соотношение	Дозировка, г/м ³	Примечание
Гипсоуглеводородносульфидный осадок			
Инкредол-1 СНПХ-1004 (Сонцид)	3 2	300	
ИСБ-1 СНПХ-1004 (Сонцид)	3 2	300	
Дифонат СНПХ-1004 (Сонцид)	4 2	1000	
Карбонатуглеводородносульфидный осадок			
Инкредол-1 Сонцид	3 2	30	Инкредол может быть заменен ИСБ, Дифонатом с увеличением концентрации в 1,5 раза.
Инкредол-1 Сонцид Амфикор	3 1,5 0,5	50	Сонцид может быть заменен бактерицидом СНПХ-1040 с той же концентрацией.
Инкредол-1 Сонцид НСI Амфикор	3 1,5 1,0 0,5	30	
Инкредол-1 Сонцид НСI Амфикор КФВК	3 1,5 0,5 0,5 0,5	50	

Примечание: Амфикор - ингибитор коррозии из расчета 10% от объема композиции; КФВК - кремнефтористоводородная кислота из расчета 10% от объема композиции; ИСБ-1 и Дифонат - ингибиторы солеотложения, готовятся в пресной воде, а ингибитор Инкредол-1 — в попутно добываемой воде в объеме 10 м³.

В ТатНИПИнефть совместно с компанией Backer Performans Chemicals ведутся разработки ингибиторов нового поколения с целью резкого уменьшения дозировки дорогих химических реагентов без снижения технологического эффекта.

Помимо вышеописанных композиций, существует множество других ингибирующих составов для предотвращения отложений неорганических солей при различных технологических процессах, в том числе и многофункционального действия, которые, главным образом, используются в зарубежной практике.

7.1.2. ЗАРУБЕЖНЫЙ ОПЫТ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

Наряду с ингибиторными композициями для предупреждения отложений неорганических солей при добыче нефти, разработанными в Канаде, Великобритании, Франции, Германии, Швеции и др., наибольший прогресс в этой области достигнут в США. Ввиду многочисленности разработанных реагентов и их композиций приводится краткий анализ лишь для тех, которые достаточно подробно освещены в отечественных изданиях, эффективно испытаны и представляют практический интерес. Особое внимание уделено ингибиторам, испытанным на отечественных месторождениях.

В зарубежной практике, в частности в США, широкое распространение получили ингибиторы с «пороговым эффектом», блокирующие зарождающиеся центры кристаллизации и подавляющие рост кристаллов солей, удерживая их в растворе во взвешенном состоянии. К таким ингибиторам относятся неорганические полифосфаты, органические фосфаты и фосфонаты, соли сульфокислот, алкил-, арилсульфонаты и др. Органические ингибиторы «порогового эффекта» обычно применяются в виде 20-30%-ных водных растворов с добавкой спиртов для понижения температуры замерзания.

Для предупреждения солеотложений полифосфаты используются либо в твердом виде, либо в виде растворов с синергическими добавками. Твердые полифосфаты довольно медленно растворяются и успешно применяются на забое скважин и в трещинах гидроразрыва пласта (ГРП). При ГРП твердые полифосфаты позволяют избежать образования солевых осадков от полугода до 6 лет. Недостаток в том, что при низких значениях pH пластовых вод резко увеличивается растворимость реагента, а кислотные обработки приводят к образованию ортофосфата с выпадением фосфата кальция. Дешевле оказалось применение жидких полифосфатов, однако сокращалась продолжительность их удержания в пласте.

Таблица 7.6

Ингибиторы для предупреждения отложений гипса

Фирменное название ингибитора	Химическое название	Концентрация в водном растворе, г/л
Corext 7640	Органический фосфат	0,001-10,0
Visco 959	Органический фосфат	0,001-2,0
Degust Z 010	Этандвуфосфоксикислота	0,001-2,0
Dowell L 37	Тринитрилтрифосфокислота	0,001-3,0

Против отложений гипса на месторождениях США активно использовались водные растворы на основе кислого органического фосфата (этоксилированные или аминзамещенные органические фосфаты, органические фосфонаты и им подобные).

В табл. 7.6 приведены выпускаемые промышленностью США отдельные типы ингибиторов на основе органических фосфатов и их концентрации, которые могут быть использованы для предупреждения отложений гипса.

На основе органических фосфатов с целью предупреждения солеобразований при добыче нефти на отечественных месторождениях испытывались композиционные ингибиторы типа «SP» фирмы «Петролайт» (США), характерные из которых представлены в табл. 7.7.

Таблица 7.7

Характеристика ингибирующих композиций типа «SP»

Свойства	SP-181		SP-191		SP-203
	летний	зимний	летний	зимний	
Плотность при 15,5°C, г/см ³	1,13	1,08	1,2	1,05	1,13
Вязкость, мПа·с: при 21,1°C	17	12	20	18	15
при 37,8°C	13	9	15	12	10
при 54,4°C	8	2	10	5	8
при минус 20°C	38	-	-	-	-
Температура, °C:					
вспышки	>60	38	60	32	43
застывания	< - 9	- 40	- 9	- 43	- 40
термостойкости	до 80	до 80	до 80	до 80	до 80

Ингибиторы хорошо растворимы в воде и квалифицируются как горючие вещества с категорией пожароопасности «Б». Совместимость композиций с минерализованными пластовыми водами зависит от содержания в последних ионов кальция.

При содержании в пластовой воде ионов кальция до 1 г/л совместимы водные растворы ингибитора SP-203 с массовым содержанием 2-8%, при содержании кальция до 4 г/л совместимы 2%-ные растворы SP-181, а при наличии ионов кальция 6-10 г/л - растворы SP-191 с

массовым содержанием до 8%. Коррозионная активность водного раствора SP-203 для стали-3 при концентрации 10% составляет 4,08 г/м² в час, а при 100% - ной концентрации составляет 0,88 г/м² в час.

Ингибиторы типа «SP» применяются путем непрерывного и периодического дозирования в затрубное пространство скважины или путем разовой закачки в ПЗС.

Общий расход реагента для закачки в ПЗС определяется расчетом, но не менее 400 кг с выдерживанием для адсорбции от 8 до 24 часов. В качестве продавочной жидкости используется вода и нефть.

Рекомендуемая дозировка для SP-181 и SP-191 - в пределах 15-20 г/м³, для SP-203 с целью предупреждения сульфата бария - 30-50 г/м³.

Рекомендованный как универсальный (для предупреждения отложений карбоната кальция, сульфата кальция и бария) ингибитор SP-203 сравнивался по своей эффективности с другими ингибиторами, предложенными фирмой «Малко» - Швеция (SI 409 F, SI 412 F, SI 413), фирмой «Хехст» - Германия (Ное E2870, Ное E2871, Ное E2849). Результаты показали, что ингибитор SP-203 по эффективности действия (продолжительности растворяющей способности солей в растворе с ингибитором) превосходит приведенный ряд ингибиторов (рис. 7.10 и 7.11).

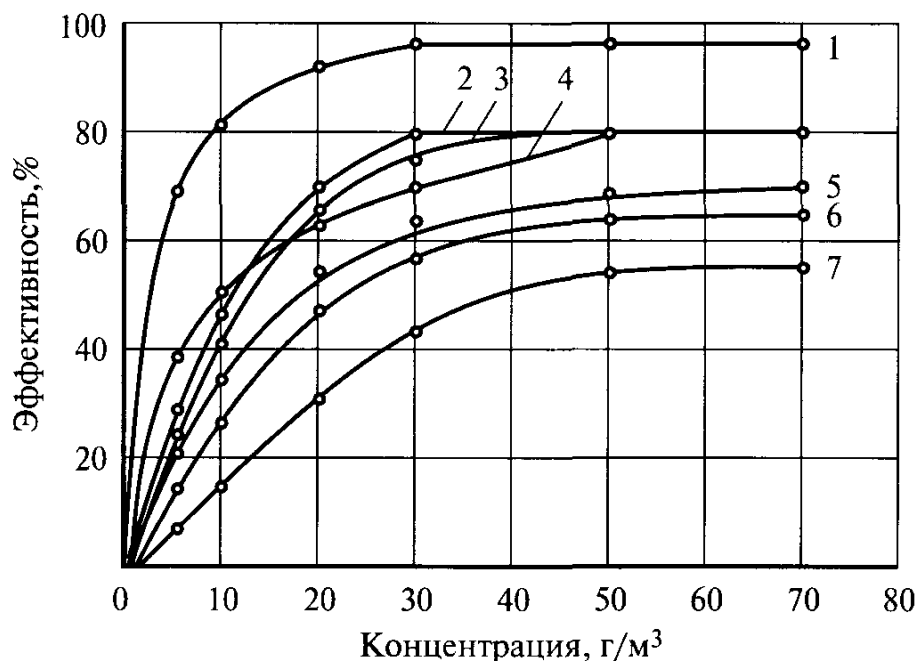


Рис. 7.10. Сравнительный эффект ингибирования карбонатно-кальциевых отложений реагентами:

1 - SP-203, 2 - SI 413, 3 - SI 409F, 4 - SI 412F, 5 - Ное E2849, 6 - Ное E2871, 7 - Ное E2870.

По условиям применения, подобно ингибитору SP-181, в отечественной нефтепромысловой практике для предупреждения отложе-

ний карбоната и сульфата кальция и сульфатных солей бария и стронция использована многокомпонентная композиция фирмы «Esso» корексит 7647, представляющая светло-коричневую жидкость со следующими свойствами:

Плотность при 15,50С, г/см ³	1,16
Вязкость, мПа×с:	
при 4,5°С.....	40
при 37,8°С.....	9
Температура, °С:	
вспышки.....	80
застывания.....	-23,3
термостойкость.....	260.

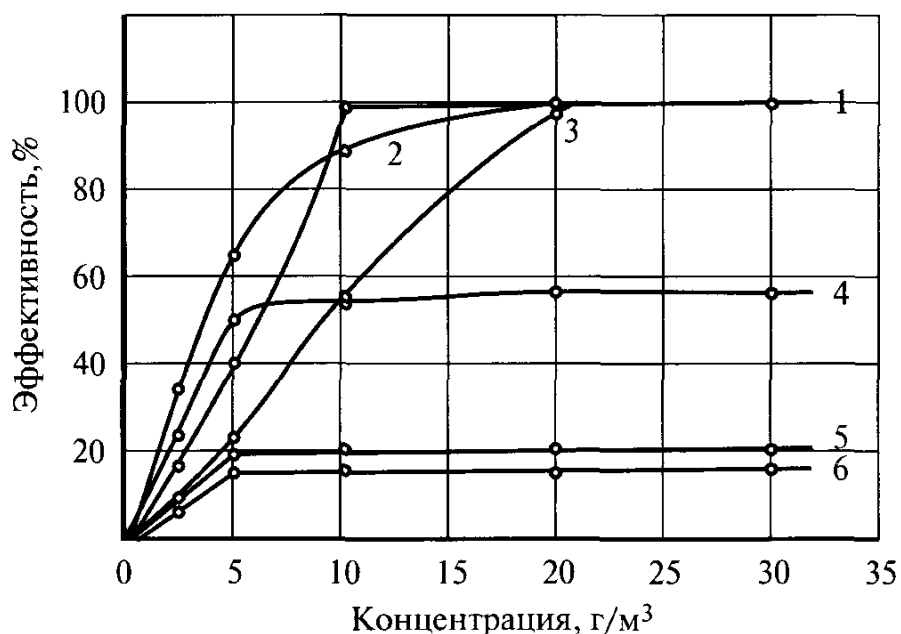


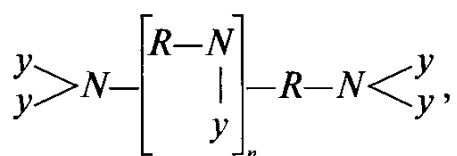
Рис. 7.11. Сравнительный эффект ингибирования сульфатно-кальциевых отложений реagenтами:

1 - SP-203, 2 - Ное E2870, 3 - Ное E2849, 4 - Ное E2871, 5 - SI 412F, 6 - SI 413.

Композиция — горючее вещество с категорией пожароопасности «Б». Водный 2%-ный раствор ингибитора совместим с пластовой водой с содержанием ионов кальция не более 5 г/л. Расход при дозировке для предотвращения отложений сульфата и карбоната кальция составляет 15 г/м³, при отложениях сульфата бария - 50 г/м³ обрабатываемой воды. Ингибитор служит для обработки скважин, глубинно-насосного оборудования, теплообменных аппаратов системы подготовки нефти и воды.

Применительно к отечественным месторождениям испытывались также такие известные в зарубежной практике ингибиторы пре-

дупреждения отложения солей, как Деквест-2015 и Деквест-2064, ингибиторы фирмы «Servo» (Cs-31, Cs-71, Cs-50), ингибиторы марки Виско и др.



где $y - \begin{array}{c} HO \\ HO \end{array} > P-CH_2$ – радикал метилфосфоновой кислоты;

$\left[\begin{array}{c} R-N \\ | \\ y \end{array} \right]_n$ – радикал алкиленаминметилефосфоновой кислоты;
 $R - C_6H_{12}$;
 n – целое число от 1 до 5.

Для предотвращения отложений сульфатно-кальциевых и бариевых солей в пласте из соединений полиорганических кислот используется сольполиалкилен-полиамин-полиоксиметилефосфоновой кислоты с вышеприведенной структурной формулой.

Обработка пласта осуществляется раствором данной соли в воде с концентрацией от 2 до 50% вес, после чего закачивается щелочь в количестве на 10-20% больше необходимого количества закачиваемой кислоты. Кроме солеотложений, данная композиция является хорошим ингибитором против коррозии оборудования и закисных соединений железа.

Большое внимание уделено применению фосфорорганических соединений, действие которых в том, что при введении в раствор с содержанием солеобразующих ионов, они ведут себя как диспергаторы твердой фазы. Вступая во взаимодействие с одним из солеобразующих ионов и блокируя микрокристаллы соли, они предотвращают выпадение осадка. Фосфорорганические соединения отличаются большей сорбируемостью на поверхности породы по сравнению с полиорганическими кислотами (табл. 7.8).

К тому же адсорбция органофосфорных ингибиторов обратима.

Таблица 7.8

Сорбция ингибиторов на поверхности сорбента (песок)

Тип ингибитора	Объем раствора на единицу веса сорбента	Исходное количество ингибитора в растворе, мг	Сорбирующееся количество ингибитора, мг/м ²
Органофосфорные соединения	1	15	2,49
Полиорганические кислоты	1	15	2,34

Примечание: общая поверхность сорбента 6,0255 м².

Из фосфорорганических соединений для ингибирования сульфатных солей используется нитрилтриэтиленовая кислота, полифосфорная кислота с оксиаминами, замещенные алкиламинами с фосфорнокислыми группами, эфиры полифосфорных кислот и др. В качестве ингибиторов отложения солей в нефтяных скважинах используются оксиаминфосфаты, получаемые при реакции полифосфорной кислоты или фосфорного ангидрита с оксиаминами, диэтанол- или триэтаноламином с последующей нейтрализацией. Для аккумуляирования и удаления из ПЗС гипса используется раствор алифатического амина в изопропиловом спирте. Например, в ПЗС закачивается раствор олеиламина в изопропиловом спирте с концентрацией 5-15% и выдерживается не менее 2 часов. Затем оторочка раствора проталкивается изопропиловым спиртом в пласт (патент США № 3656551).

На нефтяных месторождениях США (штат Техас) для предотвращения сульфатных солеотложений успешно использованы смеси из гидроксильных аминов, которые могут быть как простые (ди- или триэтиламин), так и сложные (с одной или несколькими гидроксильными группами). Предложено около 24 химических смесей из гидроксильных аминов, содержащих, по крайней мере, восемь атомов углерода, присоединяемых к азотному амину, и некоторые ПАВ.

Для обработки нефтяных скважин с целью предотвращения образования солей используются эфиры полифосфорных кислот. Например, для ингибирования сульфатных отложений предложены водные растворы эфира фосфорной кислоты со щелочными реагентами. Для замедления солеобразований в водный раствор может добавляться 0,001-0,05% эфира полифосфорной кислоты или его соли, например Na - или NH_4 -соль.

При выпадении солей из минеральных растворов рекомендуется (Великобритания, США) вместе с известными водорастворимыми полиэлектролитами и полифосфатами закачивать в нефтяную скважину твердый полимерный материал с молекулярным весом 1000-15000. Указанный материал является производным моноолефина и содержит боковые группы, по меньшей мере 50% которых являются карбоксильными группами.

Последние нейтрализованы достаточным количеством соединения, содержащего катион (щелочноземельный металл, хром, алюминий, железо, кобальт, цинк, никель и медь) для придания полимеру растворимости в воде при 25°C не более 0,005% вес. Такие вещества рекомендуется закачивать в пласт при высоком давлении с расклинивающим агентом, образующим трещины, в которых они осаждаются. Предпочтительными полимерными материалами против солевых осадков являются соли щелочноземельных металлов, гидролизированных полиакрилонитрила или

полиакриламида. Например, для предотвращения карбонатов и сульфатов используют поливалентную соль металлов полиакриловой кислоты молекулярного веса 17000-50000 или гидролизованного полиакриламида молекулярного веса 100-8000 с 10-50% негидролизированных амидных групп. Для получения соли используются щелочные металлы цинка, меди, свинца, железа, хрома, алюминия. Ингибитор является медленно растворимым соединением, обеспечивающим длительный период его действия, и используется на забое скважины или вводится в трещины при ГРП (патент США 3704750).

Таблица 7.9

Композиции для предотвращения солеотложений при добыче нефти по данным зарубежного опыта

Композиционные составы	Назначение и условия применения
Состав на основе фосфоновой кислоты, % вес: Ингибитор (нитрилтриэтиленовая фосфоновая кислота с $pH < 2,2$1 добавка $FeCl_3 \times 6H_2O$ 5	Осаждение солей с многовалентными металлами внутри пласта. Раствор закачивается в продуктивный пласт при $P > P_{пл}$ в течение 3 часов. Обработки через 2 месяца.
Состав на основе фосфорорганического соединения, % вес: Ингибитор (нитрилотриметилфосфоновая кислота, этилендиаминтетраметил-фосфоновая кислота, их аммонийные и щелочные соли)..20-30 Спирт (изопропиловый или диэтиленгликоль)..... 10-25 Адсорбирующий реагент (алкиламины или дидодецилдиметиламмонийхлорид..... 0,1-10 Вода.....40-60	Для предотвращения отложений солей кальция, бария и магния в нефтяных скважинах и призабойной зоне.
Состав на основе эфира фосфорной кислоты, % вес: Эфир фосфорной кислоты..10-25 Щелочной реагент (гликоль или низший спирт)..... 40 Вода.....остальное	Используется для предупреждения сульфатных отложений в скважинах. Эфир может быть получен этоксилированием тридецилового спирта с последующим фосфорилированием. Щелочной реагент необходим для создания оптимальной величины $pH=7-8$.
Состав на основе полифосфорной кислоты, частей: Полифосфорная кислота....400 Триэтаноламин.....250 Вода.....250	Состав используется против отложений сульфатов кальция и бария, карбонатов кальция на металлических поверхностях насосов, труб, резервуаров и др. нефтяного оборудования. Перед добавлением воды (250 частей) смесь нагревают до $130^\circ C$, выдерживают с данной температурой один час и охлаждают.

С целью предотвращения совместно с парафином образования таких солей, как сульфатов бария и кальция, в скважинном оборудовании при заводнении в нагнетаемую в пласт воду добавляют небольшое количество ингибитора алкоксиального водорастворимого полимера акриловой кислоты с молекулярным весом порядка 3000-20000, алкоксилированного 2-60%-ной окисью этилена или пропилена (патент США №3880765).

Для предупреждения на поверхности труб сульфатно-бариевых и других солей используется сополимер винилсульфоната натрия и полиалкиленгликольмоно- или диметакрилата, вода с рН в кислой среде, сополимер с молекулярной массой от 2000 до 30000 (патент США № 5360065).

Известны также полимеры на основе 2-акриламидометил-пропилсульфонатов или сульфоновой кислоты, применяемые для разжижения осадков солей и диспергирования их в водных системах.

Для общей характеристики в табл. 7.9 приведены рецептуры и условия применения некоторых из наиболее известных в России ингибирующих композиций для предотвращения осадкообразования неорганических солей, применяемых в нефтепромысловой практике зарубежных месторождений в процессе их эксплуатации.

7.1.3. ПОДБОР ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ СКВАЖИН И ОБОРУДОВАНИЯ

Различные геолого-физические условия залегания нефти и особенности разработки залежей требуют подбора ингибиторов предупреждения отложения солей применительно к данному технологическому процессу. Ингибиторы должны отвечать определенным требованиям: обладать совместимостью с пластовыми и попутно добываемыми водами, термостойкостью, адсорбционно-десорбционной способностью, низкой коррозионной активностью, не влиять на ухудшение качества нефти, быть экологически безопасными и др. С целью упорядоченного подбора оптимального ингибитора для защиты оборудования от солеобразований в процессе подготовки нефти институтом ВНИИСПТнефть разработана методика (РД 39-1-641-81), предусматривающая следующие требования:

- По агрегатному состоянию в качестве ингибиторов допускаются только порошкообразные вещества и нерасслаивающиеся жидкости. Не допускается содержание в жидкостях крупновзвешенных и оседающих примесей. Содержание нерастворимых примесей допускается не более 1%. Температура застывания жидких реагентов не должна превышать минус 40°C;

- Величина индукционного периода (время появления твердой фазы в пересыщенном растворе осадкообразующей соли) не должна быть менее 10 минут;
- Ингибиторная система должна иметь полную совместимость с пластовой водой месторождения без расслаивания и образования осадка;
- При обработке нефти месторождения смесью ингибитора и деэмульгатора не должно увеличиваться содержание солей и воды. Ингибитор должен быть совместим с деэмульгатором;
- Ингибитор считается эффективным, если уменьшение скорости образования осадка на поверхности нагрева превышает 80% при расходе ингибитора не более 10 мг/л;
- Ингибитор должен быть термостабильным, то есть при нагреве рабочего раствора до 130°C эффективность действия не должна быть ниже 80%;
- Выдержанность ингибитора относительно коррозионной активности должна определяться скоростью коррозии стали марки Х18Н9Т и Ст.3 в рабочем растворе не более 0,05 мм/год.

Подбор ингибиторов в соответствии с вышеперечисленными требованиями производится в лабораторных условиях стандартными методами (методика ВНИИСПТнефть), однако возможны и нестандартные подходы, требующие определенных исследований, в частности, в области совместимости вод, коррозионной активности, адсорбционно-десорбционных процессов.

При применении отечественных ингибиторов солеотложений приготовление их рекомендуют на пресной воде, а в зимних условиях с добавками антифриза. В целях удешевления (почти вдвое) в зимнее время вместо антифриза при приготовлении ингибиторов часто используется минерализованная пластовая вода.

Совместимость ингибитора с пластовой водой в лабораторных условиях обычно определяется путем приготовления 10-ти граммовых растворов реагента в дистиллированной воде в соотношениях: 0,5 г: 9,5 см³; 1,0 г: 9,0 см³; 1,5 г: 8,5 см³; 2,5 г: 7,5 см³ и 5 г: 5 см³. Проба пластовой воды освобождается от нефти и мехпримесей экстракцией хлороформа. Проба воды с хлороформом в соотношении 10:1 отстаивается в течение 30 мин. После отделения хлороформа водная часть фильтруется через бумажный фильтр. Далее полученные растворы ингибитора смешиваются с 40 см³ подготовленной пластовой воды и отстаиваются в течение 3 часов. Если при этом смесь не мутнеет и не выделяется гель, то ингибитор данной концентрацией совместим с пластовой водой.

Ингибирующие свойства в значительной степени зависят от содержания в пластовых водах кальция. Поэтому критерием совмести-

мости может являться и то, что если при приготовлении 1-10%-ных растворов ингибитора в воде с определенным содержанием ионов Ca^{2+} (г/л) не наблюдается в течение 24 часов помутнение (выпадение осадка), то ингибитор при данной концентрации считается совместимым с данной водой.

Приготовление искусственных растворов по содержанию кальция обычно производится следующим образом. В 400-500 мл дистиллированной воды растворяется навеска $NaCl$ и $CaSO_4$, а в 250-300 мл той же воды - навеска $MgCl_2 \times 6H_2O$, $NaHCO_3$ и $CaCl_2$. Растворы смешиваются и доводятся дистиллированной водой до объема 1 литр. Например, для искусственного раствора с содержанием Ca^{2+} около 7 г/л готовится вода (№ 1) следующего солевого состава (г/л): $NaCl=151,932$; $CaCl_2=16,2$; $Na_2SO_4=2,947$; $NaHCO_3=0,277$; $MgCl_2 \times 6H_2O=4,0$. Для раствора с содержанием Ca^{2+} около 15 г/л - вода (№ 2) со следующим солевым составом: $NaCl=138,554$; $CaCl_2=41,616$; $CaSO_4=0,011$; $NaHCO_3=0,078$; $MgCl_2 \times 6H_2O=40,670$.

Таблица 7.10

Подбор ингибитора по содержанию в воде кальция

Содерж. Ca^{2+} в растворе, г/л	Объемное содержание реагента					
	0,1 мл (1%)	0,2 мл (2%)	0,4 мл (4%)	0,6 мл (6%)	0,8 мл (8%)	10 мл (10%)
0,5	0,78/9,12	0,78/9,02	0,78/8,82	0,78/8,62	0,78/8,42	0,78/8,22
1,0	1,56/8,34	1,56/8,24	1,56/8,04	1,56/7,84	1,56/7,64	1,56/7,44
2,0	3,12/6,78	3,12/6,68	3,12/6,48	3,12/6,28	3,12/6,08	3,12/5,88
4,0	6,25/3,65	6,25/3,55	6,25/3,35	6,25/3,15	6,25/2,95	6,25/2,75
6,0	9,37/0,53	9,37/0,43	0,37/0,23	9,37/0,03	-	-
6,0	-	-	-	-	4,0/5,2	4,0/5,0
8,0	5,33/4,57	5,33/4,47	5,33/4,27	5,33/4,07	5,33/3,87	5,33/3,67
10,0	6,67/3,23	6,67/3,13	6,67/2,93	6,67/2,73	6,67/2,53	6,67/2,33
12,0	8,0/1,9	8,0/1,8	8,0/1,6	8,0/1,4	8,0/1,2	8,0/1,0
15,0	10/-	10/-	10/-	10/-	10/-	10/-

Примечание: В числителе - приготовленная вода, в знаменателе - дистиллированная вода.

На воде № 1 готовятся пробы с содержанием кальция от 0,5 до 6 г/л, на воде № 2 - пробы с содержанием кальция от 6 до 15 г/л. К полученным пробам добавляется исследуемый ингибитор. Схема апробирования ингибиторов представлена в табл. 7.10.

Результаты опробования фиксируются по схеме в табл. 7.11.

Таблица 7.11

Результаты опробования совместимости ингибитора

Содержание ионов Ca^{2+} в растворе, г/л	Концентрация ингибитора в воде, объемные доли, %					
	1	2	4	6	8	10
0,5	Характер раствора					
1,0						
...						
15,0						
	прозрач.	прозрач.	мутный	и т.д.		

На примере месторождений Среднего Поволжья по вышеописанной методике были проведены исследования по определению совместимости с высокоминерализованными пластовыми целого ряда широко применяемых отечественных ингибиторов солеотложений на основе фосфоновых кислот типа ИСБ-1, ДПФ-1, полиэлектролитов с фосфоновыми группировками типа ПАФ, фосфорилированных этаноламинов типа ФТЭА, фосфорорганических соединений типа СНПХ и полимеров типа ИСП (табл. 7.12).

Таблица 7.12

Эффективность ингибиторных растворов в зависимости от способа их приготовления

Ингибитор	Концен- трация, г/л	Эффективность, %			
		Искусственный раствор		Пластовая вода	
		Приготовление ингибитора на воде			
		Пресной	Пластовой	Пресной	Пластовой
ФТЭА	5	50,6	-	49,7	-
	10	100	100	100	97,2
Инкредол-1	10	50,6	-	38,3	-
	20	100	95,4	100	97,0
ДПФ-1	5	50,6	-	68,2	-
	10	98,0	66,2	97,8	67,2
ПАФ-13А	10	98,7	-	51,9	-
	20	100	87,8	100	93,2
ИСП-2	10	89,0	-	73,7	-
	20	100	33,5	100	53,1
ИСБ-1	5	27,1	-	35,6	-
	10	96,8	33,9	97,8	19,8
СНПХ-5301	10	30,7	-	25,3	-
	20	68,3	24,8	53,8	11,3

Примечание: Растворы ингибиторов готовились на технической пресной воде и на пластовой с плотностью 1,16 г/см³. Опыты по определению эффективности растворов ингибиторов проводились на искусственно приготовленной и пластовой воде с содержанием 6,62 г/л ионов кальция и 2,97 г/л ионов сульфата при температуре 20 и 80°C с продолжительностью от 10 часов до 3 суток.

Установлено, что при приготовлении ингибирующих растворов на пресной воде, содержащей до 3 г/л ионов кальция, достигалась практически полная совместимость реагентов ИСБ-1, ДПФ-1, ПАФ-13А, СНПХ-5301, ИСП-1, ИСП-2, ФТЭА, Инкредол-1. При содержании в пластовой воде ионов кальция более 4 г/л реагенты СНПХ-5301 и ИСБ-1 с концентрацией в растворе 1-10% образовывали стойкую эмульсию с осадкообразованием, а реагенты ПАФ-13А, ИСП-1, ИСП-2 при концентрации до 2% сохраняли растворы прозрачными, при концентрации 5% растворы становились мутными, и при концентрации 10% появлялись осадки. С водами, содержащими ионы кальция до 11 г/л, совместимыми оказались ингибиторы типа ФТЭА, Инкредол-1 и ДПФ-1.

Таким образом, по результатам исследований (Г.А. Ефимова и др., 1985 г.), приведенных в таблице 7.12, можно видеть, что ингибиторы, приготовленные на пластовой воде, эффективны тогда, когда они хорошо совместимы с этой водой (ФТЭА, Инкредол-1, ДПФ-1).

Эффективность частично совместимых с пластовой водой ингибиторов солеотложения (ПАФ-13А, ИСП-1, ИСП-2) снижалась вдвое, а неэффективными оказались ингибиторы, с ней несовместимые (СНПХ-5301, ИСБ-1). Для сохранения ингибирующей способности плохо совместимых с пластовыми водами реагентов приготовление их рекомендуется производить на пресной воде.

Адсорбционно-десорбционные свойства являются одним из основных требований, которые предъявляются к ингибиторам солеотложений. С одной стороны, ингибитор должен сравнительно быстро и в большом объеме адсорбироваться на поверхности породы, а с другой - медленно десорбироваться в процессе эксплуатации скважины. Чем меньше и медленнее выносится из пласта реагент, тем больше период его ингибирующего действия.

Для изучения адсорбционно-десорбционных свойств пород-коллекторов залежей нефти (в качестве адсорбента используются любые среды, в том числе керны продуктивных пластов нефти) была разработана установка (Я. В. Ревизский, С. М. Карев, Ф. Л. Саяхов и др., 1980 г.), которая представлена на рис. 7.12. Установка собирается из стандартных узлов и устанавливается в термостатируемом боксе.

Изучение адсорбции заключается в том, что через колонку, заполненную пористой средой с определенной скоростью пропускается водный раствор ингибитора.

Профильтрованный раствор собирается в мерный цилиндр и анализируется до тех пор, пока его концентрация на входе и выходе из колонки с пористой средой не сравняется. Далее, закачанный в пористую среду раствор с предельной адсорбцией (с равной концентрацией ингибитора в растворе на входе и выходе из колонки) выдерживается

определенное время в статических условиях при закрытой системе, после чего раствор сливается в мерный цилиндр и определяется содержание ингибитора.

Десорбция ингибитора осуществляется промывкой пористой среды дистиллированной водой. Поступающий в мерный цилиндр фильтрат анализируется на содержание в нем ингибитора. Таким образом, находится оптимальное время выдержки раствора в контакте с пористой средой, обеспечивающее наиболее продолжительную десорбцию.

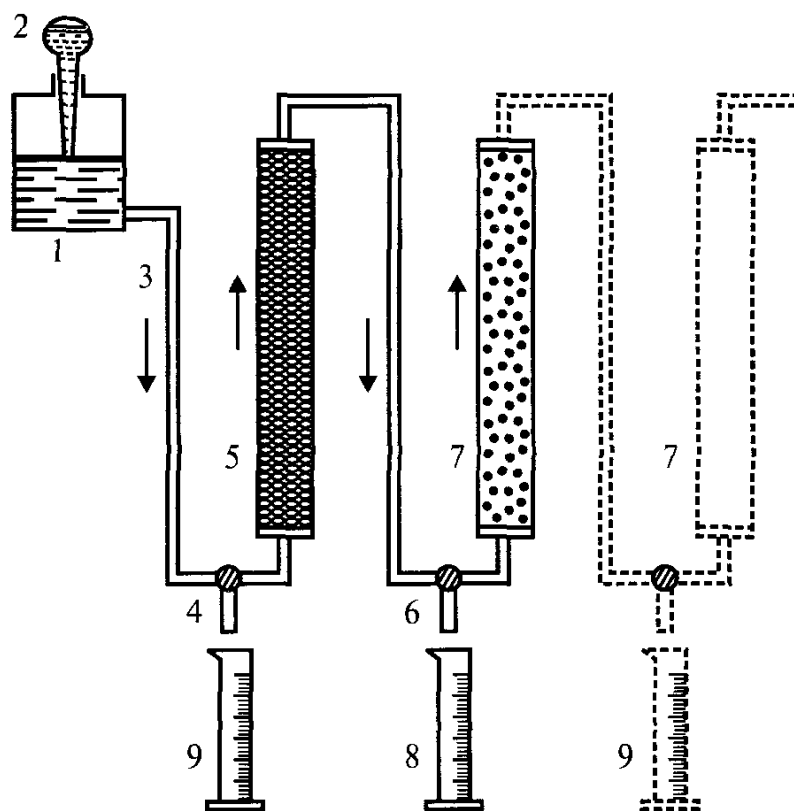


Рис. 7.12. Схема установки для изучения адсорбционно-десорбционных характеристик ингибиторов предупреждения отложения солей:

1 - сосуд для раствора; *2* - гидроаккумулятор; *3* - трубка; *4, 6* - трехходовые краны; *5* - колонка с идеальным грунтом; *7* - колонка с естественной породой; *8, 9* - мерные цилиндры.

Установка позволяет изучать адсорбционно-десорбционные процессы с разными ингибиторами на различных типах пород и в любых сочетаниях.

Поскольку адсорбционно-десорбционные характеристики ингибиторов отложения солей, полученные на искусственных пористых средах, отличаются от результатов, полученных при тех же условиях на насыпных моделях пород реальных пластов, то расчеты удельной адсорбции применительно к естественным породам осуществляются по формуле:

$$A_{\text{уд}} = \frac{\sum_{i=1}^n (C_0 - C_i) \times q_i - \sum_{j=n+1}^m C_j \times q_j}{S}, \quad (7.5)$$

где $A_{\text{уд}}$ - удельная адсорбция, мг/м²; C_0 и C_i - концентрация исходного раствора и раствора после адсорбции при прохождении через среду естественной породы, мг/м³; q_i - объем фильтруемой жидкости при адсорбции, м³; C_j - концентрация раствора на выходе из пористой среды при десорбции, мг/м³, q_j - объем фильтруемой жидкости при десорбции, м³; S - поверхность адсорбента, м².

Большое внимание при подборе ингибиторов отложения солей уделяется их ингибирующей активности относительно осадкообразования. Методы оценки эффективного действия ингибиторов подробно описаны в разделе 7.1.5. В данном случае рассматривается сравнительная оценка по степени влияния реагента на кристаллизацию солей в растворе по величине индукционного периода.

По индукционному периоду кристаллизации солей в неингибированных и ингибированных растворах различной концентрации оценивается скорость кристаллообразования по соотношению:

$$K \times t = \log \frac{C_0 - C_p}{C_i - C_p}, \quad (7.6)$$

где C_0 , C_p , C_i - соответственно исходная, равновесная для рассматриваемых условий и текущая (на данный момент времени) концентрация солевого соединения; K - константа скорости кристаллизации осадка из пересыщенного раствора; t - время кристаллизации.

Результаты расчетов для различных ингибиторов и их концентраций сравниваются между собой. Примером подобных сравнений могут служить исследования оренбургских нефтяников [А.С. Пантелеев и др., 2000 г.] по оценке эффективности ингибиторов на основе ПАВ.

Таблица 7.13

Результаты кристаллизации при различных дозировках ингибитора

Ингибитор	Дозировка, г/см ³	Константы скорости кристаллизации, мин.	
		K_1	K_2
Без добавок	-	0,02	0,0107
Аммофос	10	0,0084	0,0022
ГМФН	10	0,0013	0,0005
Аммофос	5	0,0059	0,0017
ГМФН	5	0,004	0,0016

Примечание: Результаты в таблице приведены по данным исследований [А. С. Пантелеев и др., 2000 г.].

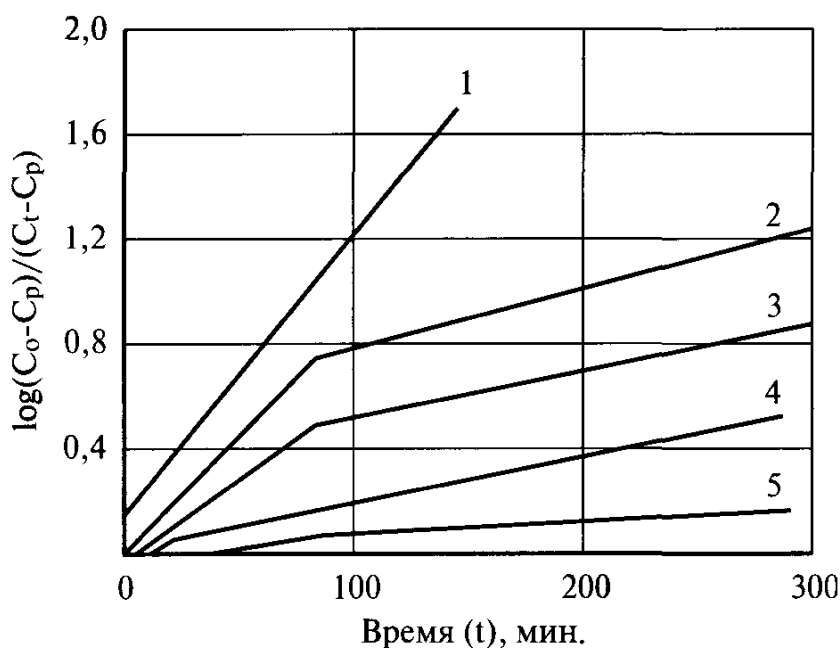


Рис. 7.13. Кинетика кристаллизации сульфата кальция из пересыщенных растворов:

1 - без ингибиторной добавки; *2, 3* - с добавкой аммофоса, соответственно, 10 и 5 г/м³; *4, 5* - с добавкой ГМФН, соответственно, 5 и 10 г/м³.

По результатам данных исследований на рис. 7.13 показана кинетика кристаллизации сульфата кальция из пересыщенных растворов с добавками ГМФН и аммофоса, свидетельствующая о линейной зависимости скорости кристаллизации на разных ее стадиях при различных дозировках ингибитора.

Из сравнения зависимостей на рис. 7.13 можно видеть, что весь процесс кристаллизации сульфата кальция характеризуется двумя скоростями (K_1 и K_2) и в области повышенных температур (исследования проводились при температурах 60-70°C) ГМФН эффективнее аммофоса (табл. 7.13).

Подобные результаты были получены и при испытании других ингибиторных добавок, в частности, промакриламида, гипана, ПАФ-1 [А. С. Пантелеев и др., 2000 г.].

Коррозионная активность ингибиторов солеотложения оценивается по уменьшению массы контрольных образцов (материалы, из которых изготавливается нефтепромысловое оборудование) после их погружения в ингибирующие растворы. Испытание осуществляется по следующим этапам.

Производится предварительная подготовка образцов. Уайт-спиртом очищается поверхность металла, далее смесью окиси кальция и окиси магния (1:1) поверхность обезжиривается, и в течение 1 мин образцы выдерживаются в 10 %-ном растворе соляной кислоты. После промывки проточной водой и высушивания образцы заворачиваются

в сухую фильтровальную бумагу и не менее 1 часа выдерживаются в эксикаторе с влагопоглотителем. Далее образцы взвешиваются с точностью до четвертого знака.

Подготовленные подобным образом образцы погружаются в подвешенном состоянии в раствор ингибитора объемом 700 см³, выдерживаются 30 суток и после извлечения промываются проточной водой. Продукты коррозии удаляются травлением в течение 5 мин. при комнатной температуре в растворе следующего состава, г/л: серная кислота - 84, аммоний лимоннокислый - 100, тиомочевина - 10, вода дистиллированная - до 1 литра. Остатки травильного раствора смываются водопроводной водой, затем дистиллированной, и удаляется влага с поверхности. После образцы заворачиваются в фильтровальную бумагу и помещаются в эксикатор.

По истечении 1 часа образцы взвешиваются с точностью до четвертого знака.

Скорость коррозии определяется из соотношения:

$$v_k = \Delta m / \delta S t, \quad (7.7)$$

где v_k - скорость коррозии, мм/год; Δm - потеря массы, г; δ - плотность металла образца, г/мм³; S - площадь поверхности образца, мм²; t - продолжительность испытания, год.

Ингибитор солеотложения отвечает антикоррозионным требованиям (5-й балл коррозионной стойкости по ГОСТ 13819-68), если на поверхности образцов отсутствуют язвы и питтинги, а скорость коррозии не превышает 0,1 мм/год.

При транспортировке жидких ингибиторов солеотложений в стальных емкостях и при длительных сроках их хранения в реакционную массу реагента вводится ингибитор кислотной коррозии, защитные действия которого определяются по формуле:

$$Z = 100(v_0 - v) / v_0, \quad (7.8)$$

где Z - защитное действие ингибитора кислотной коррозии, %; v_0 , v - скорость коррозии в растворе, соответственно, в отсутствии и присутствии ингибитора кислотной коррозии, г/м² × час.

Качество подготовки нефти не должно ухудшаться с применением ингибитора солеотложения; в связи с этим проводятся контрольные опыты (РД 39-1-641-81), суть которых в следующем. В термостатируемые сосуды емкостью 100 см³ заливается по 95 см³ нефти. В химических стаканчиках емкостью 10 см³ готовится смесь в дистиллированной воде по 1 см³ 0,1%-ного раствора деэмульгатора и 0,1; 0,5; 1 см³ раство-

ра ингибитора общим объемом 5 см³. Смесь в стаканчиках тщательно перемешивается и добавляется в термостатируемые сосуды с нефтью, где также перемешивается в течение 30 мин. при температуре 60°C с частотой вращения мешалки 10 с⁻¹. Далее смесь выдерживается в течение 1 часа в делительной воронке при температуре 60°C. После отделения отстоявшейся воды определяется в нефти потенциометрическим титрованием по ГОСТ 21534-76 содержание хлористых солей и по ГОСТ 2477-65 – содержание воды. Подобным образом выполняются определения с добавкой только реагента-деэмульгатора без ингибитора солеотложения. Далее опыты сравниваются. Ингибитор солеотложения не должен приводить к увеличению содержания солей и воды в нефти по сравнению с контрольным опытом с добавкой только реагента-деэмульгатора.

Термическая стабильность ингибитора солеотложения особенно важна при разработке залежей в условиях высоких пластовых температур. При этом обычно в лабораторных условиях ингибирующие растворы с различной концентрацией реагента в конической колбе емкостью 100 мл помещаются в камеру автоклава (типа ГК-101) и выдерживаются в течение 3 часов при температуре 130°C под давлением $0,3 \times 10^5$ Па. Затем температура постепенно снижается до комнатной, а давление до атмосферного.

Ингибирующая активность определяется в соответствии с РД 39-1-641-83 (раздел 2.5, рис. 2.1), и ингибитор считается термостабильным, если после термической обработки его эффективность превышает 80%.

В различных промысловых условиях при подборе ингибиторов с учетом термостойкости можно использовать и нестандартные подходы. Примером может служить метод подбора ингибиторов с использованием изотерм (НПО «Союзнефтепромхим»), который использован на месторождениях Ставропольского края, где в скважинах фиксировались осадки с одновременным содержанием кальцита $CaCO_3$ и барита $BaCO_3$. Суть построения изотерм по методике НПО «Союзнефтепромхим» (Ф.М. Саттарова и др.) заключается в том, что готовятся растворы вод по ионному составу, близкому к реальным попутно добываемым водам нефтяных залежей. Готовится смесь. В колбы объемом 250 мл заливается по 50 мл 1-го раствора приготовленной воды с добавлением соответственно 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,5; 5,0 мл 1%-ного и затем 3,75; 5,0 мл 2%-ного раствора исследуемого ингибитора. Все разбавляется соответственно 5,0; 4,5; 4,0; 3,0; 1,5; 0; 1,25; 0 мл дистиллированной водой с добавлением по 50 мл 2-го раствора приготовленной воды. Смеси перемешиваются и, накрытые часовым стеклом, выдерживаются в термостате 7-8 часов при температуре 80°C. После тщательного отфильтровывания и смыва осадков последние растворяют-

ся 5%-ной соляной кислотой. Содержимое кипятится 10-15 мин. и тщательно отфильтровывается. Количество осадка, не выпавшего при применении ингибитора, определяется для CaCO_3 по содержанию кальция (мг/л) в фильтрате по соотношению $C_{\text{CaCO}_3} = [(C_K - C_X)/105] \times 2,5 \times 1000$, для BaSO_4 по соотношению $C_{\text{BaSO}_4} = [(C_K - C_X)/105] \times 1000$, где C_K и C_X - содержание компонента в осадке соответственно пробы без ингибитора и исследуемой с ингибитором (мг/л), 105 - объем пробы (мл).

По результатам испытаний для различных дозировок ингибитора в зависимости от пересыщенности раствора строятся изотермы, которые рекомендуется использовать для выбора ингибитора на объекте.

Предварительно исследованные ингибиторы проверяются в лабораторных условиях на термическую стабильность.

Для примера на рис. 7.14 приведены изотермы, построенные по вышеописанной методике для ряда ингибиторов солеотложения типа НТФ, ПАФ-13А, ДПФ-1, СНПХ-5301, СНПХ-5306 применительно к условиям месторождений Краснодарского края (Ф.М. Саттарова и др.).

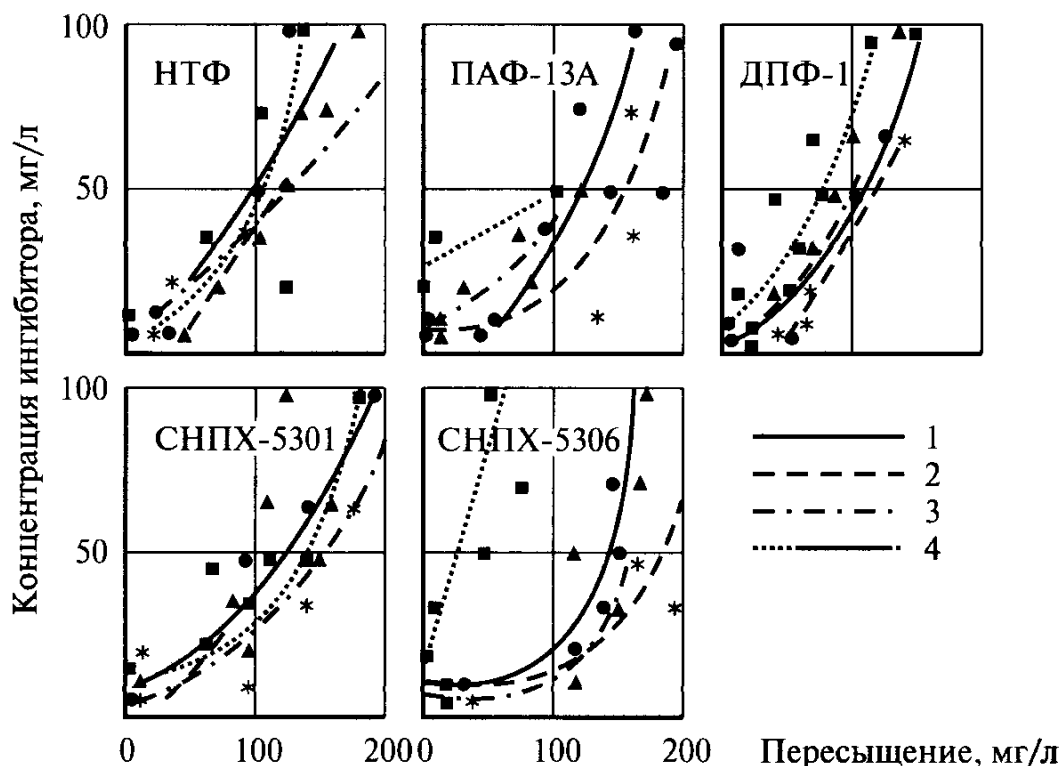


Рис. 7.14. Изотермы концентрации ингибитора от пересыщенности вод солями BaSO_4 и CaCO_3 :

соответственно при температуре 1, 2 - 80°C и 3, 4 - 130°C.

Поскольку ингибиторы НТФ, ДПФ-1, СНПХ-5301 не стабильны, при 130°C они расслаиваются; для предотвращения отложений могут быть использованы ингибиторы ПАФ-13А и СНПХ-5306.

7.1.4. ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ИНГИБИТОРОВ ОТЛОЖЕНИЯ СОЛЕЙ

Наряду с созданием ингибирующих составов предупреждения отложения солей важное значение приобретают технологические способы их реализации. В зависимости от условий ингибиторы могут применяться по следующей технологии:

- путем непрерывной или периодической подачи в систему с помощью специальных дозирочных устройств;
- периодической закачкой раствора в скважину с последующей задавкой его в призабойную зону.

Последовательно могут использоваться комбинированные способы подачи ингибитора, например, в начале периодическая закачка, затем - через 2-6 месяцев непрерывная дозировка или периодическая подача раствора ингибитора в затрубное пространство скважины.

В соответствии с общими принципами ингибиторной защиты скважин и оборудования перед реализацией технологии предупреждения солеобразований на объектах (скважинах) необходимы подготовительные работы (РД-39-23-702-82 и РД-39-23-715-82).

Шаблонированием, или спуском дистанционного измерителя диаметра труб (ДИД), устанавливается наличие осадков, зоны их отложений и состав. Засорение лифта скважин и призабойной зоны может устанавливаться косвенно, одновременно со снижением дебита по падению устьевого и повышению рабочего давления, снижению коэффициента продуктивности скважины. При отложениях производятся работы по восстановлению продуктивности скважин. Для удаления солевых осадков в начальной стадии обычно используется солянокислотные обработки 15-18% концентрацией раствора с добавкой ингибитора кислотной коррозии в концентрации 0,5-1% на объем кислоты. Скважина выдерживается с соляной кислотой в течение 2 часов. В случае снижения давления на агрегате при выдержке скважины с соляной кислотой ее необходимо периодически подкачивать в насосно-компрессорные трубы скважины. При повторной обработке скважины соляной кислотой время выдержки берется от 1,5 до 2 часов.

При обработке призабойной зоны количество кислоты определяется в зависимости от толщины пласта и геолого-физических свойств. В среднем берется от 0,2 до 0,8 м³ раствора кислоты на один погонный метр обрабатываемого интервала пласта. Результаты солянокислотных обработок скважин при всех способах их эксплуатации проверяются шаблонированием, а призабойной зоны - по восстановлению дебита и коэффициента продуктивности.

Дозированная подача ингибитора в скважину (систему) считается надежным методом, хотя требует постоянного контроля и обслуживания дозирующих насосов и устройств.

В скважины жидкий ингибитор подается в затрубное пространство по схеме на рис.7.15 с обвязкой устья скважины (рис. 7.16).

В скважинах, оборудованных штанговыми глубинными насосами (ШГН), при отложении солей ниже насоса спускается хвостовик из НКТ. Длина хвостовика в зависимости от прочности НКТ определяется их весом. В газлифтных скважинах ингибитор подается после газораспределительных батарей (ГРБ) в поток газа высокого давления (РД-39-23-715-82).

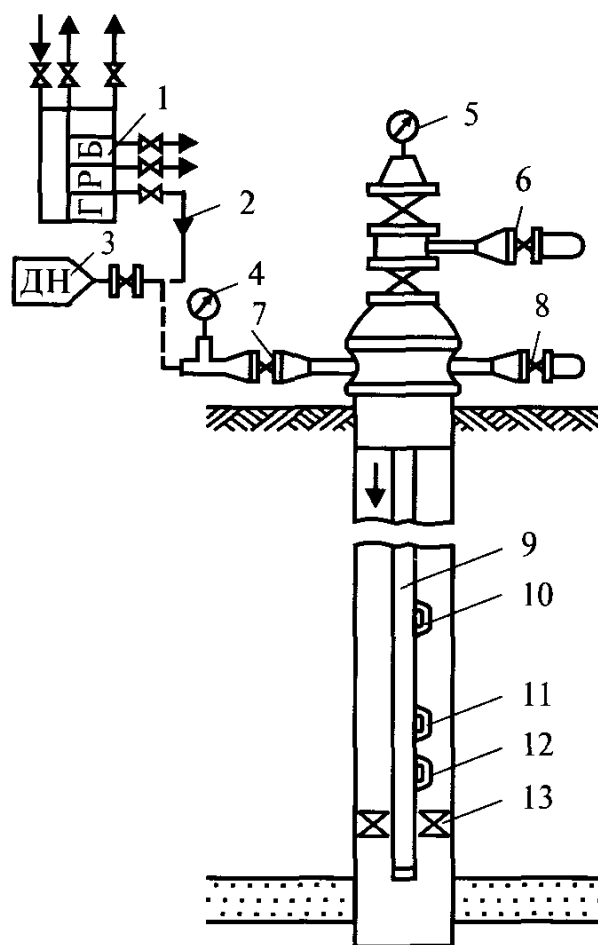


Рис. 7.15. Схема подачи ингибитора в затрубное пространство скважины:

1- газораспределительная батарея; 2 - скважинная линия с газом высокого давления; 3 - дозирующий насос; 4, 5 - манометры; 6 - задвижка выкидной линии; 7, 8 - затрубные задвижки; 9 - НКТ; 10, 11 - пусковой и рабочий газлифтные клапаны; 12 - циркуляционный клапан; 13 - пакер.

В системе внутрипромыслового сбора и подготовки нефти ингибиторы подаются в последовательности, как и для скважин. Определяется место отложения солей, проводятся работы по их очистке и устанавливается дозирующее оборудование.

Реагент обычно подается в виде 5-10% раствора в пресной воде, а в зимнее время из-за низкой температуры ингибитор подается в чистом виде в байпасную линию, через которую в затрубное пространство пропускается часть продукции скважины (до 10%). Расход реагента корректируется в зависимости от изменения дебита скважины по воде и содержания ингибитора в попутно добываемой воде.

Распространение получил метод периодической подачи ингибитора в затрубное пространство скважины, однако он не всегда применим, так как при низких динамических столбах реагент быстро выносятся потоком жидкости.

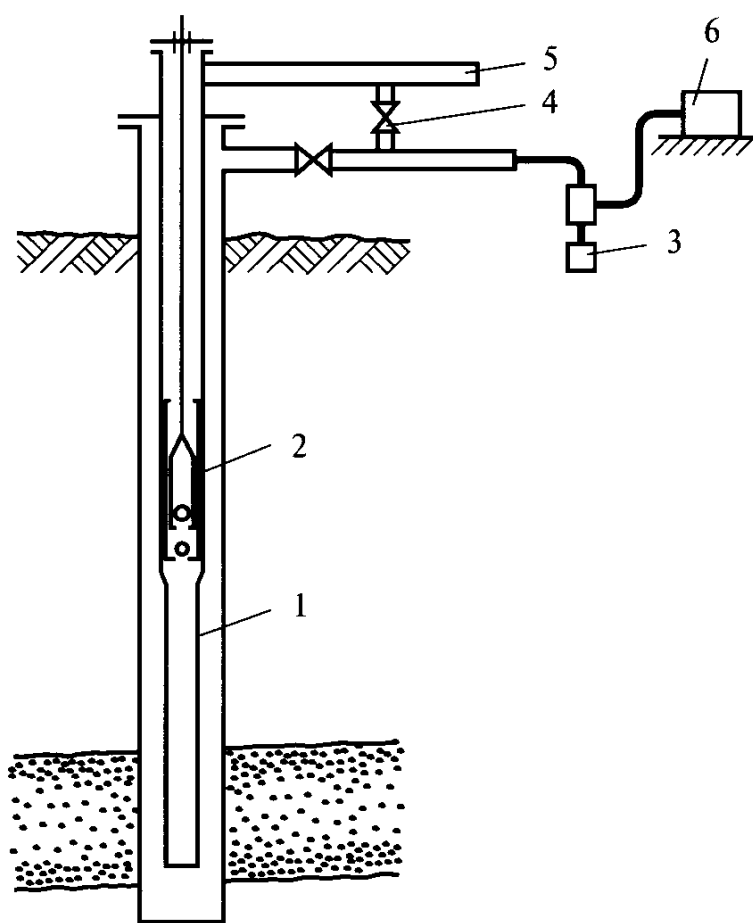


Рис. 7.16. Обвязка устья скважины для дозирования ингибитора предупреждения отложения солей:

1 - хвостовик; 2 - скважинный штанговый насос; 3 - дозирочный насос;
4 - обводная линия; 5 - выкидная линия; 6 - емкость для ингибитора.

В наиболее благоприятных условиях при высоких динамических столбах периодичность подачи ингибитора составляет 15 - 20 суток.

Метод дозирования ингибитора применим при отложении солей в подземном оборудовании и трубах лифта, но при отложении солей в призабойной зоне пласта необходима его заправка в пласт.

В процессе разработки залежи с заводнением находит применение

ние способ подачи ингибитора через систему поддержания пластового давления.

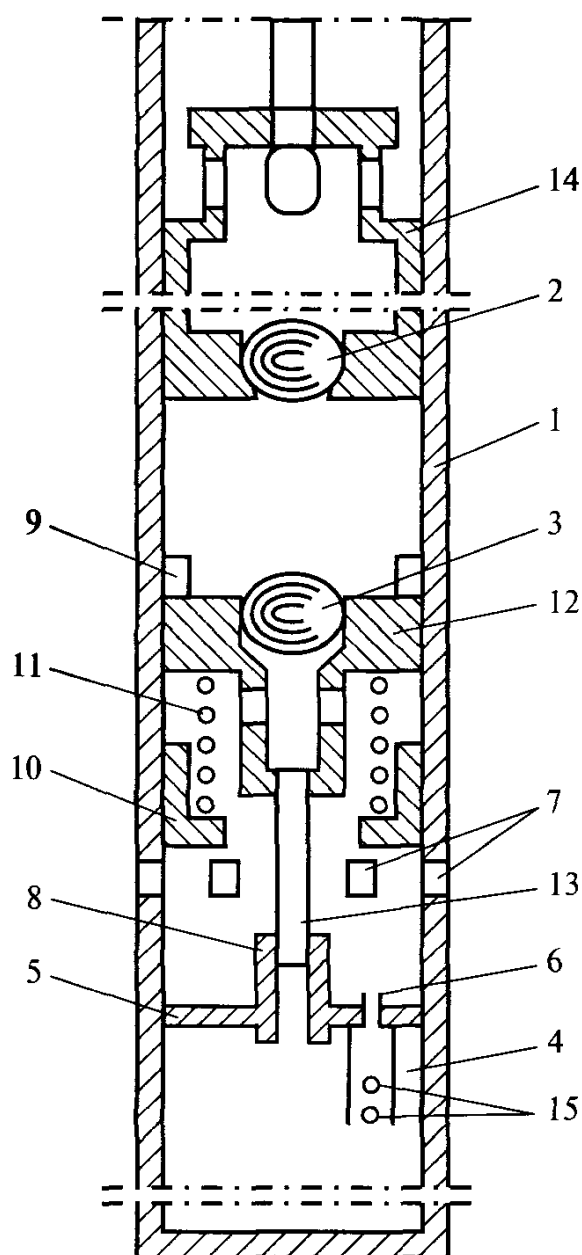


Рис. 7.17. Схема дозирующего устройства для подачи ингибитора в скважину:

1 - цилиндр штангового насоса; 2, 3 - нагнетательный и всасывающий клапаны; 4 - контейнер для реагента; 5 - перегородка; 6 - питательная трубка контейнера; 7 - окна; 8 - втулка; 9, 10 - верхний и нижний упоры; 11 - пружина; 12 - корпус всасывающего клапана; 13 - шток; 14 - плунжер; 15 - радиальные отверстия.

Средствами подачи ингибиторов в скважину (систему) являются различной конструкции дозаторы, или применяется контейнерный способ для гранулированных твердых реагентов. При отложении солей в насосных установках, насосно-компрессорных трубах, устьевой

арматуре скважин нашел применение глубинный дозатор (рис. 7.17) с принудительной подачей жидкого реагента (Ю. В. Антипин, А. М. Валеев, И. И. Белозеров, а.с. 1544957 с приоритетом от 10.04.1988 г.).

Принцип работы дозирочного устройства, представленного на рис. 7.17, состоит в том, что при ходе плунжера 14 вверх в подплунжерном пространстве снижается давление, и под действием пружины 11 корпус всасывающего клапана 12 перемещается до упора 9. Открывается всасывающий клапан 3 и через окна 7 и отверстия в корпусе всасывающего клапана 12 происходит заполнение жидкостью цилиндра 1.

При ходе плунжера 14 вниз закрывается клапан 3 и резко возрастает давление, которое заставляет корпус всасывающего клапана 12 вернуться в первоначальное положение до упора 10, сжав пружину 11. При этом возвратно-поступательное движение штока 13 во втулке 8 заставляет через трубку 6 циркулировать реагент из контейнера 4, а скважинную жидкость, находящуюся в полости ниже окон 7, в контейнер. Реагент поступает в трубку 6 через радиальные каналы 15. Регулирование уровня дозирования достигается изменением диаметра штока 13 и длиной хода корпуса всасывающего клапана 12 между упорами 9 и 10.

Твердый гранулированный реагент сортируется. Самые мелкие гранулы ингибитора засыпаются в часть контейнера III между тарелками 4 и 5, закрепленными на трубе-сердечнике.

Между тарелками 3 и 4 в части контейнера II засыпаются более крупные гранулы реагента. Самые крупные гранулы засыпаются в верхнюю часть контейнера I между тарелками 3 и концевой частью трубы корпуса 1. Контейнер, прикрепленный к нижней секции ЭЦН, спускается в скважину.

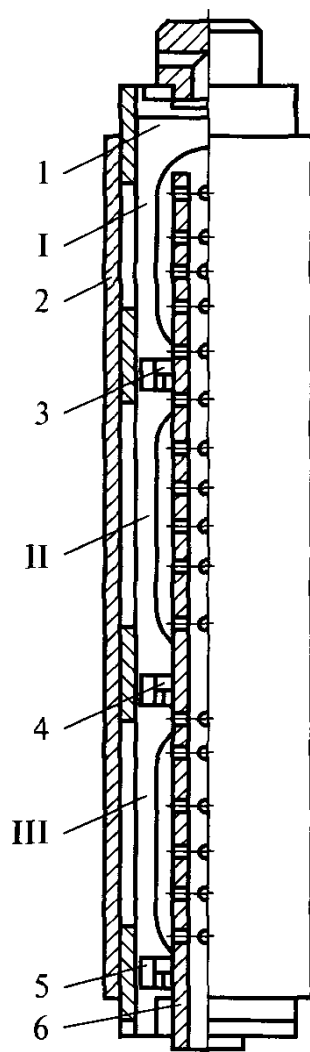
В контейнере гранулы оmyваются восходящим газоводонефтяным потоком и растворяются. При растворении более мелкие гранулы просеиваются через отверстия тарелок в нижние секции контейнера до полного растворения ингибитора. В контейнер может засыпаться до 12 кг ингибитора на время работы 6-8 месяцев. Вес установки 15 кг [Л. Т. Дытюк, Р. Х. Самакаев, 1980 г.].

В научно-исследовательском институте ОАО «НИИнефтепромхим» (г. Казань) для дозированной подачи в нефтяные скважины ингибиторов солеотложения и других химреагентов разработан ряд дозирочных установок со следующими характеристиками.

На рис. 7.18 представлена схема контейнера для применения твердых гранулированных ингибиторов, разработанного нефтяниками Оренбуржья с принципом действия, заключающимся в следующем.

УДЭ-Г (герметичная дозирочная установка с портативным блоком контроля уровня) с технической характеристикой:

Вместимость емкости, л.....	450
Подача, л/ч.....	0,04-1,9
Давление нагнетания, МПа.....	6,3 до 10,0
Потребляемая мощность, кВт.....	0,25
Температура перекачиваемого химреагента, °С.....	от -50 до +80
Габаритные размеры, см.....	120×69×153
Вес, кг.....	200.



**Рис. 7.18. Схема контейнера для подачи в скважину
гранулированного ингибитора:**

I, II, III - части контейнера для отсортированных гранул твердого ингибитора: *1* - трубчатый корпус с фрезированными окнами; *2* - сетка; *3, 4, 5* - тарелки; *6* - труба-сердечник.

Особенностью данной установки является использование герметичного мембранного насоса, позволяющего исключать утечки; наличие портативного блока контроля уровня с возможностью обслуживания до 30 единиц УДЭ-Г и передачи данных на компьютер диспетчера; наличие устройства защиты двигателя УЗД-1М с мгновенным сра-

батованием; возможность использования любых насосов - электроприводных, с приводом от станка-качалки, с электромагнитным приводом.

УДС и УДС-Г - комплексные дозировочные установки с приводом от станка-качалки предназначенные для дозированной подачи ингибитора в нефтяные скважины, оборудованные станками-качалками.

Установка состоит из бака, дозировочного насоса, рычаг которого соединяется с балансиrom станка-качалки гибкой тягой. В установку входят манометр, и трубопроводы с запорной арматурой. Установка имеет следующие основные характеристики:

Вместимость бака, л.....	250
Подача, л/ч.....	0,04-0,63
Давление нагнетания, МПа.....	6,3
Габаритные размеры, см.....	150×73×73,5
Вес, кг.....	145.

В отличие от установки УДС установка УДС-Г имеет герметическую гидравлическую часть.

Располагаются установки на раме станка-качалки.

УДГ-М (дозировочная установка гидростатического действия) предназначена для дозированной подачи в скважины и нефтепроводы ингибиторов и маловязких химреагентов с низкими температурами застывания.

Особенностью установки является отсутствие в конструкции движущихся элементов, что не требует источников энергии. Подача ингибитора (химреагента) осуществляется за счет вытеснения жидкости из рабочей емкости затрубным газом (см. рис. 7.19). Раствор химреагента самотеком поступает через фильтр (2) в каплеобразователь (3), а затем в затрубное пространство скважины (рис. 7.19).

Установка имеет следующие основные характеристики:

Вместимость емкости, л.....	250
Регулируемая подача, кг/сут.....	1,0-86
Максимальное рабочее давление, МПа.....	6,0
Вязкость химреагентов, м ² /с.....	2,5×10 ²
Габаритные размеры, см.....	150×60×200.

Для предотвращения сульфидосодержащих солевых отложений сложного состава в скважинном подземном оборудовании группой исследователей (Ю. В. Антипин, Р. Ф. Габдуллин, Н. Р. Яркеева и др., 2001

г.) предложен способ подачи в межтрубное пространство скважины ингибирующей композиции в виде мелкодисперсной азотосодержащей высокоустойчивой пены. Схема установки для подачи в скважину вспененной ингибирующей композиции представлена на рис. 7.20.

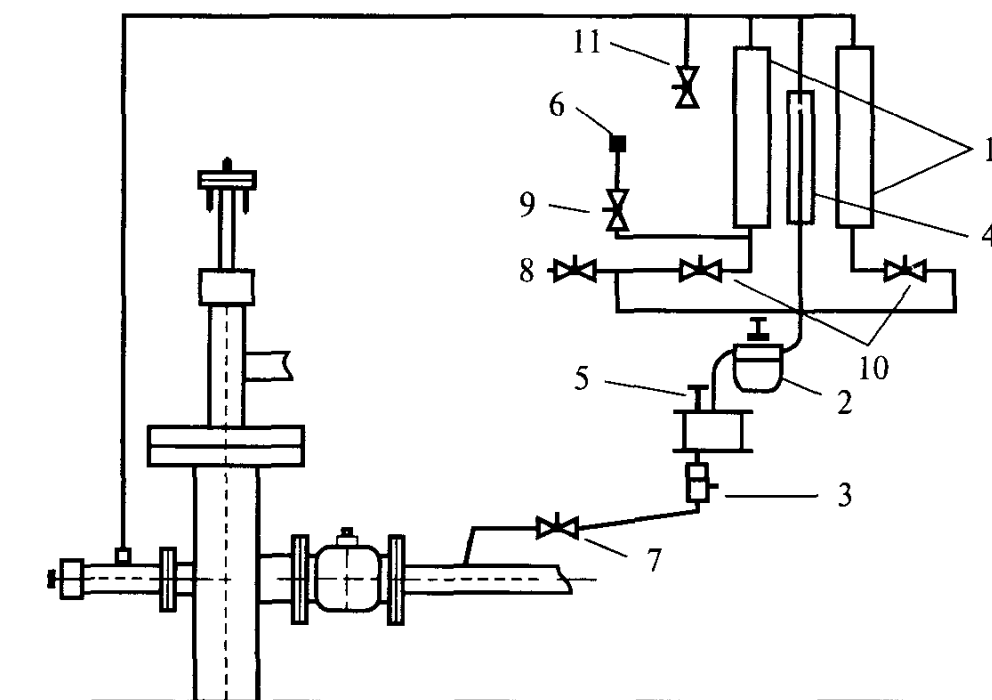


Рис. 7.19. Схема подключения дозирочной установки УДГ-М:

1 - рабочая емкость; 2 - фильтр; 3 - каплеобразователь; 4 - уровнемер со смотровым стеклом; 5 - регулирующий вентиль; 6 - манометр; 7-11 - вентили.

Установка подключается к задвижке затрубного пространства скважины после стравливания из межзатрубья газа. Приготовленная ингибирующая композиция из емкости 13 (рис. 7.20) через расходомер 14 поступает в пеногенератор 10, куда из баллона под давлением 0,15-0,2 МПа через устройство подогрева подается также азот. Вспененная при включении насоса 9 ингибирующая композиция со скоростью 0,2-0,3 м³/час подается в межтрубное пространство скважины, заполнение которого определяется по давлению, контролируемому манометром 15 и не превышающему 0,8-1,0 МПа.

Периодическая задавка ингибитора в призабойную зону скважины позволяет предотвращать отложение солей в течение всего периода выноса реагента с продукцией скважины. Задавке ингибитора в пласт предшествуют подготовительные работы. В соответствии с РД-39-23-702-82 и РД-39-23-715-82 периодическую задавку ингибитора в призабойную зону рекомендуется осуществлять в определенной последовательности.

Для фонтанных скважин сначала открывают задвижку на затрубном пространстве, заменяют жидкость в НКТ на раствор ингибитора,

и его расчетный объем при закрытой задвижке с продавочной жидкостью задавливается в ПЗС.

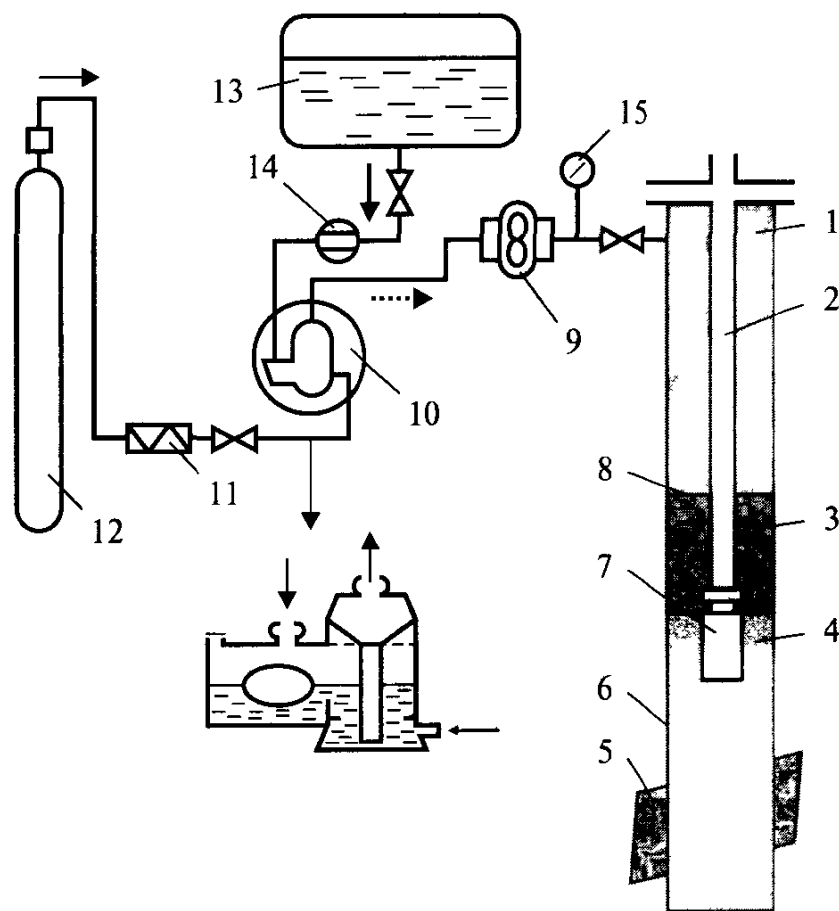


Рис. 7.20. Схема установки для закачки в скважину вспененной ингибирующей композиции для предотвращения отложения солей сложного состава с содержанием сульфида железа:

1 - газосодержащая зона (нефтяной газ, сероводород, углекислый газ, пары воды); 2 - НКТ; 3 - нефть; 4 - сероводородная жидкость; 5 - продуктивный пласт; 6 - эксплуатационная колонна; 7 - ЭЦН с приемным фильтром; 8 - динамический уровень; 9 - насос; 10 - пеногенератор; 11 - устройство подогрева азота; 12 - баллон с азотом; 13 - емкость с ингибирующей композицией

14 - расходомер; 15 - манометр.

Давление задавки определяется приемистостью пласта, и не должно превышать давления опрессовки эксплуатационной колонны скважины. При низкой приемистости и высоком пластовом давлении реагент следует закачивать через НКТ с предварительной установкой пакера. Однако и в данном случае давление закачки реагента не должно превышать давления гидроразрыва пласта. В случае перевода скважины на механизированный способ добычи при задавке раствора ингибитора вслед за продавочной жидкостью скважина глушится раствором необходимой плотности.

При механизированном способе добычи нефти, когда скважины оборудованы насосами (СШН, ЭЦН) с обратным клапаном, раствор

ингибитора задавливается в затрубное пространство. Жидкость в затрубном пространстве заменяется на раствор ингибитора, закрывается задвижка на напорном трубопроводе насоса, и раствор ингибитора с продавочной жидкостью задавливается в пласт. При заполнении затрубного пространства скважины раствором ингибитора необходимо обеспечивать свободный излив жидкости из напорного трубопровода насоса. Для скважин, оборудованных ЭЦН с обратным клапаном, давление на устье затрубного пространства не должно превышать допустимого давления устьевого сальника, а в скважинах с ЭЦН без обратного клапана задавка ингибитора осуществляется через НКТ.

Задавка раствора ингибитора в призабойную зону скважин осуществляется по схеме на рис. 7.21.

Задавка раствора ингибитора в призабойную зону газлифтной скважины осуществляется по схеме на рис. 7.22 (РД-39-23-715-82). Предварительно прекращается подача газа высокого давления в скважину путем закрытия задвижки скважинной линии на газораспределительной батарее (ГРБ).

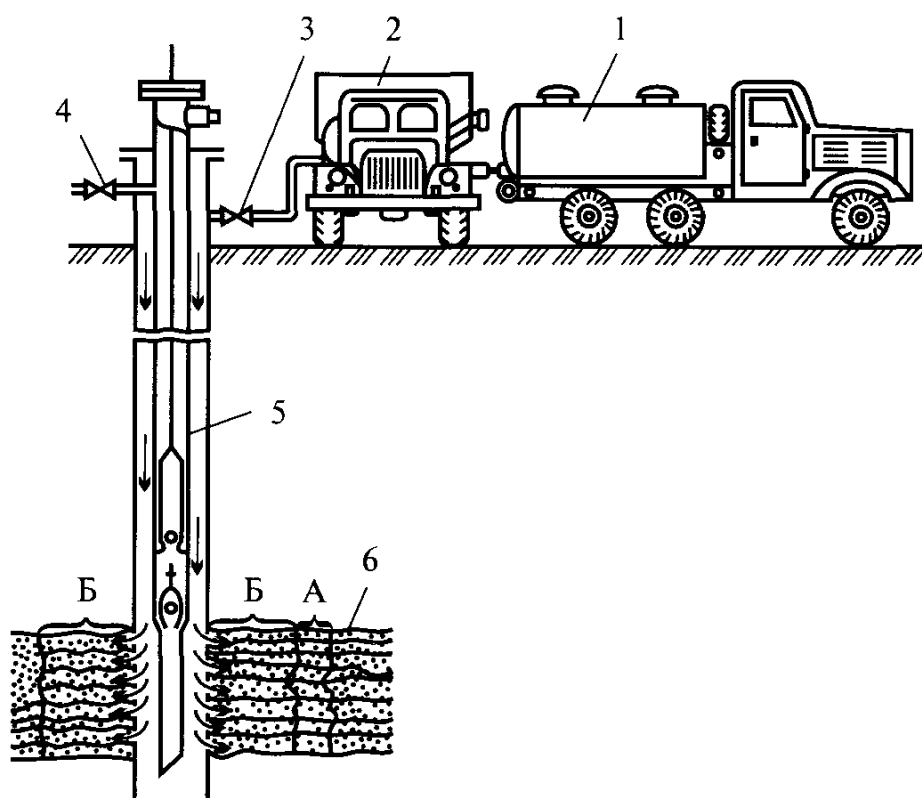


Рис. 7. 21. Схема периодической задавки ингибитора в призабойную зону скважины:

1 - автоцистерна с раствором ингибитора; 2 - насосный агрегат; 3 - затрубная задвижка; 4 - выкидная линия; 5 - скважинный штанговый насос; б - продуктивный пласт; А - зона проникновения ингибитора; Б - зона проникновения продавочной жидкости.

Стравливается газ из затрубного пространства скважины. Закрывается затрубная задвижка 7. Подсоединяется цементирувочный агрегат 5 к выкидной линии, производится обвязка устья скважины с цементирувочным агрегатом и опрессовывается нагнетательная линия. Осуществляется заправка раствора ингибитора в лифт 9 скважины.

Давление заправки при беспакерной компоновке подземного оборудования не должно превышать давлений опрессовки эксплуатационной колонны и гидроразрыва пласта. При компоновке с пакером в закрытом циркулярном клапане 12 давление заправки не должно превышать давления опрессовки НКТ, гидроразрыва пласта, максимального перепада давления, воспринимаемого пакером и давления открытия циркуляционного клапана разового действия.

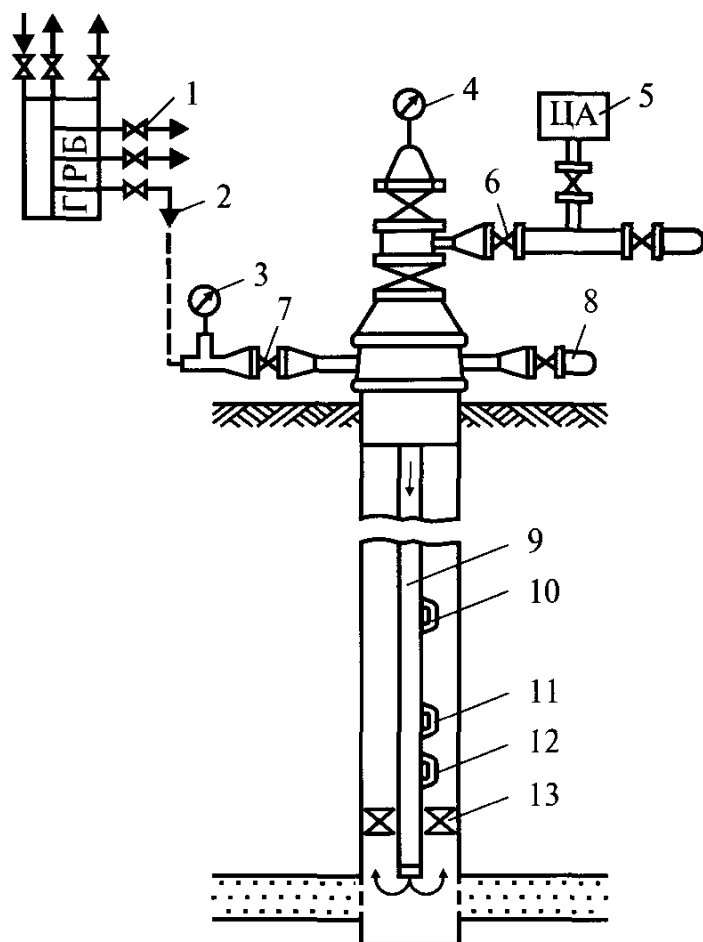


Рис. 7.22. Схема заправки ингибитора в призабойную зону газлифтной скважины; 1- газораспределительная батарея (ГРБ); 2 - скважинная линия с газом высокого давления; 3, 4 - манометры; 5 - цементирувочный насос; 6 - задвижка выкидной линии; 7, 8 - затрубные задвижки; 9 - лифт; 10, 11 - пусковой и рабочий газлифтные клапаны; 12 - циркуляционный клапан; 13 - пакер.

При всех способах эксплуатации скважин после заправки ингибитора в призабойную зону скважину выдерживают в течение 12-24 часов для более полной адсорбции реагента в пористой среде.

Затем скважина осваивается и пускается в эксплуатацию. Контроль содержания ингибитора в попутно добываемой с нефтью воде должен производиться не реже 2 раз в месяц путем анализа отбираемой жидкости в соответствии с РД-39-1-237-79. Повторная заправка ингибитора рекомендуется при минимально допустимой концентрации реагента в попутнодобываемой воде в пределах 1-5 мг/л (РД-39-23-715-82).

Растворы ингибиторов на пресной воде для отечественных реагентов рекомендуются с концентрацией 0,2-1% (РД-39-23-702-82), для импортных реагентов 2-5% (РД-39-1-219-79).

В работах А. Ш. Сыртланова, Ю. В. Антипина и др. [1983, 1987] показана эффективность применения ингибиторов предупреждения отложения солей путем продавки их растворов в пласт в составе двухфазной пены. Разложение пены в пласте способствует удержанию ингибитора на поверхности порового пространства и замедленному его выносу потоком добываемой жидкости. Продолжительность разложения пены в пласте достигает 14 месяцев.

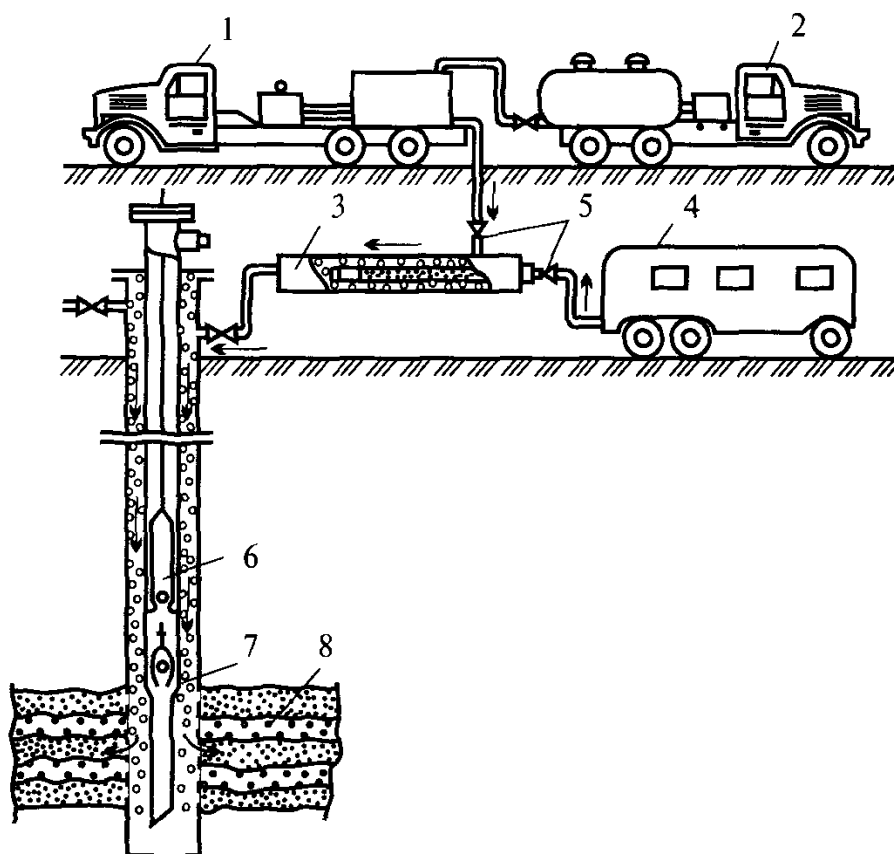


Рис. 7.23. Схема продавки ингибитора в пласт в составе двухфазной пены:
 1 - насосный агрегат (ЦА-320); 2 - автоцистерна с ингибитором; 3 - азратор;
 4 - компрессор (КПУ-16/250); 5 - обратные клапаны; 6 - глубинно-насосное
 оборудование; 7 - раствор ингибитора с пеной; 8 - нефтяной пласт.

Для приготовления двухфазной пены используются реагенты-пенообразователи ДС-РАС, ПО-6К, ПО-1Д, ОП-10, Шкопау, а в качестве стабилизаторов пен - КМУ-600, ТМУ-БР, ММЦ-БТР [Ю. В. Антипин, М. Д. Валеев, А. Ш. Сыртланов, 1987 г.]. Закачка пены в пласт осуществляется через НКТ, а при хорошей приемистости пласта через затрубное пространство по схеме на рис. 7.23.

Для приготовления жидких многокомпонентных систем и ингибиторных композиций на основе разработок ОАО «НИИнефтепромхим» была смонтирована передвижная установка (рис. 7.24) со следующей технической характеристикой:

Объем емкости смешения, м ³	6,3
Производительность электронасосного агрегата, м ³ /ч.....	36
Давление нагнетания, МПа.....	0,4
Время приготовления композиций, мин.....	15-30
Габаритные размеры, см.....	450×220×250
Вес, кг.....	2150.

Установка герметична, с механизированной загрузкой и выгрузкой, позволяет производить полное перемешивание исходного сырья и может быть использована в экологически чистых технологиях. Перевозится установка любым видом наземного транспорта.

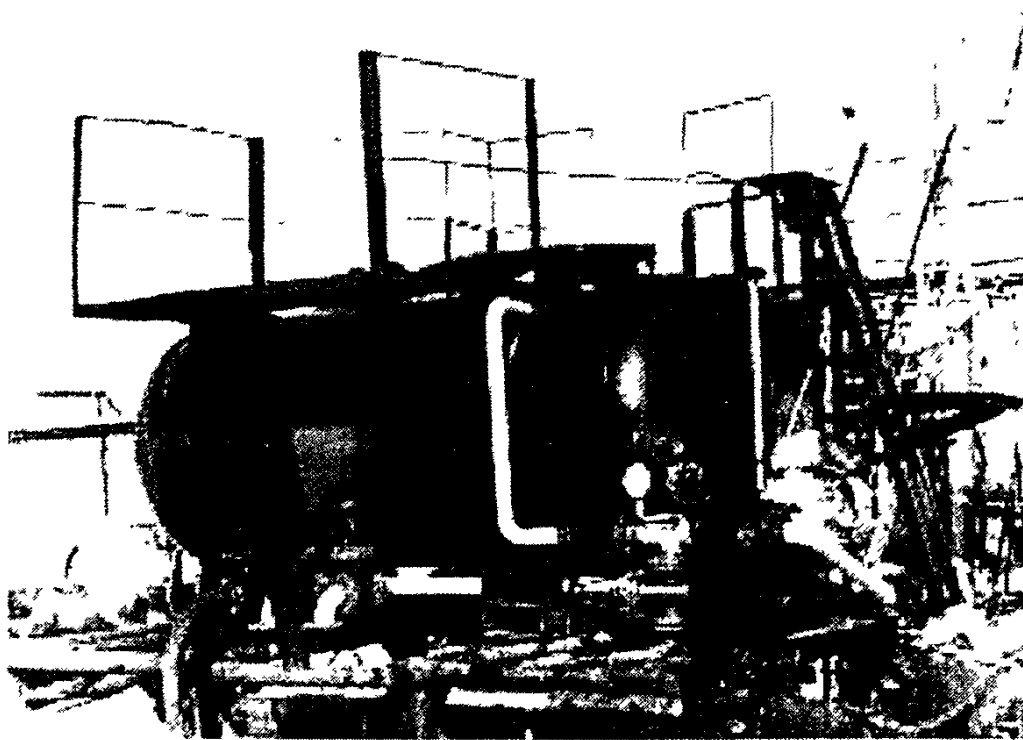


Рис. 7.24. Передвижная установка для приготовления и транспортировки жидких многокомпонентных систем и ингибиторных композиций.

Расчеты при подаче ингибитора в скважину (систему).

При постоянном дозировании в скважину (трубопровод) количество ингибитора (G , кг), необходимое для одной заправки дозирочной системы, определяется из соотношения:

$$G = P_0 \times T, \quad (7.9)$$

где T - межзаправочный период системы дозирования, сут; P_0 - расход ингибитора в единицу времени, кг/сут, определяемый по формуле:

$$P_0 = P_{уд} \times Q_B \times 10^{-3}, \quad (7.10)$$

где Q_B - дебит воды, м³/сут; $P_{уд}$ - удельный расход ингибитора на 1 м³ попутно добываемой воды (рекомендуется для ингибиторов типа НТФ до 5 г/м³; типа ПАФ - 10-15 г/м³; ДПФ - 1 - 15 г/м³; ОЭДФ - 5 г/м³; ГМФН до 10 г/м³; ТПФН - от 10 до 20 г/м³, типа SP - в пределах 15-20 г/м³, а для отложений барита от 30 до 50 г/м³; корексит - 7647 - 15 г/м³, а при отложениях барита - 50 г/м³; для гипана - 5-10 г/м³; для полиакриламида от 10 до 20 г/м³).

Объем раствора реагента (V_p , м³), необходимый в процессе одной заправки системы дозирования, рассчитывается по следующей формуле:

$$V_p = \frac{P_0 \times t \times 100}{C_{и} \times \rho_p}, \quad (7.11)$$

где $C_{и}$ - рекомендуемое содержание ингибитора в рабочем растворе, %; ρ_p - плотность раствора ингибитора, кг/м³.

При ингибировании на установках подготовки нефти количество ингибитора (G , кг), необходимое для одной заправки системы дозирования, определяется по формуле:

$$G = (P_{уд} \times Q_{уст} \times b \times 10^{-3}) \times T, \quad (7.12)$$

где $Q_{уст}$ - производительность установки по жидкости, м³/сут; b - объемная доля воды в обрабатываемой водонефтяной смеси, доли ед.

Расход рабочего раствора реагента (V_p , м³) за период заправки емкости дозирочного устройства рассчитывается по выражению:

$$V_p = \frac{P_{уд} \times Q_{уст} \times b \times T}{C_{и} \times \rho_p \times 10}. \quad (7.13)$$

При разовой задавке в пласт расчет необходимого количества реагента (G , кг) производится по формуле:

$$G=(P_{\text{уд}} \times Q_{\text{уст}} \times \alpha \times 10^3) \times T, \quad (7.14)$$

где $P_{\text{уд}}$ - удельный расход ингибитора на 1 м³ попутно добываемой воды (при первичной обработке ПЗС рекомендуется для ингибиторов предупреждения солеотложений типа НТФ с расходом 5-10 г/м³; типа ПАФ - до 20 г/м³; ДПФ-1 - 15 г/м³; ОЭДФ - 5 г/м³; типа SP - от 15 до 30 г/м³ и корексит-7647 - от 15 до 40 г/м³); α - коэффициент, учитывающий неравномерность выноса ингибитора в добывающую скважину (1,5-2); T - проектируемый период ингибиторной защиты скважин и оборудования от отложения солей, сут. (предполагается 75-80 сут.). Если при расчете количество реагента (G) для первичной закачки в ПЗС получается меньше минимально допустимого значения (НТФ - 50 кг, ПАФ - 60 кг, типа SP и корексит 7647 - 400 кг), то принимается последнее.

Необходимое количество раствора реагента для закачки в ПЗС (V_p , м³) определяется из выражения:

$$V_p = \frac{P_{\text{уд}} \times Q_{\text{в}} \times \alpha \times T}{C_{\text{и}} \times \rho_p \times 10}, \quad (7.15)$$

где $C_{\text{и}}$ - содержание ингибитора в рабочем растворе, % (рекомендуется для ингибиторов солеотложения ИСБ-1 (НТФ) - от 0,2 до 1,0, ОЭДФ от 2 до 3, типа ПАФ от 2 до 10, типа SP и корексит 7647 - от 2 до 5); ρ_p - плотность раствора ингибитора, кг/м³ (при концентрации раствора ингибитора до 6-10% может соответствовать плотности попутно добываемой воды).

Объем продавочной жидкости, необходимой для продавки раствора ингибитора в пласт, рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{пр}} = m \times \pi \times r^2 \times h \times V_1, \quad (7.16)$$

где $V_{\text{пр}}$ - объем продавочной жидкости, м³; m - коэффициент пористости, доли ед.; h - продуктивная толщина пласта, м; r - предполагаемый радиус проникновения ингибитора в пласт, м; V_1 - объем перфорированного участка эксплуатационной колонны, м³; $\pi=3,14$.

При повторной обработке ПЗС раствором ингибитора расчеты производятся по формулам, как и при первичной задавке реагента, однако при этом удельный расход ингибитора на 1 м³ попутно добываемой воды принимается по минимально установленному уровню (для ИСБ-1 и ОЭДФ до 1 г/м³; типа ПАФ, SP-181, SP-191, SP-203 и корексит 7647 до 5 г/м³).

Следует отметить, что нецелесообразно использовать паспортную дозировку ингибитора, как правило отражающую предельные случаи,

на всех этапах обводнения скважин и добываемой продукции. Как было установлено лабораторным экспериментом применительно к месторождениям Башкирии, с целью оптимальных расходов дорогостоящих реагентов в расчетах могут использоваться эмпирические зависимости. Так, в частности, между числовыми значениями дозирования реагента и степенью насыщения вод солями для отдельных типов ингибиторов относительно сульфатно-кальциевых солей были получены зависимости степенного вида (табл. 7.14), что позволило при реализации в НГДУ «Чекмагушнефть» сократить расход реагента на одну обработку более чем в 2-3 раза (А. Ш. Сыртланов, Ф. Д. Шайдуллин, Ю. В. Антипин и др., 2002 г.).

Таблица 7.14

Зависимости дозировки ингибиторов отложения солей от пересыщения попутно добываемых вод сульфатом кальция

Ингибитор	Зависимость	Достоверность аппроксимации (R^2)
ИСБ - 1	$d = 0,2361\varphi^{3,809}$	0,971
Инкредол	$d = 0,5503\varphi^{3,943}$	0,993
Дифонат	$d = 4,2898\varphi^{2,186}$	0,991

Примечание: d - дозировка ингибитора, г/м³; φ - отношение фактической концентрации сульфата кальция в попутнодобываемой с нефтью воде к равновесной

Для непрерывного автоматического контроля и записи технологических параметров процесса закачки растворов химреагентов в научно-исследовательском институте «НИИнефтепромхим» разработана система СНПХ-СНК (рис. 7.25), позволяющая с использованием компьютера отображать в виде цифровой и графической индикации следующие параметры: текущий мгновенный расход и суммарный объем раствора химреагента; давление закачки; время работы агрегата.

СНПХ-СНК имеет следующие технические характеристики:

Измеряемый средний объемный расход рабочей

жидкости, м³/час:

Минимальный.....1

Максимальный.....25

Рабочее избыточное давление, МПа.....16

Максимальное избыточное давление, МПа.....20

Температура рабочей жидкости, °С.....от -10 до +60

Значение выходного сигнала первичных

измерительных приборов, мД.....4-20

Диаметр условного прохода трубопровода, мм.....50.

Габаритные размеры, мм:

датчика давления.....	70×175×105
датчика расхода.....	152×227×310
прибора индикатора.....	250×350×170
трубопровода длиной, м.....	1,4.

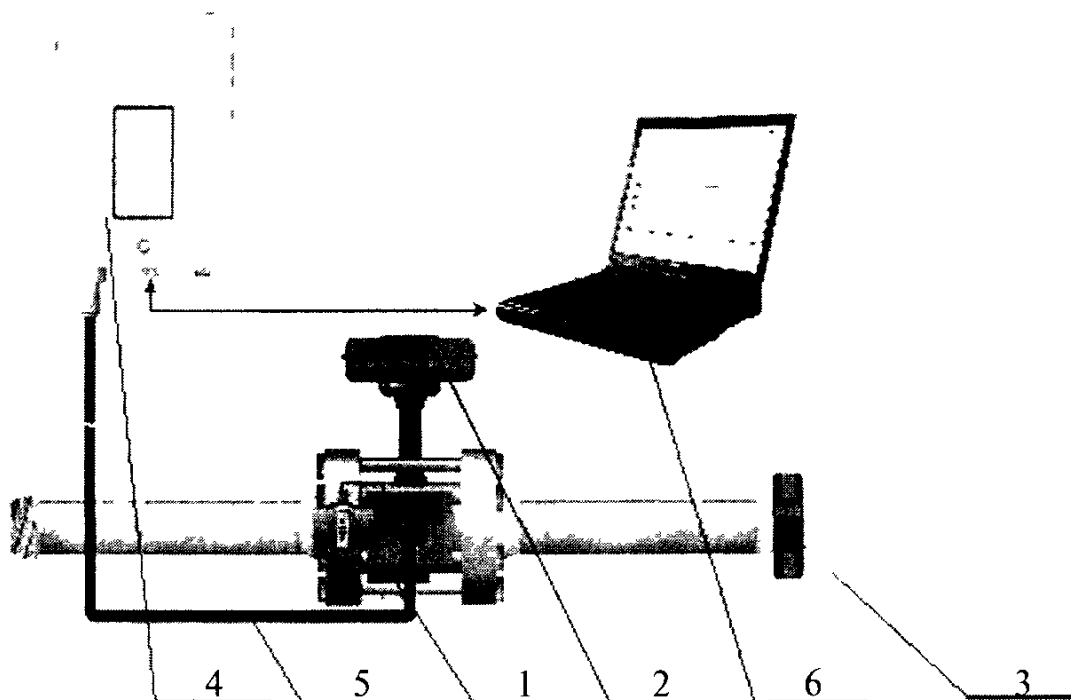


Рис. 7.25. Система непрерывного контроля и записи технологических параметров закачки растворов химреагентов (СНПХ-СНК):

1 - датчик давления; 2 - датчик расхода; 3 - трубопровод с быстроразъемными соединениями, 4 - прибор индикатора; 5 - монтажный кабель; 6 - компьютер.

Контроль за содержанием ингибиторов в попутнодобываемых с нефтью водах обычно осуществляется путем построения калибровочных кривых на основе фотоколориметрического метода. При этом фосфорорганические ингибиторы определяются путем взаимодействия ортофосфатов с молибдатом аммония. Присутствующие в воде фосфорорганические соединения превращаются в ортофосфаты при кипячении пробы в течение 45 мин. с 5%-ным водным раствором гипохлорита натрия.

При определении содержания в воде аммонофосфорорганических ингибиторов используется радонидный комплекс железа, который при взаимодействии с ингибитором снижает интенсивность окраски. Существует зависимость оптической плотности растворов радонидных комплексов железа от количественного содержания ингибитора. Оптическая плотность уменьшается с увеличением концентрации ингибитора в воде и сохраняет линейную зависимость при длине волн 440-490 нм.

Примером построения калибровочных кривых может являться методика НПО «Союзнефтепромхим» (И.И.Бондарь и др., 1985 г.), суть которой в следующем. В объеме 100 мл готовятся соответственно от 0,5 до 3,0 мл (с интервалом 0,5 мл) 0,05%-ные растворы ингибитора, каждая проба разбавляется дистиллированной водой до объема 80 мл, добавляется соляная кислота до pH=2,5 и по 5 мл 15%-ного раствора роданистого аммония и раствора хлорного железа, объем которого рекомендуется для вод с содержанием ионов железа до 100 мг/л. При большем содержании железа в воде объем хлорного железа уменьшается до получения оптической плотности радонидного комплекса в растворе без ингибитора. Приготовленная смесь доводится дистиллированной водой до полного объема 100 мл. Содержание колб выдерживается в течение 20 мин, в водной бане при 20°C, перемешивается и на спектрофотометре измеряется оптическая плотность (светофильтр № 4 при $\lambda=450$ нм в кювете с толщиной слоя 5 см относительно дистиллированной воды). По разности величин оптической плотности строятся калибровочные кривые. Содержание ингибитора в воде (C , мг/л) определяется по выражению $C=(A/I) \times 1000$, где A - содержание ингибитора по калибровочной кривой, мг; I - объем пробы воды, мл.

Наряду с вышеизложенными методами существуют аналитические решения по контролю за действующей концентрацией ингибитора солеотложения в попутно добываемой воде после продавки его расчетного объема в призабойную зону скважины (ПЗС) и перевода скважины из режима закачки в режим эксплуатации. На основе модельных решений [S. A. Hong, P. J. Shuler, 1988 г.] была рассмотрена методика расчета концентрации ингибитора солеотложения в период отбора закачанного раствора [Л.Х. Ибрагимов, И.Т. Мищенко, 2000 г.]. Рассматривались формулы расчета зависимости концентрации ингибитора (C) от накопленного объема добытой воды (V) для двух случаев.

Случай, когда

$$V_{ВП} \geq V_{ЗИ} \left[\frac{n \times (1+n)}{\alpha \times (1-n)} \right] - C = \begin{cases} 0, V \leq V_{ВП}, \\ C_{ЗАК} \left[\frac{1}{\alpha} \times \left(\frac{V}{V_{ВП}} - 1 \right) \right]^{-1/(m-1)}, V \geq V_{ВП} \end{cases}, \quad (7.17)$$

где $C_{ПП}$ исходя из уравнения

$$\alpha \left[\frac{n \times V_{ЗИ}}{\alpha \times (1-n)} \right]^{n-1/n} \times V_{ПП}^{1/n} + V_{ПП} - V_{ВП} = 0. \quad (7.18)$$

Случай, когда

$$V_{ВП} < V_{ЗИ} \left[\frac{n \times (1+n)}{\alpha \times (1-n)} \right] -$$

$$C = \left\{ \begin{array}{l} 0, V \leq V_{ВП}, \\ C_{ЗАК}, V_{ВП} \leq V \leq \frac{n \times (1 + \alpha) \times (V_{ВП} + V_{ЗИ})}{n + \alpha}, \\ C_{ЗАК} \left[\frac{1}{\alpha} \times \left(\frac{V}{V_{ПП}^*} - 1 \right) \right]^{1/(n-1)}, V \geq \frac{n \times (1 + \alpha) \times (V_{ВП} + V_{ЗИ})}{n + \alpha} \end{array} \right\}, \quad (7.19)$$

$$\text{где } V_{ПП}^* = \frac{n \times (V_{ВП} + V_{ЗИ})}{n + \alpha}. \quad (7.20)$$

Приведенные уравнения (7.17) - (7.20) имеют следующие обозначения: $V_{П}$ - объем продавочной воды при закачке ингибитора в пласт; $V_{ЗИ}$ - объем закачанного в пласт раствора ингибитора; $V_{ПП}(V_{ПП}^*)$ - объем порового пространства, пройденного фронтом раствора ингибитора, когда продавка закончена; $C_{ЗАК}$ - концентрация ингибитора солеотложения в закачиваемом растворе при продавке в пласт; $\alpha = N_{ад}n$, где $N_{ад}$ - адсорбционное число, равное:

$N_{ад} = \frac{1-n}{n} \times k \times C_{ЗАК}^{n-1}$, где k, n - параметры изотермы Фрейндлиха; $kC^n = C_s$, $0 < n < 1$, где C_s - концентрация ингибитора на поверхности. При минимуме эффективной концентрации ингибитора солеотложения, еще предотвращающей отложение солей, принятой $(Ce)_{мин}$, продолжительность ингибиторной защиты может определяться расчетами по формулам.

Объем добытой воды (V):

$$V = \left\{ \alpha \left[\frac{(Ce)_{мин}}{C_{ЗАК}} \right]^{n-1} + 1 \right\} \times V_{ПП} \text{ или } V = \left\{ \alpha \left[\frac{(Ce)_{мин}}{C_{ЗАК}} \right]^{n-1} + 1 \right\} \times V_{ПП}^*. \quad (7.21)$$

Масса добытого ингибитора к моменту достижения минимума эффективной концентрации ингибитора в попутно добываемой воде ($M_{И}$):

$$M_{И} = \int_0^V C dV. \quad (7.22)$$

Массовая доля добытого ингибитора при минимально эффективной его концентрации в растворе :

$$f = \left(\frac{(1 + \alpha) \times V_{ПП}^* - V_{ВП}}{V_{ЗИ}} \right) + \left(\frac{n-1}{n\alpha^{1/(n-1)}} \right) \times \left(\frac{V_{ПП}^*}{V_{ЗИ}} \right) \times \left[\left(\frac{V_{ЗИ}}{V_{ПП}^*} - 1 \right)^{n/(n-1)} - \alpha^{n/(n-1)} \right], \quad (7.23)$$

где V_s - объем ингибитора солеотложения на поверхности.

Преимущество описанных модельных решений в том, что они позволяют компьютеризировать расчетный процесс и осуществлять постоянный контроль в автоматизированном режиме.

7.1.5. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

Ингибирующая эффективность реагента для предотвращения отложения солей оценивается путем сравнения процесса осадкообразования в ингибированной и неингибированной средах. Существует два подхода: при образовании осадка на металлической поверхности и в объеме солевого раствора.

При солеобразовании в объеме раствора распространение получил метод оценки эффективного действия ингибитора (Θ , %) по остаточной концентрации солеобразующего иона или солевого соединения в обработанном и необработанном реагентом растворе по формуле:

$$\Theta = \frac{C_p - C_k}{C_0 - C_k} \times 100, \quad (7.24)$$

где C_p , C_k и C_0 - концентрация солеобразующего иона в растворе с ингибитором, без ингибитора и в исходной воде с начальной концентрацией, соответственно.

В данном случае предусматривается нагрев пересыщенного раствора до определенной температуры (55°C - 120°C) с последующей выдержкой от нескольких часов до суток и более.

Существует метод оценки эффективности действия ингибитора, основанный на изменении величины индукционного периода появления твердой фазы в объеме раствора, что фиксируется по интенсивности проходящего через раствор света, оптической плотности, изменению электропроводности раствора и другим показателям.

Время, в течение которого в солевом растворе не происходит каких-либо изменений, принято называть индукционным периодом или скрытым периодом кристаллизации. Присутствие в растворе ингибитора увеличивает индукционный период и способствует стабильности раствора.

На рис. 7.26 показаны характерные виды кривых изменения коэффициента светопоглощения ($K_{\text{сн}}$) во времени (t) до и после ингибиторной обработки солевого раствора.

На начальных участках кривых коэффициент светопоглощения есть величина постоянная (100 %), а конец индукционного периода определяется по излому кривой.

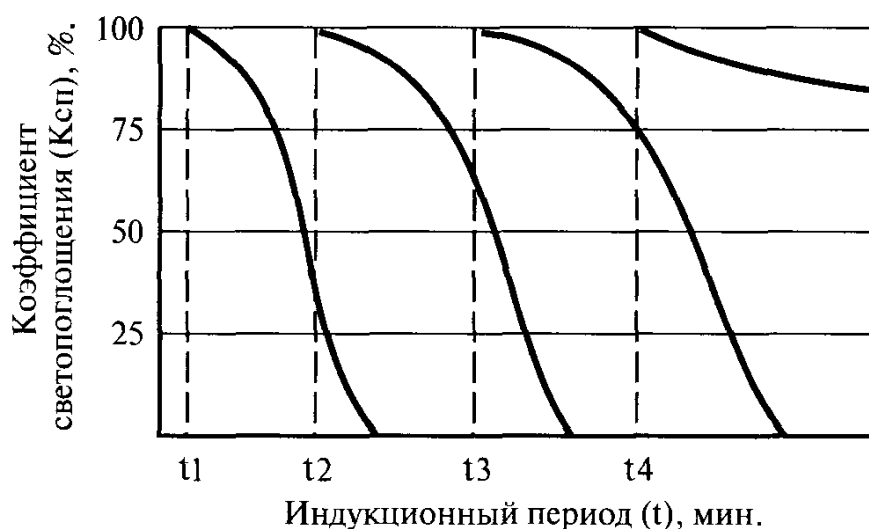


Рис. 7.26. Индукционный период по кривым изменения коэффициента светопоглощения:

t1 - индукционный период для солевых растворов без ингибитора;
t2, t3, t4 - с ингибитором.

Для получения кривых используется лабораторный фотоэлектрический абсорбциометрнефелометр типа ЛМФ - 69. В прибор последовательно заливается дистиллированная вода и растворы реагентов: углекислый или сернокислый натрий, хлористый натрий, и при перемешивании добавляется хлористый кальций или хлористый барий. Объемы и концентрации растворов для получения моделей представлены в табл. 7.15.

Таблица 7.15

**Модели растворов для определения индукционного периода
осадкообразования солей (РД 39-1-641-81)**

Растворы	Концентрация г-экв / л	Объемы растворов солей, см ³		
		CaCO ₃	CaSO ₄	BaSO ₄
Углекислый натрий	0,05	20	-	-
Хлористый натрий	4,0	5	-	15
Сернокислый натрий	1,0	-	20	-
Сернокислый натрий	0,05	-	-	2
Хлористый кальций	4,0	-	5	-
Хлористый кальций	0,05	20	-	-
Хлористый барий	0,05	-	-	2
Раствор ингибитора	0,1	0-50	0-50	0-50
Дистиллированная вода	-	5-55	25-75	31-81

Полный объем смеси растворов должен составлять 100 см³. После добавления раствора хлористого кальция (бария) прибором осуществ-

ляется запись кривой изменения коэффициента светопоглощения во времени, $K_{\text{сп}} = f(t)$.

Ингибитор соответствующей концентрации считается эффективным относительно того или иного вида соли, если его индукционный период превышает 10 мин. Для представленных в табл. 7.16 моделей растворов индукционный период кристаллизации солей без ингибитора составляет для карбоната кальция 0,5 мин., сульфата кальция 1,5 мин. и сульфата бария 2,5 мин.

При осадкообразовании на поверхности оборудования оценка эффективности ингибирующего действия заключается в том, что в солевой раствор с ингибитором и без него помещаются образцы из нержавеющей стали, которые вращаются при нагреве в течении нескольких часов. Затем образцы сравниваются. Эффективность действия ингибитора (Θ , %) оценивается по формуле:

$$\Theta = \frac{P_0 - P}{P_0} \times 100, \quad (7.25)$$

где P и P_0 - соответственно масса осадка, отложившегося из раствора с ингибитором и без ингибитора.

Л. А. Чернобай, Ф. Н. Марычев и В. М. Лазарев (1979 г.) предложили метод определения эффективности ингибиторной защиты оборудования от солеобразований на установке, где в качестве образца-свидетеля используются цилиндры из стали 20. Солевой раствор помещается в две емкости, в одну из которых добавляется ингибитор. Растворы нагреваются до заданной температуры и параллельно подаются из емкостей в каналы, в которые помещаются опытные образцы-свидетели. Образцы - свидетели взвешиваются до эксперимента и в конце каждого эксперимента. После эксперимента образцы обрабатываются ингибированной соляной кислотой и взвешиваются в третий раз для определения коррозионной активности ингибированных растворов. При этом эффективность действия ингибиторов рассчитывается по формуле:

$$\Theta_i = \Delta \bar{P}_i / \Delta \bar{P}_k, \quad (7.26)$$

где Θ_i - относительная эффективность i -того ингибитора; $\Delta \bar{P}_i$ и $\Delta \bar{P}_k$ - соответственно средняя интенсивность осадкообразования солей в растворе с i -тым ингибитором и в неингибированном (контрольном) растворе, $\text{мг/см}^2 \times \text{ч}$. Численные значения $\Delta \bar{P}_i$ и $\Delta \bar{P}_k$ определяются по общей формуле:

$$\Delta \bar{P} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n \frac{P_2 - P_1}{S \times t}, \quad (7.27)$$

где P_1 и P_2 - соответственно масса образца до и после эксперимента, мг; S - площадь поверхности образца, см²; t - продолжительность опыта, ч; n - число опытов.

Множество способов определения эффективности действия ингибиторов, основанных на изучении образования осадков солей на металлических поверхностях, существует и в зарубежной практике. В одних случаях для испытания ингибиторов против отложения солей используется пропеллер из нержавеющей стали, который крепится на вал мешалки, и в процессе перемешивания фиксируется вес осадка, отложившегося на его поверхности.

Испытание проводится в течение 24 часов при температуре 40°C (фирма «Техасо»). В другом случае в качестве образца-свидетеля используется сетка из нержавеющей стали, помещенная в пересыщенный солевой раствор, например, сульфатом кальция, который доводится до кипения. Через 30 минут после прекращения нагрева образец взвешивается (фирма «Albright & Wilson»). Фирмой «Mobil Oil» для оценки эффективности ингибирующего действия предложен метод на основе изменения проницаемости пористых металлических или стеклянных фильтров после пропускания через них растворов.

Наиболее достоверными считаются методы, основанные на отложении солей на поверхностях теплообмена. Например, фирмой «Esso» используется камера нагрева с помещенным в ней электронагревателем мощностью 750 вт. Через камеру пропускается приготовленный раствор со скоростью 190 мл/мин., где он нагревается до 65°C. После прохождения раствора электронагреватель извлекается из камеры, промывается дистиллированной водой и ацетоном и сушится до постоянного веса. Взвешивание нагревателя до и после опыта позволяет определять вес солевой накипи.

Для данных целей предлагается приготовление раствора с концентрацией $NaHCO_3$ - 12 мг-экв/л и $CaCl_2$ - 1085 мг-экв/л, что достигается следующим образом.

В барабан заливается 150 литров водопроводной воды, в которой растворяют 15,1 кг $CaCl_2 \times 2H_2O$. Отдельно готовится 4 литра воды с растворением в ней 191 г $NaHCO_3$. Приготовленные растворы перемешиваются в барабане, после чего он доливается до полного объема 190 литров водой.

В лабораторных условиях ингибирующая активность реагента оценивается по изменению скорости образования солевого осадка на трубчатой поверхности электронагревателя по схеме на рис. 7.27 (РД 39-1-641-81).

Электронагреватель помещается в стеклянный кожух, через который циркулирует солевой раствор. По изменению массы нагревателя до и после испытания определяется скорость образования солевого осадка.

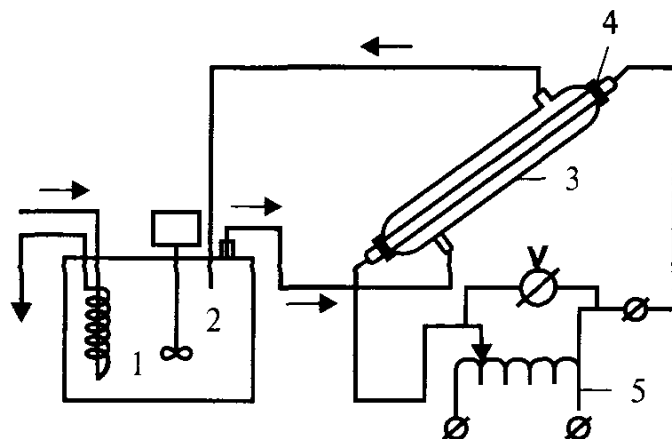


Рис. 7.27. Схема установки для оценки эффективности действия ингибитора:

1 - термостат; 2 - мешалка; 3 - стеклянный кожух; 4 - электродвигатель;
5 - регулятор напряжения.

Объемы растворов, последовательно заливаемых в установку после подачи дистиллированной воды в термостат, в зависимости от типа солей представлены в табл. 7.16.

Таблица 7.16

Объемы смешиваемых растворов при подаче в установку (рис.7.24)

Растворы	Для карбоната кальция		Для сульфата кальция	
	Объем, см ³	Концентрация в термостате, мг-экв/л	Объем, см ³	Концентрация в термостате, мг-экв/л
Натрий двууглекислый	80	10	-	-
Натрий хлористый	400	200	4000	2000
Натрий серноокислый	-	-	848	105
Кальций хлористый	20	10	212	106
Раствор ингибитора, 1 г/л	0 - 400	0 - 50	0 - 400	0 - 50
Вода дистиллированная	7100 - 7500	-	2560 - 2960	-

Суммарный объем раствора должен составлять 8 литров. При этом перед заливкой в термостат раствора хлористого кальция последний разбавляется дистиллированной водой в 8-10 раз.

Нагрузка на электродвигатель подается 1500 ватт, и температура раствора в камере термостата поддерживается на уровне 50°С. Полное время испытания с момента подачи нагрузки на электродвигатель составляет 5,5 часов. По окончании испытания электронагреватель промывается водопроводной водой, в течение 30 минут высушивается в сушильном шкафу при температуре 105°С и взвешивается.

Оценка эффективности ингибирующего действия производится по формуле 2.17.

Ингибитор считается эффективным, если величина $\Xi > 80\%$ при его расходе не выше 10 мг/л.

При оценках эффективности ингибирования как в объеме раствора, так и на металлических поверхностях в качестве сред используются различные модели растворов солей. В частности, для гипсообразования используются модели путем смешения раствора, содержащего $NaCl$, $CaCl_2$, и $MgCl_2$ с 2,5 - нормальным раствором Na_2SO_4 . Для карбонатных солей используются модели на базе исходных растворов, содержащих $NaCl$, $MgCl_2 \times 6H_2O$, $NaHCO_3$ и $CaCl_2$.

Таблица 7.17

Модели солевых растворов

Состав	Способ приготовления
Для моделирования отложений гипса	
Состав фирмы «Техасо», мг-экв/л: $NaCl$ - 855 $CaSO_4$ - 147	Смешиваются растворы Na_2SO_4 и $NaCl$ с раствором $CaCl_2$, и вводится ингибитор.
Состав фирмы «Nalco Chemical», мг-экв/л: $NaCl$ - 200 $CaSO_4$ - 75	Смешиваются растворы $CaCl_2$ и $NaCl$ с раствором Na_2SO_4 , и в готовую смесь вводится ингибитор.
Состав фирмы «Esso», мг-экв/л: $NaCl$ - 1550 $MgCl_2 \times 6H_2O$ - 91 Na_2SO_4 - 227 $CaCl_2 \times 2H_2O$ - 271	В 50 мл раствора, содержащего $NaCl$, $CaCl_2$ и $MgCl_2$, вводится ингибитор, и в полученную смесь добавляется 5 мл 2,5-нормального раствора Na_2SO_4 .
Для моделирования карбонатных отложений	
Состав фирмы «Esso», мг-экв/л: $NaCl$ - 1370 $MgCl_2 \times 6H_2O$ - 4,4 $NaHCO_3$ - 12 $CaCl_2$ - 13,6	В раствор объемом 50 мл, содержащий $NaCl$, $CaCl_2$ и $MgCl_2$, вводится ингибитор, и в полученную смесь добавляется 5 мл 2,5-нормального раствора $NaHCO_3$.
Состав фирмы «Mobil Oil», мг-экв/л: $NaCl$ - 500 Na_2CO_3 - 20 $CaCl_2$ - 20	Во избежание преждевременного выпадения осадка $CaCO_3$ раствор насыщается углекислым газом. Таким образом, карбонат-ион переводится в бикарбонат-ион. Далее раствор выдерживается при температуре 50°C.
Состав фирмы «Petro-lite», мг-экв/л: $NaCl$ - 5 $CaCO_3$ - 5	В 0,01-нормальный раствор $CaCl_2$ (50 мл в колбе Эрленмейера) вводится ингибитор в объеме 0,4 - 20 мл, и после перемешивания добавляется 50 мл 0,01-нормального раствора Na_2CO_3 .

Состав	Способ приготовления
Состав фирмы «Albright & Wilsan», мг-экв/л: $NaCl$ - 5 $CaCO_3$ - 5	Готовится смесь растворов $CaCl_2$ и $NaHCO_3$, которая нагревается до $80^\circ C$ и выдерживается при данной температуре в течение часа.
Для моделирования сульфатно-бариевых отложений	
Состав фирмы «Nalco Chemical», мг-экв/л: <u>Для морской воды</u> Cl^- - 427 Ca^{2+} - 20 HCO_3^- - 2,89 Mg^{2+} - 89,2 SO_4^{2-} - 26 Na^+ - 356 <u>Для пластовой воды</u> Cl^- - 496 Ca^{2+} - 17,4 HCO_3^- - 18,7 Mg^{2+} - 16,8 Na^+ - 356 Ba^{2+} - 0,6	Смешиваются закачиваемая в пласт морская вода с пластовой в соотношении 1:2.

Для случаев образования солевых осадков в объеме раствора при оценке эффективности ингибирования требуются растворы значительного пересыщения, что возможно только для искусственно приготовленных моделей, известные из которых описаны В. А. Пановым, А. А. Емковым, Г. Н. Позднышевым [1978].

В табл. 7.17 приведены некоторые модели искусственного приготовления растворов солей, используемые зарубежными фирмами для исследования процессов солеотложения и оценки ингибирующей активности реагента. Приведенные в табл. 7.18 модели растворов солей следует рассматривать лишь как примеры, так как нет единой методики их приготовления, и, с учетом особенностей условий месторождений, могут использоваться другие подходы.

По данным ПО «Союзнефтепромхим» (Ф. М. Саттарова и др.) с учетом характерных особенностей нефтяных месторождений Восточного Предкавказья, эффективность ингибиторов относительно выпадения солей кальцита $CaCO_3$ и барита $BaSO_4$ оценивалась на основе следующих моделей вод (по содержанию в 1 л): для первой воды - $NaCl=95,6$ г, $CaCl_2=15,5$ г, $MgCl_2=2,75$ г, $BaCl_2=0,38$ г; для второй воды - $NaHCO_3=0,57$ г, $Na_2SO_4=0,80$ г. В ОАО «НИИнефтепромхим» (Н. В. Бикчантаева и др., 2000 г.) для моделирования процесса осаждения железистых соединений использовались искусственно приготовленные растворы солей следующих составов, г/дм³:

Для сульфида железа

$CaCl_2 \times 2H_2O$ - 3,87; $MgCl_2 \times 6H_2O$ - 4,26; $NaCl$ - 40,6; соль Мора - 0,035-0,42; $NaHCO_3$ - 2,4; для стабилизации на 1 дм³ раствора добавляется 0,5-1 см³ концентрированной соляной кислоты.

Для гидроокиси железа

$\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ - 2,92; $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ - 4,26; NaCl - 44,0; $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,024-0,288; NaHCO_3 - 2,4.

Все искусственные растворы готовятся на дистиллированной воде.

В практике лабораторных исследований по оценке эффективности ингибиторов солеотложения используются искусственно приготовленные растворы с несколько повышенным содержанием солеобразующих ионов относительно нефтяных вод.

Таблица 7.18

Химический состав искусственно приготовленных вод, г/л

Вода	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	M
Карбонатная	14,678	0,865	-	0,410	0,370	8,664	24,99
Сульфатная	13,364	-	4,256	2,446	0,081	7,729	27,877

Например, для карбонатных вод готовится (в 1 л): первый раствор с содержанием 2,4 г NaHCO_3 ; второй раствор с содержанием 2,92 г CaCl_2 , 40,4 г NaCl , 4,26 г $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Для сульфатных вод (в 1 л) первый раствор с содержанием 13 г Na_2SO_4 , 18,8 г NaCl , 1,24 г $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$; второй раствор с содержанием 13,6 г CaCl_2 . При испытании ингибиторов для каждого типа вод растворы смешиваются в соотношении 1:1.

В табл. 7.18 приведена химическая характеристика искусственно приготовленных вод при смешении растворов.

7.2. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

Предпочтительное применение химических (реагентных) методов предупреждения отложения неорганических солей не всегда может быть оправданным. Дело в том, что помимо борьбы с солеотложениями химические реагенты и их композиции используются при удалении асфальтеносмолопарафиновых отложений (АСПО), при работах призабойной зоны скважин (ОПЗ) с целью повышения их продуктивности, увеличения нефтеотдачи пластов, антикоррозионном ингибировании и др. Все это загружается в скважину, закачивается в продуктивный пласт, транспортируется совместно с добываемой жидкостью в системе внутрипромыслового сбора и подготовки нефти и из-за химической несовместимости может вызывать новые негативные проблемы, влиять на экологию, а главное - отражаться на свойствах нефти. Значение приобретают более экологически безопасные безреагентные технологии, в частности, физические. К физическим

методам предупреждения солеобразования могут быть отнесены методы воздействия на растворы различными электромагнитными, акустическими полями, а также использование для защиты нефтепромыслового оборудования различных покрытий.

7.2.1. МАГНИТНЫЕ ОБРАБОТКИ

Магнитные обработки в нефтепромысловой практике используются достаточно широко для различных целей: снижения коррозионной активности, предотвращения асфальтеносмолопарафиновых отложений (АСПО) и образования стойких эмульсий, повышения эффективности действия химреагентов, а также для борьбы с отложением неорганических солей. Применяются специальные аппараты магнитной обработки жидкостей, представляющие систему из постоянных магнитов или электромагнитов. Суть в том, что в рабочих зазорах, через которые движется обрабатываемая жидкость, создается магнитное поле с заданными характеристиками с целью придания ей новых свойств. Независимо от конструкции устройств воздействие на солевой раствор магнитным полем определенной напряженности и полярности приводит к структурным изменениям раствора, в результате чего достигаются условия, когда соли из растворов не осаждаются в виде кристаллов на поверхности оборудования и выносятся потоком как мелкодисперсный кристаллический шлам. Высказываются три гипотезы влияния магнитных полей на водные системы [Н. В. Инюшин и др, 2001 г.]. Первая заключается в поляризации и «деформации» ионов солей в водном растворе под воздействием магнитного поля. Уменьшается сольватация раствора, влияющая на образование центров кристаллизации. Вторая гипотеза основывается на воздействии магнитного поля на коллоиды примесей в воде. Третья основывается на изменении в магнитном поле свойств воды в связи с трансформацией агрегатного состояния ее молекул и нарушения ориентации ядерных спинов водорода в молекулах.

В отличие от электромагнитных аппаратов для обработки водных систем, аппараты на основе постоянных магнитов просты в обслуживании и не требуют электропитания, но не позволяют регулировать параметры магнитного поля, которое со временем истощается. Электромагнитные аппараты могут создавать в рабочих зазорах устройств постоянное и переменное магнитные поля, что дает возможность регулировать их характеристики. В зависимости от свойств обрабатываемой водной системы параметры магнитных полей устанавливаются экспериментально.

Для подбора комплекса параметров магнитной обработки жидко-

стей была разработана лабораторная установка - УМПЛ, блок-схема которой приведена на рис. 7.28. Установка разработана в ОАО «Северо-западные магистральные нефтепроводы» (Ф. Р. Хайдаров).

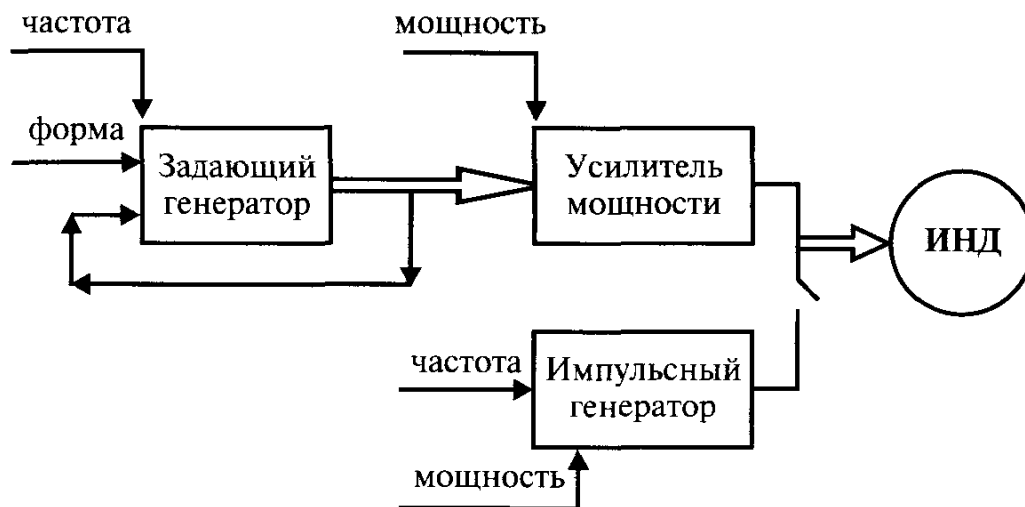


Рис. 7.28. Блок-схема установки УМПЛ:
ИНД-электромагнитный индуктор.

Установка предлагается для получения магнитного поля с регулируемой напряженностью до 30 кА/м и частотой до 1000 Гц. Форма изменения напряженности магнитного поля задается треугольной, прямоугольной или синусоидальной, как знакопостоянной, так и знакопеременной. Установка может создавать постоянное магнитное поле. Импульсный генератор установки позволяет получать магнитное поле значительно большей напряженности кратковременными импульсами. Как можно видеть из блок-схемы, для коррекции значений частоты и выходной амплитуды сигнала задающего генератора в нем предусматривается обратная связь (рис. 7.28). Лабораторная установка УМПЛ используется при создании промышленных устройств магнитной обработки водонефтяных систем на основе постоянных магнитов или электромагнитов.

Магнитные устройства устанавливаются на глубинном оборудовании в скважинах, на внутрипромысловых нефтесборных коллекторах, установках подготовки нефти, в системе ППД.

Для предотвращения солевых отложений в нефтепромысловой практике нашли применение магнитные устройства типа МУПС, которые впервые широко использовались на месторождениях Азербайджана (Д. М. Агаларов, И. М. Касимов). Принципиально конструкция МУПС состоит из двух опорных пластин, между которыми на соединительном стержне помещается комплект постоянных магнитов. Особенностью МУПС является создание многократных, последовательных магнитных силовых линий, чередующихся полярностью.

Равномерное распределение напряженности магнитного поля и минимальные гидравлические сопротивления при равенстве скоростей во всех рабочих зазорах обеспечиваются за счет цилиндрической формы отдельных узлов устройства.

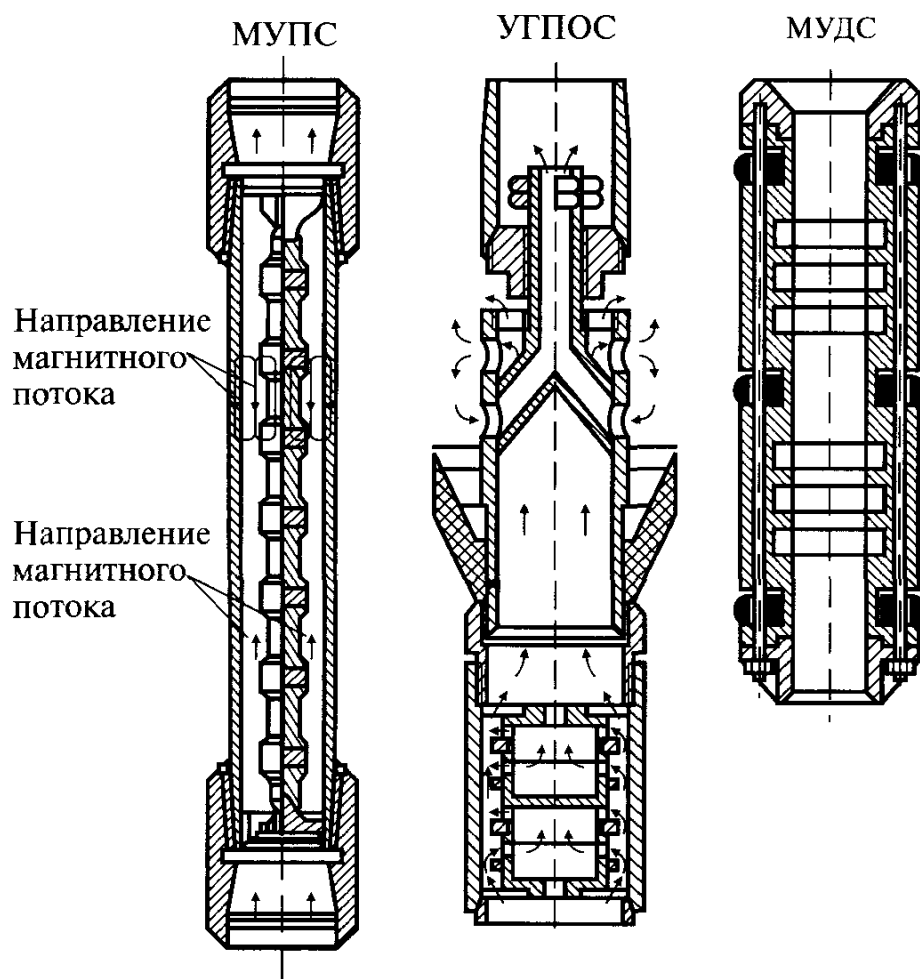


Рис. 7.29. Конструкции магнитных устройств для предотвращения отложений неорганических солей

МУПС - магнитное устройство предотвращения солеобразований; *УГПОС* - глубинное устройство против отложения солей; *МУДС* - магнитное устройство для скважины.

На рис. 7.29 показаны отдельные типы магнитных устройств, применяемых против солеобразований при добыче нефти. Собранные магнитные устройства помещаются в патрубок и устанавливаются на глубине начала отложения солей по оси подъемного лифта, у приема глубинного насоса или у башмака НКТ в компрессорных скважинах, а также в выкидных линиях скважин. Извлечение магнитного устройства из скважины производится с целью профилактики и дополнительного намагничивания постоянных магнитов, что осуществляется один раз в год. После намагничивания магнитные элементы устройства приобретают большую коэрцитивную силу, во избежание потерь

которой установка устройства на объекте должна осуществляться без сильных толчков и ударов.

Намагничивание магнитных элементов производится от катушки - соленоида, возбуждаемого постоянным током, который подается от сети или генератора через выпрямитель мощностью не менее 10 кВт.

Замер коэрцитивной силы производится с помощью приборов измерения магнитной индукции (ИМИ-1).

Эффективность обработки газожидкостной смеси с целью предупреждения солеобразования в большой степени зависит от скорости ее прохождения через магнитное устройство, которая может определяться следующим образом:

$$v = \frac{Q_{\text{ж}}}{(\pi/4) \times (D^2 - d^2)} \times \left[1 + \frac{\Gamma \times P_0}{P_y + P_0 + (l/L) \times (P_p - P_y)} \right], \quad (7.28)$$

где v - скорость газожидкостной смеси, м/сек; $Q_{\text{ж}}$ - производительность скважины по жидкости, м³/сут; Γ - удельный расход воздуха с учетом газового фактора, м³/м³; P_p - рабочее давление, МПа; P_0 , P_y - атмосферное и устьевое давление, МПа; L , l - длина подъемных труб и глубина спуска магнитного устройства, м; D , d - внутренний диаметр труб подъемного лифта (м) и наружный диаметр магнитного устройства (мм).

Вышеприведенная формула позволяет с учетом скорости потока и параметров работы скважины подбирать диаметр магнитного устройства. Обычно для подбора нужного диаметра магнитного устройства на основе формулы (7.28) составляется номограмма с учетом различных условий и режима работы скважины, выкидной линии.

Процесс кристаллизации солей под воздействием электрических и магнитных полей аналогичен, и происходит как бы электромагнитная обработка жидкостной системы. Возможность высокочастотных электромагнитных полей преобразовываться в другие физические поля - тепловые, акустические, упругие и др. - дают предпосылки использовать данное явление, наряду с предупреждением асфальтенос-молопарафиновых и гидратных отложений, также для предотвращения неорганических солей.

По диаметру магнитного устройства оценивается длина магнитов, позволяющая сохранять наибольшую их энергию во времени. Практика показала, что в устройстве с числом магнитов от 4 до 6 их эффективная длина относительно диаметра магнита в условиях нефтяной скважины может быть принята в 1,5-2 раза больше. Учитывая недостатки стационарного магнитного воздействия в нефтепромысловой практике, для защиты от отложений НКТ используется технология воздействия перемещающимися магнитными полями (рис. 7.30).

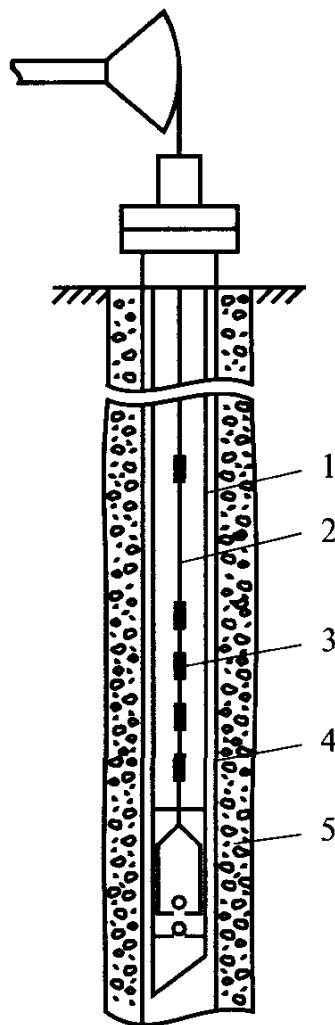


Рис. 7.30. Расположение магнитных муфт в скважине по технологии защиты от солеотложений насосно-компрессорных труб (НКТ) подъемного лифта:
 1 - магнитные муфты; 2 - штанга насоса; 3 - НКТ; 4 - эксплуатационная колонна; 5 - цементная заливка (камень).

В связи с этим изготавливаются муфты из прочного немагнитного материала, внутри которых размещаются постоянные магниты цилиндрической формы. Муфты крепятся на штангах насоса и, перемещаясь вместе с ними, индуцируют магнитное поле, что позволяет обрабатывать флюид в любом интервале и любой протяженности (рис. 7.30).

Существует возможность предупреждения отложения солей созданием электрических полей.

7.2.2. ЭЛЕКТРОАКУСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ

Исследования показывают, что одним из способов борьбы с отложением солей на поверхностях нефтепромыслового оборудования является дезактивация поверхностей путем воздействия мощными акус-

гическими полями. Акустические поля на границе раздела «твердое тело – жидкость» за счет создаваемых потоков способствует предотвращению образования центров кристаллизации, срыву мелких кристаллов солей с поверхности и выносу их в объем жидкости. Происходит перенос процесса кристаллизации из поверхностного преимущественно в объемный. Взвешенные в объеме жидкости микрокристаллы солей выносятся потоком из скважины.

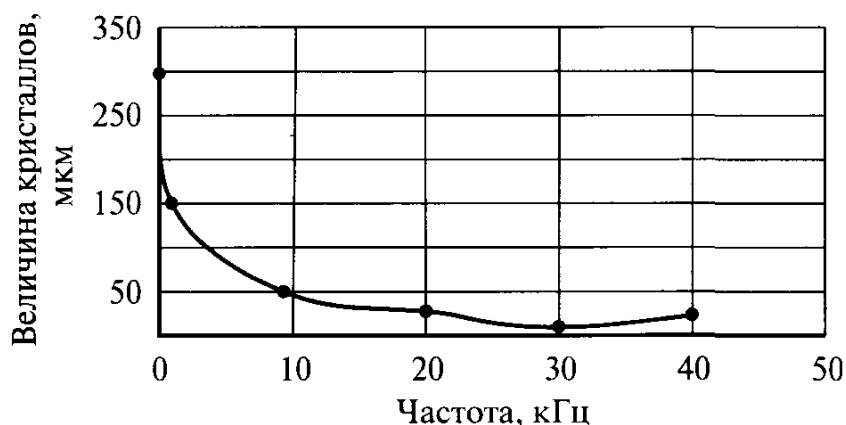


Рис. 7.31 Величина образования кристаллов галита в зависимости от частоты ультразвуковой обработки.

Положительное влияние акустического поля на структуру отложения неорганических солей установлено исследованиями Уфимского государственного нефтяного технического университета (С. Е. Черепашкин, А. Б. Лаптев и др., 2003 г.) на примере галита ($NaCl$). Установлено, что с увеличением частот звуковых колебаний при обработке водных сред размеры выпадающих кристаллов соли постоянно уменьшаются и для галита в диапазоне 27–33 кГц их размер сокращался с более чем 300 мкм до 10 мкм (рис. 7. 31).

При совместном воздействии магнитного и ультразвукового полей размеры образующих кристаллов галита не превышали 4 мкм.

Для защиты скважинного оборудования от солеотложений, в частности насосного, используются различные гидроакустические излучатели, преобразующие энергию потока восходящей жидкости в звуковую. На рис. 7.32 приведены конструкции гидроакустических преобразователей (ГАП), аксиального и радиального типов (ВНИИЯГГ, СибНИИНП), прошедших апробацию на месторождениях Западной Сибири при эксплуатации солеобразующих скважин с электроцентробежными насосами (ЭЦН). ГАП опускается в скважину в сборке с УЭЦН.

Многофакторность условий, способствующих процессу солеобразования, от термобарических, степени насыщенности поступающих в скважину растворов, сложности химического состава образующихся осадков и так далее до состояния поверхностей промыслового оборудования требуют более совершенной аппаратуры акустического воздействия.

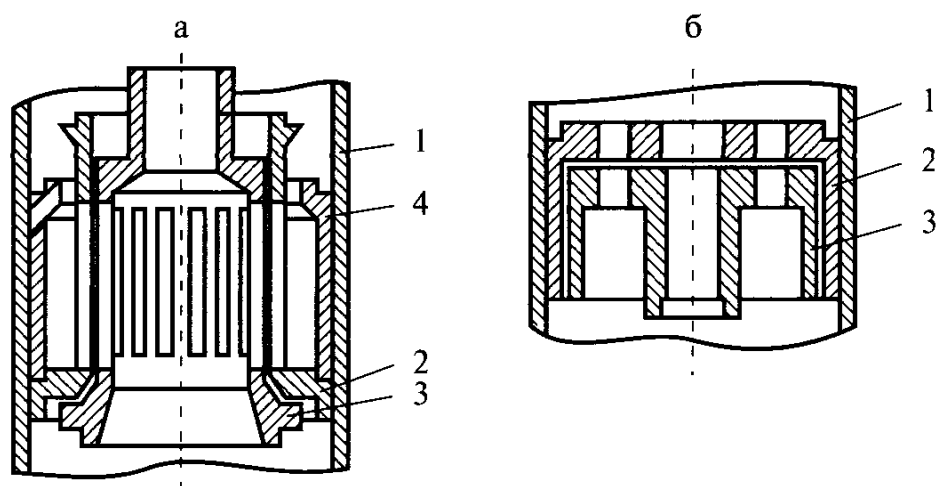


Рис. 7.32. Гидроакустические преобразователи:

а - радиального типа; *б* - аксиального типа: 1 - корпус насоса, 2 - статор, 3 - ротор, 4 - корпус резонатора.

При совместной работе институтов СибНИИНП, ВНИИЯГГ и УПИ был разработан комплекс аппаратуры акустического воздействия для использования при низких температурах, в условиях вибрации и обеспечивающей надежность в широком диапазоне регулируемых частот и мощностей. Блок-схема разработанной аппаратуры приведена на рис. 7.33 (испытания на стенде - скважине Самотлорского месторождения).

Аппарат акустического воздействия включает широкополосный скважинный акустический излучатель и наземный ультразвуковой генератор со следующими техническими характеристиками:

Регулируемая мощность, кВт	
потребляемая.....	до 19
выходная.....	до 12
Регулируемая частота (в непрерывном режиме), кГц...	10-30
Длительность импульсов (в импульсном режиме), с	0,1-2
Габаритные размеры, м.....	1,7×0,7×1,3
Масса, кг.....	600
КПД	0,7.

В качестве акустического излучателя используется преобразователь магнитострикционного типа.

Промысловые исследования в течение 4 месяцев безотказной работы аппаратуры показали положительные результаты при оптимальном режиме воздействия в диапазоне частот 8-16 кГц и интенсивности акустического поля.

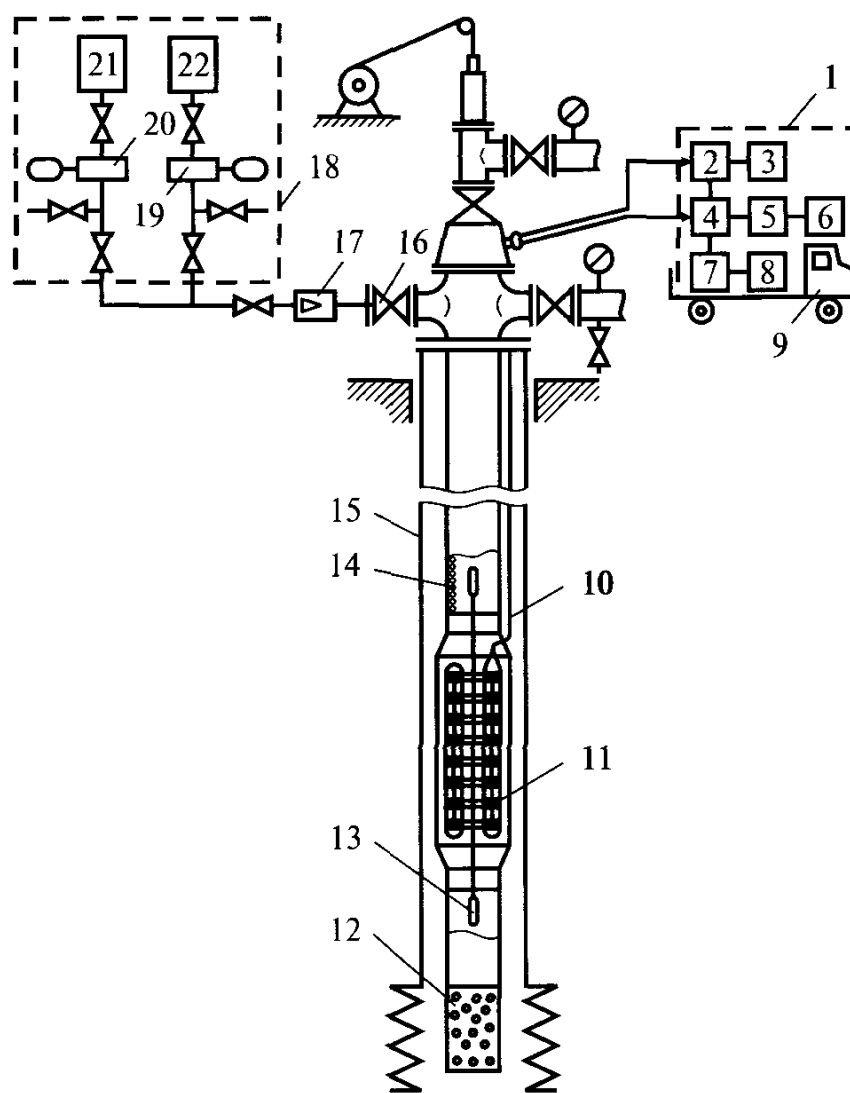


Рис. 7.33. Схема промыслового эксперимента акустического воздействия на стенде-скважине № 4643 Самотлорского месторождения (СибНИИНП, ВНИИЯГГ, УПИ):

1 - наземный ультразвуковой генератор; 2 - устройство согласования; 3 - тиристорный преобразователь ТПР4-10-10-30; 4 - блок входных фильтров; 5 - измерительный усилитель; 6 - регистратор акустических параметров; 7 - широкополосный усилитель; 8 - анализатор спектра частот; 9 - автомобиль ГАЗ-66; 10 - кабель типа КРБК; 11 - скважинный акустический излучатель; 12 - приемный фильтр НКТ; 13 - контрольный металлический цилиндр; 14 - НКТ; 15 - скважина - стенд; 16 - задвижка; 17 - обратный клапан; 18 - блок подготовки модельной жидкости; 19, 20 - дозировочные насосы; 21, 22 - емкости с концентрированными растворами NaHCO_3 , CaCl_2 , соответственно.

Под акустическим воздействием менялась структура солей, мельчали их кристаллы, ослабевало сцепление с поверхностью металла.

В условиях месторождений Северного Кавказа для пластовых вод с минерализацией свыше 130 г/л и жесткостью 600 мг-экв/л применительно к системе внутрипромыслового сбора и подготовки нефти (неф-

тепловоды, групповые замерные установки, насосы, печи и др. коммуникации) испытан метод импульсного акустического воздействия.

Дагестанским научно-исследовательским отделением энергетики (ДНИОЭ) предложена конструкция импульсной акустической установки, состоящей из импульсного ультразвукового генератора и магнитострикционных никелевых преобразователей (рис. 7.34).

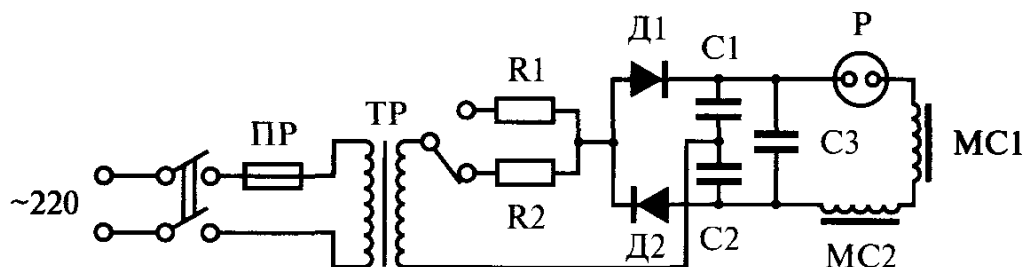


Рис. 7.34. Схема импульсного ультразвукового генератора:

PP - никелевый магнитострикционный преобразователь; *TP* - трансформатор; *R1*, *R2* - сопротивления; *D1*, *D2* - диоды; *C1*, *C2*, *C3* - конденсаторы; *P* - зажигание разрядки; *MC1*, *MC2* - магнитостриктеры.

Принцип действия установки основан на инициировании механических колебаний никелевого магнитострикционного преобразователя (*Пр*), которые передаются окружающей среде в виде короткого ультразвукового импульса. Интенсивность ультразвукового поля достигает более 100 Вт/с с регулируемой (переключателем сопротивлений) частотой повторения импульсов 1-2 Гц.

Кроме трубопроводного транспорта нефти, метод рекомендован для предотвращения солевой накипи в системе теплообмена.

7.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ОТЛОЖЕНИЯ СОЛЕЙ

Практика разработки и эксплуатации залежей нефти показывает, что для предупреждения отложений неорганических солей в скважинах и оборудовании могут использоваться методы на основе технологических процессов добычи нефти. В частности, методы, исключающие при заводнении залежей нефти смешение химически несовместимых вод, как одну из причин выпадения солей, способствующие увеличению скоростей водонефтяного потока в системе подъемного лифта и внутри промыслового сбора нефти, покрытия с низкой адгезионной способностью и другие методы, предотвращающие отложение солей. Мерой снижения интенсивности процесса солеотложения являются турбулизация водонефтяного потока и недопущение разгазирования, приводящего в условиях с выделением CO_2 к карбонатной неустойчивости воды. Интенсивное солеобразование может происхо-

дить также за счет прорыва несовместимых вод из водоносных горизонтов через нарушения целостности цементного кольца и обсадной колонны в процессе эксплуатации скважины, и эффективным средством борьбы в данном случае является изоляция водопритокков. Рассмотрим некоторые из технологических методов предотвращения солеотложения, нашедшие применение при добыче нефти.

7.3.1. ТУРБУЛИЗАЦИЯ ПОТОКА

Опыт эксплуатации добывающих скважин в условиях солеобразования показал положительную роль в предотвращении солевых отложений скоростей восходящих потоков водонефтяных смесей в системе подъемного лифта и в эксплуатационных колоннах. Сокращение сроков пребывания в скважинах пересыщенных солями растворов за счет увеличения скоростей восходящих потоков жидкости ухудшает условия для кристаллизации солей, способствует сокращению зарождающихся микрокристаллов и их прилипанию к поверхности оборудования.

Технологическим приемом снижения солевых отложений в эксплуатационных колоннах скважин является спуск в интервалы фильтра хвостовиков из насосно-компрессорных труб (НКТ), что подтверждено опытом на нефтяных месторождениях Среднего Поволжья и Оренбургской области [К. Б. Аширов и др. 1968 г., А. С. Пантелеев и др. 2000 г.]. Промысловые исследования показали, что величина солевых пробок в добывающих скважинах уменьшалась с приближением башмака подъемного лифта к перфорированной части продуктивного пласта, как это показано по данным фактических замеров в скважинах на рис. 7.35.

Спуск в интервалы фильтра определенной конструкции хвостовиков позволяет создавать необходимые скорости восходящего потока для выноса водонефтяной смеси на поверхность мелкодисперсного солекристаллического шлама, предотвращая таким образом гравитационное осаждение кристаллов на забой скважин и рост солевых пробок.

Положительное влияние спуска хвостовиков в интервалы фильтра скважин на предотвращение солеотложений прослеживается по динамике их производительности (рис. 7.36).

Например, на месторождениях Среднего Поволжья в скважинах после мероприятий по очистке скважин от гипсовых пробок и спуска хвостовиков производительность восстанавливалась практически до уровня их эксплуатации в безгипсовый период, в то время как за период накопления гипсовых пробок дебит скважин падал до 6-2 т/сут, то есть почти в 10-20 раз. Необходимо отметить, что мероприятия по очистке скважин от солевых отложений и спуску хвос-

товиков сопровождалось повышением давления на линии нагнетания агента в пласт.

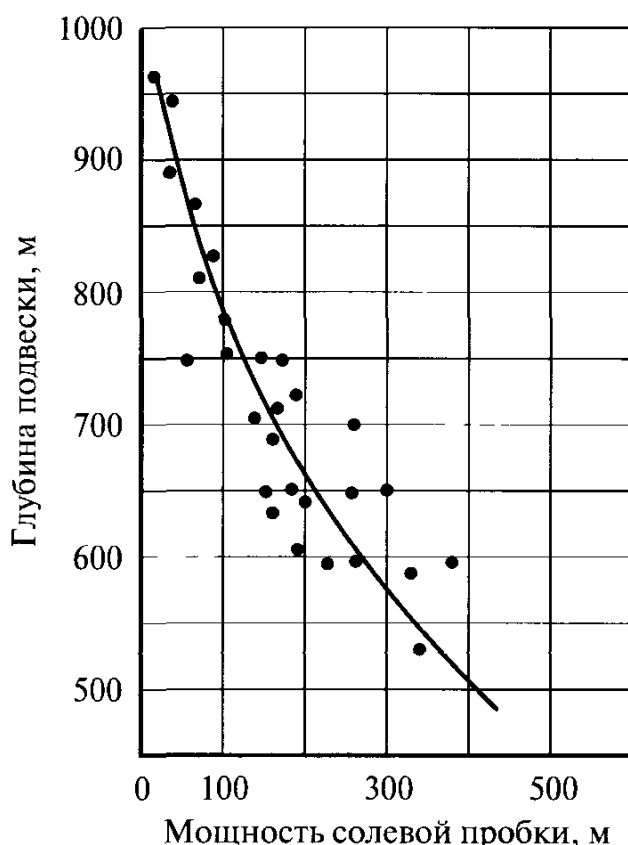


Рис. 7.35. Зависимость величины солевых пробок в эксплуатационных колоннах скважин от глубины спуска подъемного лифта.

Дальнейшего накопления гипсовых пробок в скважинах с хвостовиками не наблюдалось до первых вынужденных длительных остановок.

Предотвращение солевых отложений в скважинах осуществляется также за счет турбулизации водонефтяных смесей, свойства которых зависят от физико-химических свойств нефти и воды и гомогенизации (образования эмульсии типа «вода в нефти»).

Подобная эмульсия блокирует образующиеся в глобулах воды кристаллы соли, которые потоком смеси выносятся на поверхность. При обводненности добываемой продукции более 50% эффект выноса солей в эмульсии не проявляется.

На основе турбулизации для борьбы с отложением солей разработан метод с вибрацией хвостовика [Л. Х. Ибрагимов, И. Т. Мищенко, Д. К. Челоянц 2000 г.]. На рис. 7.37. приведена схема устройства.

Путем раскачивания (колебаний) хвостовика 7 (рис. 7.37) относительно корпуса скважинного штангового насоса интенсифицируется турбулизация жидкости, что, в свою очередь, снижает интенсивность отложения солей. Уменьшается возможность закрепления кристаллов солей на поверхности оборудования.

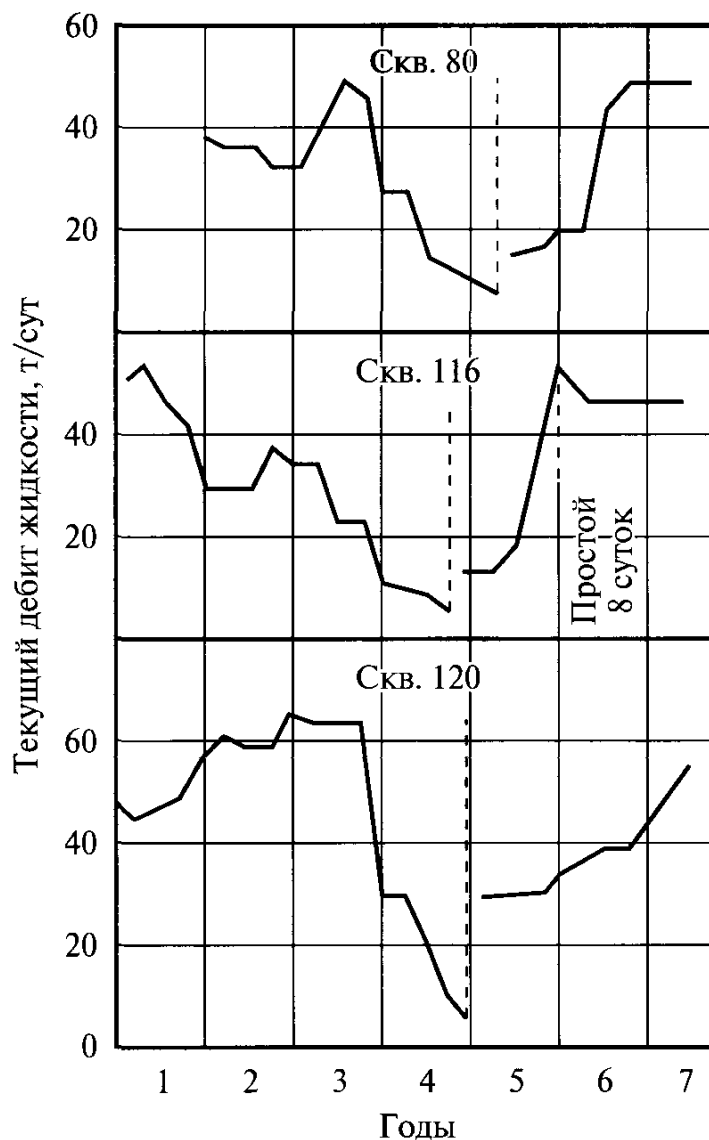


Рис. 7.36. Динамика добычи жидкости до и после спуска в интервалы перфорации скважины хвостовиков на примере скважин Якушкинского нефтяного месторождения Самарской области:
 ----- - время очистки добывающих скважин от солевой пробки и спуска хвостовиков.

Вибрация хвостовика определяется жесткостью пружины 9, которая подбирается из условий соотношения (7.29):

$$C_{\Pi} = M_{\chi} \left(\frac{2 \times \pi \times n \times m_H}{60} \right)^2, \quad (7.29)$$

где C_{Π} - жесткость пружины; M_{χ} - масса хвостовика; m_H - число двойных перемещений насоса в 1 мин.; $n = 1, 2, 3, \dots$; $\pi = 3, 14$. В целом выражение $(2 \times n \times m_H)/60$ определяет круговую частоту колебаний упруго подвешенного «хвостовика».

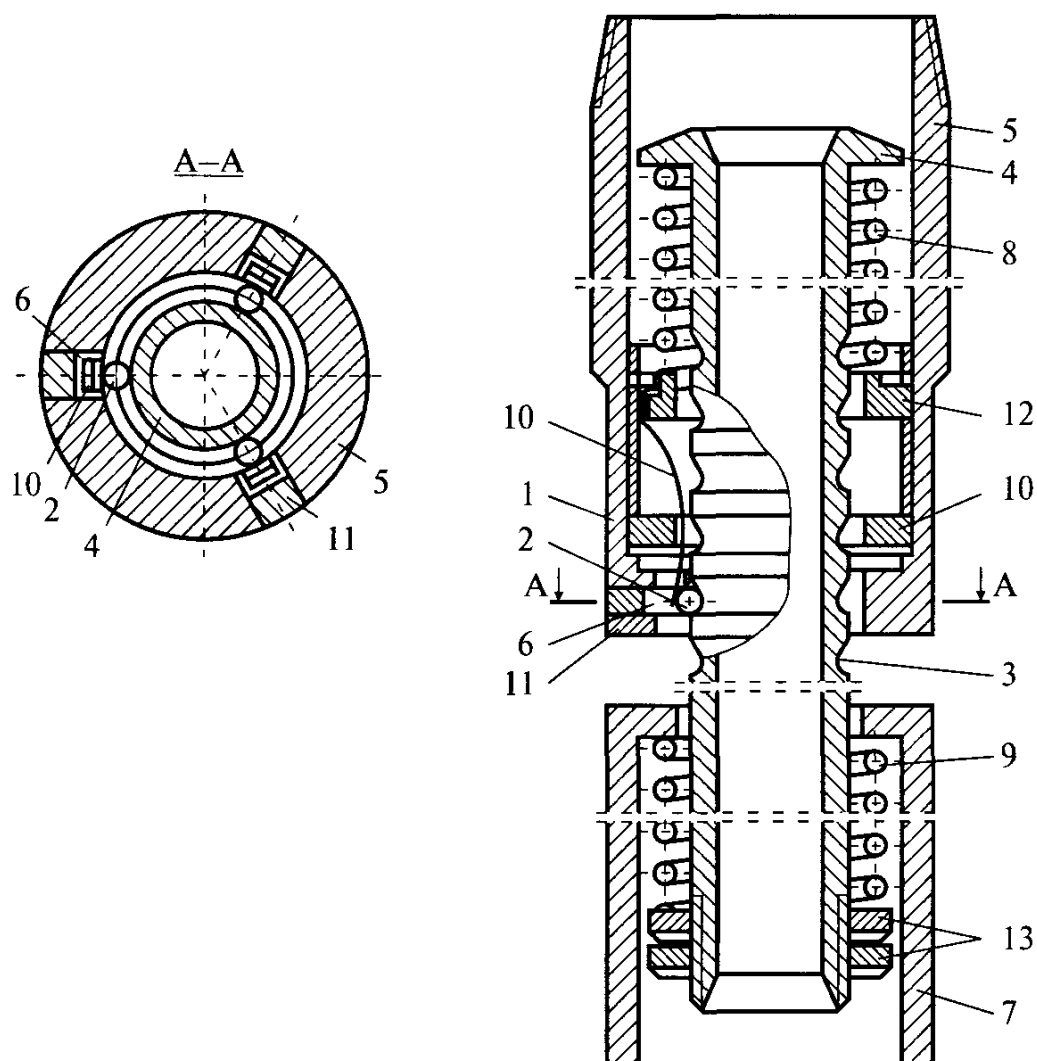


Рис. 7.37. Схема устройства предотвращения отложения солей вибрацией хвостовика со скважинным штанговым насосом (СШН):

1 - вибратор; 2 - подпружиненные шарики; 3 - поперечные канавки; 4 - ниппель; 5 - резьба; 6 - радиальные каналы; 7 - хвостовик; 8, 9 - цилиндрические пружины; 10 - плоские пружины; 11 - пробки; 12 - втулка; 13 - гайки.

Обычным способом борьбы с солевыми отложениями в наземных нефтесборных коллекторах является их замена, что требует больших материальных затрат. Опыт эксплуатации в условиях солеобразования нефтяных месторождений Среднего Поволжья показал эффективность использования гипсосборников (К. Б. Аширов, В. Е. Кашавцев, Ю. В. Маслянец).

Использовались гипсосборники вертикальной конструкции диаметром 508 мм и горизонтальной - длиной 10 м и диаметром 276 мм (рис. 7.38).

Устанавливались гипсосборники на выходе у устья скважины путем врезки в нефтесборный коллектор. При прохождении жидкости через гипсосборник возникают резкие перепады скоростей потоков за счет потери напора на местном гидравлическом сопротивле-

были подняты из добывающих скважин в сторону появления сульфатов магния и карбонатов. Данное обстоятельство свидетельствует о более глубоком высаждении солей из пересыщенных растворов в условиях резкого перепада скоростей потока и давлений. При этом наличие солевых отложений ни в нефтесборных коллекторах, соединяющих гипсосборники с трапной установкой, ни в трапной установке не обнаруживалось в отличие от условий до применения данного метода.

Для высаждения из пересыщенных растворов избытка солей достаточным оказались гипсосборники с диаметром в 8-10 раз превосходящим диаметр внутрипромысловых нефтесборных коллекторов.

Влияние скоростей движения потока на интенсивность выпадения гипса из перенасыщенных сульфатом кальция растворов изучалось В. Н. Чуриным, А. Г. Зариповым, А. Б. Муравьевой (ВНИИСПТнефть, 1980 г.). Было выявлено, что при скоростях до 0,12 м/с интенсивность сульфатно-кальциевых отложений пропорциональна скорости движения раствора. В дальнейшем отложения увеличиваются до скорости 0,3 м/с, после которой начинается их спад. Максимум отложений карбоната кальция приходится на скорость 1 м/с.

Данными авторами изучалась интенсивность образования осадка также с точки зрения турбулентности потока по числу Рейнольдса. При ламинарном режиме движения потока жидкости (по числу Рейнольдса до 2500) интенсивность выпадения осадка гипса из пересыщенного сульфатом кальция раствора увеличивается линейно скорости движения жидкости. При переходном режиме от ламинарного к турбулентному (число Рейнольдса 2500-3500) отложения сульфатно-кальциевых солей достигают максимума. С дальнейшим ростом скорости и числа Рейнольдса (развитие турбулентности) интенсивность отложений идет на убыль. Данное обстоятельство авторами использовано для предупреждения солевых отложений в системе нагрева при внутрипромысловой подготовке нефти, в частности, против отложений в змеевиках трубчатых печей при нагреве высоковязких нефтяных эмульсий. В данном случае при проектировании нагревателей число Рейнольдса рекомендуется выше 5000.

7.3.2. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Для предупреждения отложений неорганических солей на поверхности нефтепромыслового оборудования используются различные покрытия. Однако промысловый опыт не подтвердил однозначно положительных результатов. При использовании на месторождениях Татарии и Башкирии остекловывание труб и покрытие их высо-

комолекулярными соединениями не решили проблемы. Наибольшая интенсивность снижения солеотложений, в частности карбонатных, отмечалась на поверхностях, покрытых эмалью ФП-34 на грунт БЛ-08. В условиях Самотлорского месторождения для защиты от солеотложений деталей глубинных электроцентробежных насосов (ЭЦН) использовались специальные смолы, например полиамидные, полимерные покрытия. Полимерные покрытия, главным образом полиэтиленовые трубы, в нефтепромысловом деле считаются перспективными для широкого применения относительно солеустойчивости. Проводимые промысловые испытания относительно гипсостойкости в Оренбургской области показали, что на внутренней поверхности полиэтиленовых труб кристаллы гипса не в состоянии расти даже при наличии всевозможных царапин [А.С. Пантелеев и др., 2000 г.]. Использование полиэтиленовых труб против отложений гипса рекомендуется в виде вставок в стальные трубы, что является также средством предотвращения коррозии. Однако, по различным причинам, в том числе и экономического характера использование в настоящее время полиэтиленовых труб в широком масштабе при добыче нефти не получило распространения. Практика показала, что даже составляющие основу изоляционного покрытия нефтепроводов полимерные материалы изнашиваются быстрее, чем металл.

Следует отметить, что проблема солевых отложений на металлических поверхностях нефтепромыслового оборудования связана с коррозионным процессом, так как любая шероховатость и продукты коррозии являются концентраторами кристаллизации при движении пересыщенных солями растворов. Поэтому любые антикоррозионные защитные покрытия на внутренних металлических поверхностях являются мерой по снижению солевых отложений.

Для защиты от коррозии, в частности, в системах хранения и циркуляции попутнодобываемой воды, в системе поддержания пластового давления для закачки в пласт, нашли применение покрытия на основе лакокрасочных материалов (ЛКМ), к которым предъявляются определенные требования. ЛКМ должны иметь прочность при ударе не менее 5 Дж (ГОСТ 4765-73); эластичность при изгибе не более 10 мм (ГОСТ 6806-73); твердость не менее 0,5 (ГОСТ 5233-89); адгезию в 1 балл (ГОСТ 15.140-78); стойкость к действию сточной воды, нефтепродуктов и химреагентов не менее 48 часов; стойкость к действию повышенных температур (150°C) не менее 3 часов. ЛКМ должно быть стойким к катодному отслаиванию, с толщиной покрытия 300 мкм (2-3 слоя) и сроком службы не менее 5-6 лет. Наиболее хорошие результаты, в частности на промыслах Башкортостана, были получены при применении ЛКМ финской фирмы «Текнос-Винтер».

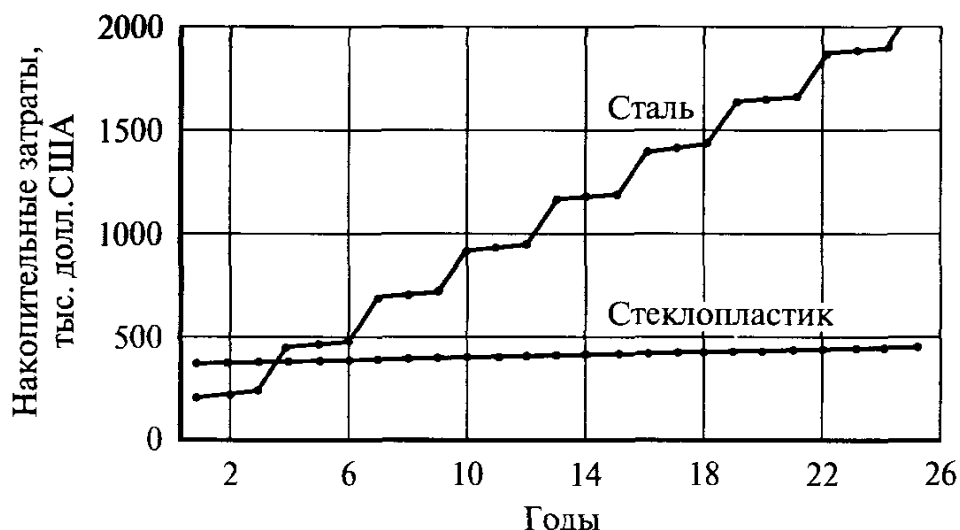


Рис. 7.39. Строительство и эксплуатация 1 км трубопровода.

Как эколого-экономическая альтернатива стальным трубопроводам и аналогам труб из полимерных композиционных материалов против коррозии от пластиковых сточных вод и агрессивных водонефтяных сред в настоящее время предложены стекловолоконистые из стекло- и базальтопластиков трубы нового поколения АРМПЛАСТ (д.т.н., профессор К.Н. Лебедев и др.). Преимущество стекловолоконистых труб по сравнению с подверженными коррозии стальными трубами авторы изобретения демонстрируют следующим графиком (рис. 7.39).

7.3.3. ОГРАНИЧЕНИЕ ВОДОПРИТОКОВ

Ограничение притока вод в скважины в процессе добычи нефти также является методом предотвращения отложений неорганических солей, так как устраняется одна из причин их образования — смешение химически несовместимых вод. Выделяется две большие группы причин, способствующих обводнению добывающих скважин — технические (нарушение герметичности эксплуатационных колонн и крепи скважины выше продуктивного пласта) и геолого-технологические (рис. 7.40).

Проблема обводнения и ограничения водопритоков в скважины сводится к использованию комплекса методов и средств на основе разобщения пластов при строительстве скважин и отключения из разработки обводненных прослоев, ограничения притока вод в добывающие скважины и их движения в дренируемых промытых зонах коллектора водоизолирующими материалами.

В зависимости от характера воздействия тампонажных материалов методы ограничения водопритоков в скважины делятся на селективные и неселективные. Большое распространение получил селективный метод.

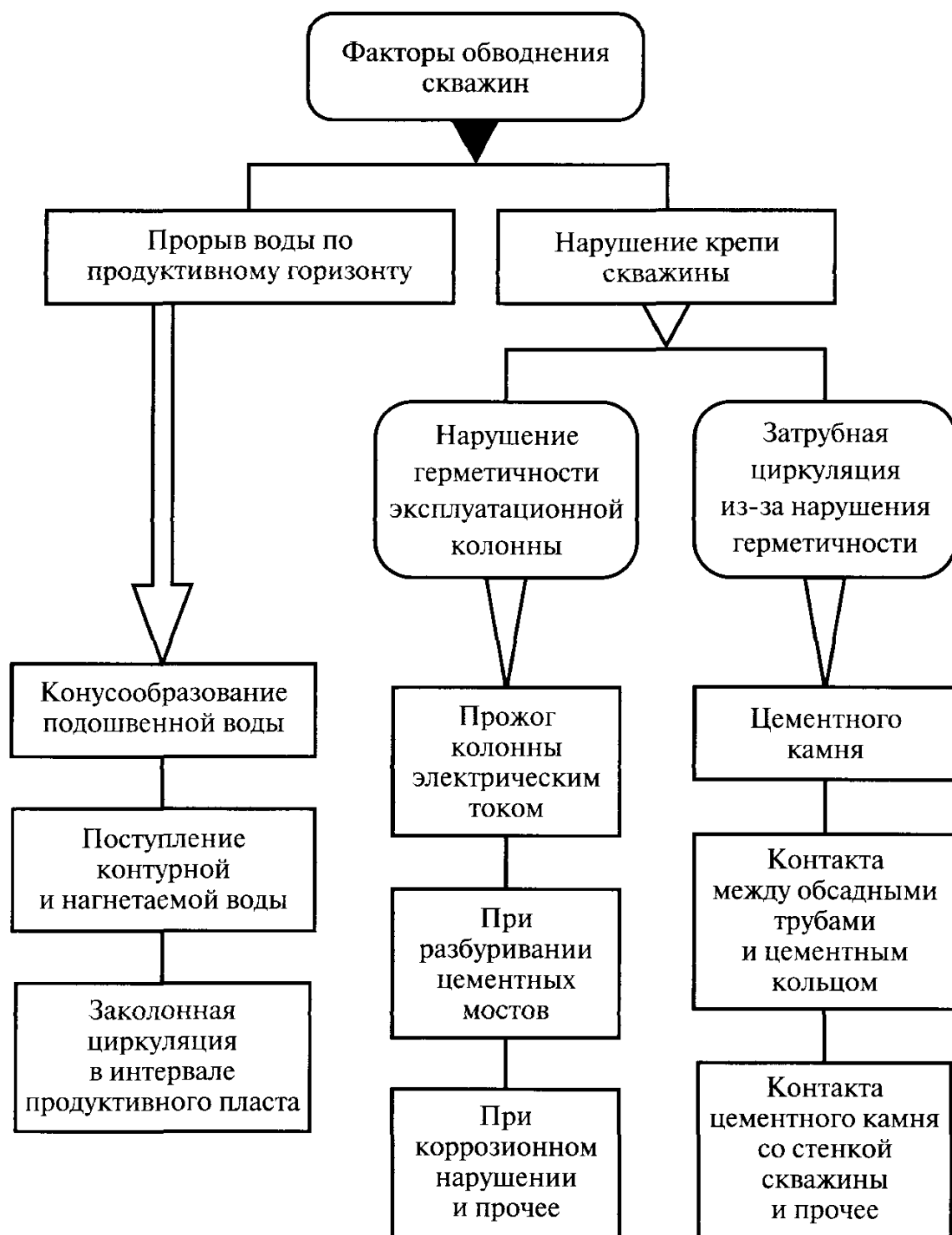


Рис. 7.40. Факторы, способствующие обводнению добывающих скважин (по классификации ОАО «НИИнефтепромхим»).

Селективные методы, в зависимости от свойств реагентов и механизма образования водоизолирующей массы, разделены на пять основных групп [А. Ш. Газизов, А. А. Газизов, 1999 г.]:

1. Селективная изоляция, основанная на образовании водоизолирующей массы, растворимой в нефти и нерастворимой в воде.
2. Селективная изоляция на основе взаимодействия реагентов с солями пластовых вод.

3. Методы, селективность воздействия которых основывается на взаимодействии реагента с поверхностью пород-коллектора, покрытых нефтью.

4. Методы на основе избирательного действия на обводненную часть пласта реагентами с образованием осадка. Например, закачка в пласт неорганических соединений типа $FeSO_4$, M_2SiO_3 (М - одновалентный щелочный металл), которые в результате реакции между собой в водной среде образуют гидрат закиси железа и силикагель. Используется гидролиз в обводненных зонах пласта.

5. Методы, основанные на гидрофобизации пород призабойной зоны скважины с применением ПАВ, аэрированных жидкостей, полиорганосилоксанов и других химвеществ.

На селективной основе разработано большое количество водоизолирующих материалов. Однако, до настоящего времени нет общепризнанных критериев подбора изолирующих материалов и оценки области их эффективного применения в зависимости от свойств залежей нефти и особенностей эксплуатации объекта. Не учитывается несовместимость применяемых изолирующих материалов с другими видами химического воздействия на пласт, например, с целью повышения нефтеотдачи и интенсификации добычи нефти и др.

Применяемые в нефтепромысловой практике материалы для ограничения водопритокров делятся на следующие группы: осадкообразующие, гелеобразующие, отверждающиеся, пенные системы, гидрофобизирующие поверхность горной породы, к которым предъявляются определенные требования:

- растворимость закупоривающего материала в воде и нефти;
- образование осадка в результате химической обменной реакции с солями пластовых вод;
- образование осадка при контакте с изолируемой водой;
- коагуляция и флокуляция при смешении с пластовой водой;
- высаливание полимеров;
- обращение эмульсии при контакте с пластовой водой;
- снижение растворимости материала при изменении pH среды;
- набухание материала в воде;
- образование закупоривающей структуры в результате реакции конденсации или полимеризации в присутствии воды;
- способность изменения характера смачиваемости скелета коллектора или гидрофобизации поверхности горной породы;
- способность пены препятствовать фильтрации воды и разрушаться при контакте с нефтью;
- особые свойства нефтяных эмульсий или эмульсий на основе ароматических углеводородов;
- адсорбционная способность полимеров;

- механическое закупоривание фильтрационных каналов водонасыщенной части пласта.

С учетом вышеизложенных требований и групп методов в табл. 7.19 приведены наиболее распространенные в отечественной нефтепромысловой практике подходы селективной изоляции водопритокков в скважины.

Некоторыми исследователями растворы химических соединений и многокомпонентные водоизолирующие дисперсии предлагается подразделять на три основные группы: суспензии, гели и твердеющие вяжущие вещества.

Таблица 7.19

Методы и материалы ограничения водопритокков в скважины

Методы	Водоизолирующие материалы
Изоляция закупоривающими с различной растворимостью в воде и нефти материалами. Материалы закачиваются в пласт в виде пересыщенных растворов или расплавов.	Твердые углеводороды - нафталин, воск, парафин, стеариновая кислота, смоляные полимеры, алкилароматические смолы, высокоокисленный битум, полиолефины, отходы производства полиэтилена, крахмал.
Изоляция водопритокков путем образования осадков в результате химической обменной реакции с солями пластовых вод.	Используются гидроксиды поливалентных и щелочных металлов, растворы сложных эфиров, мыла высокомолекулярных кислот.
Образования осадков в результате реакции гидролиза, а не с содержащимися в воде солями.	Рекомендуется хлористая сера, некоторые металлы, эфир, органические силикаты, канифольное масло, изоциануровая кислота.
Коагуляция и флокуляция при смешении с пластовой водой.	Свойственно коллоидным системам неорганического золя на основе оксидов железа, алюминия, кремневой кислоты, натуральным и синтетическим латексам, мылонафтам, суспензиям, галактированной смолы.
Обращение эмульсий в водонасыщенной части пласта, которое происходит при увеличении концентрации водной фазы и изменении pH среды.	Обуславливает выпадение асфальтосмолистых веществ, малорастворимых в воде неорганических солей или формирование гелеобразных структур.
Основанные на свойствах высаливания полимеров. Механизм образования заключается в необратимой коагуляции золь, протекающей при наличии сравнительно малого количества электролита в воде.	Разработано большое число полимерных материалов, высаливающихся при контакте с пластовой водой. В нефтепромысловой практике используются производные акриловой кислоты: гипан, сополимеры виниловой смолы, реагенты «Комета», К-4, К-9 и др.

Методы	Водоизолирующие материалы
Снижение растворимости материала при изменении pH среды.	Снижается растворимость водных растворов танина и солей поливалентных металлов.
Использование свойств набухания в воде материалов.	Рекомендуется использовать суспензии глин, желатин, агар-агар, суспензию полигликолевого эфира, материал при взаимодействии водного раствора карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и реагента-сшивателя с добавкой ортокреозола в качестве замедлителя.
Путем образования закупоривающих структур за счет конденсации или полимеризации в присутствии воды.	Используется главным образом акриловая кислота, полиизоционаты, силаны.
Гидрофобизация поверхности горной породы. Недостатком является малая эффективность при интенсивном отборе пластовых флюидов.	Используются углеводородные жидкости, ПАВ, гидрофобные эмульсии, аэрированные жидкости, полиорганосилоксаны.
На основе адсорбционной активности полимеров, которые за счет реологических свойств способствуют снижению фильтрации воды без существенного снижения фазовой проницаемости породы коллектора для нефти. Эффективность использования снижается с ростом минерализации пластовой воды и проницаемости горной породы.	В качестве основного реагента используется частично гидролизованный полиакриламид (ПАА). Используются метилольные производные ПАА, полиакриловые и полиметакриловые кислоты, полиоксиэтилен, гипаноформальдегидная смесь, темпоскрин. Рекомендуется закачивать ПАА в пласт совместно и отдельно с катионами поливалентных металлов, сшивающих гидролизованные макромолекулы ПАА с образованием геля в пластовых условиях.
Использование способности пен и эмульсий оказывать дополнительное сопротивление фильтрации воды в пористой среде и разрушаться при контакте с нефтью.	Применение двух- и трехфазных пен с получением их в пластовых условиях. Используются нефтяные эмульсии и эмульсии на основе ароматических углеводородов.

Неселективные методы ограничения водопритокков в скважины предусматривают полное закупоривание продуктивного пласта с последующим вскрытием его необводненной части.

Отключение пласта-коллектора или его части осуществляется цементированием, закачкой в пласт фильтрующихся химпродуктов, установкой пакеров и перекрывающих устройств. Основным материалом является цемент, образующий вследствие гидратации в пласто-

ных условиях твердую малопроницаемую массу с длительно сохраняющимися механическими свойствами; пеноцементы для условий сильно выработанных неустойчивых пластов; полимерцементные растворы на основе тампонажного цемента и фенолформальдегидных смол или мономеров акриламида.

По механизму тампонирования неселективные методы с применением фильтрующихся материалов делятся на две большие группы - по способности самостоятельного отверждения в полном объеме закачиваемого в пласт раствора реагента и по взаимодействию закачиваемых растворов химреагентов с образованием водоизолирующей массы.

К первой группе могут относиться смолы с реакцией полимеризации, поликонденсации с образованием сплошной полимерной массы с пространственной структурой. Наиболее широко применяются фенолформальдегидные смолы ТСД-9, ТС-10, в том числе жидкие СФЖ-3012, ВР-1, ГТМ-3, мочевино- и резорциноформальдегидные смолы, отверждающиеся в присутствии отвердителей - формалина, уротропина, органических и минеральных кислот.

Ко второй группе, основанной на образовании водоизолирующей массы при взаимодействии закачиваемых в пласт растворов химреагентов, может относиться смесь жидкого стекла Na_2SiO_3 с соляной кислотой, переходящей в нерастворимый кремнезоль; последовательная закачка для образования осадка реагентов SO_2 , H_2S , $MgCl_2$ в сочетании с $NaOH$, NH_4OH , $Ca(OH)_2$. Из-за низкой закупоривающей способности осадкообразующие реагенты по сравнению с отверждающимися в полном объеме цементом и смолами не нашли широкого применения.

Для обеспечения высокой эффективности водоизоляции применяемые тампонажные материалы должны обладать следующими физико-химическими свойствами:

- растворимостью в нефти и нерастворимостью в воде;
- селективной адгезией образующегося в призабойной зоне скважины (ПЗС) геля к гидрофобной (смоченной нефтью) породе;
- достаточно высокой механической прочностью и высоким градиентом давления сдвига образующегося геля (осадка) в пористой среде;
- способностью гидрофобизировать поверхности фильтрационных каналов;
- достаточно высоким регулируемым индукционным периодом времени загустевания при пластовых термобарических условиях (давлении и температуре);
- регулируемой подвижностью в пористой среде в период закачки в ПЗС.

С учетом вышеизложенных свойств в таблице 7.20 приведены некоторые наиболее применяемые на отечественных месторождениях методы неселективной изоляции водопритокков в скважинах.

С целью исключения попадания неселективного материала в нефтенасыщенную часть коллектора разработан ряд технологий с применением пакеров, путем одновременно-раздельной закачки водоизолирующего состава и нефти, путем предварительного тампонирувания нефтенасыщенной части пласта высоковязкими углеводородными жидкостями.

В соответствии с требованиями в целом мероприятия по ограничению водопритокков в скважины должны быть малозатратными и отличаться использованием недефицитных, дешевых и нетоксичных водоизолирующих материалов, в связи с чем ниже приводится ассортимент применяемых для данных целей химпродуктов.

1. Синтетические смолы со следующими типами материалов: фенолоформальдегидные (ТСД-9 или ТСД-10; БР-12 или СФ-282; ФР-50А, ФРЭС; СФК-3; ГТМ-3; БР-1 или СФМ-3012); мочевиноформальдегидные (МФ-17); конденсированные амины (толуилендиаминная смола ТДА).

2. Предельные полимеры, полиолефины (полиэтиленовая крошка, полиизобутилен).

3. Полимеры акриловых кислот и их производные: сополимеры акриловой и метакриловой кислоты (гипан, полиакриамидгелеобразный и сухой метас, флокулянт «Комета», МАК-ДЭА).

4. Непредельные полимеры: полибутадиен ДВХБ-70 и их сополимеры (ВМВП-10Х, ДВКБ-70); латексы (СКС-30 или СКС-50, СКД-1); диеновые эпоксидные смолы (ЭД-16 и ЭД-5).

5. Эпоксидные полимеры: эпоксиалифатическая смола (ТЭГ-1); эпоксифенольная смола (ГТМ-3, АРЭФС).

6. Полиэфируретанды-изопианата (клей КИП-Д).

7. Производные целлюлозы: сложные эфиры целлюлозы (КМЦ-500, КМЦ-600); простые эфиры целлюлозы (оксиэтилированная целлюлоза, метилцеллюлоза).

8. Кремнийорганические соединения: органохлорсиланы (метилхлорсилан, фенилтрихлорсилан); олигомерные органосилоксаны и силикаты (этилакрилхлорсилаксаны ТСН, ТСЭ; полидиорганосилоксаны, жидкое стекло, этилсиликат, метоксияэросил, диэтиленгликоль аэросил).

9. Неорганические соединения: кислоты (соляная, алкилированная серная кислота); соли-электролиты.

10. Мономеры: амиды кислот (акриламид); олефины (стирол).

11. Углеводородные соединения нефти: продукты сульфирования (НЧК, кислый гудрон); окисленные битумы (высокоокисленный битум Х-1).

12. Органические низкомолекулярные соединения: альдегид (формалин); амины и производные (уротропин, полиэтиленполиа-

мин); кислота органическая (бензосульфокислота).

13. Поверхностноактивные вещества - ПАВ (оксиалкилированные акилфенолы).

Таблица 7.20

Методы и материалы неселективной водоизоляции в скважине

Методы	Водоизолирующие материалы
Осадкообразующие при взаимодействии закачиваемых в пласт реагентов.	Водные растворы солей железа, алюминия, едкого натра.
Создающие гели за счет реакции между первичными и вторичными аминами.	Гелеобразующие реагенты типа полисахаридов (крахмал) и протеинов (белки), водорастворимые соли кремниевой кислоты.
Образующие суспензии.	Цементная суспензия на водной основе; суспензия на основе синтетических смол (фенолальдегидной, меланиноформальдегидной); суспензии глин, в которых дисперсная фаза может быть представлена бентонитом, желатином, агар-агаром, а дисперсионная среда - углеводородной жидкостью (спирт, глицерин, нефть, дизельное топливо; прочие виды суспензий, нефтяная эмульсия с добавками измельченной бумаги, суспензия окисленного битума на водной основе, суспензии с твердыми материалами в виде гранул и волокон.
С использованием синтетических смол.	Смолы - фенолальдегидная, мочевино-меланино-формальдегидная, эпоксидная, акриловая.

Вышеперечисленные методы и материалы используются в основе различных технологий, разработанных ВНИИнефть, ВНИИКРнефть, НижневартоскНИПИнефть и другими научными организациями.

7.3.4. ПОДГОТОВКА ВОДЫ В СИСТЕМЕ ППД

При заводнении продуктивных пластов с целью поддержания пластового давления приходится использовать поверхностные воды с большим содержанием сульфат-иона. Особенно это относится к морским месторождениям, где иной альтернативы, как использовать для заводнения морские воды, нет. Всегда существует опасность, что ионы сульфата будут вступать в реакцию с ионами кальция, бария и стронция, содержащимися в пластовой воде и образовывать трудно-

растворимые осадки солей. Ингибиторный способ подготовки закачиваемой в залежь воды в морских условиях не всегда приемлем, и требуются более практичные, экологически безопасные и экономичные методы. Из безреагентных методов для удаления сульфатов из морской воды используется электролиз, ионный обмен, пеноотделение и обратный осмос (официально известный как обратный осмос/нанофильтрация). Суть процесса заключается в том, что через мембрану против направления потока, возникающего за счет осмоса, под давлением подаются образующиеся в растворе электрически заряженные химические вещества. Мембраны пропускают более мелкие ионы натрия и хлора, способствующие ингибированию глинистых формаций от набухания, и задерживают сульфат-ионы. Успешное испытание смонтированной установки из 360 мембран спиральной намотки было осуществлено на месторождений Централ-Бре в Северном море фирмой Marathon (США).

Одним из приемлемых путей безреагентной подготовки воды против солеотложений считается электрохимический метод, особенно в замкнутых системах. При электрохимической обработке воды в определенных условиях происходит ее структурно-энергетическое изменение, способствующее повышению растворяющей способности ко многим веществам. Подробно технология электрохимической очистки воды изложена в работе С. В. Яковлева и др. [1987 г.].

Опыт разработки нефтяных месторождений Урало-Поволжья с заводнением показал, что при обводнении добывающих скважин подстилающими залежь пластовыми водами с высоким содержанием хлористого натрия выпадение солей жесткости не происходило. Однако, как правило, использование для заводнения пластовых вод в достаточных объемах не представляется возможным из-за их нехватки. В связи с этим используется подготовка попутно добываемых с нефтью вод с целью их утилизации для поддержания пластового давления путем многоступенчатого смешения с высаждением солей на поверхности таким образом, чтобы закачиваемая в залежь смесь была химически совместима с пластовыми водами. Процесс трудоемкий и требует автоматизированных подходов, что возможно на основе изложенных в работе [В. Е. Кашавцев, И. Т. Мищенко, 2001 г.] методов.

В условиях химической совместимости и технической возможности для поддержания пластового давления без солеотложений целесообразно использовать внутрипластовую перекачку пластовых вод из смежных водоносных горизонтов.

Во избежание солевых отложений в результате смешивания между собой химически несовместимых вод в нефтепромысловой практике удобным может являться использование классификации типов природных вод М. Г. Валяшко, которая в свою очередь является упро-

шенной модификацией наиболее известной в гидрогеологии химической классификации В. А. Сулина. По классификации М. Г. Валяшко, выделяется три основных химических типа природных вод: карбонатный, сульфатный и хлоридный, которые характеризуются коэффициентами, представленными в табл. 7.21.

Таблица 7.21

Характеристика химических типов природных вод

Коэффициенты	Типы вод			
	Карбонатный	Сульфатный		Хлоридный
		Сульфатно-натриевый	Сульфатно-магниевый	
$\frac{rCO_3^{2-}+rHCO_3^-}{rCa^{2+}+rMg^{2+}}$	≥ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
$\frac{rCO_3^{2-}+rHCO_3^-+rSO_4^{2-}}{rCa^{2+}+rMg^{2+}}$	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≤ 1
$\frac{rCO_3^{2-}+rHCO_3^-+rSO_4^{2-}}{rCa^{2+}}$	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≤ 1
$\frac{rCO_3^{2-}+rHCO_3^-}{rCa^{2+}}$	≥ 1	≤ 1 ≥ 1	≤ 1 ≥ 1	≤ 1

Примечание: Расчет ведется в мг-экв/л.

Смешивание между собой вод карбонатного типа с водами сульфатного и хлоридного типа приводит к выпадению солей карбонатов кальция и магния. Смешивание вод сульфатного типа с хлоридными водами приведет к осадкообразованию карбонатов и сульфатов кальция и т.д.

Таким образом, для предотвращения осадкообразования неорганических солей необходимо избегать смешивания между собой вод различных химических типов независимо от исходной их минерализации.

Нефтепромысловая практика показывает, что даже при должной организации работ по предупреждению солеотложений в скважинах и оборудовании не исключается необходимость в периодическом проведении работ по удалению образовавшихся осадков неорганических солей. В зависимости от характера солевых отложений, места и их состава применяются различные способы удаления осадков, которые подразделяются на химические и механические. Если при механическом способе удаления солевых осадков проводится разбурирование в эксплуатационных колоннах скважин солевых пробок и использование различного рода скребков, то химические способы удаления осадков имеют более широкий диапазон применения.

8.1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Из распространенных типов отложения солей при добыче нефти наиболее сложным является удаление сульфатных солей, в особенности сульфатно-бариевых (баритов - $BaSO_4$ и целестинобаритов - $Ba(Sr)SO_4$). Трудно удаляются плотные осадки сульфатно-кальциевых солей, в частности, гипса - $CaSO_4 \times 2H_2O$, бассанита - $CaSO_4 \times 0,5H_2O$ и ангидрита - $CaSO_4$.

Для удаления наиболее плотных, мелкокристаллических осадков сульфатных солей используются хелатные соединения, основанные на их разрушении с образованием устойчивых компонентов с солеобразующими ионами в растворе. Из хелатных соединений широкое распространение получили растворы этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и ее солей.

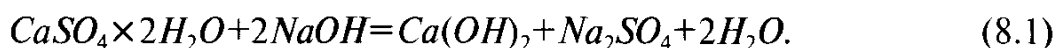
Эффективным действием при удалении сульфатных отложений обладают карбоксил- и гидроксилсодержащие комплексы.

В зарубежной практике с целью удаления в нефтяных скважинах и промысловом оборудовании солевых осадков сложного состава применяются макрогетерополициклические лиганды-крипаты. При очистке от минеральных солей в гидротермальных системах успешно используются современные пеногасители - растворители - оксилонны. Для удаления менее плотных сульфатно-кальциевых и карбонатных осадков в нефтепромысловой практике используются растворители

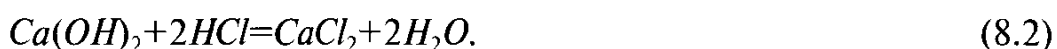
конверсионного типа: растворы гидроокисей натрия (каустической соды) и калия, водные растворы углекислого натрия (технической кальцинированной соды), водные растворы соляной кислоты с добавлением хлористого натрия или хлористого аммония. С целью повышения эффективности удаления углеводородо-солевых отложений совместно с щелочными и солянокислотными обработками используются стимуляторы растворения.

8.1.1. ЩЕЛОЧНЫЕ И КИСЛОТНЫЕ ОБРАБОТКИ

Гидроокиси - $NaOH$ и KOH - эффективны при удалении сульфатно-кальциевых солей с концентрацией в растворе, соответственно, 20% и 30%. Однако, наиболее хорошим растворителем сульфата кальция является каустическая сода ($NaOH$), при действии которой реакция протекает с образованием гидроокиси кальция - $Ca(OH)_2$ и сульфата натрия - Na_2SO_4 :



Гидроокись кальция представляет рыхлую массу, легко переходящую во взвешенное состояние и выносящуюся восходящим потоком жидкости, а сульфат натрия хорошо растворим в воде. В случае задавки раствора каустической соды в призабойную зону, образующиеся в результате реакции хлопьевидные осадки гидроокиси кальция наряду с перфорированными отверстиями фильтра могут закупоривать и фильтрационные каналы пласта, снижая, таким образом, его проницаемость и производительность скважины. В подобных случаях гидроокись кальция удаляется 10-15% водным раствором соляной кислоты:



Образовавшийся при этом хлористый кальций ($CaCl_2$) хорошо растворим в воде.

Эффективность действия гидроокиси натрия для удаления отложений гипса из нефтяных скважин в зависимости от ее концентрации приведена по результатам экспериментальных исследований на рис. 8.1 (С. Ф. Люшин, Г. В. Галеева, БашНИПИнефть).

Уменьшение концентрации едкого натра ($NaOH$) ниже 20% приводит к снижению эффективности действия реагента. Установлено также, что со снижением температуры раствора до 10°C эффективность действия едкого натра на растворение гипса увеличивается в 3-4 раза. Дальнейшее снижение температуры раствора не приводит к заметному увеличению скорости реакции по растворению осадка.



Рис. 8.1. Полнота удаления гипсовых отложений в зависимости от концентрации действующего раствора едкого натра.
Время реакции: 1 - 30 мин.; 2 - 60 мин.; 3 - 90 мин.

По расчету для реакции с 1 г гипса требуется 2,3 см³ 20%-ного раствора едкого натра, а для обеспечения минимального времени реакции необходим 10-12 - кратный его избыток по отношению к массе осадка.

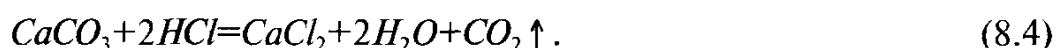
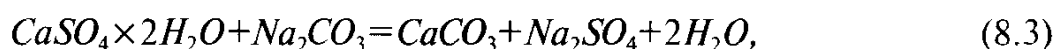
Специалистами ВО ИГИРГИ совместно с ПО «Куйбышевнефть» был предложен метод обработки гипсующихся скважин с использованием 15-20% -ного раствора каустической соды в пределах 2-3 объемов эксплуатационной колонны скважины. После круговоротной циркуляции раствора в течение 2-3 часов при температуре 40°С-50°С скважина промывалась технической водой с минимальной скоростью вначале и последующим ее нарастанием. Необходимое количество при этом каустической соды (Q , кг) для приготовления 15-29%-ного раствора рассчитывается по формуле:

$Q = V_{\text{в}} C K$, где $V_{\text{в}}$ - объем воды, м³; C - концентрация раствора, %; K - коэффициент перевода весовых единиц в объемные (равный 40).

Для скважин, оборудованных УЭЦН, раствор каустической соды закачивается в затрубное пространство.

В отличие от каустической соды растворы КОН (гидроокиси калия) образуют на поверхности солевого осадка продукты, способствующие замедлению реакции процесса растворения, что ограничивает их применение.

Углекислый натрий (Na_2CO_3) действует на гипсовые осадки с превращением последних в карбонат кальция (Ca_2CO_3), который удаляется 10-15%-ным водным раствором соляной кислоты:



Кратность воздействия углекислого натрия зависит от структуры осадка. Наиболее эффективное действие - в начальный период гипсообразования, когда он представляет пористые и рыхлые отложения. При воздействии на плотные осадки гипса образующийся на их поверхности карбонат кальция препятствует дальнейшему проникновению реагента, что требует многократной процедуры по его удалению солянокислотными обработками. В связи с этим, несмотря на низкую стоимость реагента, данный способ по удалению гипсовых отложений распространения не получил.

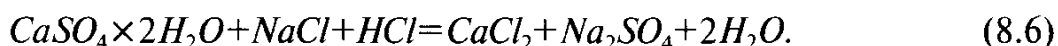
Соляная кислота (HCl) эффективно действует по удалению отложений гипса 15%-ным раствором с добавлением 3-4%-ного раствора хлористого аммония или 5-10%-ного хлористого натрия, что приводит к ускорению реакции. Наибольшая эффективность достигается при температуре 70°C-80°C.

При действии соляной кислотой на гипс образуется хорошо растворимый в воде хлористый кальций:



Практика показала, что на реакцию 1 г гипса требуется 10-15 см³ 15% -ного раствора соляной кислоты, то есть 3-5-ти кратный избыток к весу осадка.

При наличии в составе отложений карбонатных солей осадок удаляется 15%-20%-ным раствором ингибированной соляной кислоты. На основе соляной кислоты для удаления осадков гипса из призабойной зоны скважин и насосного оборудования в Южно-Уральском отделении ВНИГНИ совместно с ПО «Оренбургнефть» был разработан термохимический метод с использованием 15%-ного раствора с добавкой 3-5%-ного хлористого натрия по схеме:



При повышенных температурах (свыше 60°C) и скоростях циркуляции реагента возрастает эффект растворимости гипса.

Метод широко опробован на месторождениях Оренбургской области и показал положительные результаты. Предложена технология применения метода, заключающаяся в следующем. Для приготовления реагента в 27%-ной HCl растворяется поваренная соль ($NaCl$) - 30-50 кг на 1 м³ кислоты. При этом предполагается, что за счет конденсата при подогреве с помощью ППУ начальная концентрация кислоты снизится до 15-17%. Поваренная соль смачивается из расчета 1 т соли на 0,5 м³ воды и прогревается с помощью ППУ до 60°C-70°C, что обеспечивает полное растворение. Соляная кислота тщательно пере-

мешивается с солью при температуре до 60°C-70°C, и приготовленный реагент закачивается в скважину с непрерывным подогревом через гребенку на устье. Через сутки скважина промывается и вводится в эксплуатацию. При обработке насосно-компрессорного оборудования приготовленный реагент прокачивается через НКТ.

К недостаткам метода следует отнести частоту и многократность обработок для поддержания эффекта (время между обработками 20-40 дней) и высокую степень коррозионности оборудования.

Для снижения коррозионной активности и ускорения растворимости гипсоуглеводородных отложений группой авторов (Д. Л. Рахманкулов и др., авт. св. 2052898) предложено в соляную кислоту вводить кубовый остаток производства 4,4-диметил-1,3-диоксана в количестве 0,1-0,25% от веса смеси. В результате применения данного стимулятора скорость растворения отложений увеличивается в 3-4 раза, а эффективность защиты оборудования от коррозии обеспечивается на 96-98%.

Стимуляторы растворения гипсоуглеводородных отложений (СРГ) используются совместно с растворами щелочи или соляной кислоты для повышения эффективности удаления осадков, так как помимо минеральной части осадок содержит углеводородные соединения, которые препятствуют его удалению с использованием химических реагентов. Стимуляторы способствуют снижению эффективной концентрации щелочи при воздействии на солевой осадок, так как его минеральная часть без углеводородных включений растворяется в щелочи по закону Фика:

$$K = \frac{2,303}{\tau_2 - \tau_1} \times \lg \frac{C_3 - C_1}{C_3 - C_2}, \quad (8.7)$$

где K - константа скорости растворения; τ - время растворения, час.; C_1, C_2, C_3 - концентрация солей в щелочном растворе соответственно времени τ_1 и τ_2 и в насыщенном растворе щелочи.

Произведенными в соответствии с законом Фика расчетами совместно с обработкой каустической содой очищенных от нефти образцов осадка (с преобладанием ангидрита) было показано, что при концентрациях раствора щелочи выше 10% растворимость снижалась [А. С. Пантелеев и др., 2000 г.]. При 10% - ном растворе каустической соды константа скорости растворения минеральной части осадка составляла 0,53, а для 20% - 0,13.

В качестве стимулятора растворения гипсоуглеводородных отложений предложен реагент Т-66 и ЗМ - «зеленое масло» из класса циклических ацеталей (побочный продукт производства изопрена из изобутелена и формальдегида) [А. Ш. Сыртланов, Ю. В. Антипин и др., 1983, 1987 гг.].

Т-66 - представляет маслянистую жидкость желтого цвета, с плотностью 1,03 г/см³, растворимостью в воде до 90%, температурой замерзания минус 25°С и имеющую следующий состав, мас. %:

Диоксановые спирты.....	25-35
Триметилбутатион.....	10-20
Пирановые спирты.....	10-20
Диметилдиоксан.....	1-2
Полимеры.....	20-25.

Реагент способствует защите оборудования до 98% от кислотной коррозии и до 85% - от сероводородной.

ЗМ - «зеленое масло» по физическим свойствам и механизму воздействия на гипсоуглеводородные отложения аналогично реагенту Т-66 и имеет следующий состав, мас. %:

4-метил-5,6-дигидропиран.....	40-50
Пирановые спирты.....	10-20
Триметилкарбинол.....	0,5-1
Непредельные спирты.....	5-6
Триметилбутатион.....	1,3-10
Полимеры.....	15-20.

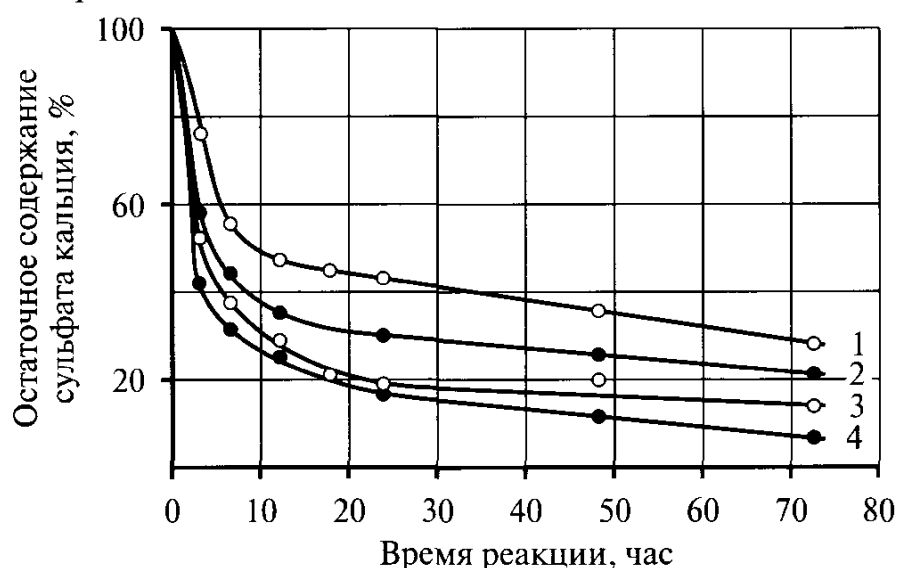


Рис.8.2. Растворимость сульфата кальция в нефтяных образцах при использовании различных растворителей:

1 - соляная кислота; 2 - 20%-ный раствор едкого натра; 3 - 13%-ная соляная кислота с добавлением реагента ЗМ; 4 - 20%-ный раствор едкого натра с добавлением реагента Т-66.

Опыт показал, что наибольшая эффективность удаления гипсоуглеводородных отложений достигается составами, содержащими 20%-ный раствор едкого натра с добавкой 0,75% мас. реагента Т-66 и

13%-ный раствор соляной кислоты с добавлением 1% мас. реагента ЗМ [Ю. В. Антипин, М. Д. Валеев, А. Ш. Сыртланов, 1987 г.]. Содержащиеся в составе стимуляторов непредельные соединения уже сами по себе являются растворителями хелатного типа, способными образовывать с солеобразующим катионом устойчивые комплексы. При добавлении СРС эффективность разрушения осадка повышается в 2-6 раз, что можно видеть из рис.8.2.

8.1.2. КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СОЛЕВЫХ ОСАДКОВ

С целью наибольшей эффективности очистки скважин и оборудования от отложений сложных осадков солей, в особенности трудноудаляемых, используются различные композиционные составы реагентов и их модификаторы, из которых наибольшее число запатентовано за рубежом, главным образом, в США. Недостаточная освещенность в отечественных публикациях данных разработок не позволяет сделать полный обзор зарубежного опыта, поэтому в данном случае описаны лишь некоторые из них, которые могут представлять практический интерес для отечественной практики добычи нефти.

США. Широкое распространение при удалении трудных неорганических солей в скважинах, призабойной зоне и, главным образом, на подземном оборудовании получили вещества, образующие хелатные соединения. При удалении слоисто-плотных сульфатно-кальциевых и бариевых отложений используются соли аминополиуксусной кислоты, особенно этилендиаминтетрауксусной кислоты - ЭДТА. Рекомендуются 18%-ные растворы ЭДТА.

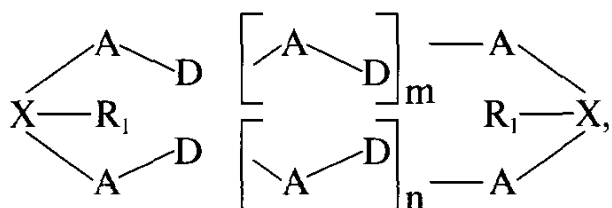
Для приготовления хелатных растворов используются обычные воды, а при наличии высоких концентраций солей щелочноземельных металлов вода смягчается обычными способами. Для регулирования pH раствора используется $NaOH$ и Na_2CO_3 . ЭДТА растворяется в воде с 3% концентрацией $NaCl$. Наиболее эффективными из хелатных растворов отмечены 30-50%-ные растворы $Na_4ЭДТА$, 10-20%-ные растворы $Na_2ЭДТА$.

Для очистки скважин или пласта от отложений сульфата кальция предложен водный раствор глюконата натрия или калия и гидроокиси натрия и калия. Весовое содержание глюконата к гидроокиси составляет от 2:1 до 5:1. Концентрация компонентов в растворе 10-30 вес. %. Реагент получают растворением в воде сначала $NaOH$, а затем глюконата натрия. Приготовленный раствор закачивается в скважину или пласт и выдерживается в контакте с отложениями соли в течение 4-48 часов при температуре 27°C-93°C. Растворитель можно использовать совместно с другими видами очистки скважин (использование зарядов

ВВ, органических растворителей парафина, кислотная обработка, (РП). После удаления обрабатывающего раствора из скважины в пласт может вводиться ингибитор отложения солей (патент США 3688829).

Используется чистящая композиция (для удаления карбоната кальция и окиси железа в комплексе с осадками парафина и смол), содержащая от 40 до 99 мас. % смеси сложных алкиловых эфиров жирных кислот и от 1 до 25 мас. % одного простого низшего алкилгликолевого эфира.

Франция. Удаление солей в скважинах и наземном оборудовании при добыче нефти предлагается осуществлять с помощью макрогетерополициклических лигандов - криптатов. Криптаты представляют комплексы с катионами металлов, выбранных в группе металоалкалинов и алкаино-земельных, катионы которых содержатся в центре лигандов. Общее строение лигандов представлено в виде:



где R_1 - водород, углеводородная или алкоксикарбониловая группа, А - гидрокарбоновая группа, Х - азот, фосфор или один из элементов 3 и 5 групп периодической системы, D - сера, кислород, аминная группа, N-R гидрокарбоновая группа. Лиганды в форме криптатов обладают свойством растворять такие соли, как карбонаты, сульфаты кальция и бария, считающиеся нерастворимыми. В качестве растворителя используются алифатические спирты, углеводородная ароматика, метанол, бензин, ксилен, газойл, керосин и др. В качестве одного из макрополициклических лигандов применяется криптофикс II,II,II, принадлежащий к группе диазаполиоксабициклических лигандов, таких как (4,7,13,16,21,24 -гекса-1, 10 - диазадицикло /8,8,8/ гексакозан) $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$.

Состав реагента рекомендуется использовать в процессе бурения скважин. Дело в том, что при бурении в промывочную жидкость для утяжеления добавляется барит BaSO_4 , который кальматирует призабойную зону и проникает в ее глубину, ухудшая фильтрационные свойства. Эффективность обработок показана на примере двух скважин.

Призабойная зона нефтяной скважины с глубиной бурения 1841 м, вскрытой мощностью продуктивного пласта 28 м и пористостью коллектора 12%, была закальматирована буровым раствором на 92% с радиусом проникновения барита в пласт 40 мм. Скважина была обработана раствором криптофикса (250 кг) в 6 м³ ксилена, который продавили в пласт 20 м³ газойля и выдержали в течение 48 часов. В результате коэффициент продуктивности скважины увеличился в 1,7 раза.

Газовая скважина с глубиной бурения 2525 м, мощностью продук-

тивного пласта 161 м и пористостью 7% на 85% была закальматирована промывочной жидкостью с глубиной проникновения барита в пласт на 11 см. Осуществлялась обработка 140 кг криптофикса II, растворенного в 5 м³ воды с добавкой аммония для получения pH=8. После продавки раствора в пласт на глубину 1 м и выдержки в течение 6 часов закачивался дополнительно раствор (500 кг) в последующие 48 часов. По истечении 6 часов коэффициент продуктивности скважины увеличился в 2,5 раза.

В качестве растворителей для удаления ангидрита, сульфата и карбоната кальция, магния и бария предлагается также аминополиуксусная кислота, частично нейтрализованная в количестве, позволяющем образовывать внутрикомплексные элементоорганические высокомолекулярные соединения ионов кальция, магния, бария. Концентрация аминополиуксусной кислоты должна быть от 10% до 18 %, pH раствора от 7,5 до 7,8. Для частичной нейтрализации данной кислоты используются оксиамины (различные этаноламины) от 2% до 11% концентрации. Применяются добавки (формальдегид, глиоксальальдегиды) 3-6% концентрации, мочевины от 5-10%, ПАВ от 1 до 3% (патенты Франции 2157061, 2237054).

В Норвегии при морской добычи нефти для очистки скважин, бурового оборудования, трубопроводов и насосов от сульфатно-кальциевых, магниевых, бариевых и других солевых отложений используются следующие составы (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Рецептуры растворения неорганических солей (вес, %)

Состав	1	2	3	4
1. Вода	60	67	60	60
2. Моноэтаноламин	12	11	12	14
3. Нитролотрехуксусная кислота	16	12	-	14
4. Аммонийный бикарбонат	10	10	10	8
5. Полиэтиленгликоль	2	-	2	-
6. Этилендиаминтетрауксусная кислота	-	-	16	-
7. Карбамид	-	-	-	5
8. Формальдегид	-	-	-	1
Аммонийный сульфат натрия	-	-	-	1

Удовлетворительные результаты достигаются при температурах 10°C-15°C, однако, достигаемая температура в элементах нефтепромыслового оборудования 30°C-70°C ускоряет реакцию предлагаемых рецептур за счет повышения растворимости солевых отложений (патент Норвегии 132041).

В отечественной практике для очистки поверхностей нефтяного оборудования от минеральных отложений предложен также состав,

включающий в смеси с 5-10 мас. % содержанием воды стабилизирующие влагосодержание добавки в количестве 1-5 мас. % (неорганические соли - нитрат кальция, нитрат магния и кислоты, в частности, фосфорная, сульфаминовая) и смесь азотной кислоты с мочевиной в мольном соотношении 1:1 - остальное (патент РФ 2160307).

8.1.3. КОНСТРУКТИВНЫЕ СПОСОБЫ УДАЛЕНИЯ СОЛЕЙ

Накопление солевых осадков в клапанных узлах скважинной штанговой насосной установки, особенно в проходном сечении всасывающего клапана, ведет к срыву подачи насоса и дорогостоящему текущему ремонту. Используется насосная установка специальной конструкции, в которой при отложении солей во всасывающем клапане и перекрытии проходных сечений автоматически подается растворитель солевых отложений. Конструктивная схема данной установки приводится на рис. 8.3.

Подготовка и принцип действия установки заключается в следующем. На колонне НКТ (1) и насосных штангах (2) в скважину опускается насос, состоящий из плунжера (4), всасывающего (11) и нагнетательного (5) клапанов (см. рис. 8.3). Всасывающий клапан (11) закрывает скользящее седло (10), расположенное в цилиндре насоса (6) между верхним и нижним кольцевыми упорами (7 и 9). Седло сверху подпирается пружиной (12). Снаружи насоса установлена концентрическая труба (13), образующая с корпусом насоса контейнер (14), который заполняется реагентом - растворителем солей. Контейнер имеет верхнее наливное (3) и нижнее сливное (8) отверстия. Заполняется контейнер реагентом через заливное отверстие (15). При нормальной работе насоса без отложения солей седло (10) всасывающего клапана (11) под воздействием пружины (12) перекрывает сливное отверстие (8), что можно видеть в левой части рис. 8.3.

В результате накопления солевых отложений (16) во внутренней полости седла (10) происходит сужение его проходного сечения и увеличение гидравлического сопротивления. Возрастает перепад давления по обе стороны седла (10) из-за снижения давления в цилиндре насоса и за счет динамического столба жидкости в скважине вследствие снижения производительности насосной установки. Наступает момент, когда под воздействием возросшего перепада давления седло (10) переместится вверх до кольцевого упора (7), сжимая пружину (12), что открывает сливной канал (8), сообщающийся с внутренней полостью насоса. Под действием давления жидкости в надплунжерном пространстве из контейнера под седло всасывающего клапана поступает реагент, что отражено в правой части рис. 8.3. После удаления под растворяющим действием реагента солевого осадка снижается ги-

гидравлическое сопротивление проходного сечения седла (10), которое пружина (12) возвращает в исходное положение до нижнего кольцевого упора (9), перекрывая сливное отверстие (8). Насос продолжает работать в нормальном режиме. При последующем отложении солей цикл удаления осадка с помощью растворителя повторяется. Использование контейнеров для реагента большой емкости с добавками ингибиторов коррозии способствует сокращению числа текущих ремонтов и длительной работе насосных установок.

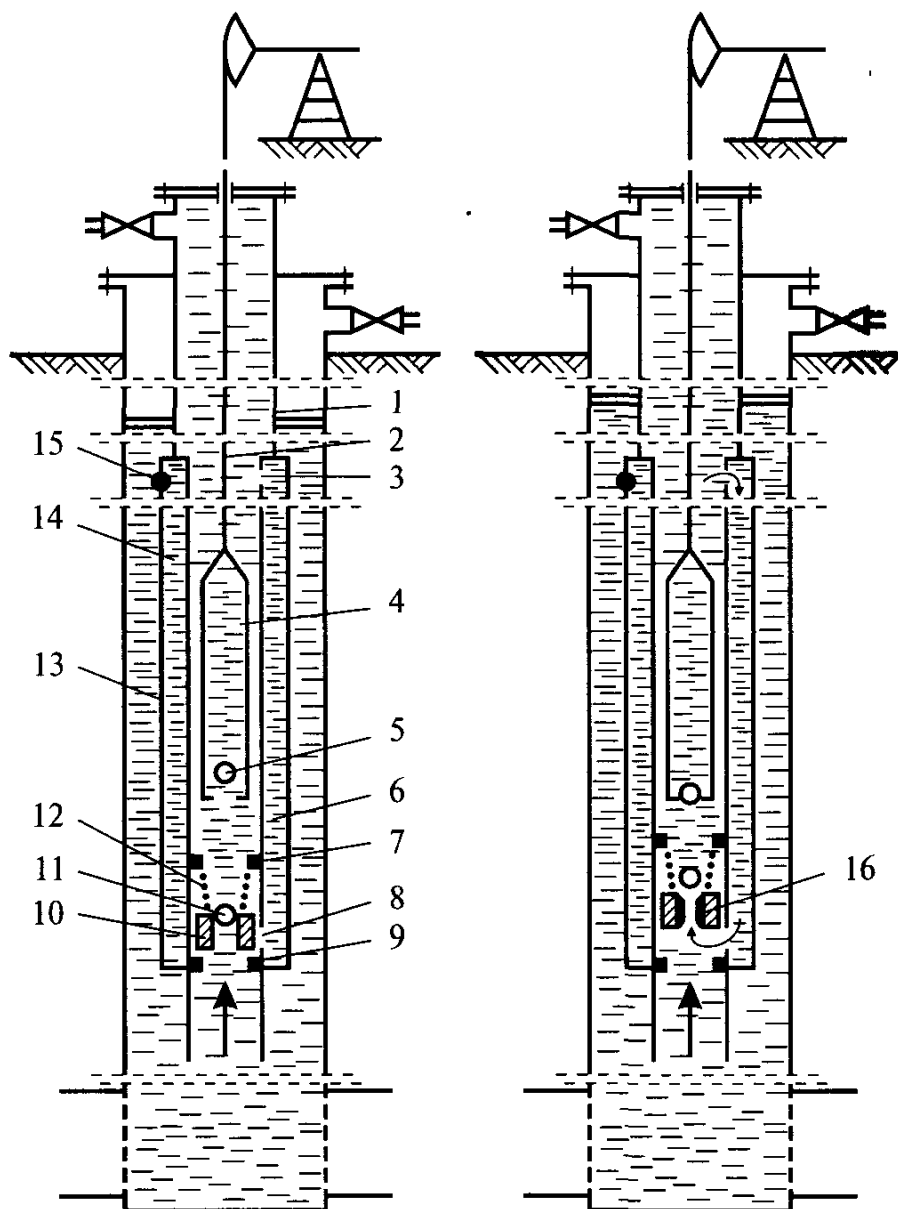


Рис. 8.3. Схема насоса специальной конструкции с периодическим удалением солевых отложений из всасывающего клапана:

1 - НКТ; 2 - насосные штанги; 3 - верхнее наливное устройство; 4 - плунжер; 5 - нагнетательный клапан; 6 - цилиндр насоса; 7, 9 - верхний и нижний кольцевые упоры; 8 - нижний сливной канал; 10 - скользящее седло; 11 - всасывающий клапан; 12 - пружина; 13 - концентрическая труба; 14 - контейнер; 15 - пробка; 16 - солевые отложения.

Для удаления солевых образований на внутренней поверхности трубопроводов представляет интерес разработанная на базе РГУ нефти и газа им. Губкина (ЗАО «Химеко-ГАНГ») гель-скребковая технология. Гель-скребки могут применяться как взамен механических скребков, так и для повышения их эффективности для труб различного диаметра. Очистка может осуществляться с одновременным ингибированием. Технические возможности гель-скребков таковы, что они обеспечивают хорошее гидравлическое уплотнение и не повреждаются при проходе через ограничения, могут вводиться без стандартных скребков - ловушек.

Технология предназначена для очистки нефтепроводов, газопроводов, нефтепродуктопроводов. По данным ЗАО «Химеко-ГАНГ» при промышленном испытании нефтепродуктопровода «Уфа-Западное» с диаметром 530 мм на участках протяженностью 168 км и 254 км в результате пропуска гель-скребка было вынесено 3 м³ воды и тонна механических загрязнений.

8.1.4. СПОСОБЫ УДАЛЕНИЯ СОЛЕВОЙ НАКИПИ

При эксплуатации нефтяного оборудования в термальных условиях, в частности, при паротепловом воздействии на пласт для повышения нефтеотдачи, а также при технологических процессах внутри-промысловой подготовки нефти в теплообменниках, в блоках нагрева установок комплексной подготовки нефти (УКПН), на элементах электроцентробежных насосов (ЭЦН) и других металлических поверхностях образуется трудноудаляемая солевая накипь (карбонат и сульфат кальция, сульфид железа и др.). Механический способ удаления накипи не эффективен, соляно-кислотные обработки удаляют, главным образом, карбонатную часть, а сульфатная, обладающая большей твердостью и плотностью, остается на оборудовании.

Наиболее опасная накипь — пропитанная нефтью. В теплообменниках УКПН, наряду с кристаллизацией на поверхностях нагрева и обрастанием их сульфатно-кальциевыми солями, в результате коагуляции из водонефтяной эмульсии происходит налипание органики (смол, асфальтенов, парафинов и др.), что приводит к резкому уменьшению гидравлической проводимости и сокращению объемного расхода продукции.

На месторождениях Оренбургской области для удаления накипи в блоках нагрева при подготовке нефти предложена методика промывки, после остановки и охлаждения секций нагрева, органическим растворителем с последующей обработкой 10%-ным раствором каустической соды [А. С. Пантелеев и др., 2000 г.]. Для удаления нефтяных отложений на одну секцию нагрева расходуется 250 мл органического раство-

рителя (керосина) с выдержкой 1,5-2 часа. Циркуляция каустической соды осуществляется 4-6 часов. 10%-ный раствор каустика готовится из расчета 140 кг технической соды на 1 м³ воды, так как техническая сода содержит до 40% примесей. Это позволяет удалить до 30-40% солей, а остальная часть разрыхляется и удаляется промывкой водой.

ОАО «НИИнефтепромхим» (Н. В. Бикчантаева и др., 1998 г.) разработан эффективный растворитель накипи (АОН), содержащей сульфатные и карбонатные отложения. АОН представляет собой концентрированное морозоустойчивое средство (температура замерзания минус 60°С) с высокорастворяющей и моющей способностью, с низкой коррозионной активностью (табл.8.2). Не горюч, взрывоопасен.

Накиперастворяющая способность рекомендуемой композиции равна 95% с длительностью воздействия 2-3 часа. Дальнейшее использование композиции нецелесообразно. Композиция АОН рекомендована для очистки от накипи теплообменных систем, эксплуатируемых на нефтепромыслах. Очиститель накипи АОН используется в виде рабочего раствора путем разбавления концентрата пресной водой.

Таблица 8.2

Коррозионная способность композиции АОН

Металл	Температура, °С	Скорость коррозии, г/(см ² × час)
Чугун	80	0,02
Сталь	80	0,0009
Латунь	20	0,0002
Латунь	50	0,0002

В зарубежной практике для удаления солевой накипи с поверхности нефтепромыслового оборудования используется целый ряд составов.

На промыслах Великобритании для растворения солевой накипи (сульфатов бария, магния, сульфата и карбоната кальция) используют составы моно- или полиаминополиуксусной кислоты, например, этилендиаминтетрауксусную, диэтилентриаминпентауксусную, N-оксиэтиламинодиуксусную или нитрилотриуксусную кислоту. Применяют составы частично нейтрализованной аминаполиуксусной кислоты, что достигается доведением до pH 6,5-9,5 неорганического основания, обычно 3-10% едкого натрия, едкого калия или гидроокиси аммония или 2-12% гидроксиламина, например, моно- ди- или триэтаноламина, моноизопропаноламина, смеси изомеров изопропаноламинов, морфолина, N - аминоэтилморфолина или их низших производных. Рекомендуются применять 5-15% карбонатов или бикарбонатов аммония, натрия или калия. Состав может также содержать 1-6% подкисляющего и активирующего реагента, например, формальдегида, глиокса-

ля, ацетальдегида, оксиацетата или сульфаната аммония; 5-10% реагента, повышающего растворимость, например, мочевины; 1-3% поверхностно-активного вещества, например, полиэтиленгликоля, алкил- или арилсульфонат натрия (патент Великобритании 1293440).

На месторождениях США солевую накипь с поверхностей нефтяного и газового оборудования, например, теплообменников, конденсаторов, бойлеров и др. удаляют с помощью водного раствора солей дигликолевой кислоты и их смесей с солями кислородных кислот или замещенными солями диаминов или третичных аминов.

Для удаления с поверхности металлов отложений, состоящих из сульфатной накипи и органических примесей, используется состав эмульсии из водорастворимой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты или гликолята калия вместе с растворителем типа толуола, бензола, ксилола и др. Область применения эмульсии распространяется на очистку внутренних поверхностей обсадных труб различных колодцев, трубопроводов конденсаторных установок, а также водопроводов и нефтепроводов.

В скважинах используется гранулированный или таблетированный состав композиции, состоящий из сульфаминовой кислоты (70-80% вес.), хлорида щелочного металла (15-25% вес.) и смачивателя, представляющего смешанный эфир полиоксиэтилена и пропилена 1-3, дифениламиноазом-бензолсульфоната *Na* (0,01-5% вес.), (0,5-10% вес.). Смачиватель приготавливают конденсацией окиси пропилена с пропиленгликолем и затем с окисью этилена. Смесь формуется в диски, которые утрамбовываются в скважину и выдерживаются 4 часа. Затем откачивается раствор, и скважина готовится к эксплуатации (патенты США, №№ 3639279, 3793209, 3756949).

В зарубежной практике добычи нефти существуют и другие реагентные способы и составы удаления солевой накипи, но в данном случае приведены успешно опробованные в промысловых условиях и опубликованные в отечественных изданиях.

8.2. ВЫСОКОЧАСТОТНОЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ

В технологических процессах добычи нефти в последние годы активно исследуется возможность применения высокочастотных электромагнитных полей. Метод отличается экологичностью, экономичностью и независимостью от природных свойств пласта-коллектора. Исследования и практика показывают перспективность использования высокочастотной электромагнитной энергии для очистки скважин от твердых неорганических отложений. Суть в том, что система из насосно-компрессорных труб и обсадной колонны скважины в

Для исследования процессов высокочастотного электромагнитного воздействия в скважине и подбора параметров технологии, в том

числе и для очистки скважин от твердых отложений, в Башкирском государственном университете разработана экспериментальная установка (рис. 8.4). Основными параметрами установки являются: источник высокочастотной энергии (1); узел передачи энергии в скважину (2-3); измерительная часть (13-17); модель пласта (11), которая представляет цилиндрической формы металлическую емкость, заполненную песком (19).

В центре установки располагается скважинная модель (7), в которую входят следующие две основные части.

1. Внутренняя медная труба (НКТ) длиной 1010 мм с внутренним диаметром 8 мм и внешним 10 мм (7). Для удобства постепенного заполнения испытуемого наполнителя (осадка) труба состоит из 7 частей, соединенных между собой муфтами. Внутрь трубы для измерения температуры по длине помещаются 7 термопар на расстояниях от устья 1, 13, 26, 39, 52, 65 и 78 см;

2. Внешняя латунная труба (обсадная колонна) длиной 1007 мм с внутренним диаметром 25 мм (6). По длине трубы просверлены 7 резьбовых отверстий диаметром 3 мм, в которые вкручены фторопластовые цилиндрические трубки длиной 20 мм. В цилиндрических трубках для измерения температуры размещаются термопары (14).

При измерении температуры медноконстантановые термопары (13-15) подключаются поочередно с помощью пакетного переключателя (16) к нановольтамперметру Р-341 (17). Погрешность измерения плюс-минус 1%.

В качестве источника высокочастотной энергии используется генератор «Хазар-2» со следующими техническими характеристиками:

- Рабочая частота, МГц..... 2375
- Потребляемая от сети мощность, кВт..... 7
- Регулируемая мощность на выходе, кВт..... 0,8-2,5
- Выход энергии на прямоугольный волновод
с размерами, мм..... 45×90
- Трехфазный ток питающей сети..... 380/2
- КПД в режиме номинальной мощности, %..... 40
- Охлаждение водяное, проточное (ГОСТ 9874-73).

В узел передачи энергии входит латунный тройник, устанавливаемый на устье скважины; съемный коаксиальный излучатель, вставляемый в скважину; четвертьволновый короткозамкнутый цилиндр (8) длиной 30 мм, служащий для согласования генератора с нагрузкой.

Для практического применения метода высокочастотного электромагнитного воздействия был предложен (проф. В. Л. Саяхов и др.) промысловый вариант скважинного оборудования (рис. 8.5), где

предлагается высокочастотная установка типа ЛД2-60М (ВЧГЗ-60/13) с характеристикой:

- Напряжение питающей сети, вольт..... 380
- Потребляемая от сети мощность, кВА..... не более 105
- Мощность высокой частоты, кВт..... не менее 60
- Ток анодный, А..... не более 9,0
- Ток сеточный, А..... от 1,5 до 2,2
- Рабочая частота, МГц..... $13,56 \pm 0,136$
- КПД генератора..... не менее 0,67
- Расход охлаждающей воды, м³/час..... 3,6
- Вес, кг..... 1905
- Габариты, мм..... 1744×1620×2204.

8.3. ОБРАБОТКА СКВАЖИН ПРИ УДАЛЕНИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Обработка нефтяных скважин по удалению солевых отложений требует ряда необходимых мероприятий, из которых, в первую очередь, должно быть определено местоположение, ориентировочное количество и характер солевых осадков. Необходимо определить состав солевых отложений, что важно для выбора типа реагента по их удалению.

Устье скважины подготавливается таким образом, чтобы можно было осуществлять прямую и обратную промывку с обеспечением циркуляции жидкости по замкнутому циклу «емкость - насос - скважина - емкость». При этом предусматривается возможность периодического спуска труб на заданную глубину вплоть до забоя скважины. Необходимой концентрации раствор подготавливается из расчета в 10-12 раз превышающим количество (массу) обрабатываемых отложений и закачивается в скважину в объеме, обеспечивающем полное их перекрытие. Наилучшие результаты достигаются при непрерывной циркуляции раствора по схеме «емкость - насос - скважина - емкость», что позволяет обеспечивать систематический вынос из скважины продуктов реакции. Раствор реагента освежается через сутки, концентрация контролируется по его плотности. По концентрации реагента, пробы которого отбираются на устье скважины, определяется полная очистка оборудования и труб от отложений. Обработка скважины завершается промывкой ее водой. Отработанный раствор реагента после отделения осадка доводится до оптимальной концентрации и может быть использован для обработки других скважин.

В случае отложения солей в призабойной зоне скважины, в частности гипса, после обработки скважины раствором каустической соды про-

водится солянокислотная обработка. Это обусловлено тем, что поровые каналы пласта могут быть перекрыты продуктами реакции щелочи с гипсом, то есть гидроокисью кальция, которая при действии соляной кислоты преобразуется в хлористый кальций, хорошо растворимый в воде.

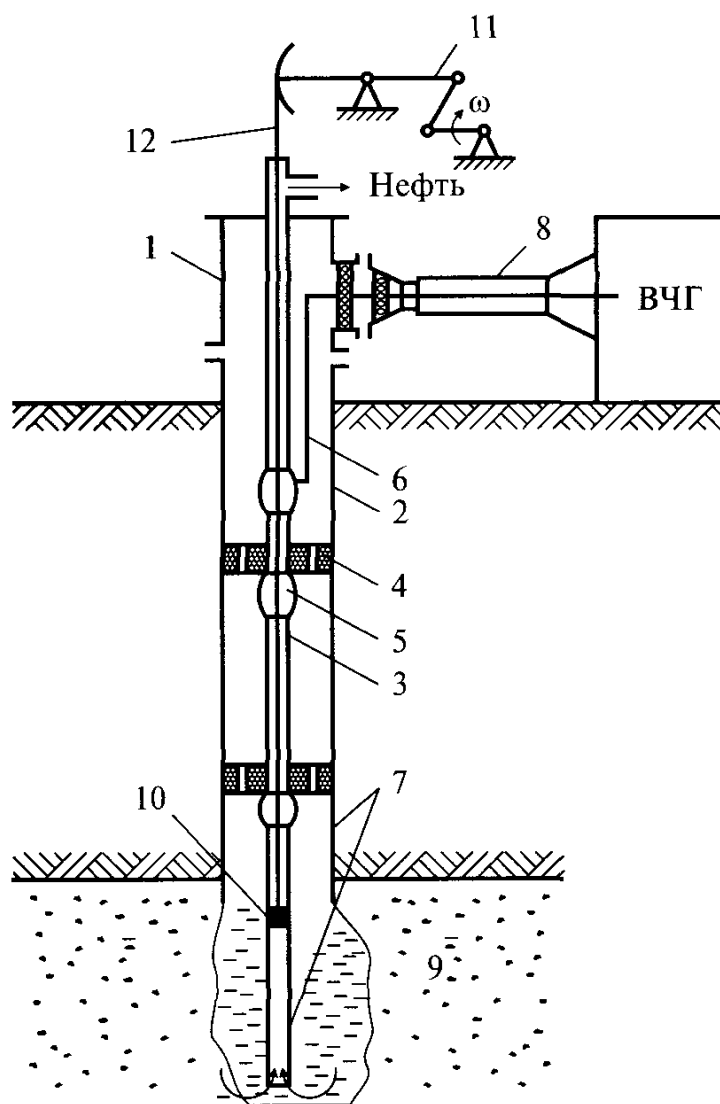


Рис. 8.5. Схема оборудования скважины для высокочастотного электромагнитного воздействия.

1 - устьевой переходник, 2 - обсадная колонна, 3 - насосно-компрессорная труба, 4 - диэлектрическая шайба, 5 - муфта, 6 - согласующий узел, 7 - электромагнитный излучатель, 8 - фидер, 9 - продуктивный пласт, 10 - глубинный насос, 11 - насос-качалка, 12 - штанга.

Промывка с удалением карбонатно-кальциевых солей может осуществляться по общеизвестной технологии, при которой в качестве реагента используется 15%-ный раствор ингибированной соляной кислоты.

Щелочные ванны обычно незначительно восстанавливают дебит скважин. Сравнительно лучшие результаты дает использование нагрет-

того до 70°C 15%-ного раствора соляной кислоты, насыщенного поваренной солью [А. С. Пантелеев и др., 2000 г.].

Промывка и очистка скважин может осуществляться с помощью специального промывочного устройства (патент РФ 2047740), общий вид которого в разрезе представлен на рис. 8.6.

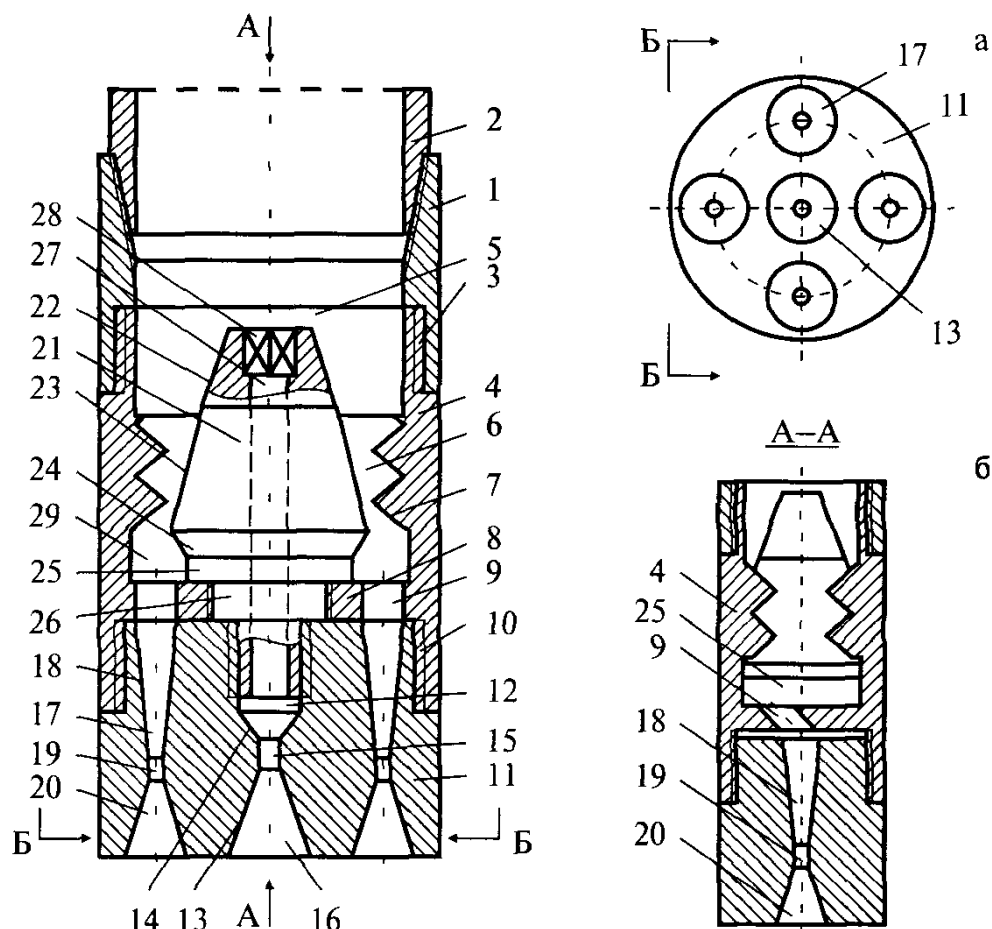


Рис. 8.6. Схема устройства для промывки скважин и ее призабойной зоны:

a - сечение по А-А; *б* - сечение по Б-Б; 1 - переводник; 2 - НКТ; 3, 10 - резьба; 4 - полный корпус; 5 - канал; 6 - вихревой канал; 7 - кольцевая расточка; 8 - выступ; 9 - наклонные направляющие отверстия; 11 - наконечник; 12, 27 - осевые каналы; 13 - генератор гидродинамических импульсов; 14, 18 - конфузوری; 15, 19 - критические отверстия; 16, 20 - диффузоры; 17 - генераторы; 21 - обтекатель; 22, 23 - усеченные конусы; 24 - обратный усеченный конус; 25, 26 - цилиндрические ступенчатые проточки; 28 - граненое гнездо под ключ; 29 - кольцевой канал.

Устройство опускается в скважину на колонне НКТ (2). Поступающая в корпус (4) промывочная жидкость направляется конусом-обтекателем (21) в вихревые многозаходные винтовые каналы (6) и далее закрученным потоком из кольцевой заточки (7) через наклонные направляющие отверстия (9) в конфузوری (14) ускорителей потоков (генераторов 17), размещенных вокруг центрального ускорителя (генератора 13).

В качестве промывочной жидкости используется вода, дегазированная нефть и различные растворы в зависимости от состава осадков.

Эффективность удаления отложений оценивается по восстановлению дебита скважины до и после обработки, а также по увеличению коэффициента ее продуктивности, если очищена призабойная зона скважины.

По увеличению коэффициента подачи ШГНУ оценивается степень очистки от солеуглеводородных отложений насосного оборудования. Нефтепромысловая практика показала, что после удаления осадков гипса из глубинно-насосного оборудования при циркуляции 20% раствора каустической соды в течение 48-72 часов коэффициент восстановления дебита достигает в среднем до 0,78, а при щелочной обработке ПЗП с 13%-ным раствором соляной кислоты коэффициент может достигать до 1,15.

Простая солянокислотная обработка с добавлением 5-10% раствора хлористого натрия и термокислотной обработкой ПЗП восстанавливает дебит до 90%. С применением стимуляторов растворения гипсоуглеводородных отложений эффективность щелочных обработок повышается более чем на 13%, а кислотных - на 16%.

Разработка нефтегазового месторождения в современных условиях предполагает в обязательном порядке природоохранные мероприятия, связанные с очисткой, нейтрализацией и утилизацией различных отходов, образующихся в результате протекающих технологических процессов. В пределах месторождения в пространственном отношении выделяется два вида источников воздействия, точечные или площадные (промышленные площадки, кусты скважин, участки хранения отходов, участки хранения нефтепродуктов и т.д.) и линейные (нефте- и газопроводы, водоводы, автодороги, линии электропередач и т.д.). Во временном отношении выделяются временные источники (период строительства и обустройства) и постоянно действующие источники – в период эксплуатации месторождения. По масштабам воздействия при различного рода оценках все источники разделяются на местные, оказывающие воздействие на объекты природной среды в непосредственной близости от самого источника; локальные, оказывающие воздействие на объекты окружающей среды в некоторой локальной зоне (обычно в пределах от нескольких до десятков километров); региональные, выходящие далеко за пределы площади месторождения. Процессы солевых отложений, в том числе и мероприятия по их удалению и предотвращению, главным образом с использованием химических реагентов и ингибиторов, в той или иной мере могут относиться ко всем видам воздействия – как временным, так и пространственным, что в свою очередь требует экологического сопровождения.

9.1. ТРЕБОВАНИЯ И СПОСОБЫ ПРИРОДООХРАННЫХ МЕРОПРИЯТИЙ В УСЛОВИЯХ СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ

В процессе разработки и эксплуатации нефтяного месторождения в условиях солеобразования носителями химического загрязнения являются пластовые, промысловые (подтоварные), сточные и технологические воды в результате процессов воздействия на скважину и продуктивный пласт. Применяемый реагент не должен проявлять вредного экологического воздействия, в связи с чем сформулированы требования защиты окружающей среды от загрязнения ингибиторами солеотложения (РД 39-23-702-82 и РД-39-23-715-82), которые сводятся к нижеследующему.

В условиях нефтепромысла должна быть обеспечена замкнутая система сбора, подготовки и закачки обратно в пласт для поддержания пластового давления (ППД) подтоварных вод, содержащих ингибитор. В случае невозможности использования подтоварных вод с ингибитором в системе ППД применение реагента запрещается. Категорически запрещается сброс технологических вод в поверхностные водоемы без предварительной их очистки. При миграции пластовых вод реагент не должен перемещаться на большие расстояния и загрязнять источники водоснабжения. Необходимо проводить систематический контроль за качеством вод подземных горизонтов и поверхностных водоемов, что в настоящее время должно осуществляться в системе постоянно действующего мониторинга. При проходке и эксплуатации нефтяных пластов должна обеспечиваться изоляция водоносных горизонтов.

При использовании ингибиторов в случае разрыва напорного водовода скважины должны быть оснащены устройствами, предотвращающими излив воды из пласта. Для локализации возможных разливов раствора следует проводить обвалование нефтяных скважин и узлов приготовления ингибиторных растворов. В случае пролива ингибитора в грунт, последний необходимо обрабатывать, например, по рекомендации в РД 39-23-702-82 более чем 100-кратной промывкой пресной водой.

Многие ингибиторы относятся к пожароопасным веществам, поэтому необходимо предусматривать средства пожаротушения, которыми могут служить химическая пена, получаемая из пеногенераторного порошка ПГПС (омыленного); тонкораспыленная вода и высокократная пена на основе пенообразователя ОП-1; воздушно-механическая пена на основе пенообразователя ОП-11; газовый огнегасительный состав. В качестве первичных средств тушения рекомендуется использовать огнетушители ОЖ-7 с зарядом 4-6% - ного водного раствора пенообразователя ОП-11, порошковые и газовые огнетушители.

Существуют различные подходы и средства по очистке сточных промысловых вод. Наибольшее применение нашли методы фильтрования через различные среды, флотация, коалесценция, отстаивание, диспергирование, озонирование, центробежное разделение, удаление примесей поглотителями и др.

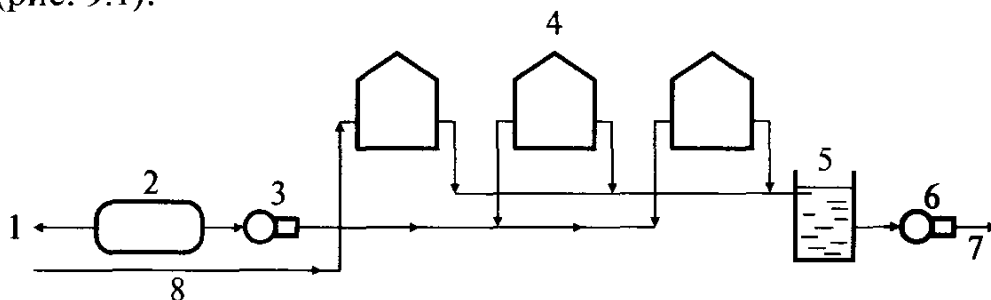
При закачке технологических жидкостей в пласт должна производиться соответствующая подготовка и «гаситься» те свойства, которые могли бы вызвать нежелательные химические процессы. Например, в связи с солеобразованием перед закачкой в пласт для очистки специфических железосодержащих и сероводородосодержащих жидкостей используется обработка химреагентами: известью (CaO) в количестве 75 мг/л и глинозема (Al_2O_3) - 50 мг/л. Химреагенты подаются

непосредственно в водоочистительные резервуары (ВР) через напорный смеситель. Образующиеся в результате смешения исходных вод (H_2S , Fe) при обработке известью и глиноземом нерастворимые осадки сернистого железа удаляются.

Подготовка и очистка промышленных вод при добыче нефти осуществляется с использованием различных установок, из которых наибольшее распространение в отечественной практике получили такие, как установка предварительного сброса воды; комплексная установка по очистке сточных промышленных вод; очистка сточных вод в составе комплексной установки по подготовке нефти, воды и газа; установка по очистке пластовой воды в составе системы восстановления приемистости нагнетательных скважин.

Из применяемых технологий очистки сточных и пластовых вод (СПВ) на основе комплексной подготовки промышленной продукции выделяются две, имеющие отношение к процессу солеотложения: или - технология для подготовки смешанных вод из различных продуктивных горизонтов и технология по очистке промышленной продукции с высоким содержанием высокоплотных компонентов типа сульфида железа.

Из средств распространение на отечественных нефтепромыслах нашла схема подготовки СПВ с использованием вертикальных резервуаров-отстойников (РВО). В зависимости от производительности, качества сырья, требований к очистке используются резервуары-отстойники различной емкости, от 200 до 5000 м³, а также с различными вариациями РВО, например, комбинация из 3-х водоочистных вертикальных резервуара, обвязанных по параллельной схеме, единичной вместимостью 5000 м³ и работающих в статическом режиме отстаивания (рис. 9.1).



**Рис. 9.1. Схема вертикальных резервуаров-отстойников
для очистки сточных промышленных вод:**

1 - поступление СПВ от установки комплексной подготовки нефти (УКПН);
2 - промежуточная емкость; 3, 6 - насосы; 4 - резервуары-отстойники; 5 - камера приема очищенной воды; 7 - выход очищенной воды на кустовую насосную станцию (КНС); 8 - поступление СПВ от технологических резервуаров.

В качестве резервуаров-отстойников часто используют жидкостные гидрофобные резервуары, в которых очищенная вода проходит через слой нефти.

С целью повышения эффективности очистки сточных вод с высоким содержанием мехпримесей и тяжелых компонентов сульфида железа, что влияет на процесс выпадения солей, особенно из пересыщенных растворов, используются установки типа конусной ловушки (рис. 9.2).

Используются также многослойные фильтры, оптимизация которых по выбору сорбентов, числа слоев и их распределения зависит от свойств мехпримесей и наличия тяжелых частиц сульфида железа.

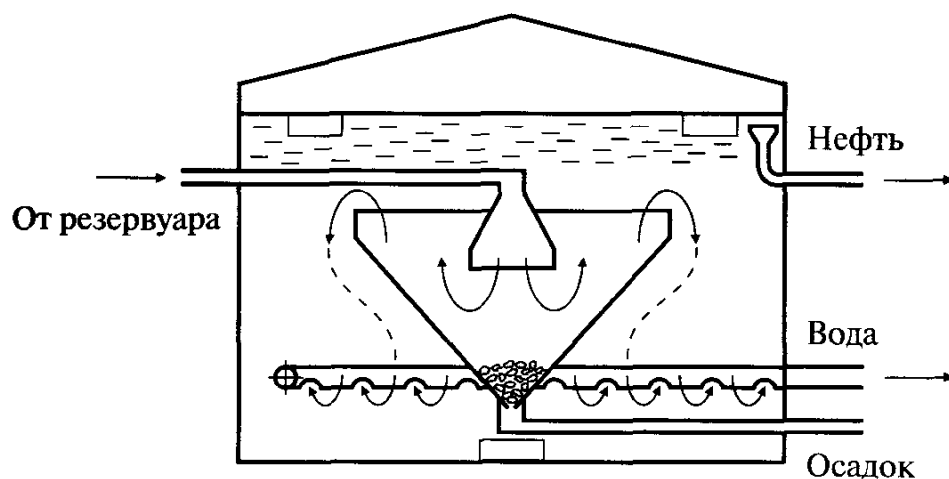


Рис. 9.2. Схема конусной ловушки в водоочистном резервуаре.

При утилизации в пласт сточных вод уделяется внимание возможности развития нежелательных в экологическом отношении бактериального процесса, в частности, сульфатных бактерий, стимулирующих солеобразование. В связи с этим приобретает значение разработанный так называемый ультрафильтрационный аппарат для очистки сточных вод марки Уфа-3, который за счет полупроницаемых мембран позволяет задерживать органические и неорганические компоненты, бактерии, вирусы и другие примеси сточных вод. Для небольших объектов очистки техническая характеристика аппарата следующая.

Число фильтрационных элементов (ФЭ).....	4
Рабочее давление, МПа.....	0,5
Перепад давления в мембране, МПа.....	0,1-0,2
Скорость сточной воды, м/с.....	5
Температура, °С.....	5-36
Производительность, м ³ /сут.....	5.

Выше описаны лишь некоторые, получившие распространение способы очистки промышленных и пластовых вод применительно и к условиям процесса солеобразования, однако, данным набором мер охрана окружающей среды от негативного химического воздействия реагентов и ингибиторов при добыче нефти не ограничивается.

В отношении охраны окружающей среды проблема борьбы с отложением солей в процессе разработки и эксплуатации нефтяных месторождений должна являться частью экологического мониторинга. Наиболее уязвимым относительно процесса солеобразования является водоохраный комплекс, чему и уделено ниже внимание при организации экологического мониторинга в пределах нефтегазового месторождения.

9.2. МОНИТОРИНГ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В задачу комплексного экологического мониторинга при освоении и эксплуатации нефтегазового месторождения входит:

- выявление изменений состояния природной среды под воздействием промысловой деятельности на основе наблюдений;
- оценка выявленных и прогноз возможных изменений окружающей среды, сравнение фактических и прогнозируемых воздействий на природные объекты;
- анализ и изучение последствий аварий и происшествий, приведших к загрязнению природной среды, причинению ущерба флоре и фауне;
- контроль за потреблением природных ресурсов, видов и объемов образования различных отходов;
- оценка эффективности конструктивных решений и природоохранных мероприятий на основе получаемых результатов мониторинга;
- соблюдение требований законодательных актов, нормативных и инструктивных документов, предъявляемых к состоянию природных объектов;
- информационное обеспечение нефтедобывающего предприятия и государственных органов, контролирующих состояние окружающей среды, информационная поддержка управленческих решений, связанных с воздействием на окружающую среду;
- выработка рекомендаций по предупреждению и устранению последствий негативных процессов в природной среде под воздействием производственной деятельности.

Согласно постановлению Правительства РФ № 1404 (23.11.96 г.) в водоохраных зонах рек, озер и водохранилищ при обустройстве и эксплуатации нефтепромыслов запрещается применение вредных химических реагентов, размещение складов химреагентов и обустройство мест захоронения (складирования) промышленных отходов. В системе мониторинга экологический контроль за качеством вод на объектах, которые используются для забора, сброса сточных или возможной разгрузки загрязненных подземных вод производится с учетом требований ГОСТ 17.1.3.07-82 с определением необходимых показателей.

Для поверхностных вод определяется температура, взвешенные вещества, главные ионы и минерализация, величина рН, кислород, БПК₅, ХПК, фосфатный фосфор, аммонийный азот, нитритный азот, нитратный азот, суммарное содержание нефтяных углеводородов, полиароматические углеводороды (+ в донных отложениях), тяжелые металлы (+ в донных отложениях).

Контроль за качеством питьевой воды проводится с учетом требований ГОСТ 24481-80 (*Вода питьевая. Отбор проб*), ГОСТ 2874-82 (*Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством*).

При аварийных сбросах загрязняющих веществ в водные объекты производится учащенный по времени и пространству отбор проб воды и донных отложений в местах непосредственного попадания токсиканта в водный объект, в пунктах 250-500 метров ниже по направлению движения загрязненной водной массы и в точке, где визуально шлейф загрязненной воды не прослеживается. Отборы повторяются в завершающей стадии ликвидации аварии и через неделю после полного устранения ее последствий. При больших масштабах аварии отборы проб воды и донных отложений ведутся ежедневно в течение 3-5 суток с одновременным наблюдением за мигрирующим пятном загрязненной воды.

В гидрологических створах в период эксплуатации месторождения один раз в три года проводятся исследования планктона и бентоса водных экосистем и донных отложений с отбором проб, их консервацией, гидробиологическим анализом планктонных и бентосных организмов и химико-аналитическим - донных отложений. Определяются литологические характеристики донных отложений. Подобные наблюдения за гидробиотой рекомендуются в летнюю межень или ранней осенью.

Контроль за показателями сточных вод, объемов и качества их очистки в соответствии с установленными нормами осуществляется на пунктах наблюдения в местах их сброса.

Для подземных вод основой мониторинга является наблюдательная сеть, обеспечивающая изучение их качества. Пункты наблюдений приурочиваются к фоновым и контрольным площадкам и местам возможного загрязнения. Предварительно производится оценка условий защищенности грунтовых и подземных вод, выявляются техногенные факторы, влияющие на качественные и количественные показатели.

В наблюдательных скважинах отслеживается уровень воды и отбираются пробы для определения химического состава (минерализации, рН, электропроводности, ХПК, нитритов, нитратов, хлоридов, сульфатов, фосфатов), суммарного содержания нефтяных углеводородов, полиароматических углеводородов, тяжелых металлов.

В системе мониторинга оценка эколого-экономической эффективности природоохранных мероприятий за счет процесса солеобразо-

вания при эксплуатации нефтяного месторождения может определяться соизмерением затрат на осуществление данных мероприятий и величины предотвращенного за счет этих затрат хозяйственного ущерба.

Показатели общей (абсолютной) экономической эффективности природо-охранных затрат (\mathcal{E}_k) являются отношением среднегодового объема полного экономического эффекта за вычетом эксплуатационных расходов на содержание и обслуживание природоохранных основных фондов к капитальным вложениям, обеспечивающим получение этого результата:

$$\mathcal{E}_k = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta \Pi_i - C}{K}, \quad (9.1)$$

где: Π - предотвращенный ущерб; C - эксплуатационные расходы; K - капитальные затраты.

Данный показатель отражает величину экономического эффекта от природоохранных мероприятий, приходящегося на 1 рубль затрат, обусловивших получение этого эффекта.

Отвечая современным требованиям охраны окружающей среды для решения задач на «экологически безопасном» уровне в настоящее время создаются так называемые ГИС-технологии, на основе которых разрабатываются информационные системы экологического мониторинга (ИСЭМ). Например, подобная ИСЭМ создана для экологического сопровождения нефтегазового месторождения институтом ТомскНИПИнефть ВНК, состоящая из четырех подсистем:

- сбора, хранения и первичной обработки исходной информации о состоянии природной среды и уровне техногенной и антропогенной нагрузки;

- картографирования и визуализации всей собранной информации;
- тематической обработки с блоком моделирующих программ и экспертных оценок, а также программным обеспечением по реализации сертифицированных методик оценки воздействия на природную среду;

- системы получения информации наземными и дистанционными методами, экспертными и модельными оценками, или, как ее обозначили авторы - системы, собственно, мониторинга за состоянием природной среды.

Удобство в том, что все подсистемы данной ИСЭМ являются открытыми для функционального расширения и применения альтернативных методик и алгоритмов, что позволяет учитывать и специфику процесса солеобразования при добыче нефти.

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ В УСЛОВИЯХ СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Управление добычей нефти на современном этапе требует автоматизации различных технологических процессов, одним из которых является предотвращение солеобразования в скважинах, оборудовании, наземных коммуникациях системы внутрипромыслового сбора и подготовки нефти. Солеобразование происходит при обводнении добываемой продукции, как следствие процесса заводнения. Заводнение залежей нефти является технологической основой их разработки, и по сравнению с другими промысловыми методами контроля за данным процессом экономическую привлекательность приобретает гидрохимический мониторинг, отличающийся малозатратностью и массовостью информации.

Гидрохимия нефтяного пласта - новое научное направление, необходимость перспективного развития которого диктуется современной практикой разработки и эксплуатации нефтяных и нефтегазовых месторождений в условиях высокой обводненности добываемой продукции, химизации нефтедобычи, порой неоправданной, меняющейся структуры запасов углеводородов, качества сырья и высоких экологических требований. Гидрохимические процессы лежат в основе солеобразования. Хотя метод гидрохимии, широко используемый как научная дисциплина в геолого-поисковых целях, применяется нефтяниками-исследователями и при разработке залежей углеводородов, однако нужного распространения в нефтепромысловой практике он не получил, ограничившись лишь массовым отбором попутно добываемых с нефтью вод и сокращенным анализом их химического состава. Уже для того, чтобы эффективно бороться с обводненностью и процессом солеобразования при добыче нефти как негативным явлением, необходим гидрохимический мониторинг.

На рис. 10.1 представлена схема одного из вариантов автоматизированной системы гидрохимического мониторинга. Система разработана на основе существующих модельных решений, в том числе и авторских, для отслеживания влияния воды на процесс добычи нефти по всему своему циклу движения (пласт, скважина, наземные системы для подготовки и утилизации воды, сброса или обратной закачки в залежь для поддержания пластового давления) и на всех стадиях разра-

ботки и эксплуатации месторождения. Система предназначена для решения следующих задач:

- по гидрохимическим показателям (в качестве трассеров) определять скорость и направление фильтрационных потоков, производить оконтуривание зон химического воздействия на пласт, отслеживать продвижение контурных вод, выявлять зоны активного биопроявления;
- с учетом смешения и химической несовместимости вод оценивать обводнение добывающих скважин, межпластовые перетоки, активность водонапорной системы, эффективность заводнения, осуществлять подбор вод при заводнении залежей, в том числе при утилизации попутных вод в качестве вытесняющего агента;
- с целью регулирования процесса нефтевытеснения отслеживать динамику поверхностно-активных свойств попутных вод, окислительно-восстановительного потенциала, газовый состав;
- осуществлять прогнозирование осадкообразования комплекса солей с учетом термобарических условий и высаливающего эффекта, производить расчеты внутрипластового осадкообразования солей, расчеты процесса солеобразования при применении технологий повышения нефтеотдачи пластов, по наличию растворимых в воде газов оценивать ее коррозионную активность, оптимально подбирать ингибиторную защиту скважин и нефтяного оборудования;
- решать задачи экологического характера.

Вышеприведенным перечнем не исчерпывается круг решаемых с помощью системы задач, и при наличии численных моделей, обеспечивающих информационные возможности, он может значительно расширяться.

Программное обеспечение автоматизированной системы гидрохимического мониторинга ориентировано на эксплуатацию в среде WINDOWS, а для реализации алгоритмических задач различного уровня предлагается использовать язык DELPHI. Ниже, в качестве примера, применительно к задачам прогнозного характера относительно сложных осадков комплекса солей, что требует не менее сложных гидрохимических расчетов, приведены две версии алгоритмов. Первая версия представляет расчет предельного осадка одной из солей $CaCO_3$, $CaSO_4$, $CaSO_4 \times 0,5H_2O$, $CaSO_4 \times 2H_2O$, $BaSO_4$, $SrSO_4$ с учетом комплексов $MgSO_4$, но без учета других солей. Вторая версия представляет расчет совместного осадка солей с учетом растворимого комплекса $MgSO_4$.

Система обеспечивается интерфейсом, организованным в соответствии с правилами для операционной среды WINDOWS, где выбор необходимых действий обеспечивается набором меню. Программным обеспечением предусматривается возможность эксплуатации системы в режиме пользователя и администратора, когда в отличие от пользо-

вательского режима, обеспечивается доступ к любым реализуемым функциям системы, например, корректировки документов в базе данных и ее формирования.

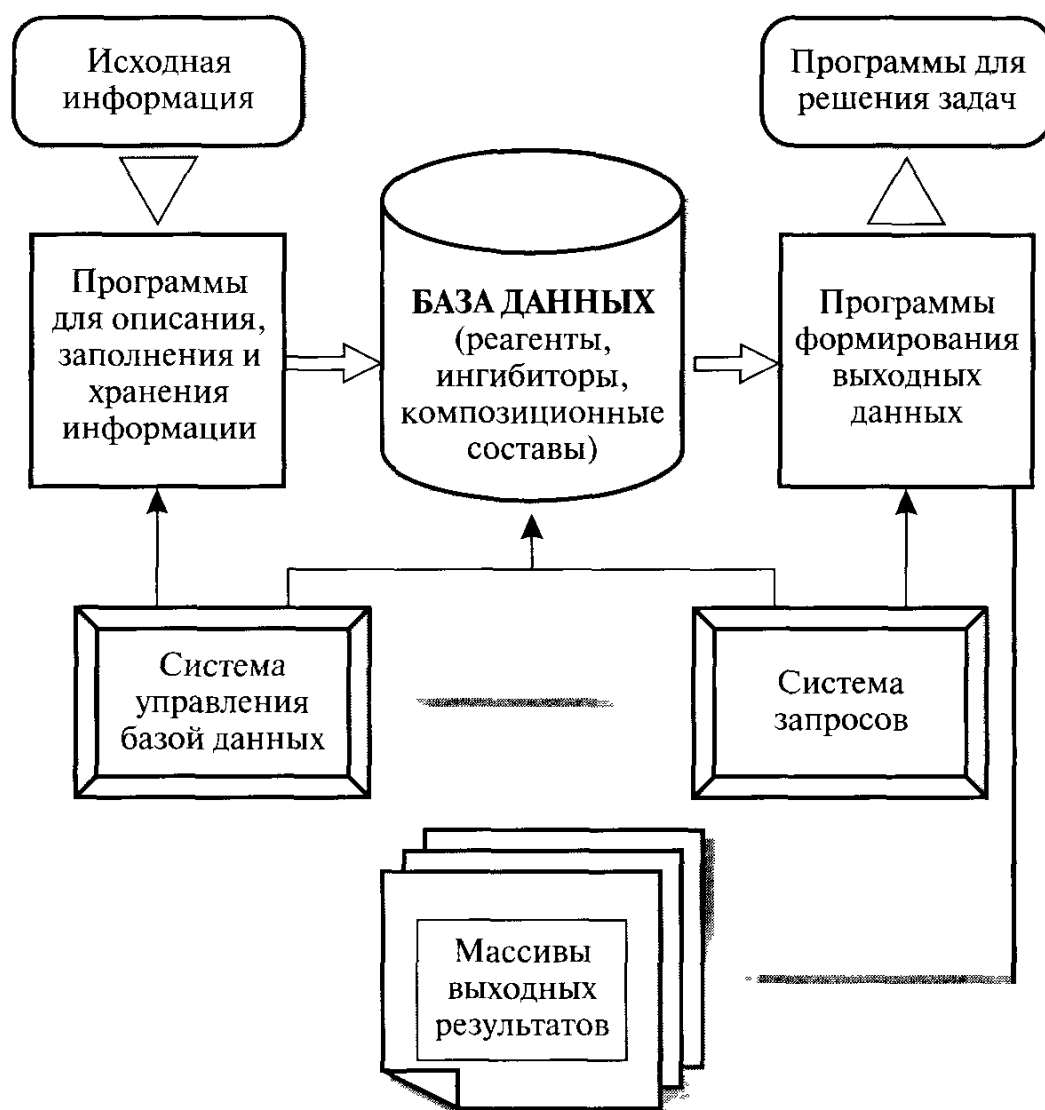


Рис. 10.1. Схема автоматизированной системы гидрохимического мониторинга.

Система обеспечивается следующими функциями управления:

- ввод в базу данных документов в текстовом формате и их корректировка с использованием возможностей встроенного редактора DELPHI;
- просмотр документов базы данных;
- управление функцией «Поиск» с сопровождением рубрикатора системы;
- просмотр результатов поиска;
- печать документов непосредственно по запросу, которая может выполняться с просмотром на русском и английском языках.

Необходимо отметить, что структура программного обеспечения должна быть такова, чтобы не ограничивались возможности ее развития.

НАЧАЛО

Версия 1

ВВОД: Концентрация катионов и анионов в г/л – C_{KG} ; C_{AG} ;
 Масса и заряды катионов и анионов – M_K , M_A , Z_K , Z_A ;
 Масса гидратированной воды (для гипса и бассанита) – M_{H_2O} ;
 Температура – T ; Давление – P

Пересчет концентраций C_{KG} , C_{AG} (г/л) в C_K , C_A (моль/л):
 $C_K = C_{KG}/M_K$, $C_A = C_{AG}/M_A$

Расчет ионной силы $I = 0,5(C_K Z_K^2 + C_A Z_A^2)$

Растворимый комплекс (моль/л) $C_{MgSO_4} = K_{ST}(T, P, I) * C_{Mg} * C_{SO_4}$

Расчет свободных ионов $[SO_4^{2-}]$: $C_{SO_4} = C_{SO_4} - C_{MgSO_4}$

Расчет равновесного значения $K_0(T, P, I)$

Расчет текущего $K = C_K * C_A$

Нет

Да

$K > K_0$

Осадок
отсутствует
 $F_A = C_A$
 $F_K = C_K$
 $X = 0$

Расчет осадка X
 $D = (C_K + C_A)^2 - 4(K - K_0)$
 $X = \frac{(C_K + C_A) - \sqrt{D}}{2}$

Расчет фильтрата
 $F_K = C_K - X$, $F_A = C_A - X$
 Расчет силы фильтрата
 $I_F = 0,5(F_K Z_K^2 + F_A Z_A^2)$

Нет

Да

$|I_F - I| > \varepsilon$

$I = I_F$; $K_0 = K_0(T, P, I)$
 $C_{MgSO_4} = K_{ST}(T, P, I) * C_{Mg} * C_{SO_4}$; $C_{SO_4} = C_{SO_4} - C_{MgSO_4}$

Пересчет осадка и состава фильтрата в г/л.
 $G = X(M_K + M_A + M_{H_2O})$; $F_{KG} = F_K * M_K$; $F_{AG} = F_A * M_A$

Вывод G , F_{AG} , F_{KG}

КОНЕЦ

НАЧАЛО

Версия 2

ВВОД: Температура T ($^{\circ}\text{C}$); Давление P (МПа);
 Концентрация (г/л), заряд, масса катионов и анионов;
 $C_{\text{КГ}}[k]$, $Z_k[k]$, $M_k[k]$, где $k = \{\text{Ba, Ca, Sr, Na, K, Mg}\}$;
 $C_{\text{АГ}}[n]$, $Z_a[n]$, $M_a[n]$, где $n = \{\text{Cl, CO}_3, \text{SO}_4\}$;
 Состав возможных солей в осадке: $S[i]$, где $i = \{\text{CaCO}_3, \dots, \text{SrSO}_4\}$

Пересчет концентраций в молярные, $C_k[k] = \frac{C_{\text{КГ}}[k]}{M_k}$, $C_a[n] = \frac{C_{\text{АГ}}[n]}{M_a}$
 где $k = \{\text{Ba} \dots \text{Mg}\}$, $n = \{\text{Cl} \dots \text{SO}_4\}$

Расчет предельного осадка в г-молях для солей:
 $Gm[i] = F(C_k[k], M_k[k], Z_k[k], C_a[n], M_a[n], Z_a[n], T, P)$, где $i = \{\text{CaCO}_3, \dots, \text{SrSO}_4\}$

Выделение подмножества (Ψ) всех солей $Gm[j]$, для которых осадок больше нуля. Если $Gm[j] > 0$, то $i \in \Psi$, иначе $i \notin \Psi$

Да

 $\Psi = \emptyset$

Нет

Осадок отсутствует
 $X[i] = 0$
 где $i = \{\text{CaCO}_3, \dots, \text{SrSO}_4\}$

$\Delta X[i] = 0,001 Gm[i]$, $i \in \Psi$
 $X[i] = 0$, $i \in \Psi$

Расчет полной ионной силы раствора:

$$I = 0,5 \left(\sum_{k=1}^{M_k} C_k[k] \times Z_k^2[k] + \sum_{n=1}^{M_a} C_a[n] \times Z_a^2[n] \right)$$

Расчет свободных SO_4^{2-} ; $C_{\text{SO}_4} = C_{\text{SO}_4}(1 - K_{\text{СТ}}(T, P, I) \times C_{\text{Mg}})$

Расчет $Ko[i](T, P, I)$, $i \in \Psi$

Расчет $K[i] = C_k[k] \times C_a[n]$, где $i \in \Psi$

Выделение подмножества (Ω) солей,
 для которых $K[i] > Ko[i]$

Пересчет осадка и концентрации
 фильтрата в (г/л)
 $G[i] = X[i](M_k[k] + M_a[n] + M_{\text{H}_2\text{O}}[i])$,
 где $i = \{\text{CaCO}_3, \dots, \text{SrSO}_4\}$
 $C_{\text{КГ}}[k] = C_k[k] \times M_k[k]$,
 $C_{\text{АГ}}[n] = C_a[n] \times M_a[n]$, где
 $k = \{\text{Ba, Ca, Sr, Na, K, Mg}\}$,
 $n = \{\text{Cl, CO}_3, \text{SO}_4\}$

Да

Нет

 $\Omega = \emptyset$

Выпадение частиц осадка
 солей в молях $X[i] = X[i] + \Delta X[i]$, $i \in \Omega$
 Ослабление раствора
 $C_k[k] := C_k[k] - \Delta X[i]$
 $C_a[n] := C_a[n] - \Delta X[i]$

ВЫВОД $G[i]$, где $i = \{\text{CaCO}_3, \dots, \text{SrSO}_4\}$; $C_{\text{АГ}}[n]$,
 $n = \{\text{Cl, CO}_3, \text{SO}_4\}$; $C_{\text{КГ}}[k]$, $k = \{\text{Ba, Ca, Sr, Na, K, Mg}\}$

КОНЕЦ

10.1. ПРИМЕРЫ РЕАЛИЗАЦИИ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ

Подбор вод для поддержания пластового давления (ППД). Данная задача решалась с учетом химической несовместимости вод и осадкообразования солей при наличии безальтернативных источников заводнения в сложных эколого-климатических условиях Тимано-Печорской нефтегазовой провинции, в частности, группы нефтяных месторождений «Северных территорий» (Хыльчююского, Южно-Хыльчююского, Ярейюского и Инзерейского) Ненецкого автономного округа (НАО). Например, в пределах характерного для данной группы Ярейюского месторождения было выделено шесть водоносных комплексов, характеризующихся различной мощностью, водообильностью и отличающихся по своему химическому составу вод. С наибольшей водообильностью выделяется юрско-меловой водоносный комплекс (рис. 10.2), имеющий значительную мощность (порядка 480 м) и опробованный с притоком до 2636 м³/сут (Нср.д = 519 м).

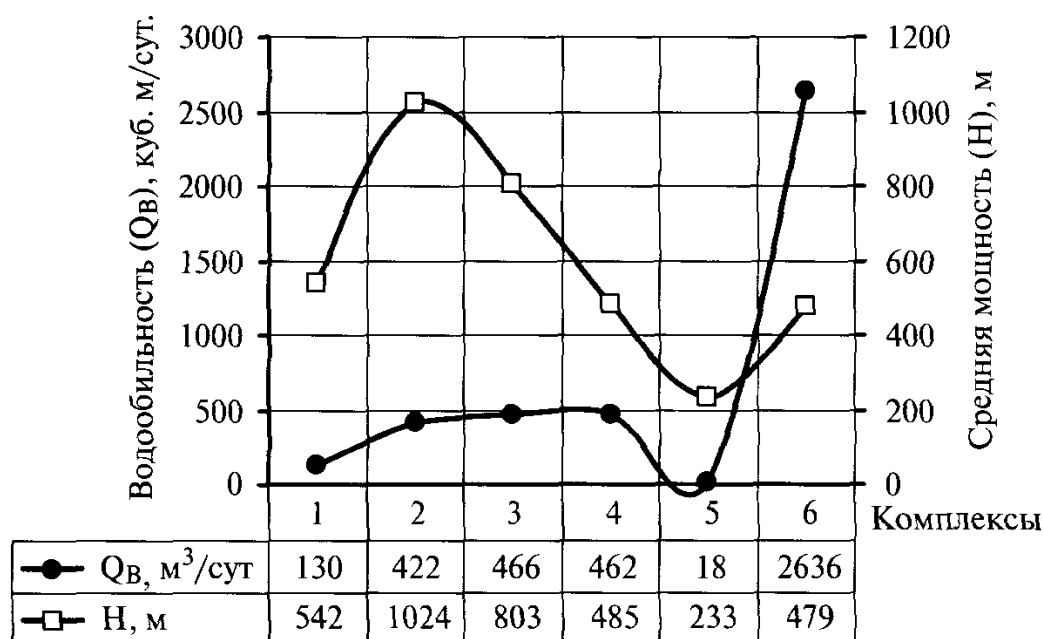


Рис. 10.2. Характеристика водоносных комплексов Ярейюского нефтегазоконденсатного месторождения:

Комплексы: 1 - Среднедевонско-нижнефранский; 2 - Доманиково-турнейский; 3 - Верхневизейско-нижнепермский; 4 - Пермско-нижнетриасовый; 5 - Триасовый; 6 - Юрско-меловой.

Данный комплекс рекомендовался для заводнения самостоятельных объектов разработки нефтяных залежей: ассельско-сакмарской «Р_{1a+s}», залегающей на глубине 2110 м, и залежей артинского яруса «Р_{1ar-1}» и «Р_{1ar-2}» со средней глубиной залегания 2030 м. По химиче-

скому составу воды юрско-мелового комплекса относятся к хлоркальциевому типу и опробованы в интервале глубин от 500 до 720 м.

Расчеты показали, что планируемые для заводнения залежей «P_{1a+s}», «P_{1ar-1}» и «P_{1ar-2}» воды юрско-мелового комплекса при смешении в любых соотношениях с пластовыми водами данных залежей, приуроченных к отложениям ассельско-сакмарского и артинского ярусов, предрасположены к выпадению карбоната кальция - CaCO₃ (табл. 10.1).

Таблица 10.1

Весовое содержание осадка при смешении вод, г/л

Смешение вод для заводнения (комплекс VI) с пластовой (комплекс III), %	Продуктивные пласты (объекты)		Солевой состав осадка, г/л
	P_{a+s} (Тпл=52,5°С, Рпл=21,3 МПа)	P_{ar+1} и P_{ar+2} (Тпл=51°С, Рпл=21 МПа)	
	Интервалы глубин отбора проб, м		
	2100–2180	2010–2037	
0 - 100	0,04 - 1,49 (ср. 0,462)	0,1607	Кальцит
10 - 90	0,06 - 1,37 (ср. 0,442)	0,1708	Кальцит
20 - 80	0,08 - 1,25 (ср. 0,422)	0,181	Кальцит
30 - 70	0,11 - 1,12 (ср. 0,402)	0,1911	Кальцит
40 - 60	0,13 - 1,00 (ср. 0,382)	0,2013	Кальцит
50 - 50	0,15 - 0,88 (ср. 0,362)	0,2114	Кальцит
60 - 40	0,17 - 0,75 (ср. 0,342)	0,2216	Кальцит
70 - 30	0,2 - 0,631 (ср. 0,322)	0,2318	Кальцит
80 - 20	0,22 - 0,51 (ср. 0,302)	0,2419	Кальцит
90 - 10	0,24 - 0,39 (ср. 0,285)	0,2521	Кальцит
100 - 0	0,262	0,2621	Кальцит

Примечание: Отражены пластовые условия.

По расчетам в условиях высоких температур (в пределах 100°C и выше), например, в печах и системах теплообмена при внутрипромысловой подготовке нефти наряду с кальцитом CaCO₃ представляет угрозу выпадение из пластовых вод CaSO₄ - ангидрита (рис. 10.3).

Таким образом, для предотвращения трудоемких и затратных работ по удалению солевых отложений при обводнении скважин в процессе заводнения рассматриваемых залежей нефти уже на начальных стадиях обводнения скважин могут быть использованы не дорогостоящие по сравнению с импортными отечественные ингибиторы, например, на основе нитрилотриметилфосфонофой кислоты (НТФ).

При автоматизированной обработке данных в системе мониторинга информативность гидрохимического фактора позволяет достаточно эффективно осуществлять не только подбор вод для ППД, но и

на основе методов математической статистики производить оценку раздельного отбора продукции в скважине при совместной эксплуатации многопластового объекта.

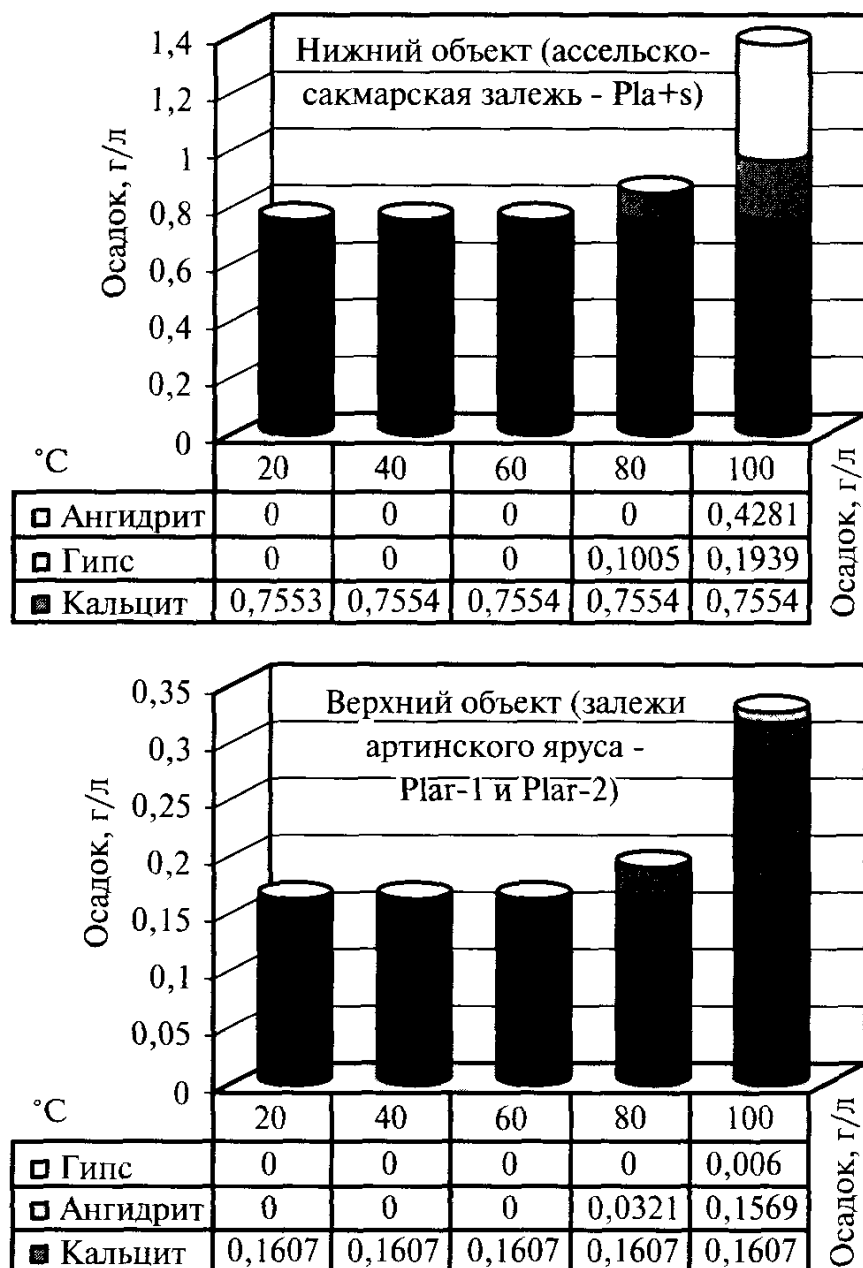


Рис. 10.3. Осадкообразование солей в зависимости от температуры для пластовых вод объектов разработки Ярейюского нефтегазоконденсатного месторождения.

Разделение отборов при совместной эксплуатации многопластового объекта. В качестве примера рассмотрим многопластовые объекты Мухановского нефтяного месторождения в Самарской области, разрабатываемого при заводнении в условиях солеобразования.

Основные нефтяные залежи Мухановского месторождения приурочены к терригенным отложениям нижнего карбона, верхнего и

среднего девона. На начальных этапах освоения месторождения было выделено три самостоятельных объекта разработки. Первый объект представлял основной продуктивный пласт С-1 бобриковского горизонта. Продуктивные пласты С-II, С-III и С-IV радаевского горизонта среднего карбона были объединены во второй самостоятельный объект. В третий объект разработки были объединены пласты девона Д-I и Д-II пашийского горизонта и Д-III и Д-IV живетского яруса.

Пластовые воды каждого из объектов по химическому составу различаются между собой довольно четко. Это хорошо видно по коэффициенту метаморфизации, величине первой солености и другим гидрохимическим характеристикам. Однако при разделении пластовых вод внутри каждого объекта приходится сталкиваться с большими трудностями, особенно при совместной эксплуатации нескольких пластов (табл.10.2).

Таблица 10.2

**Гидрохимическая характеристика вод продуктивных пластов
Мухановского нефтяного месторождения**

Пласты	$d, \text{г/см}^3$	$M, \text{мг-экв/л}$	$\frac{Cl^- - Na^+}{Mg^{2+}}$	$Br, \text{мг/л}$	$J^-, \text{мг/л}$	S_1
С-I	1,182	820	2,7-3,45	125-180	5	93-96
С-II	1,180	791	4,59	500	10,2	74-76
С-III	1,165	753	4,2-4,6	500-670	10,5	70-73
С-IVa	1,173-1,177	770	4,4-4,73	660-760	12-18	70-71
С-IVб	1,177-1,178	728-777	4-5,8	650-745	14-20	65-69
Д-I	1,185	787	7,2	1700	6-8	48
Д-II	1,194-1,195	813-845	7,4	1500-2000	6-8,5	45-57
Д-III	1,194-1,197	820-840	7,4-7,5	1800-1900	7,5-8,5	49-51
Д-IV	1,197-1,199	830-850	8-9	1700-1800	8,5-9,5	44-47

Примечание: d - плотность воды; M - минерализация; S_1 - первая соленость.

Для статистического анализа пластовых вод продуктивных горизонтов Мухановского месторождения использовались пробы воды, отобранные как из скважин, эксплуатирующих только один из пластов, так и несколько. Сопоставление результатов статистической обработки гидрохимических характеристик, значения которых рассматривались как случайные величины, показало, что для сравнения пластовых вод продуктивных горизонтов наиболее удобна характеристика по первой солености Пальмера (S_1). Для пластовых вод из скважин, одновременно эксплуатирующих продуктивные пласты второго объекта разработки, фиксировался двухвершинный характер по плотности распределения значений первой солености - $f(S_1)$, указывающий на наличие разновидностей пластовых вод, что аналитически выражалось уравнением вида,

$$f(S_1) = 0,288\varphi \times \left(\frac{S_1 - 68,85}{1,85} \right) + 0,111\varphi \times \left(\frac{S_1 - 83,5}{4,20} \right),$$

где $\varphi(S_1)$ - нормированная плотность нормального распределения. По данному уравнению рассчитывалась выровненная кривая и с помощью методов математической статистики производилось разбиение неоднородного распределения.

Полученная диаграмма квантилей (рис. 10.4) позволяет наглядно оценивать степень близости эмпирического распределения к теоретическому и с достаточной точностью определять их параметры.

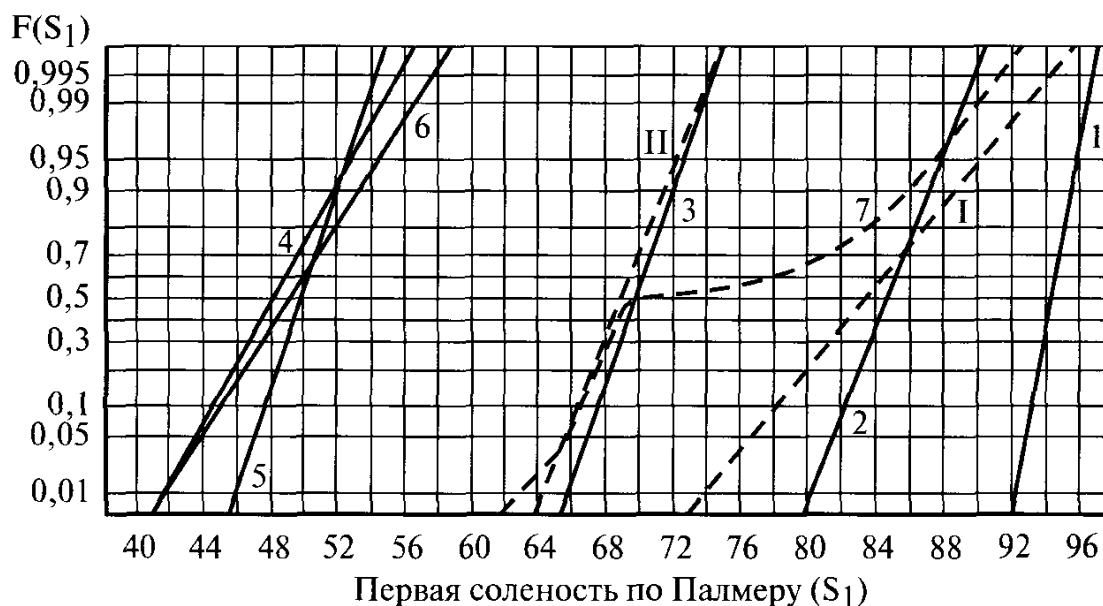


Рис. 10.4. Диаграмма квантилей распределения значений первой солености для пластовых вод Мухановского нефтяного месторождения:

1 - пласт С-I (объем выборки - 94); 2 - пласт С-II (объем выборки - 24); 3 - пласт С-IVa (объем выборки - 30); 4 - пласт Д-II (объем выборки - 40); 5 - пласт Д-III (объем выборки - 33); 6 - пласты Д-I, Д-II, Д-III (объем выборки - 49); 7 - кривая неоднородного распределения для пластовых вод второго объекта (объем выборки - 90); I и II - компоненты неоднородного распределения.

На высокую степень близости приведенных фактических распределений с теоретическими указывает критерий согласия, значения которого приведены в таблице 10.3.

Из диаграммы (рис. 10.4) и таблицы 10.3 следует, что эмпирическое распределение для вод пластов С-I, С-II, С-IVa и полученные в результате разбиения неоднородного распределения компоненты I и II подчиняются нормальному закону распределения случайных величин.

Если сравнить, то можно видеть, что параметр S_1 для воды пласта С-IVa и компоненты II полностью соответствуют друг другу. Среднее значение $S_1=83,5$ компоненты I очень близко к $S_1=84,7$ пласта С-II.

Следовательно, в скважинах, эксплуатирующих одновременно продуктивные горизонты второго объекта разработки, главным образом, фиксируются воды пласта С-II и С-IV а.

Таблица 10.3

Статистические характеристики при математической обработке пластовых вод многопластовых объектов Мухановского нефтяного месторождения

Параметры	Компоненты неоднородного распределения		Продуктивные пласты					
	I	II	С-I	С-II	С-IVa	Д-II	Д-III	Д-I+ Д-II+ Д-III
$M (S_1)$	83,50	68,85	94,3	84,7	70,0	48,3	50,00	49,3
σ	4,20	1,85	0,90	1,90	1,82	2,90	1,80	3,25
$W, \%$	5,0	2,68	0,95	2,20	2,60	6,0	3,6	6,3
$s, \%$	46,7	53,3	-	-	-	-	-	-
n	90	90	94	24	30	40	33	49
$P(\lambda)$	0,993	0,973	0,711	1,00	0,999	1,00	0,999	1,00

Примечание: M - математическое ожидание (среднее значение); σ - среднеквадратическое отклонение; W - коэффициент вариации; s - удельный вес отдельных компонент в общей выборке исследуемого параметра; n - объем выборки по значению исследуемого параметра; $P(\lambda)$ - критерий согласия.

На основе статистического анализа, как следует из диаграммы квантилей (рис. 10.4), для пластовых вод из скважин, одновременно эксплуатирующих продуктивные пласты Д-I, Д-II и Д-III и из отдельных горизонтов Д-II и Д-III распределение значений первой солености подчиняется нормальному закону. В данном случае это позволяет утверждать, что при одновременной эксплуатации продуктивных пластов третьего объекта разработки обводнение происходит главным образом за счет пластовых вод продуктивного горизонта Д-II.

При наличии достоверных данных статистический анализ по гидрохимическим показателям в системе автоматизированного мониторинга позволяет осуществлять систематический контроль за долевым распределением добываемой продукции при эксплуатации многопластового объекта по всему фонду обводняющихся скважин. Это важно ввиду затратности и не всегда возможного проведения сложного комплекса гидродинамических и прочих промысловых исследований, в том числе в связи и с солеотложением.

Подобные оценки в системе мониторинга могут осуществляться в комплексе с другими косвенными данными, отличающимися доступностью в получении малозатратной массовой информации, напри-

мер, по показателям работы скважин. При распределении отборов из скважины, совместно эксплуатирующей два обводненных пласта (А и Б), относительный дебит из пласта А может определяться по соотношению (И. Ш. Кувандыков, 1998 г.):

$$Q_H^A = \frac{Q_{\text{ж}}^A \times (100 - X_{\text{ф}}^A) \times 100 \%}{Q_{\text{ж}}^A \times (100 - X_{\text{ф}}^A) + Q_{\text{ж}}^B \times (100 - X_{\text{ф}}^B)}, \quad (10.1)$$

где $Q_{\text{ж}}^A, Q_{\text{ж}}^B$ - соответственно массовое содержание суточных дебитов жидкости из пластов А и Б, %; $X_{\text{ф}}^A, X_{\text{ф}}^B$ - массовое содержание минерализованной водной фазы в продукции пластов А и Б, %; $(100 - X_{\text{ф}}^A)$ и $(100 - X_{\text{ф}}^B)$ - массовое содержание нефти в жидкости пластов А и Б, %.

Практикуется пропорциональное распределение по пластам дебитов нефти и воды по обводненности смешанной продукции из скважины многопластового объекта. При этом определяемая в промысловых условиях аппаратом Дина и Старка обводненность продукции количественно учитывает содержание чистой воды, а не минерализованной водной фазы.

В связи с этим соотношение (10.1) можно представить в виде:

$$Q_H^A = \frac{Q_{\text{ж}}^A \times \left(1 - \frac{X^A}{100 - C^A}\right) \times 100 \%}{Q_{\text{ж}}^A \times \left(1 - \frac{X^A}{100 - C^A}\right) + Q_{\text{ж}}^B \times \left(1 - \frac{X^B}{100 - C^B}\right)}, \quad (10.2)$$

где X^A, X^B - массовое содержание чистой воды по Дину и Старку в жидкости пластов А и Б, соответственно, %; C^A, C^B - массовое содержание солей (минерализация) в попутно добываемой воде из пластов А и Б, соответственно, %.

Таким образом, для интерпретации данных механической дебитометрии достаточно знание обводненности продукции каждого пласта эксплуатационного объекта и минерализации соответствующей водной фазы.

Оценка эффективности заводнения залежей для поддержания пластового давления по гидрохимическим показателям в системе мониторинга осуществляется с использованием алгоритма долевого распределения объемов закачки воды в пласт. В зависимости от коэффициента компенсации отбора нефти закачкой (K_K), представляющего отношение суммарных объемов нагнетаемой в залежь воды к добыче нефти, использовались соотношения:

$$\text{для } K_K < 1 \quad Q_{\text{эф}} = \frac{Q_H \times K_K \times K_{\text{эф}} \times \rho_H}{b}, \quad (10.3)$$

$$\text{для } K_K > 1 \quad Q_{\text{ЭФ}} = \frac{Q_H \times K_{\text{ЭФ}} \times \rho_H}{b}, \quad (10.4)$$

где $Q_{\text{ЭФ}}$ - прирост добычи нефти за счет заводнения; Q_H - добыча нефти в пластовых условиях за определенный период, м³; ρ_H - плотность нефти в поверхностных условиях, кг/м³; b - объемный коэффициент нефти; $K_{\text{ЭФ}}$ - коэффициент эффективности заводнения, определяемый по соотношению:

$$K_{\text{ЭФ}} = \frac{Q_{\text{ЗАК}} - Q_{\text{ИЗВЛ}}}{Q_{\text{ЗАК}}}, \quad (10.5)$$

где $Q_{\text{ЗАК}}$ - количество воды, закачанной в пласт за определенный период, м³; $Q_{\text{ИЗВЛ}}$ - количество воды, извлеченной за этот же период из добывающих скважин, м³.

Особое внимание уделяется выделению реагирующих на нагнетание воды в пласт добывающих скважин (зоны реагирования), что связано со специальными работами по закачке трассеров, гидродинамическими исследованиями по гидропрослушиванию скважин, определением температурных профилей, замерами пластовых давлений и др. Важно знать не только направление, но и долевое распределение нагнетаемых потоков воды в пласте к реагирующим скважинам. Кроме того, помимо закачиваемой в залежь воды в процессе вытеснения нефти участвуют пластовые воды, за счет внедрения из законтурной зоны возможных межпластовых перетоков, подвижных остаточных (погребенных) вод, особенно в начальных стадиях разработки залежей, что не учитывается в расчетах. Все это существенно влияет на процесс солеобразования при обводнении добывающих скважин. Для решения подобных задач может быть использован химический состав пластовых и попутно добываемых с нефтью вод, что не требует специальных трудоемких исследований.

По отдельным гидрохимическим показателям, их изменению при обводнении добывающих скважин можно фиксировать не только реакцию добывающих скважин на заводнение, определять степень участия нагнетаемых вод в процессе вытеснения нефти, но и судить о скорости их движения на различных участках залежи. В данном случае использовалась следующая формула:

$$v = \frac{S}{t} \times \frac{M_{\text{ПЛ}}}{M_{\text{СМ}}}, \quad (10.6)$$

где v - скорость движения закачиваемой в залежь воды, м/мес.; t - время изменения минерализации, мес.; $M_{\text{ПЛ}}/M_{\text{СМ}}$ - коэффициент, учитывающий изменение минерализации за рассматриваемый период вре-

мени и представляющий отношение минерализации исходной пластовой воды к минерализации на момент определения.

По скорости движения закачиваемого в залежь агента можно оценить объемы распределения закачки к реагирующим скважинам.

Для определения по гидрохимическим показателям долевого участия в процессе вытеснения нефти нагнетаемых в залежь вод использовалось соотношение:

$$\alpha_1 = \frac{100 \times (I_c - I_2)}{(I_1 - I_2)}, \text{ где } \alpha_1 - \text{объемная доля первой воды в смеси, \%};$$

I_1, I_2, I_c - содержание иона в первой, во второй смешивающихся водах и в смеси, соответственно. В гидрохимических расчетах за первую воду в смеси принималась закачиваемая в залежь вода. В качестве смеси рассматривалась попутно добываемая с нефтью вода. Расчеты производятся по наиболее устойчивым компонентам. Обычно определяют средние значения объемов воды, вычисленные по данным нескольких устойчивых компонентов в смеси.

Рассмотрим расчет на примере очагового заводнения морской водой терригенного пласта нижнемиоценовой залежи нефти месторождения Белый Тигр на шельфе Южного Вьетнама. Закачка морской воды осуществлялась в постоянно действующие нагнетательные скважины 22 и 70, соответственно, на участках Центрального и Северного свода залежи. Особенностью залежи является то, что законтурные пластовые воды имеют меньшую минерализацию по сравнению с закачиваемой в залежь морской водой (минерализация морской воды в пределах 34-36 г/л, рН=6,9-7, среднегодовая температура 26°С).

Прослеживается связь между динамикой пластового давления и химическим изменением попутно добываемых с нефтью вод, что подтверждается гидропрослушиванием скважин, как это можно видеть на примере скважин участка залежи Северного свода (табл. 10.4).

Таблица 10.4

Результаты гидропрослушивания скважин

Возбуждающая скважина	Реагирующая скважина	Кратчайшее расстояние, м	Время прихода импульса, час	Скорость импульса, м/час	$\frac{rCa}{rMg}$
70	63	490	7	70	1,3
70	87	378	3	126	1.1

Примечание: Используются данные НИПИморнефтегаз, г. Вунг-Тау (Вьетнам).

Реагирующие на гидропрослушивание добывающие скважины при повышенных давлениях нагнетания обводняются смесью с преобладанием закачиваемой в залежь морской воды. В качестве индикатора в данном случае наиболее показателен гидрохимический параметр rCa/rMg . Численные значения показателя rCa/rMg уменьшаются с увеличением минерализации попутнодобываемых вод. Если значения rCa/rMg для морской воды колеблются в пределах 0,2, то для пластовой воды они составляют более 10.

Там, где реакция добывающих скважин на закачку воды не прослеживалась, отмечалась обратная связь между объемами нагнетания и динамикой пластового давления, и скважины обводнялись контурной пластовой водой. Генетически пластовые воды терригенных отложений месторождения Белый Тигр характеризуются показателем $(rNa/rCl) > 1$, что позволяет фиксировать обводнение скважин с преобладанием закачиваемых вод по значению $(rNa/rCl) < 1$.

Таблица 10.5

Результаты расчета эффективности заводнения нижнемиоценовой залежи месторождения Белый Тигр

Тип воды	Гидрохимические показатели, мг-экв/л				Доля морской воды в попутной, %	Общий эффект от заводнения, %	Эффект от вытеснения нефти морской водой, %
	Cl^-	$Na^+ + K^+$	$\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}$	М, г/л			
Пластовая	96,5	118,3	19,5	8,2	0,0	-	-
Морская	550,0	486,0	0,18	35,5	100	-	-
Нижний миоцен, Центральный свод							
Попутная:							
Скв. 21	360,0	401,5	18,0	25,9	61,4	34,4	21,2
Скв. 24	428,0	265,4	0,62	26,0	69,1	71,5	49,4
Скв. 36	505,3	344,0	9,0	17,9	62,7	43,6	27,3
Скв. 37	303,8	237,7	1,5	18,9	42,4	63,3	26,8
Скв. 46	440,8	365,8	2,3	26,7	71,8	47,3	33,3
Нижний миоцен, Северный свод							
Попутная:							
Скв. 63	470,8	480,0	1,3	30,8	82,7	61,2	50,8
Скв. 69	482,6	423,5	1,0	31,5	85,2	35,8	30,5
Скв. 71	480,2	424,5	0,84	31,1	84,3	44,2	37,2
Скв. 87	486,2	430,8	1,1	29,7	82,4	80,0	65,9
Скв. 98	140,5	145,5	6,8	9,8	7,7	79,8	6,3

С учетом вышеизложенного, в таблице 10.5 представлены результаты расчетов. Расчеты производились за семилетний период заводнения залежи по наиболее достоверным пробам воды, отобраным из

скважин. Во избежание искажений гидрохимических показателей использовались пробы воды из обводненных скважин до обработки их призабойной зоны химреагентами. Приведенный в таблице 10.5 эффект представляет долю дополнительно добытой нефти за счет заводнения по расчету относительно общей добычи нефти за рассматриваемый период. Если эффективность заводнения в целом по зонам реагирования участков Центрального и Северного свода практически не отличается, что определяется однотипностью коллекторских свойств продуктивного пласта и особенностью его разработки, то по скважинам она неоднозначна (табл. 10.5).

Из табл. 10.5 можно видеть, что в общем потоке вытесняющего нефть агента закачиваемая в залежь морская вода превалирует над пластовой, что соответствует эффекту заводнения. Эффективность вытеснения нефти морской водой снижается по мере удаленности добывающей скважины от источника нагнетания, и чем ближе скважина к водонефтяному контакту с высокой активностью водонапорной системы, тем больше снижается доля эффекта от морской воды (табл. 10.5, скв. 98).

С целью контроля оценивался эффект с использованием характеристик вытеснения. Была получена достаточно приемлемая для практики сходимость, в пределах 10%, относительно метода с использованием гидрохимических характеристик.

При применении методов увеличения нефтеотдачи (МУН), особенно на основе использования химреагентов, метод гидрохимии получает все большее распространение не только с целью контроля и регулирования процесса, но и упрощения расчетных процедур. Рассмотрим использование автоматизированной системы гидрохимического мониторинга при решении задачи по оценке текущего охвата залежи воздействием МУН.

Практика показала, что используемая методика на принципе выделения границ охвата балансовых запасов нефти воздействием МУН по скважинам, в которые производится закачка агента (РД-39-9-383-80), не обеспечивает необходимую точность определения. Даже если все нагнетательные скважины в соответствии с проектом будут находиться под воздействием МУН, еще не значит, что балансовые запасы нефти в целом по участку охвачены методом. Целесообразнее определять текущие балансовые запасы нефти, вовлекаемые в разработку с применением МУН, с учетом реакции на воздействие добывающих скважин. Применение МУН осуществляется в основном в процессе разработки залежей нефти с заводнением. В результате несоответствия темпов отбора продукции и закачки воды в пласт при заводнении возможны перетоки нефти между участками разработки залежи, что также необходимо учитывать.

В связи с этим на участках применения МУН по реакции добывающих скважин, с учетом предыдущей разработки и возможных перетоков нефти из соседних участков, балансовые запасы, подверженные воздействию метода (Q), могут определяться по следующему выражению:

$$Q = (Q_{\text{нач}} - \sum Q_{\text{н ест}} - \frac{Q_{\text{зак}}}{\sum Q_{\text{ж зав}}} \times \sum Q_{\text{н зав}}) \times K_p, \quad (10.7)$$

где $Q_{\text{нач}}$ - начальные балансовые запасы нефти на участке применения МУН, определяемые обычным объемным методом, т; $\sum Q_{\text{н ест}}$ - накопленная добыча нефти на участке за счет естественного режима, т; $\sum Q_{\text{н зав}}$ и $\sum Q_{\text{ж зав}}$ - накопленные добыча нефти и отбор жидкости на участке за период заводнения до начала применения МУН, т; $Q_{\text{зак}}$ - $Q_{\text{зак}}/\sum Q_{\text{ж зав}}$ - объем закачки воды в залежь на участке при заводнении. Отношение $Q_{\text{зак}}/\sum Q_{\text{ж зав}} > 1$ характеризует утечку части нефти в соседние участки залежи, а $Q_{\text{зак}}/\sum Q_{\text{ж зав}} < 1$ - ее приток. Реакция добывающих скважин на воздействие МУН учитывается с помощью коэффициента реагирования (K_p), представляющего отношение числа реагирующих скважин к числу всех добывающих скважин на участке. Когда реакция добывающих скважин на воздействие МУН не отмечается, что характерно на начальных стадиях применения метода, запасы определяются в границах, отстоящих от источника нагнетания агента (нагнетательной скважины) на половине расстояния до ближайших добывающих скважин.

Важным моментом является выделение добывающих скважин, реагирующих на воздействие МУН, что связано со специальными работами по закачке трассеров, гидродинамическими, термографическими и геофизическими исследованиями и др.

Современный уровень компьютерных расчетов на основе математической статистики при достаточном количестве определений позволяет фиксировать изменения даже по малочувствительным на воздействие показателям и проводить границы раздела. Это дает возможность выделять реагирующие на воздействие скважины по показателям, не требующим специальных промысловых исследований. К таким показателям можно отнести постоянные замеры дебитов, обводненность добываемой продукции, свойства нефтей, попутных вод и др. Например, по изменению гидрохимических показателей попутных вод удастся фиксировать не только реакцию добывающих скважин на закачку агента в пласт, но и судить о его скорости движения на различных участках залежи. Реакцию добывающих скважин на воздействие МУН следует определять по нескольким показателям, не менее двух.

Сущность заключается в том, что на первом этапе выделяются поисковые признаки (показатели), по которым можно производить

сравнение до применения МУН и в период его реализации. Для этой цели может быть использован непараметрический критерий Колмогорова-Смирнова (λ), который позволяет обнаруживать общие различия между выборками:

$$\lambda = D \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}}, \quad (10.8)$$

где D - максимальная по абсолютной величине разность накопленных частостей; n_1 и n_2 - объемы выборки (число определений) показателя, в данном случае до применения МУН и после, соответственно. Поисковым признаком считается показатель, которому соответствует λ^2 более 1,5 с вероятностью отличия более 0,9.

Далее по формуле Байеса определяется вероятность принадлежности поискового признака (z_i) к выборке до применения метода (примем условно за образ A) и к выборке в определяемый период применения метода воздействия (образ B).

Так, например, формула Байеса будет иметь вид:

- для вероятности принадлежности признака к образу A :

$$P(A/z_i) = \frac{P(A) \times P(z_i / A)}{P(A) \times P(z_i / A) + P(B) \times P(z_i / B)}, \quad (10.9)$$

- для вероятности принадлежности признака к образу B :

$$P(B/z_i) = \frac{P(B) \times P(z_i / B)}{P(B) \times P(z_i / B) + P(A) \times P(z_i / A)}. \quad (10.10)$$

Принадлежность признака (показателя) к образу определяется вероятностью более 0,5, например, $P(A/z_i) > 0,5$.

Далее по комплексу выделенных поисковых признаков с использованием формулы Байеса оценивается принадлежность к образу каждой скважины на участке и участок воздействия в целом.

Рассмотрим пример щелочного заводнения с целью повышения нефтеотдачи на участке продуктивного пласта «П» верхнеюрских отложений в пределах третьего блока Трехозерного месторождения в Западной Сибири. В качестве поисковых признаков с целью выявления реагирующих на воздействие добывающих скважин использовались гидрохимические характеристики попутно добываемых с нефтью вод (табл. 10.6).

Использование гидрохимических характеристик при массовости химических анализов попутных вод, осуществляемых в промысловых условиях регулярно, позволяет подбирать выборку, близкую к нормальному закону распределения (закону Гаусса). Нормальный закон распределения широко используется в практике и удобен для расчетов.

Таблица 10.6

**Выделение поисковых признаков для участка щелочного воздействия пласта
«П» Трехозерного нефтяного месторождения**

Поисковые признаки	Интервалы группирования значений	Накопленная частость $\Sigma\omega$, %		λ^2	Принадлежность к поисковому признаку
		образ «А»	образ «В»		
$\frac{Na^+}{Cl^-}$	1,0-1,1	0,067	0,071	0,124	Не является
	1,1-1,2	0,400	0,286		
	1,2-1,3	0,767	0,714		
	1,3-1,4	0,867	0,786		
	1,4-1,5	0,967	0,929		
	1,5-1,6	1,000	1,000		
pH	7,0-7,5	0,211	0,029	1,6	Является
	7,5-8,0	0,553	0,434		
	8,0-8,5	0,868	0,831		
	8,5-9,0	0,934	0,949		
	9,0-9,5	0,987	0,978		
	9,5-1,0	1,000	1,000		
$\frac{Na^+ - Cl^-}{SO_4^{2-}}$	1-50	0,067	0,250	0,235	Не является
	50-100	0,500	0,438		
	100-150	0,667	0,750		
	150-200	0,800	0,875		
	200-250	0,867	0,938		
	250-300	1,000	1,000		
$\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}$	0,0-1,0	0,215	0,034	0,155	Является
	1,0-2,0	0,468	0,441		
	2,0-3,0	0,886	0,856		
	3,0-4,0	0,962	0,941		
	4,0-5,0	1,000	1,000		
Минерализация, мг-экв/л	1-100	0,032	0,067	0,313	Не является
	100-200	0,194	0,267		
	200-300	0,710	0,533		
	300-400	0,839	0,800		
	400-500	0,935	0,933		
	500-600	1,000	1,000		

Расчеты производились по наиболее достоверным пробам воды из каждой добывающей скважины рассматриваемого участка как до начала применения щелочного заводнения, так и в период его реализации. Следует отметить, что за рассматриваемый период никаких дополнительных мероприятий по повышению нефтеотдачи с закачкой химических реагентов в пласт не проводилось. Участок состоял из 3 нагнетательных и 19 добывающих скважин. Из рассматриваемых гидрохимических характеристик в качестве поисковых признаков в данном случае могут быть использованы значения параметра Ca^{2+}/Mg^{2+} и

pH при значениях $\lambda^2 > 1,5$, соответствующих вероятности более 0,95. Оценка по критерию согласия А.Н. Колмогорова $P(\lambda)$ используемой для расчетов выборки показала достаточно высокую близость фактического распределения значений выделенных поисковых признаков к теоретическому (табл. 10.7).

Таблица 10.7

Характеристики распределения

Признаки	Выборка	M	Σ	$P(\lambda)$
pH	Образ «А»	7,947	0,54	0,98
	Образ «В»	8,14	0,476	0,73
$\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}$	Образ «А»	2,0	1,029	0,81
	Образ «В»	2,2	0,889	0,92

Примечание: М - средняя (математическое ожидание); σ - среднее квадратическое отклонение; λ - критерий согласия А. Н. Колмогорова; $P(\lambda)$ - вероятность совместимости теоретического распределения значений с фактическим.

В соответствии с теоретическим распределением выделенных поисковых признаков по формуле Байеса определялась реакция добывающих скважин по истечению первого года щелочного воздействия. Результаты расчетов представлены в табл. 10.8.

Таблица 10.8

Распознавание образов по поисковым признакам

№ Скв.	pH		Ca^{2+}/Mg^{2+}		$P(B/z)$	$P(B/P_n)$	Дата отбора проб
	Значение	$P(B/z_i)$	Значение	$P(B/z_i)$			
486	8,2	0,56	1,3	0,47	0,53	0,91	XI-77
566	8,0	0,56	3,2	0,55	0,61		VII-77
553	8,0	0,56	2,3	0,55	0,61		VII-77
564	8,6	0,57	1,7	0,47	0,54		VII-77
552	8,1	0,56	1,7	0,47	0,53		VII-77
539	8,1	0,56	2,4	0,55	0,61		XI-77
511	8,5	0,57	2,2	0,55	0,62		XII-77
554	7,4	0,31	4,3	0,55	0,35		III-77
551	8,2	0,56	1,8	0,47	0,53		VII-77

Примечание: $P(B/z_i)$ - вероятность принадлежности поискового признака к образу «В»; $P(B/z)$ - вероятность принадлежности всех поисковых признаков к образу «В»; $P(B/P_n)$ - вероятность принадлежности участка реагирующих скважин к образу «В».

Учитывая, что границы раздела двух множеств определяются ве-

роятностью 0,5, принадлежность к образу «В», например, для значения признака $Ca^{2+}/Mg^{2+}=3,2$ на дату отбора воды в скв. 566 (табл. 10.8) оценивалась следующим образом:

$$P(B/z_i) = \frac{0,5 \times 0,162}{(0,5 \times 0,162 + 0,5 \times 0,131)} = 0,55, \text{ где } 0,162 \text{ и } 0,131 - \text{ значение}$$

теоретических частот (по расчету) для образа «В» и «А», соответственно;

$$P(B/z_i) = \frac{0,56 \times 0,55}{[0,56 \times 0,55 + (1 - 0,56) \times (1 - 0,55)]} = 0,61. \text{ Подобным обра-}$$

зом производились расчеты по всем значениям выделенных показателей для каждой скважины (табл. 10.18).

Вероятность принадлежности к образу «В» участка реагирующих на воздействие скважин определялась следующим образом:

$$P(B/P) = \frac{0,53 \times 0,61 \times 0,61 \times 0,54 \times 0,53 \times 0,61 \times 0,62 \times 0,53}{(0,53 \times 0,61 \times 0,61 \times 0,54 \times 0,53 \times 0,61 \times 0,62 \times 0,53 + 0,47 \times 0,39 \times 0,39 \times 0,46 \times 0,47 \times 0,39 \times 0,38 \times 0,47)} = 0,91$$

Как следует из табл. 10.8, по комплексу выделенных признаков на рассматриваемую дату на участке щелочного воздействия реагировали, главным образом, добывающие скважины первого ряда от линии нагнетания (рис. 10.5).

Включенная в качестве контроля добывающая скважина 554 второго ряда с анализом воды в более ранний период на воздействие не реагировала (табл. 10.8). Данное обстоятельство подтверждалось результатами закачки индикатора (роданистого аммония).

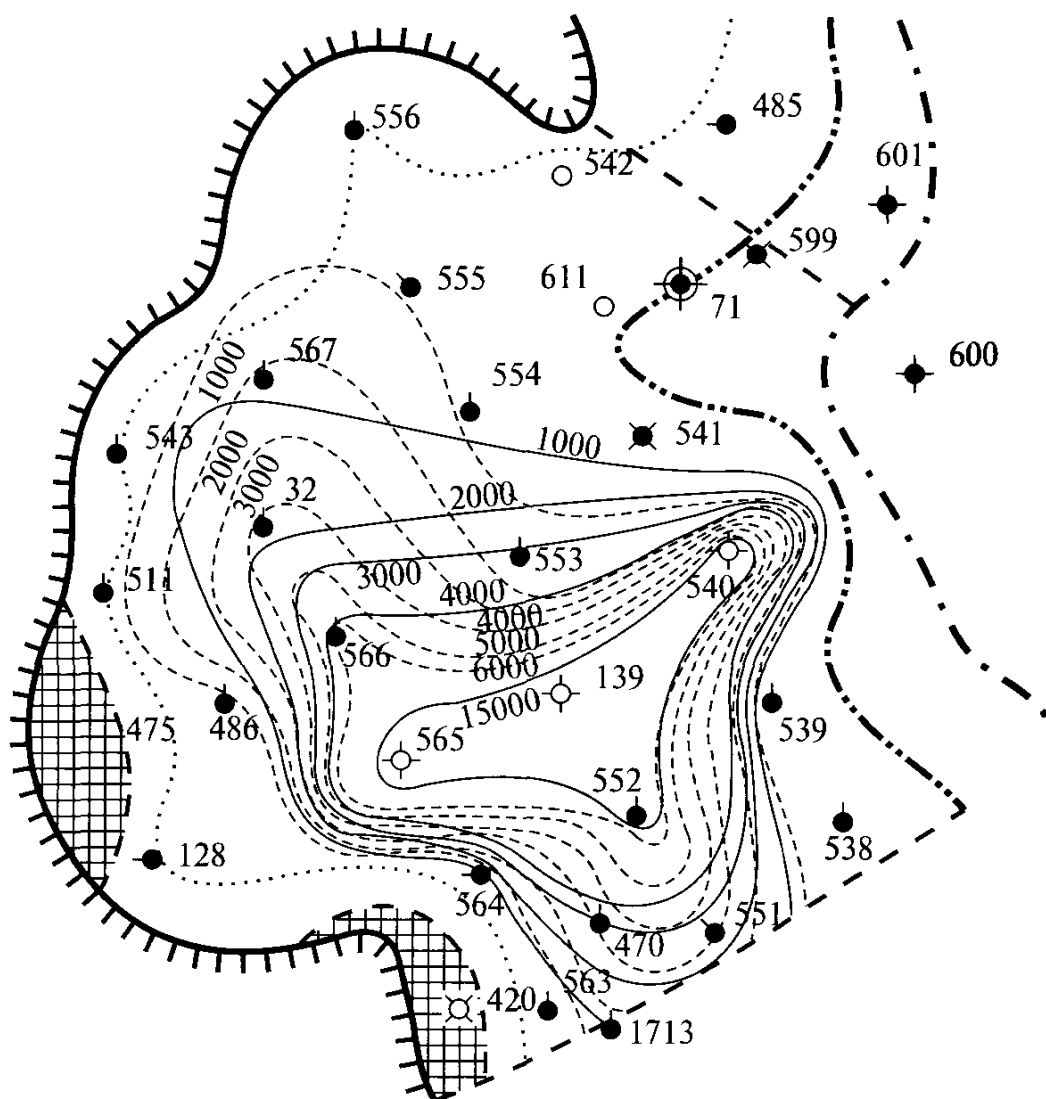
Следует отметить, что гидрохимические показатели в процессе разработки залежи (участка) могут меняться, но выделенная единой по показателю скважина считается охваченной воздействием.

Существуют и другие доступные для программирования статистические методы, позволяющие автоматизированно в системе мониторинга выделять участки реагирования на воздействие МУН, например, метод разграничения объектов по комплексу признаков [Д. А. Родионов, 1968 г.].

В данном случае может быть использован один из критериев проверки гипотезы существенного различия сравниваемых между собой участков по упрощенной формуле:

$$V(T_1/T_2) = \frac{n_1 + n_2 - 1}{n_1 \times n_2 \times (n_1 + n_2)} \sum_{j=1}^m \frac{\left(n_2 \sum_{T_1} x_i - n_1 \sum_{T_2} x_i \right)^2}{\sum_{T_1 \cup T_2} x_i^2 - \frac{1}{n_1 + n_2} \times \left(\sum_{T_1 \cup T_2} x_i \right)^2}, \quad (10.11)$$

где T_1, T_2 - множества (в нашем случае могут быть скважины) сравниваемых участков; n_1, n_2 - число элементов (например, число анализов отобранных проб из скважин); m - число степеней свободы (число свойств, параметров, по которым производится сравнение); x_1 - среднее значение параметра (например, по числу анализов отобранных проб из скважины); $T_1 \cup T_2$ - операция объединения множеств.



Условные обозначения

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| ● Фонтанные скважины | - · - Внешний ВНК |
| ● ЭЦН | - - - Внутренний ВНК |
| ● ШГН | ... Текущий ВНК |
| ● Нагнетательные под воду | - - - Границы участка |
| ○ Нагнетательные под щелочь | — Выклинивание коллектора |
| ✱ Ликвидированные | ▨ Замещение коллектора |

Рис. 10.5. Схема размещения скважин на участке щелочного воздействия пласта «П» Трехозерного месторождения в Западной Сибири.

Различие достигается, если при попарном сравнении участков минимальное значение критерия $V(T_1/T_2)$ окажется больше допустимого значения χ^2 при заданном уровне значимости (вероятности Р) и степени свободы (m). Значение χ^2 бралось из математических справочников [А. К. Митропольский, 1971 г.].

Пример. Сравнивалось два участка скважин по трем параметрам а, б, с. По исходным данным, представленным в табл. 10.9, вычислялась матрица критерия $V(T_1/T_2)$.

Таблица 10.9

Статистическая характеристика участков скважин

Участки	№№ скважин	$\sum_{i=1}^n x_i$			$\sum_{i=1}^n x_i^2$		
		а	б	с	а	б	с
I	1	34,0	487,0	9,9	1156,0	1332,0	98,0
	2	18,2	608,8	8,6	331,2	1475,0	73,9
	3	35,6	317,6	6,9	1267,0	316,8	47,6
	4	14,1	32,8	3,0	198,8	1076,0	9,0
II	5	34,0	569,3	14,9	1332,0	324100	222
	6	18,2	1076,2	13,2	1475,0	1158000	174,2
	7	35,6	44,4	13,1	316,8	1971	171,6
	8	14,1	120,5	9,1	1076,0	14520	82,8

Так, после первого сравнения участков скважин минимальное значение критерия соответствовало скважинам 2 и 5 (табл. 10. 10).

При объединении скважин 2 и 5 в группу сравнение продолжалось (табл. 10.11). Из приведенных в табл. 10.12 средних значений параметров можно видеть, что участки разделяются между собой довольно четко, в то время как единичные значения по отдельным скважинам на выделенных участках могут даже совпадать.

Таблица 10.10

Значения критерия после первого сравнения скважин

№ № скважин	2	3	4	5	6	7	8
1	3,22	2,67	3,37	2,17	4,33	3,22	2,45
2		5,42	3,00	1,53	2,15	2,99	3,17
3			4,09	3,94	5,56	3,92	3,58
4				4,21	3,78	3,00	1,91
5					3,64	3,14	3,30
6						4,13	3,94
7							2,40

Таблица 10.11

Значения критерия после второго сравнения скважин

№ № скважин	3	4	6	7	8	(2 и 5)
1	2,67	3,37	4,33	3,22	2,45	3,88
3		4,09	5,56	3,92	3,58	5,90
4			3,78	3,00	1,91	6,24
6				4,13	3,94	3,89
7					2,40	4,46
8						4,69

Таблица 10.12

Средние значения параметров по участкам выделенных скважин

Участки скважин	a	b	c	Число значений параметра	
				A	B
1; 2; 5; 6	18,5	398,3	13,1	62	30
3; 4; 7; 8	16,2	58,5	9,2	52	38

В примере использованы отвлеченные, но близкие к практике значения параметров, так как целью являлось показать лишь принцип работы критерия.

Таким образом, в системе гидрохимического мониторинга с использованием общеизвестных и несложных для компьютерного программирования статистических моделей в автоматизированном режиме без существенных затрат времени и по неограниченному объему определений с практической достоверностью можно оценивать текущий охват запасов нефти по показателям, не требующим специальных промысловых исследований. Это возможно также делать по выборкам с весьма близкими числовыми значениями показателя, что невыполнимо при субъективном анализе. В свою очередь, определение степени охвата залежи воздействием МУН позволяет оценивать масштабы возможного осадкообразования солей для методов, стимулирующих данный процесс, в региональном плане.

10.2. МОНИТОРИНГ ПРИ ОСВОЕНИИ ГРАНИТОИДНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ НЕФТИ В УСЛОВИЯХ МОРЯ

В практике разработки нефтяных месторождений приходится сталкиваться с освоением залежей в породах кристаллического фундамента, отличающихся от традиционных типов коллекторов нефти. Нефтедержащие породы фундамента учеными в настоящее время рассматриваются как новый нефтеносный этаж литосферы, что под-

тверждается все новыми открытиями скоплений углеводородов в кристаллических породах фундамента в различных регионах мира. Известно более 100 нефтяных и газовых месторождений в породах фундамента Европы, Африки, Северной и Южной Америки, Юго-Восточной Азии, и, как показал анализ (Е. Г. Арешев, В. П. Гаврилов и др., 1997 г.), более 30 % залежей нефти приурочены к гранитоидным породам.

Примером особенностей гранитоидного типа коллекторов могут служить нефтеносные структуры Южно-Вьетнамского морского шельфа (Белый Тигр, Дракон, Дайхунг, Волк, Тамдао, Кыулунг и др.). В породах кристаллического фундамента открыты месторождения с большой толщиной коллекторских пород с неравномерной трещиноватостью и вторичной пористостью, большими запасами углеводородов и высокой дебитностью скважин по нефти. Так, в кристаллических породах фундамента Вьетнама и Индонезии открыты месторождения с дебитом нефти свыше 1500 т/сут.

В условиях платформенного освоения нефтяных месторождений морского шельфа с ограниченным сроком эксплуатации металлических конструкций уже на ранних стадиях разработки залежей требуется предусматривать меры по контролю и предотвращению возможных осложнений, в том числе и отложения солей. Например, на Южно-Вьетнамском шельфе стационарные морские платформы (СМП) расположены более чем в 120 км от побережья с глубиной моря более 50 м, и любые осложнения усугубляют риск аварийных ситуаций с тяжелыми экологическими последствиями, что требует необходимости постоянно действующего мониторинга любых технологических процессов при добыче нефти. В связи с этим был рассмотрен вариант автоматизированной системы мониторинга процесса осадкообразования комплекса солей применительно к специфическим условиям морских месторождений Юга Вьетнама с гранитоидным типом коллекторов нефтяных залежей (рис. 10.6).

При создании автоматизированной системы мониторинга процесса осадкообразования комплекса солей исходили из ряда существующих представлений и особенностей.

- Осадкообразование солей в процессе разработки и эксплуатации залежей нефти с заводнением не может рассматриваться как результат простого изотермического смешения пластовых и закачиваемых в залежь с целью вытеснения нефти вод. В результате обмена с породой пласта-коллектора и пластовыми жидкостями закачиваемая в залежь вода меняет свой состав. При поступлении в скважину из неоднородных пропластков воды разного химического состава могут быть несовместимыми и при смешении образовывать осадки комплекса солей. По мере подъема водонефтяного потока по стволу скважины в условиях термобарических изменений из смесей выпадают вторичные

осадки солей, и на устье скважины поступает фильтрат с иным соотношением солеобразующих ионов в растворе, что не соответствует исходному смешиванию закачиваемой и пластовой воды.

- При смешении вод с осадкообразованием в натуральных условиях необходимо учитывать процесс высаливания, влияние на растворимость солей избытка солеобразующих ионов и наличие других компонентов раствора. Высаливание усложняет расчеты осадкообразования, расширяет диапазон смесимости, при котором выпадает осадок, усиливает процесс солеобразования.

- Смешение вод в условиях пласта носит в основном диффузионный характер и рассматриваться как в свободном объеме может лишь в порядке допущения в зонах развитой трещиноватости пород нефтяного коллектора, что имеет место в залежах кристаллического фундамента на месторождениях Вьетнама.

- Порядок выпадения из раствора моносолей при смешении вод происходит в строгой последовательности: от менее — к более растворимым соединениям, что необходимо учитывать в расчетах осадкообразования комплекса солей.

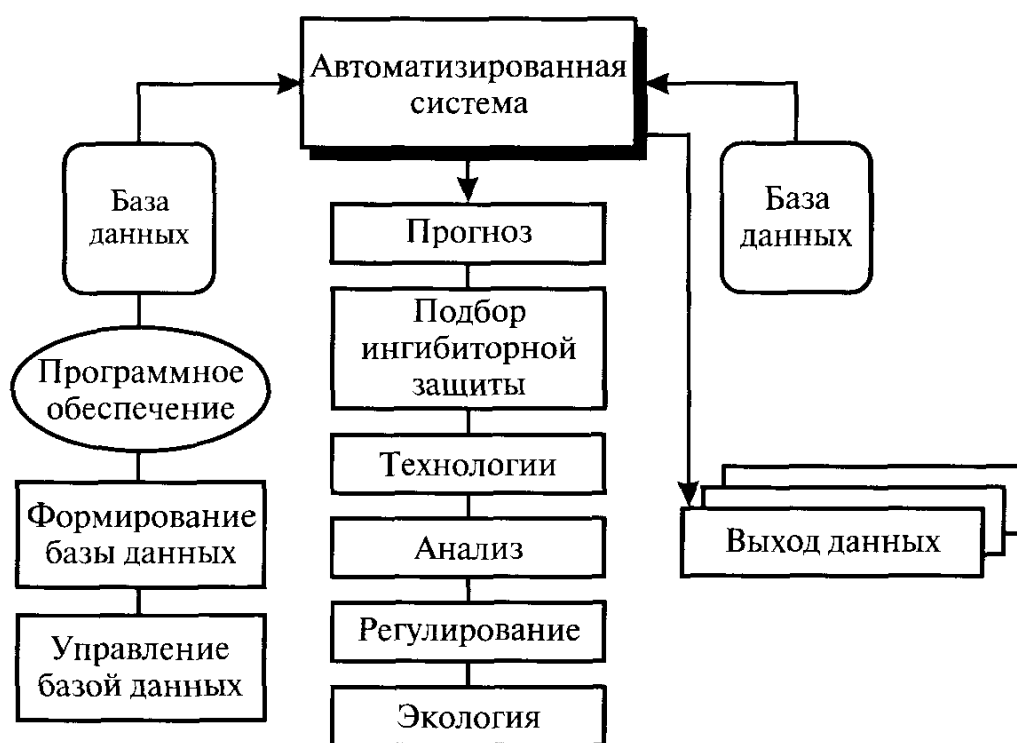


Рис. 10.6. Схема автоматизированной системы мониторинга процесса солеобразования при разработке залежей в гранитоидах кристаллического фундамента в условиях морского шельфа Юга Вьетнама.

С учетом вышеизложенных представлений на основе методических разработок в автоматизированной системе мониторинга (рис. 10.6) выделено три группы задач относительно процесса осадкообра-

зования солей, которые приходится решать как непосредственно на действующих объектах (скважинах, оборудовании, коммуникационных системах внутрипромыслового сбора и подготовки нефти), так и при проектировании и анализе процесса разработки нефтяных месторождений.

Первая группа задач включает оперативный прогноз и контроль за возможным осадкообразованием солей в процессе обводнения нефтяных скважин. Наряду с численным результатом в табличной и графической форме система позволяет производить обобщения в виде карт (схем) с выделением зон осадкообразования различной интенсивности.

Следующими взаимосвязывающими этапами являются приоритетный подбор ингибиторов предотвращения отложения солей и технологии ингибиторной защиты скважины (объекта) на основе созданного банка данных. Последний содержит качественную и количественную информацию об ингибиторах отечественного и зарубежного производства.

Подбор ингибиторной защиты осуществляется на основе критериев, учитывающих комплексность осадка (долевой состав и тип солей), геолого-промысловые условия, свойства ингибирующих составов (совместимость с пластовыми водами, адсорбционно-десорбционную способность и прочее). Не выходя из системы пользователь может получать полную информацию об ингибиторе, начиная от его свойств и кончая способом применения и хранения.

При разработке залежей и эксплуатации скважин возникает необходимость различных обобщений, анализа и решения многофакторных задач, связанных с процессом солеобразования, что возможно с помощью отдельных программ, интегрированных с системой, что выделено в третью группу задач.

Поскольку, при всей многогранности, проблема солеобразования в нефтяной практике недостаточно изучена и многие явления методически не обоснованы и алгоритмически не описаны, система создавалась с перспективой расширения и дополнения.

Рассмотрим отдельные фрагменты решения задач прогнозного характера на примере разработки уникальной в мире залежи в гранитоидах кристаллического фундамента месторождения Белый Тигр и залежи в гранитоидах месторождения Дракон, разрабатываемых в условиях морского шельфа Южного Вьетнама.

Нетрадиционный тип коллектора нефти в гранитоидах фундамента месторождений Южного Вьетнама разрабатывается при высоких термобарических условиях, например, при начальных 160°C и 47 МПа на месторождении Белый Тигр и 90°C и 28 МПа на месторождении Дракон. Высота нефтеносности залежи кристаллического фунда-

мента на месторождении Белый Тигр достигает свыше 1500 м на глубине залегания до 4700 м. Основные запасы углеводородов сосредоточены в трещиноватых гранитоидах мезозойского возраста в виде горстообразного выступа размером 28 на 7 км (рис.10.7).

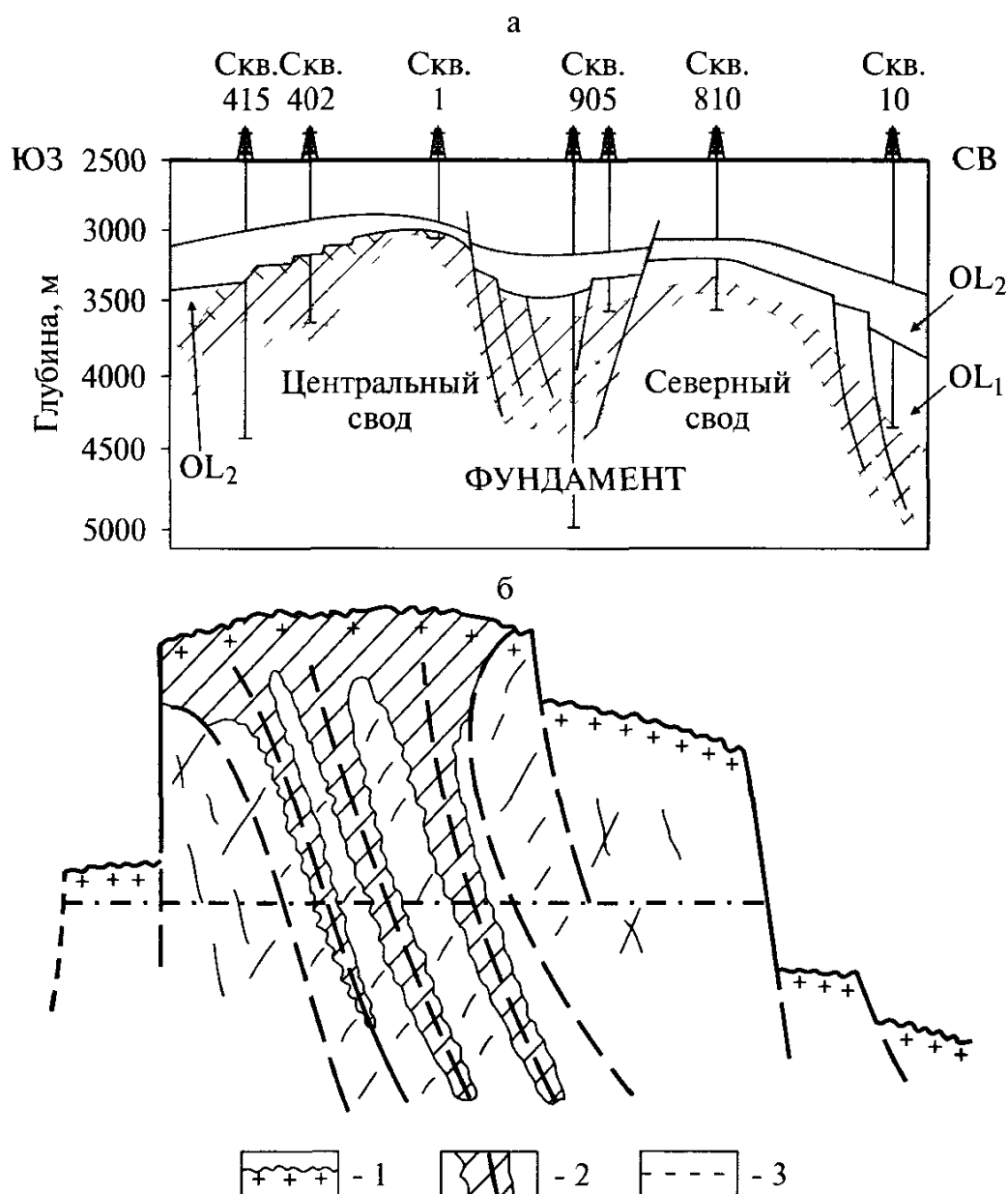


Рис. 10.7. Схема гранитоидного массива месторождения Белый Тигр (по данным Е.Г. Арешева, Ч.Л. Донг, Х.В. Куи).

а) продольный разрез гранитоидного массива: OL₁ и OL₂ - соответственно терригенный нижний и верхний олигоцен; б) поперечный разрез фундамента центральной части месторождения: 1 - кровля фундамента; 2 - зона резко повышенной приточности фундамента; 3 - линия условного водонефтяного контакта.

Залежь кристаллического фундамента месторождения Белый Тигр разрабатывается в условиях малоактивной законтурной зоны с завод-

нением морской водой в нижние этажи нефтеносности. На момент анализа залежь находилась в завершающей первой стадии разработки с незначительным обводнением добывающих скважин Центрального свода с прогнозной динамикой обводнения к концу второй стадии разработки на уровне 14% (Е. Г. Арешев, А. Н. Гриценко и др., 1999 г.).

Характерно то, что в отличие от традиционных случаев скважины обводнялись водами меньшей минерализации (26-28 г/л), чем закачиваемая в залежь морская вода (35-36 г/л). В попутнодобываемой с нефтью воде почти на порядок меньше сульфатов, в 6-8 раз больше кальция, более чем в 100 раз меньше магния по сравнению с закачиваемой в залежь для поддержания пластового давления морской водой (табл. 10.23).

Таблица 10.23

Характеристика вод месторождений Белый Тигр и Дракон

Состав воды г/л	Вода из скважин фундамента месторождений:		Морская, закачиваемая в пласт вода
	Белый Тигр (попутная)	Дракон (пластовая, скв.14-3)	
Cl	16,9-17,3	7,28	18,4-19,2
SO ₄ ²⁻	0,32-0,33	0,11	2,4-2,6
HCO ₃ ⁻	0,085-0,11	0,4	0,009-0,015
Ca ²⁺	2,9-2,8	1,37	0,35-0,5
Mg ²⁺	0,008-0,012	0,01	1,2-1,36
Na ⁺ +K ⁺	8,3-8,42	4,49	10,1-10,2
pH	7,2-7,9	7,16	7,3-7,8
Минерализация	28-29	12,7	35-36

Определялась возможность выпадения наиболее часто встречающихся при добыче нефти сульфатных и карбонатных солей при смешении закачиваемой в залежь морской воды с попутно добываемой водой на месторождении Белый Тигр и пластовой водой месторождения Дракон в пластовых (на забое добывающих скважин) и поверхностных условиях (табл. 10.23).

Как можно видеть из рис. 10.8, наряду с выпадением кальцита при смешении вод на месторождении Белый Тигр в условиях высоких температур существует угроза выпадения ангидрита. Весовое содержание комплекса выпадаемых солей с учетом высаливания нарастает с увеличением в смеси морской воды.

Однако, максимальное выпадение моносолей относительно объемов смешения вод и температур неоднозначно. Относительно сульфатных солей при смешимости вод наблюдаются две области осадкообразования, с ростом выпадения осадка и его снижением (рис. 10.8).

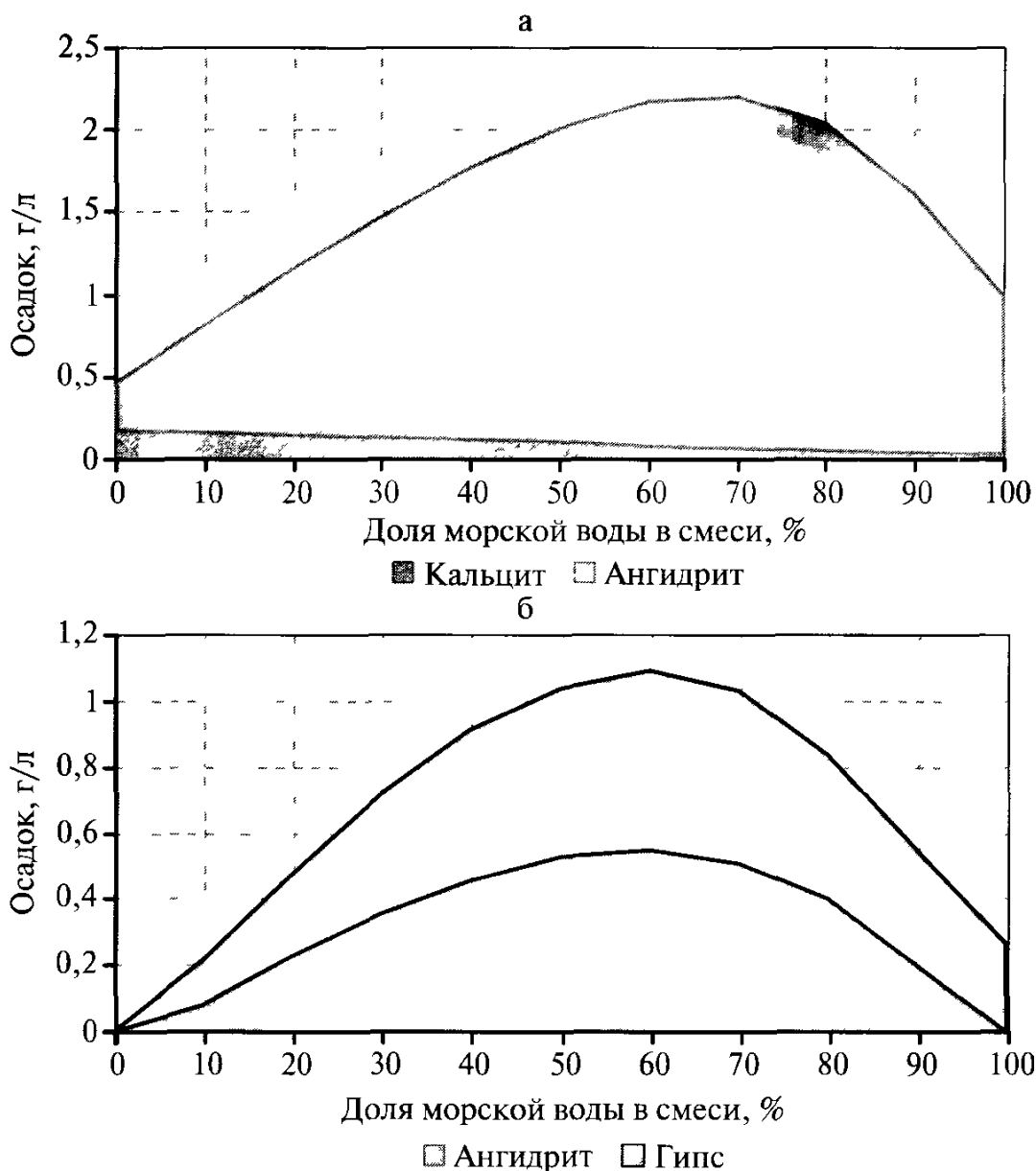


Рис. 10.8. Осадкообразование солей при смешении попутной и закачиваемой в залежь фундамента морской воды в условиях месторождения Белый Тигр шельфа Юга Вьетнама:

а - для забойных условий ($T = 150^{\circ}\text{C}$ и $P = 47 \text{ МПа}$); *б* - в поверхностных условиях при температуре 100°C .

При температуре свыше 100°C выпадение ангидрита усиливается и максимум осадка смещается в сторону преобладания морской воды в смеси.

В пластовых условиях залежи фундамента месторождения Белый Тигр максимальное выпадение осадка будет происходить с объемной долей в смеси закачиваемой в продуктивный пласт морской воды в пределах 60-70% (рис. 10.8, а).

При смешении закачиваемой в залежь фундамента морской воды с пластовой в условиях месторождения Дракон выпадение солевого

осадка происходит с преобладанием карбоната кальция ($CaSO_4$), как в поверхностных, так и пластовых условиях. Однако, в условиях высоких температур (100°C и выше) усиливается выпадение сульфатно-кальциевых солей (рис. 10.9).

Следует отметить, что объемная доля раствора в смеси, при которой будет выпадать максимальное количество осадка в определенных термобарических условиях, зависит не от абсолютных величин исходных концентраций солеобразующих ионов, а от их соотношения. Данное обстоятельство позволяет с целью предотвращения осадкообразования солей в пласте осуществлять в поверхностных условиях подготовку воды при закачке в продуктивный пласт для поддержания пластового давления.

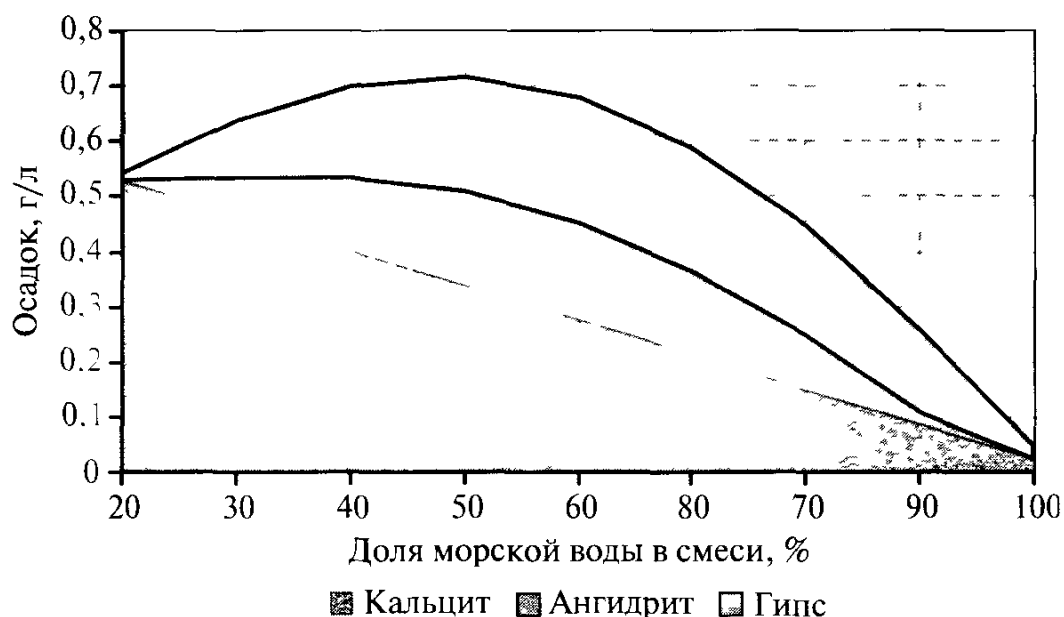


Рис. 10.9. Осадкообразование солей при смешении пластовой и закачиваемой в залежь фундамента морской воды в условиях месторождения Дракон шельфа Юга Вьетнама

(расчеты производились на основе данных состава вод, приведенных в табл. 10.23 для поверхностных условий при температуре 100°C).

Из результатов смешения вод с учетом термобарических условий в процессе разработки залежей фундамента месторождений Белый Тигр и Дракон (рис. 10.8, 10.9) можно заключить, что осадкообразование солей происходит не линейно и возрастает по мере увеличения доли морской воды в смеси.

На последующих, поздних стадиях разработки залежей, когда обводнение добывающих скважин будет прогрессировать и по мере выработки залежей в добываемой продукции будут преобладать воды близкие по составу к закачиваемым, проблема солеобразования будет возрастать.

Относительно внутрипластовых условий не исключено, что на начальных стадиях обводнения залежи совместно с нефтью в процессе ее вытеснения вовлекается подвижная погребенная вода, которая генетически совпадает с пластовой. Наличие погребенной воды в начальный период обводнения добывающих скважин залежи фундамента месторождения Белый Тигр обусловлено процессом вытеснения нефти водой, близким к поршневому (Е. Г. Арешев, А. Н. Гриценко, 1999 г.). На контакте морской воды с погребенной в трещинной зоне пласта, где смешение вод может рассматриваться как в свободном объеме, возможно осадкообразование солей.

Особенностью освоения залежей нефти в гранитоидах кристаллического фундамента является также то, что разнообразный минеральный состав пород коллектора, взаимодействуя с реагентами композиций, применяемых при обработке призабойной зоны скважин, способствует осаждению гелеобразующих веществ. Кристаллический массив фундамента на месторождении Белый Тигр представлен гранитоидами, гранодиоритами при подчиненном значении кварцевых монцодиоритов, монцонитов и диоритов. С породами кристаллического фундамента связаны образовавшиеся в результате гидротермальной деятельности включения целого ряда вторичных минералов: кварца, хлорита, цеолита, барита, ангидрита, пирита, каолинита и др. В этом отношении характерны исследования (Ф. А. Киреев, Ч. Л. Донг, Ф. А. Туан и др., 2001 г.), проведенные применительно к породам кристаллического фундамента месторождения Белый Тигр по их растворимости в соляной и плавиковой кислотах, как базовых реагентах. Было выявлено, что в соляной кислоте (HCl) активно желатинируют цеолиты (ломонит - $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{14} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и натролит - $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), хлорит - $(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, ангидрит - CaSO_4 , кальцит - CaCO_3 , разлагается серпентин - $\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, в горячей соляной кислоте растворяется доломит - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и сидерит - FeCO_3 , который разлагается с образованием бикарбоната железа - $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Растворяются в HCl с выделением геля кремнезема плагиоклазы: битовнит и анортит - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Распространенные в гранитах и диоритах плагиоклазы: альбит - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, олигоклаз и андезин - устойчивы к HCl, но растворяются в HF.

Алюмосиликаты наиболее подвержены растворению в соляной кислоте и являются основным источником гелекремнеземных образований при кислотных обработках скважин. К быстрой коагуляции образовавшегося при кислотных обработках кремнезема приводит большое содержание в технологических жидкостях в результате коррозионных процессов гидроксида железа, который сам осаждается в виде геля. Осаждению кремнезема способствуют электролиты закачиваемой для поддержания пластового давления морской воды ($\text{pH} > 7$).

Таким образом, традиционные солянокислотные обработки скважин в термальных условиях фундамента при взаимодействии с силикатами кристаллических пород способствуют образованию циолитовых осадков. Необходимо учитывать и тот факт, что в породах кристаллического фундамента Белый Тигр, в частности диоритах, находится до 40-60% плагиоклаза. Плагиоклаз содержит кальций, при разрушении которого солянокислотными обработками в условиях закачки в залежь морской воды с повышенным содержанием магния (табл. 10.23) может приводить к образованию доломитизированных осадков - $CaMg(CO_3)_2$.

В целом солеобразование при химическом воздействии на пласт при освоении залежей нефти в кристаллических породах фундамента является сложным вопросом и требует изучения. Все выше описанные моменты в той или иной мере нашли отражение в системе мониторинга применительно к освоению гранитоидных коллекторов нефти в условиях шельфа Юга Вьетнама.

В заключении настоящей главы следует отметить, что безусловно метод гидрохимии при нефтедобыче не претендует на универсальность и не может рассматриваться формально, в отрыве, без детального изучения условий залегания нефти, свойств пласта-коллектора и пластовых флюидов, особенностей разработки залежей и протекающих технологических процессов. Однако, базируясь на промышленных фактических данных, опыте фундаментальных исследований природных и, в частности, нефтяных вод с использованием модельных решений позволяет в автоматизированном режиме осуществлять задачи по предотвращению осложнений, подобно солеотложениям, способствующих сокращению непроизводительных материальных затрат и оптимальному процессу добычи нефти.

Глава 11

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОПЫТ БОРЬБЫ С ОТЛОЖЕНИЕМ СОЛЕЙ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ

За более чем 30-летний период борьбы с отложением солей в процессе разработки и эксплуатации отечественных месторождений накопился определенный опыт. Израсходованы миллионы долларов региональных затрат на очистку скважин и оборудования от солевых отложений, на ликвидацию последствий и огромных потерь в добыче нефти. Созданы необходимые производственные мощности по выпуску различных реагентов и ингибиторов по удалению и предотвращению солевых отложений. Уже к 1980 году только на месторождениях России обрабатывалось ингибиторами более 2 тысяч солеобразующих скважин, из которых наибольшая доля приходилась на Урало-Волжский нефтедобывающий регион, главным образом, Башкортостан, Оренбургскую область и Пермский край (рис. 11.1).

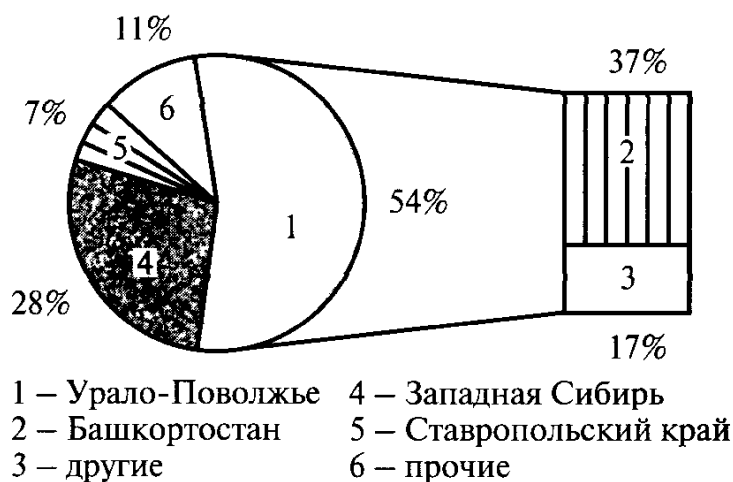


Рис. 11.1. Долевое распределение обрабатываемых ингибиторами от солевых отложений добывающих скважин в процессе разработки нефтяных месторождений России.

Кроме того, в нефтедобывающих регионах бывшего СССР - Азербайджане и Западном Казахстане (Мангышлаке) - ежегодно обрабатывалось более 350 и 450 солеобразующих добывающих скважин, соответственно. Например, проблема солеобразования при разработке месторождений Западной Сибири возростала столь стремительно, что к 1985 году от солевых отложений приходилось обрабатывать более 1100 скважин, то есть почти в два раза по сравнению с 1980 годом.

Уже в настоящее время, чтобы не повторить прошлого и не допустить нового всплеска проблемы, требуются иные качественные подходы в борьбе с данным явлением. При современном уровне добычи нефти проблема солеотложений должна рассматриваться во взаимосвязи с другими технологиями воздействия на пласт, необходимы комплексные оптимальные решения.

В каждом регионе можно выделить характерные месторождения с определенными свойствами залежей и пласта-коллектора, отражающие специфику процесса солеотложения с учетом особенностей эксплуатации в условиях солеобразования и подходов в решении проблемы, чтобы проследить и учесть опыт в дальнейшем.

11.1. МЕСТОРОЖДЕНИЯ УРАЛО-ПОВОЛЖЬЯ

После Азербайджана Урало-Поволжье явилось вторым мощным очагом проблемы солевых отложений при добыче нефти, главным образом, сульфатного типа (табл. 11.1). С развитием прогрессирующей системы заводнения вначале проблема проявилась на месторождениях Самарской и Оренбургской областях, Пермского края, затем охватила Башкортостан, Татарстан, Удмуртию.

Таблица 11.1

Состав солевых отложений при эксплуатации месторождений
Урало-Волжского нефтегазового региона

Месторождение, скважина, место отбора проб	Состав осадка, %			
	Сульфат кальция	Кальцит ($CaCO_3$)	Нераст-вори-мый осадок	Др. не-органи-ческие примеси
Самарская область				
Мухановское месторождение, девон:				
скважина 323, штуцер	0,61	95,0	0,55	1,38
Яблоневское месторождение, пласт К₁:				
скважина 493, подъемный лифт	97,92	-	0,32	1,1
групповой коллектор	87,07	-	7,74	2,4
Якушкинское месторождение, пласт А₄:				
скважина 85, в интервале фильтра	92,46	0,45	1,38	1,52
скв. 119, экспл. колонна в зоне фильтра	96,2	-	0,17	0,21
скважина 171, НКТ	95,1	-	1,0	2,2
скважина 121, глубина 700 м	98,7	0,2	0,3	0,2
Кулешовское месторождение, пл. А₃:				
скважина 225, НКТ	86,14	0,2	0,78	2,66
скважина 801, ЭЦН	93,87	-	0,38	0,75

Продолжение таблицы 11.1

Месторождение, скважина, место отбора проб	Состав осадка, %			
	Сульфат кальция	Кальцит ($CaCO_3$)	Нерастворимый осадок	Др. неорганические примеси
Козловское месторождение, пласт А₄:				
скважина 25, ЭЦН	83,9	2,3	1,1	0,8
скважина 66, НКТ - хвостовик	89,28	-	0,57	8,67
Покровское месторождение:				
нефтесборный коллектор	89,5	1,94	1,04	0,45
Оренбургская область				
Султангуловское месторождение, Д₁:				
скважина 108	73,2	5,6	3,7	8,6
скважина 232, глубина 2200-2300 м	76,46	1,69	0,85	0,97
Заглядинское месторождение, Д₁:				
скважина 253, НКТ	78,48	3,25	3,82	5,46
скважина 272, забой скважины	79,42	5,44	0,37	0,71
Султангулово-Заглядинское месторождение:				
коммуникации ЭЛОУ	87,1		1,5	3,56
Байтуганское месторождение:				
нефтесборный коллектор	92,4	-	1,6	1,2
трубы теплообмена	75,8	5,5	10,1	2,2
подъемный лифт, НКТ	95,4	-	1,7	0,6
Тарханское месторождение, пласт Б₂:				
скважина 32, ЭЦН	78,2	-	0,36	1,23
Красноярское месторождение, пласт В₁:				
скважина 113, НКТ	78,2	3,7	1,7	5,9
скважина 87, забой скважины	78,45	-	0,54	5,62
Пономаревское месторождение, пласт Д₁:				
подъемный лифт, НКТ	77,2	1,7	2,3	3,3
Покровское месторождение:				
нефтесборный коллектор	89,5	1,9	1,0	0,5
Пермский край				
Ярино-Каменноложское месторождение:				
скважина 265, НКТ	45,7	-	1,1	31,6
скважина 333, лифтовые трубы	45,2	-	2,1	32,4
Башкортостан				
Туймазинское месторождение, девон:				
скважина 69, НКТ	83,1	-	0,1	0,5
скважина 1220, ЭЦН	79,7	-	0,3	0,9
бобриковский горизонт, скв. 426, ЭЦН	83,8	-	0,2	0,5
Мончаровское месторождение:				
скважина 98	63,1	-	-	12,3
скважина 104	64,5	-	-	10,2

Продолжение таблицы 11.1

Месторождение, скважина, место отбора проб	Состав осадка, %			
	Сульфат кальция	Кальцит ($CaCO_3$)	Нераст-вori-мый осадок	Др. не-органи-ческие примеси
Таймурзинское месторождение:				
скважина 41	64,6	-	-	9,9
скважина 1209	68,6	-	-	8,3
Арланское местор., Юсуповская пл.:				
скважина 411	60,0	-	-	13,3
скважина 6122	63,9	-	-	5,2
Ново-Хазинская площадь, скв 4617	79,7	-	-	6,1
Татарстан				
Ромашкинское месторождение, девон:				
Залежь 1, скважина 10408	99,2	-	0,2	0,13
Залежь 1, скважина 15478	73,6	-	11,9	2,16
Залежь 1, скважина 15491	98,0	-	-	0,66
ДНС, товарный парк	95,1	-	0,4	0,22
Абдрахмановская пл., скв 3327, ЭЦН	-	75,1	2,77	19,77
Карабашская УКПН	-	82,4	0,94	1,94
Азнакаевская УКПН	-	45,9	3,1	41,5
Удмуртия				
Чугырско-Киенгопское месторождение:				
скважина 829, УЭЦН	92,5	-	-	0,8
скважина 4027	77,43	-	-	2,41
скважина 1065	66,83	-	-	0,6
теплообменник	21,7	32,6	-	38,3
змеевик печи ПТБ	76,8	-	-	10,5

Примечание: неорганические примеси включали осадки SiO_2 , Fe_2O_3 , продукты коррозии, соли магния и др.

Татарстан характерен тем, что на его территории расположено Ромашкинское нефтяное месторождение, которое входит в первую десятку месторождений - гигантов мира и по запасам нефти занимает второе место в России после Самотлорского. Как и Самотлор, Ромашкинское месторождение разрабатывается в условиях солеобразования. На месторождении системой разрезающих нагнетательных рядов скважин выделены 24 самостоятельные площади, основой разработки которых служит заводнение (рис. 11.2). В табл. 11.2 и 11.3 представлена геолого-физическая характеристика продуктивных пластов в разрезе месторождения, имеющих наибольшее распространение в Волго-Уральской нефтегазоносной провинции.

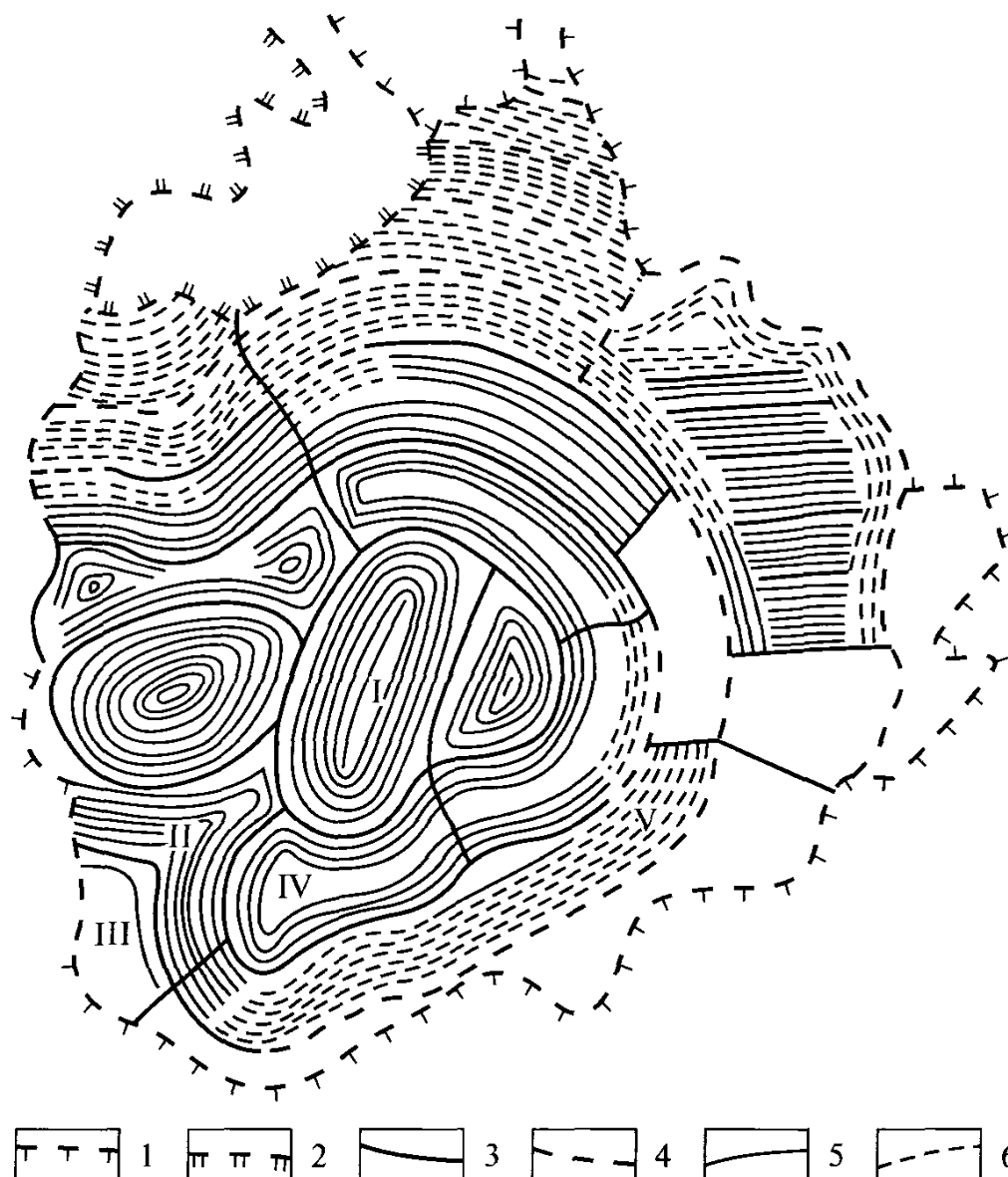


Рис. 11.2. Схема разработки Ромашкинского нефтяного месторождения:
 I - внешний контур нефтеносности продуктивного горизонта D_1 ; 2 - внешний контур нефтеносности продуктивного горизонта D_0 ; 3 - разрезающие ряды нагнетательных скважин; 4 - ряды проектных нагнетательных скважин; 5 и 6 - ряды добывающих скважин, пробуренных и проектных, соответственно.

Базовыми эксплуатационными объектами месторождения являются залежи пашийского горизонта терригенного девона. В геологическом отношении и по условиям залегания нефти залежи девона в пределах Урало-Волжской провинции имеют много общего.

Много общего и в подходах решения проблемы солеобразования при добыче нефти. Поэтому более подробно в пределах данного региона опыт борьбы с солепроявлением в процессе разработки и эксплуатации залежей нефти рассматривался на месторождениях Пермской, Оренбургской областей и Башкортостана, где нефть помимо девон-

ских отложений сосредоточена в многочисленных разнородных по своим свойствам и условиям залегания продуктивных пластах каменноугольного периода.

Таблица 11.2

Геолого-физическая характеристика продуктивных пластов

Характеристика	Верей	Башкир	Бобрик	Турней
Ср. глубина залегания, м	850	875	1140	1150
Тип залежи	пластово-восводо- вый	массив- ный	пластово- сводовый	массив- ный
Тип коллектора	порово- трещин- ный	порово- трещин- ный	поровый	порово- трещин- ный
Пл. нефтеносности, тыс. м ²	211934	256938	856199	660557
Ср. общая толщина, м	15	10,2	10	36
Ср. нефтенасыщ. толщина, м	3,4	5	3,5	4
Ср. водонасыщ. толщина, м	3,6	1,1	5,2	14
Пористость, %	10,5	12,4	21,8	11,7
Ср. нефтенасыщ. ЧНЗ, д. ед.	0,7	0,76	0,79	0,72
Ср. нефтенасыщ. ВНЗ, д. ед.	0,7	0,76	0,79	0,72
Проницаемость, мкм ²	0,03	0,086	0,916	0,033
Коэф. песчаности	0,468	0,596	0,87	0,5
Коэф. расчлененности	2,61	3,186	1,3	3
Нач. пласт. температура, °С	23	23	25	25
Пласт. вязкость нефти, мПа×с	44,35	43,63	29,5	32,6
Пласт. плотность нефти, т/м ³	0,881	0,878	0,876	0,879
Поверх. плотность нефти, т/м ³	0,905	0,903	0,908	0,904
Абсолютная отметка ВНК, м	-520	-530	-825-915	-828-910
Объемный коэф. нефти	1,035	1,034	1,0392	1,0318
Содер. серы в нефти, %	2,7	3,1	3,4	3,2
Содер. парафина в нефти, %	3,5	3	3,6	3
Давление насыщения нефти газом, МПа	1,3	1,4	4,1	4,1
Газосодержание, м ³ /т	4,7	5,9	13,4	15,5

Примечание: ЧНЗ - чисто нефтяная зона; ВНЗ - водонефтяная зона.

Солевые осадки месторождений Татарстана при эксплуатации скважин преимущественно представлены гипсом - $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и кальцитом - CaCO_3 (табл.11.1), отмечены также осадки радиоактивных отложений, в частности барита - BaSO_4 , кроме того, как результат продуктов коррозии, наблюдаются отложения сульфида и окиси железа.

Следует отметить, что при разработке залежей нефти на месторождениях Татарстана получил распространение метод повышения

нефтеотдачи пластов с использованием алкилированной серной кислоты (АСК).

Таблица 11.3

Геолого-физическая характеристика продуктивных пластов

Характеристика	Отложения			
	Данко- бедянские	Кынов- ские	Паший- ские	Живет- ские
Ср. глубина залегания, м	1313	1780	1800	1850
Тип залежи	пластово- сводовый	пластово- сводовый	пластово- сводовый	пластово- сводовый
Тип коллектора	порово- трещин- ный	поровый	поровый	поровый
Пл. нефтеносности, тыс. м ²	52902	291480	3684640	60336
Ср. общая толщина, м	15	3,6	35,6	50
Ср. нефтенасыщ. толщина, м	5	3,2	9	4
Ср. водонасыщ. толщина, м	2,8		10,6	16
Пористость, %	6,4	18,4	18,6	18,9
Ср. нефтенасыщ. ЧНЗ, д. ед.	0,66	0,8	0,792	0,838
Ср. нефтенасыщ. ВНЗ, д. ед.	0,66	0,8	0,792	0,838
Проницаемость, мкм ²	0,146	0,274	0,369	0,298
Коэф. песчанистости	0,52	0,93	0,55	0,4
Коэф. расчлененности	2,05	1,4	4,1	2,1
Нач. пласт. температура, °С	31	39	39	39
Пласт. вязкость нефти, мПа·с	7,1	4,3	4,5	4,5
Пласт. плотность нефти, т/м ³	0,869	0,813	0,803	0,803
Поверх. плотность нефти, т/м ³	0,9	0,858	0,857	0,84
Абсолютная отметка ВНК, м	-1100	-	-1490	-1505
Объемный коэф. нефти	1,036	1,16	1,1549	1,154
Содер. серы в нефти, %	3,01	1,8	1,6	1,68
Содер. парафина в нефти, %	3,63	5,3	4,9	3
Давление насыщения нефти газом, МПа	3,1	8,7	9	9
Газосодержание, м ³ /т	12,38	59,9	63,4	61

Примечание: ЧНЗ - чисто нефтяная зона; ВНЗ - водонефтяная зона.

При нагнетании в продуктивный пласт отходов серной кислоты (АСК), как отмечалось местными исследователями, при реакции сульфирования ароматических углеводородов нефти улучшается процесс нефтевытеснения по сравнению с обычным заводнением. С нефтью серная кислота взаимодействует при концентрации 70-80%, остальная же часть идет на взаимодействие с породами пласта-коллектора и пластовыми водами. В результате реакции с пластовыми вода-

ми $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{HCl}$ в пласте образуются зоны «вторичного» гипсообразования, что при выщелачивании способствует насыщению закачиваемыми в пласт пресными водами. В итоге при движении добываемой жидкости в подъемном лифте в скважинах и на оборудовании образуются осадки гипса. Исследованиями было отмечено, что скорость выпадения сульфата кальция заметно возрастает при наличии кислых сред. В связи с этим было исследовано влияние pH среды на эффективность ингибирования процесса гипсоотложения (табл. 11.4).

Таблица 11.4

Эффективность ингибирования гипсоотложения в зависимости от pH среды

Ингибитор	Содержание ингибитора в смеси, %	Эффективность ингибитора при pH гипсообразующего раствора, %					
		2	4	6	7	8	9
Полифосфат натрия	0,09	90,2	95,7	95,7	95,7	95,7	9,7
Гексаметафосфат натрия	0,045	75,8	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0
Триполифосфат натрия	0,045	29,3	45,2	99,0	99,0	99,0	99,0
Полиакриламид	0,09	30,8	35,2	33,0	38,5	40,7	38,5
Корексит - 7642	0,0045	25,5	26,8	97,9	97,9	97,9	97,9
Корексит - 7647	0,0045	26,8	52,2	97,3	97,9	97,9	97,9
ПАФ-1	0,045	29,3	29,3	99,0	99,0	99,0	99,0
Гипан	0,09	25,8	98,3	97,0	97,0	98,3	98,3

Как можно видеть из табл. 11.4, для кислых сред (pH<4) устойчивыми оказались фосфаты натрия, остальные же, кроме полиакриламида, не теряли своей эффективности в слабокислых, нейтральных и щелочных средах.

Другим примером применительно к месторождениям Татарстана является оценка эффективности ингибиторов солеотложения на основе фосфорорганических соединений, проведенная сотрудниками сектора нефтехимии ИНФОУ АН Украины для пластовых вод с низким значением pH (табл. 11.5).

Из результатов проведенных исследований (табл.11.5) следует, что наряду с реагентами типа ОЭДФ и НТФ, предотвращающими выпадение солей в широком диапазоне pH раствора, в качестве ингибиторов солеотложения в кислых средах могут быть использованы триэтаноламинная соль алкилэтоксифосфатов, а также кислые алкилариэтоксифосфаты. Хорошо зарекомендовал себя ингибитор ИСБ-1. На Ромашкинском месторождении ингибитор эффективно использовался для предотвращения отложений гипса при обработке добывающих скважин с дебитом от 10 до 200 м³/сут. с обводненностью продукции

15-98% . Период между обработками ингибитором скважин составлял до 5 месяцев. Ингибитор ИСБ-1 успешно использовался также на участках интенсивного гипсообразования в напорном нефтепроводе с ежесуточной пропускной способностью 1200 м³ с содержанием воды в жидкости до 50%.

Таблица 11.5

**Эффективность ингибирующего действия реагентов в кислых средах
(по данным ИНФОУ АН Украины)**

Реагент	рН	Содержание реагента, мг/л			
		10	20	50	150
Без кислоты					
НТФ	3,3	100	100	100	100
ОЭДФ	3,2	90	91	94	96
ТЭА АЭ ₇ Ф	5,7	89	91	100	100
КААЭ ₇ Ф	4,6	90	99	100	100
С кислотой					
НТФ	3,3	89/92	90/93	96,5/95	100/100
ОЭДФ	3,2	88/92	89/93	90/93	92/96
ТЭААЭ ₇ Ф	5,7	88/91	91/92	94/95	100/96
КААЭ ₇ Ф	4,6	88/92	89/93	96,5/93	100/98

Примечание: В числителе при рН=3, в знаменателе при рН=1,85; ТЭААЭ₇Ф - триэтаноламинная соль алкилэтоксифосфат; КААЭ₇Ф - кислый алкилариэл-этоксифосфат.

Наряду с ингибиторной защитой скважин и оборудования от солеотложений на месторождениях Татарстана испытывались защитные покрытия на основе эпоксидного порошкообразного материала ПЭП-177, с использованием эпоксидной композиции с алюминиевой пудрой, эпоксидно-сланцевой композицией, использовался полиэтилен и нейтральное стекло НС-1. Результаты свидетельствовали, что если незащищенные металлические поверхности промысловых труб и оборудования покрывались слоем гипсовых отложений до 2 мм и более, то при использовании защитных покрытий на расстоянии до 10 км от места подачи ингибитора в течение 2 месяцев внутренняя поверхность трубопровода оставалась чистой, без солевых отложений. Однако, если защитные свойства покрытий зависят от материала, его качества, а также характера движения потока (осаждение солей меньше при равномерно-ускоренном движении потока, чем при равномерно-замедленном), то применение ингибитора при подобных ограничениях более эффективно. Подача ингибитора может регулироваться количественно и во времени, приостанавливаться и возобновляться, что является одним из его преимуществ.

На Ромашкинском нефтяном месторождении показательным явилось то, что при заводнении залежей высокоминерализованными пластовыми водами девона солевых отложений не происходило. Проблема возникала при закачке в пласт пресных вод и химически несовместимого с пластовыми водами агента, где в результате смесимости и термобарических изменений и других факторов при извлечении из пласта и подъеме жидкости на поверхность из пересыщенных солями растворов выпадал осадок. Необходим был тот оптимум закачки по смесимости вод с учетом утилизации попутно добываемых вод при заводнении залежей, чтобы процесс солеобразования снизить до предела в отношении материального ущерба и потерь в добыче нефти.

Следует отметить, что даже при самом незначительном содержании в пластовых водах сульфатов и при попадании их в условия с резким повышением температуры (близкой к $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) происходит выпадение ангидрита. Кроме того, в пласт закачиваются пресные воды, как правило, с относительно большим содержанием гидрокарбонат-иона (HCO_3^-), что уже при малом смешении с пластовыми водами со значительным содержанием кальция, тем более при высоких температурах, вызывает выпадение кальцита (CaCO_3).

Вышеприведенное обстоятельство хорошо прослеживается по целому ряду разрабатываемых с заводнением девонских залежей на месторождениях Урало-Волжского нефтедобывающего региона.

Рассмотрим характерные примеры **Самарской области** (рис. 11.3 и табл. 11.6). Осадки в табл. 11.6 представлены преимущественно ангидритом, но некоторые осадки содержат бассанит и гипс. В таблице 11.6 приведены результаты исследования пластовых вод некоторых залежей девона при давлении в поверхностных условиях, обуславливающих меньшую растворимость солей относительно пластовых условий с повышенным давлением. Температура же начала выпадения солей, главным образом ангидрита и кальцита, как показывают расчеты, выше пластовой температуры девонских залежей, что благоприятствует их невыпадению в термобарических условиях пласта и скважины.

Поскольку в условиях заводнения месторождений Урало-Поволжья преобладают солевые отложения сульфатного типа, исследовалась смесимость пластовых вод девона относительно данного типа солей. Наиболее характерные примеры смесимости приведены на рис. 11.3 применительно к условиям теплообмена при подготовке нефти, где температуры достигают свыше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Результаты показывают, что наряду с выпадением кальцита при высоких температурах из пластовых вод выпадает ангидрит, однако при разбавлении пресными водами более чем в половину выпадение резко снижается и практически сводится на нет (рис. 11.3).

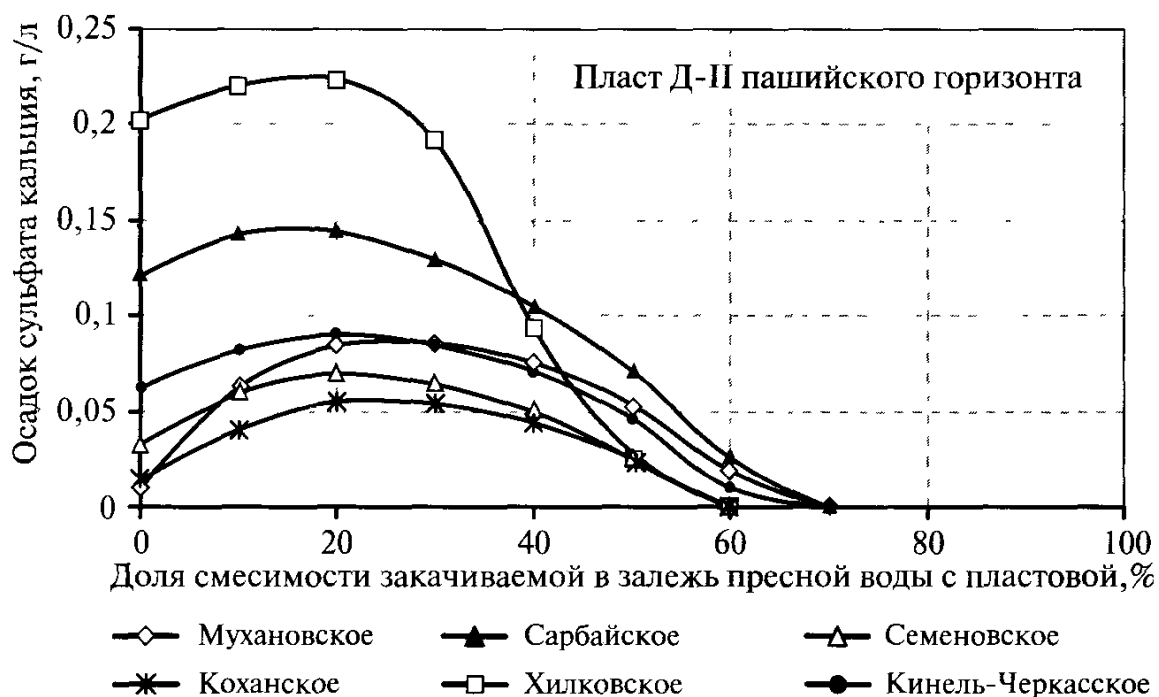
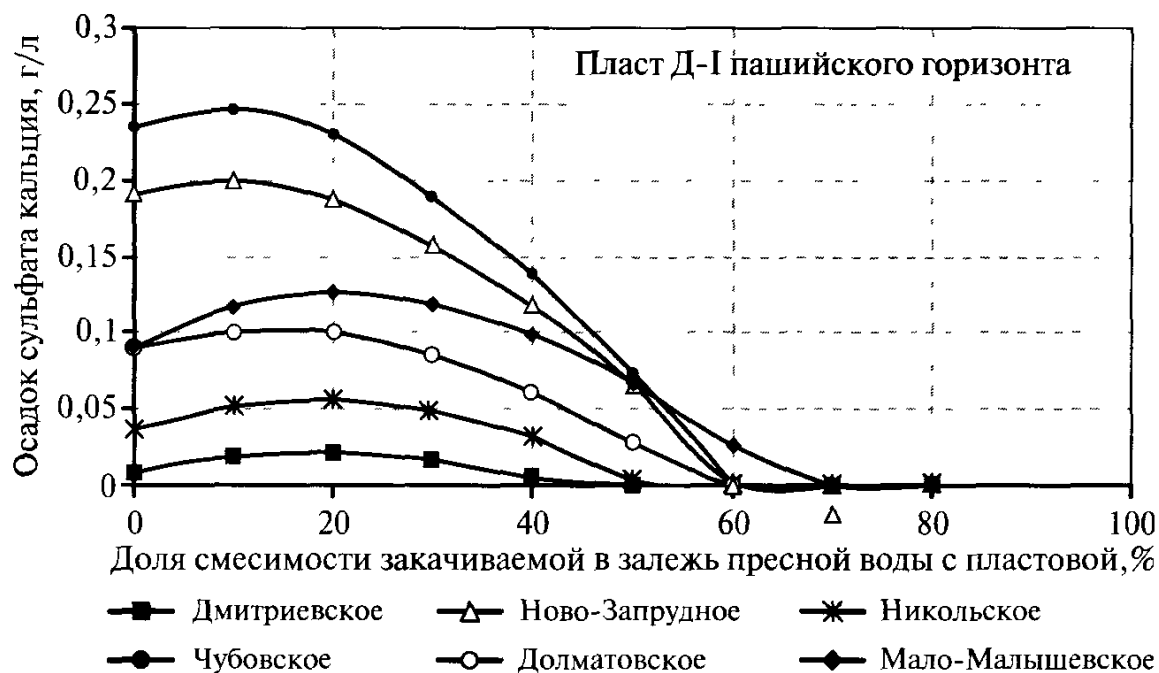


Рис. 11.3. Выпадение сульфатно-кальциевых солей в условиях смешения пластовых вод залежей нефти девона с пресными водами при температуре 100 °С.

В таблице 11.7 приведены типичные для месторождений Среднего Поволжья геолого-физические характеристики залежей девона.

Таким образом, расчеты и практика разработки месторождений Самарской области, как и для Ромашкинского месторождения, подтверждают, что при заводнении залежей высокоминерализованными пластовыми водами, в частности девона, солеобразований не происходит.

Таблица 11.6

**Начало выпадения сульфатных осадков в зависимости от температуры
для пластовых вод девонских отложений месторождений Самарской области**

Месторождение (продуктивный пласт)	Скважина	Дата отбора проб	Минера- лизация, г/л	Темпе- ратура, °С	Осадок, г/л
Зольненское (Д-I)	70	V-58	310	112/45	0,003
Сосновское (Д-I)	106	V-59	263	107/54	0,001
Мало-Малышевское (Д-I)	2	XI-60	298	76/65	0,035
Дмитриевское (Д-I)	49	V-61	262	100/72	0,0028
Шумаркинское (Д-I)	8	VII-65	281	81/62	0,039
Вино-Бановское (Д-I)	16	V-66	258	77/67	0,051
Алакаевское (Д-I)	15	VII-67	302	64/59	0,113
Мухановское (Д-II)	411	IX-57	303	97/73	0,0024
Восточно-Черновское (Д-II)	27	XI-60	309	92/73	0,012
Кинель-Черкасское (Д-II)	22	I-61	294	84/72	0,037
Семеновское (Д-II)	8	VI-66	290	90/68	0,0144
Ново-Запрудненское (Д-II)	62	I-68	293	68/57	0,088
Коханское (Д-II)	401	VI-88	286	96/72	0,006
Хилковское (Д-III)	449	VIII-61	288	71/66	0,051

Примечание: В числителе - температура начала выпадения осадка, в знаменателе - температура пласта.

На основе современных методов расчета при утилизации в продуктивный пласт сточных вод в каждом конкретном случае, как это показано на рис. 11.3, всегда можно подобрать безопасный относительно солеобразования состав воды.

В Самарской области к типичным месторождениям, разрабатываемых в условиях солеобразования, можно отнести такие крупные, как Мухановское, Кулешовское, Якушкинское.

Для Мухановского многопластового месторождения, являющегося крупнейшим месторождением Среднего Поволжья, процесс солеобразования наиболее характерен при эксплуатации первого (пласт С-I) и второго (пласты С-II, С-III, С-IV) самостоятельных объектов разработки терригенного карбона, характеристика которых приведена в табл. 11.8.

При разработке нефтяных месторождений Самарской области на начальных этапах процесса солеобразования в скважинах, нефтепромысловом оборудовании и в системе внутрипромыслового транспорта и подготовки нефти в основном приходилось заниматься мероприятиями по удалению солевых отложений. Использовались химические методы, успешность применения которых в значительной степени зависела от правильного выбора реагента.

**Геолого-физическая характеристика залежей девона
месторождений Самарской области**

Характеристика	Месторождения (залежи девона)			
	Мухановс- кое (Д-I)	Дмитрие- вское (Д-II)	Хилковс- кое (Д-III)	Неклюдо- вское (Д-IV)
Коллектор	Песчаник	Песчаник	Песчаник	Песчаник
Глубина залегания, м	2800	2940	2740	3270
Ср. нефтенасыщ. толщ., м	12	10,0	25,8	1,5-2,2
Пористость, %	11,5	16,0	16,0	13,9
Проницаемость, мкм ²	0,119	0,200	0,05	0,385
Коэф. нефтенасыщенности	0,866	0,92	0,9	0,85
Пл. вязкость нефти, мПа×с	0,35	0,77	2,7	0,33
Поверхностная вязкость нефти, мПа×с	3,55	5,2	17,1	2,7
Плотность нефти, кг/м ³	824	839	871	804
Объемный коэффициент	1,98	1,38	1,11	1,97
Нач. пласт.давление, МПа	33,2	33,2	32,6	35,6
Давление насыщения, МПа	21,0	13,5	8,2	24,9
Газонасыщенность, м ³ /т	395	159	62	416
Нач. пласт. температура, °С	72	72	66	83

В табл. 11.9 приведены результаты действия наиболее эффективных химических реагентов с осадками естественной структуры, формировавшимися в скважинах месторождений Среднего Поволжья. При исследованиях осадки не отмывались от нефтяной пленки, и к реагентам не добавлялись поверхностно-активные вещества для увеличения смачиваемости образцов. Обработка проводилась в статических условиях при 8-10-ти кратных соотношениях объемов реагентов и осадков. По плотности выбирались три типа гипсовых осадков: рыхлый, плотный и очень плотный.

По данным в табл. 11.9 рыхлый осадок был отобран из четырехдюймовых труб коллектора Покровского месторождения и был представлен микромелкими, до игольчатыми, кристаллами размером от 0,5×3 до 1×5 мм.

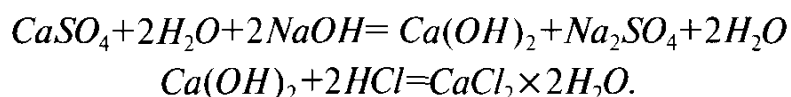
Плотный осадок отобран из насосно-компрессорных труб подъемного лифта скважины Кулешовского месторождения и имел четкие крупные кристаллы. Непосредственно на стенках труб наблюдался микро- и мелкокристаллический гипс.

Самый плотный осадок был отобран со штанг глубинного насоса, поднятого из скважины карбонатного пласта башкирского яруса Якушкинского месторождения и был представлен микро- и мелкими кристаллами.

**Геолого-физическая характеристика продуктивных пластов
Мухановского нефтяного месторождения**

Характеристика	Продуктивные пласты карбона			
	С-I	С-II	С-III	С-IV
Тип залежи	масс	пласт	пласт	пласт
Глубина залегания, м	2050	2150	2200	2250
Средняя общая толщина, м	100	32,6	31,4	49
Средняя нефтенасыщенная толщина, м	19,0	6,2	5,9	9,3
Средняя пористость, %	20,3	20	19	19,6-22
Начальная нефтенасыщенность, доли ед.	0,946	0,9	0,87	0,87-0,91
Средняя проницаемость, мкм ²	1,003	0,357	0,458	0,466-0,44
Вязкость нефти в пласт. условиях, мПа×с	2,7	3,4	3,5	2,5-2,0
Плотность нефти в пластовых условиях, т/м ³	0,8	0,806	0,824	0,800
Плотность нефти в поверх. условиях, кг/м ³	841	860	863	858-848
Объемный коэффициент нефти, доли ед.	1,09	1,12	1,13	1,17-1,18
Содержание серы в нефти, %	1,2	1,6	1,6	1,6
Содержание парафина, %	7,5	7,2	8,9	8,0
Газосодержание нефти, м ³ /т	38	46	49	68
Начальное пластовое давление, МПа	23,9	24,4	24,4	24,4
Давление насыщения нефти газом, МПа	4,6	6,2	6,0	7,5
Начальная пластовая температура, °С	46	49	50	51
Плотность пластовой воды, т/м ³	1,182	1,18	1,18	1,18

Исследованиями было выявлено, что в общем случае лучшими растворяющими свойствами по отношению к вышеперечисленным осадкам обладает гидроокись натрия с последующей обработкой продуктов реакции соляной кислотой:



Более рыхлый осадок активно вступал во взаимодействие с различными реагентами. Хорошие результаты дали растворы щелочей, потеря веса осадка при этом составляла 63-83%. При обработке более плотных осадков гипса эффективной оказалась гидроокись калия и смесь соляной кислоты с хлористым натрием - потеря веса осадка составляла 56-60%. При обработке самых плотных осадков лучшие результаты показали щелочи. Потеря веса осадков составляла 58-69%.

Раствор натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты не показал высокой эффективности. Возможно, это обусловлено тем, что в процессе обработки осадков не предусматривалось удаление нефтяной пленки с образцов, что затруднило контакт реагентов с кристаллами гипса и снизило эффективность воздействия растворов.

Структура осадков до и после обработки различными реагентами

Месторождения	Покровское	Кулешовское	Якушкинское
Структура осадка до обработок химреагентами	Рыхлый, мелкокристаллический с размерами кристаллов 0,5×3 мм до 1×5 мм	Плотный осадок с четкими, крупными кристаллами размером 2×10 мм до 3×15 мм	Очень плотный с микро- и мелкими кристаллами
Структура осадка после обработок химреагентами			
$NaOH$	Мелкий порошок	Мелкокристаллический порошок	Легко разрушаемые хрупкие кристаллы, потерявшие первоначальную форму
Na_2CO_3	Друза распалась на мелкие кусочки	Четкие плотные упакованные кристаллы	Плотный осадок
$HCl+NH_4Cl$	В друзе появились глубокие раковины	Хрупкие кристаллы	Плотный осадок с нарушенной первоначальной структурой
$HCl+NaCl$	Плотный, частично распавшийся осадок	Плотный осадок	Плотный осадок
K_2CO_3	Плотный осадок	Четкие кристаллы	Плотный осадок первоначальной формы
KOH	Плотный осадок	Хрупкие кристаллы	Плотный кристаллический осадок
$C_{10}H_{14}O_8$ $N_2Na_2 \times 2H_2O$	Плотный осадок	Легко отделяющиеся кристаллы	Плотный кристаллический осадок

Проводимые многочисленные обработки загипсованных скважин на Кулешовском и Якушкинском месторождениях показали, что даже эффективно действующие в стационарных условиях реагенты не всегда однозначно проявляются в реальных условиях пласта. В каждом конкретном случае необходимо подбирать реагент и его рецептуру с учетом структуры осадка и его площади контакта.

Таким образом, анализ результатов химических обработок солевых осадков при эксплуатации месторождений Самарской области

убеждает в необходимости и целесообразности проведения подобных мероприятий на ранних стадиях процесса осадкообразования, чтобы воздействуя на цементирующие кристаллы солей вещества вызвать разрушение еще рыхлой структуры осадка и удалить продукты реакции промывкой технической водой. При этом положительные результаты можно ожидать уже при обычных кислотных и щелочных обработках скважин. Для своевременного обнаружения солевых отложений при эксплуатации скважин рекомендуется использовать способы, описанные в вышеприведенных разделах данной книги.

Оренбургская область и Пермский край являются регионами, где накоплен большой опыт борьбы с солевыми отложениями при добыче нефти, в основном с сульфатами кальция. В условиях месторождений Оренбуржья, наряду с другими методами предотвращения и удаления солевых отложений, многочисленные исследования проведены по использованию химического воздействия, главным образом комплексонов. По влиянию на кристаллизацию сульфата кальция изучались синтезированные во ВНИИ ИРЕА (г. Москва) следующие комплексоны (Р. Х. Самакаев, Л. Т. Дытюк):

- N,N-ди(карбоксиметил)амин-N-метиленфосфоновой к-ты (АДУМФ);
- N-(карбоксилметил)амин-N,N-ди(метилфосфоновой) к-ты (АУДМФ);
- N-(карбоксиметил)амино-N-метиленфосфонофой кислоты (ГФ);
- иминодиметиленфосфоновой кислоты (ИДМФ);
- N,N-ди(оксиэтил)амин-N-метиленфосфоновой кислоты (ДЭАМФ);
- N-(оксиэтил)амин-N-ди(метиленфосфоновой) кислоты (ЭАДМФ);
- нитрилотриуксусная кислота (НТА);
- нитрилотриметиленфосфоновая кислота (НТФ);
- этилендиамин-N,N,N',N'-тетраметиленфосфоновой кислоты (ЭДТФ);
- 2-оксипропилен-1,3-диамино-N,N,N',N'-тетраметиленфосфоновой кислоты (ДПФ);
- 2-оксипропилен-1,3-диамино-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты (ДПУ);
- 2-оксипропилен-1,3-диамино-N,N'-ди(карбоксиметил) -N,N'-диметиленфосфоновой кислоты (ДПДУДФ);
- 2-оксипропилен-1,3-диамино-N,N'-ди(оксиэтил) -N,N'-диметиленфосфоновой кислоты (ДПДЭДФ);
- 2-3-диокси-1,4-диамино-N,N,N',N'-тетраметиленфосфоновой кислоты (ДОБТФ).

Было исследовано более 70 химпродуктов, из которых эффективными оказались N-фосфонометил глицин и фосфоносодержащие комплексоны, β - феноксивинилфосфоновая кислота, сополимер акриловой кислоты с дивинилсульфидом, полидиметилдиаллиламмоний хлорид [А.С. Пантелеев и др., 2000 г.]. Подтвердилась высокая промышленная эффективность отечественных ингибиторов на основе поликомплексонов с метилфосфоновой группировкой - НТФ и типа ПАФ (табл. 11.10).

Таблица 11.10

**Эффективность отечественных ингибиторов на основе комплексонов
против отложений сульфата кальция, испытанных на месторождениях
Оренбургской области**

Ингибитор	Концентрация г/м ³	Эффективность (%) за период времени в часах					
		24	48	96	120	192	240
НТФ	2,5	95,3	93,6	92,2	88,9	38,2	9,9
	5,0	100	100	100	95,5	92,1	88,1
	10,0	100	100	100	100	95,5	95,5
	20,0	100	100	100	100	95,5	95,5
ОЭДФ	2,5	17,1	13,2	9,9	6,7	3,3	3,1
	5,0	23,8	19,3	16,3	9,8	6,6	3,3
	10,0	23,8	19,6	16,4	10,2	6,5	3,3
	20,0	23,8	19,4	16,4	9,9	6,5	3,3
ИОМС	2,5	10,2	10,1	9,9	9,9	3,3	3,3
	5,0	34,0	27,3	23,0	20,3	16,4	13,2
	10,0	98,3	95,5	95,5	92,2	82,3	74,3
	20,0	100	100	100	95,5	92,2	87,6
ПАФ-1	5,0	95,1	93,4	99,6	95,7	85,2	80,3
	10,0	100	100	96,1	93,8	90,1	87,6
	20,0	100	100	100	100	93,6	90,1

Из табл. 11.10 можно видеть, что поликомплексон полимерной природы ПАФ-1 по эффективности несколько уступает ингибитору НТФ, на основе нитрилотриметиленфосфоновой кислоты.

С учетом особенностей разработки нефтяных месторождений Оренбургской области в промысловых условиях испытывался ингибитор солеотложения ДПФ-1, представляющий 25%-ный раствор комплексона (диаминопропанола фосфорнокислого) в соляной кислоте. На месторождениях Оренбургской области раствор ингибитора задавливался в пласт под давлением 3,5 - 10 МПа с удельным расходом 20 г/м³ на 1 м³ ингибируемой попутно добываемой воды. Объем продавочной жидкости составлял от 5 до 25 м³. После задавки ингибитора скважина выдерживалась в течение 24 ч., после чего запускалась в эксплуатацию. Через 6 месяцев непрерывной работы скважины ингибитор задавливался повторно. Время выноса ингибитора из пласта до допустимой концентрации 1 мг/л составляло 3-4 мес. После ингибиторной обработки увеличивался дебит скважины как по жидкости, так и по нефти. Например, по сравнению с периодом солеобразования до применения ингибитора ДПФ-1 на Султангулово-Заглядинском месторождении дебит скважин возрастал на 130 м³/сут., Красноярском - на 24 м³/сут., Покровском - на 14 м³/сут., Бобровском - на 11 м³/сут.

В условиях месторождений Пермского края различные концент-

рации ингибитора ДПФ-1 испытывались при смешении несовместимых, характерных для данного региона, промышленных вод. Максимальная эффективность ингибитора проявлялась в пределах концентраций 25-1000 мг/л (рис. 11.4). При больших концентрациях ингибитора - 10000 мг/л и более - выпадает хлопьевидный осадок.

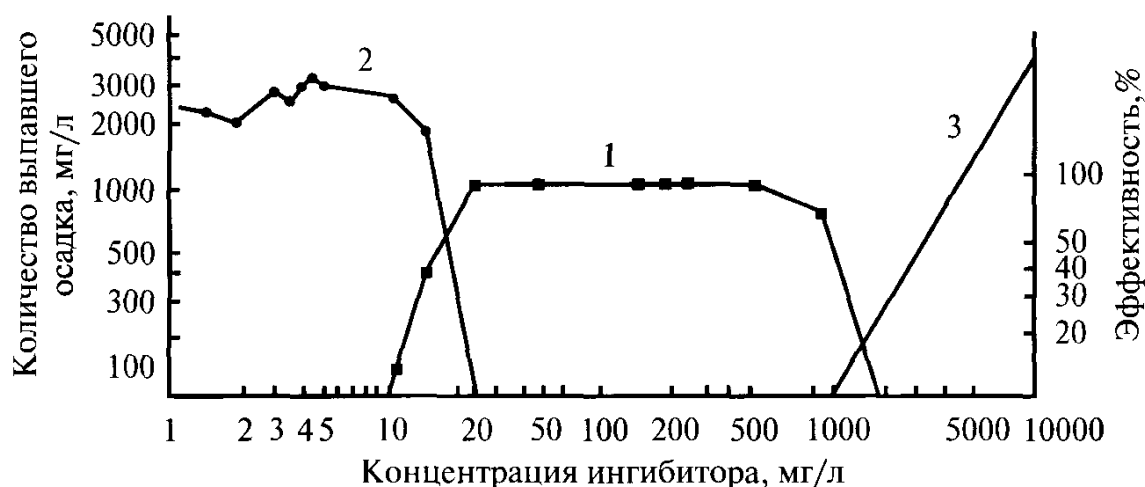


Рис. 11.4. Эффективность действия ингибитора ДПФ-1 при испытании на месторождениях Пермского края:

1 - эффективность, %; 2 - количество выпавшего осадка, мг/л.

При сопоставлении данного ингибитора с другими отечественными реагентами типа НТФ (ИСБ-1), нашедшими широкое применение на месторождениях Пермского края, отмечено, что минимальное количество вторичного осадка достигается при больших концентрациях в попутно добываемой воде, чем для НТФ.

Дело в том, что при периодической закачке раствора ингибитора в добывающую скважину с последующей продавкой его в пласт при контакте с применяемыми кислотами при обработке призабойной зоны скважины образуется значительный вторичный осадок. Это приводит к потере ингибирующей активности реагента. Поэтому ингибиторы с небольшим интервалом эффективных концентраций (концентраций, при которых выпадает минимальное количество осадка) менее предпочтительны для применения на промысле.

Ниже приведены результаты сопоставления ингибиторов НТФ и ДПФ-1 применительно к промышленным условиям месторождений Пермского края.

Ингибитор.....	НТФ	ДПФ-1
Интервал эффективных концентраций, мг/л.....	2-1000	25-1000
Количество выпадающего солевого осадка, мг/л.....	0-365	0-87
Эффективность ингибитора, %.....	77-100	76-100.

Промысловое применение ингибитора ДПФ-1 показало его совместимость с пресными и минерализованными водами с плотностью 1,05-1,18 г/см³ при концентрациях 1-1000 мг/л. Таким образом, для периодической задавки ингибитора ДПФ-1 в пласт с целью предотвращения сульфатно-кальциевых отложений была показана возможность готовить его растворы на основе попутно добываемой воды в концентрациях 25-1000 мг/л.

На месторождениях Оренбургской области успешно отрабатывались различные технологии подачи ингибитора в скважину. Так, при непрерывной подаче ингибитора в затрубное пространство скважины в зимнее время требовался подогрев с помощью специальных нагревательных устройств, чтобы ингибитор не замерзал. Использование при замерзании ингибитора водного раствора гликоля экономически не оправдывалось. Опробованием выноса ингибитора с добываемой жидкостью была установлена необходимая 6-7-суточная периодичность подлива раствора ингибитора в скважину из расчета расхода реагента 10 г на 1 м³ попутно добываемой воды.

В случаях гипсоотложений в результате смешения вод различных горизонтов на групповых сепарационных установках ингибитор подавали в узлы смешения.

Для предотвращения солевых отложений в подземном оборудовании скважин на месторождениях Пермского края и Оренбургской области была разработана и успешно использована контейнерная подача ингибитора в гранулированном виде.

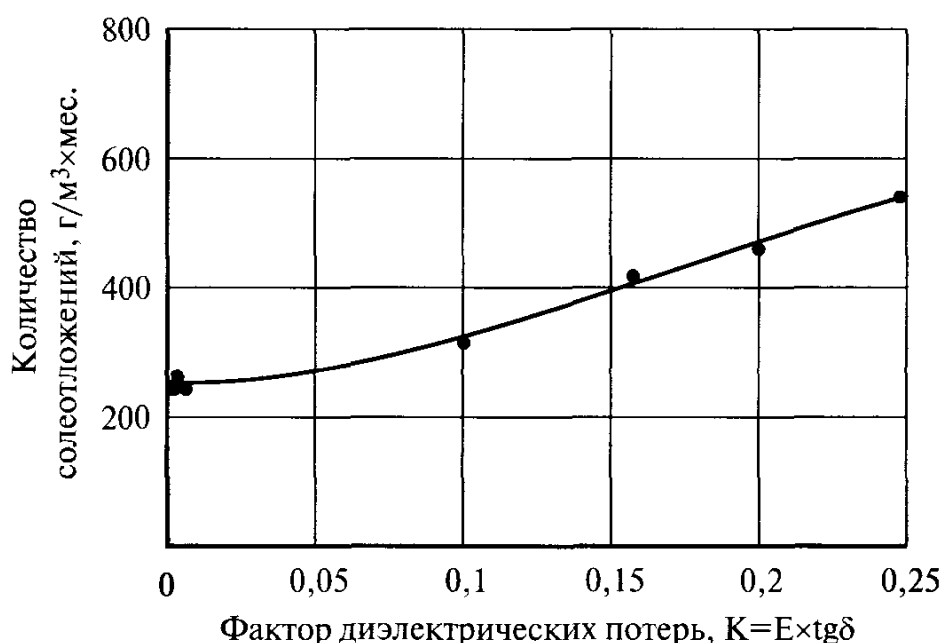


Рис. 11.5. Количество закрепившихся на поверхности кристаллов гипса в зависимости от фактора диэлектрических потерь.

Применительно к условиям внутрипромыслового сбора и подготовки нефти на промыслах Оренбуржья оценивалась возможность гипсовых отложений в трубопроводах при прохождении пересыщенных сульфатом кальция попутных вод. Испытывалась гипсостойкость различных материалов (рис. 11.5).

Испытания показали, что более гипсостойкие материалы - с наименьшим фактором диэлектрических потерь ($E \times \operatorname{tg} \delta$, где E - диэлектрическая проницаемость, $\operatorname{tg} \delta$ - тангенс угла диэлектрических потерь). Из испытываемых материалов (табл. 11.11) сплошного слоя гипсовых отложений на поверхности не наблюдалось, но наименьшее точечное скопление монокристаллов гипса отмечено на поверхности полиэтиленовых труб.

Таблица 11.11

Диэлектрические характеристики испытываемых на гипсостойкость материалов

Материалы	Диэлектрическая проницаемость, E	Тангенс угла диэлектрических потерь, $\operatorname{tg} \delta$	Фактор диэлектрических потерь, $K = E \times \operatorname{tg} \delta$
Поливинилхлорид	3,4	0,05	0,17
Капролон	5,9	0,028	0,16
Полиамид	3,8	0,025	0,1
Полиметалметакрилат	2,9	0,03	0,09
Лавсан	3,0	0,002	0,006
Полиэтилен	2,3	0,0003	0,0006
Полистирол	2,4	0,0001	0,0002
Полипропилен	2,0	0,0001	0,0002

Примечание: Таблица приведена по данным А. С. Пантелеева и др. [2000 г.].

Таким образом, по данным табл. 11.11 из испытываемых материалов наиболее перспективными в качестве футеровочного материала для защиты от гипсовых отложений могут являться полиэтилен, полистирол и полипропилен.

Наиболее крупным нефтяным месторождением, эксплуатирующимся в условиях солеобразования в рассматриваемых нефтедобывающих регионах, является Ярино-Каменноложское месторождение в Пермском крае, краткая характеристика основных продуктивных пластов которого и схема расположения скважин основной яснополянской залежи с зонами солеобразования приведены в табл. 11.12 и на рис. 11.6.

**Краткая геолого-физическая характеристика продуктивных пластов
Ярино-Каменноложского нефтяного месторождения**

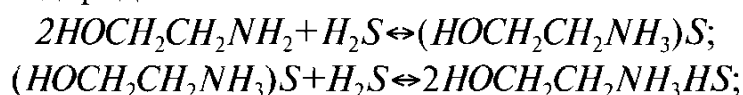
Характеристика	Площадь, продуктивный пласт		
	Яринская, Тл+Бб	Каменноло- жская, Тл+Бб	Башкирский ярус
Пл. нефтеносности, тыс.м ³	27831	44113	59500
Тип коллектора	терригенный	терригенный	карбонатный
Ср. эффективная нефтена- сыщенная толщина, м	21,4	24,7	17
Проницаемость, мкм ²	0,19	0,22	0,10
Коэффициент песчанистости	0,62	0,68	0,34
Коэффициент расчлененности	3,8	4,8	10,2
Пласт. вязкость нефти, мПа×с	0,9	0,9	1,3
Коэффициент продуктивности, т/(сут×МПа)	94	112	22

Примечание: Тл+Бб - тульские и бобриковские отложения яснополянского надгоризонта.

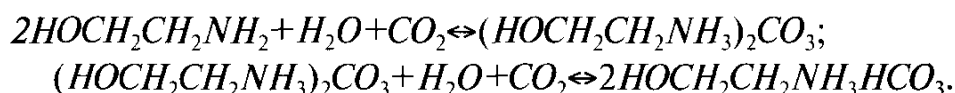
Одной из причин образования солевых осадков является наличие в попутно добываемых с нефтью углеводородных газах углекислого газа и сероводорода, очистка от которых также является мерой борьбы с солеотложением. Для очистки нефтяных газов от CO_2 и H_2S используются абсорбционные методы. В качестве сорбентов распространение получили водные растворы этаноламина, фенолята натрия, трикалий-фосфата, сульфат-бисульфита аммония, аммиака, солей аминокислот.

Водные растворы этаноламина имеют способность глубокой очистки природных газов от сероводорода и углекислого газа с хорошей их регенерацией при повышении температуры. При очистке нефтяного газа с любым содержанием H_2S и CO_2 в нефтепромысловой практике наиболее используются водные растворы моноэтаноламина ($HOCH_2CH_2NH_2$) с общими реакциями:

для сероводорода



для углекислого газа



Характерным примером моноэтаноламиновой очистки нефтяного газа от CO_2 и H_2S может являться технология, используемая на месторождениях в Оренбургской области [М.Н. Персиянцев, 2003 г.].

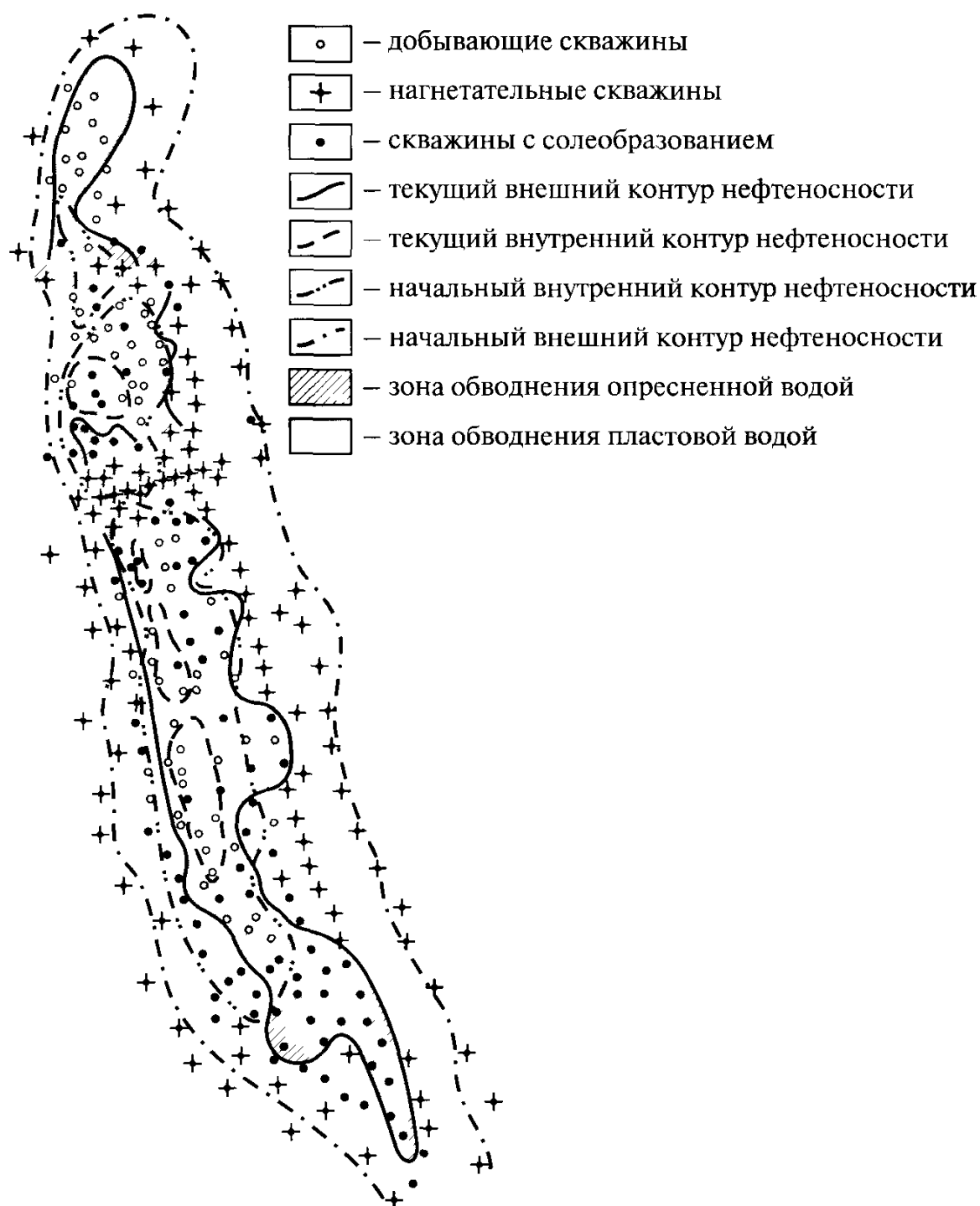


Рис. 11.6. Схема расположения скважин с зонами солеобразования яснополянской залежи Ярино-Каменноложского нефтяного месторождения.

На рис. 11. 7 приведена принципиальная технологическая схема установки с производительностью очистки газа 200 млн. м³ в год. Используется 15%-ный водный раствор моноэтаноламина. Установка снабжается паром от котельной при давлении 0,5 МПа и температуре 160°С с обратной транспортировкой парового конденсата.

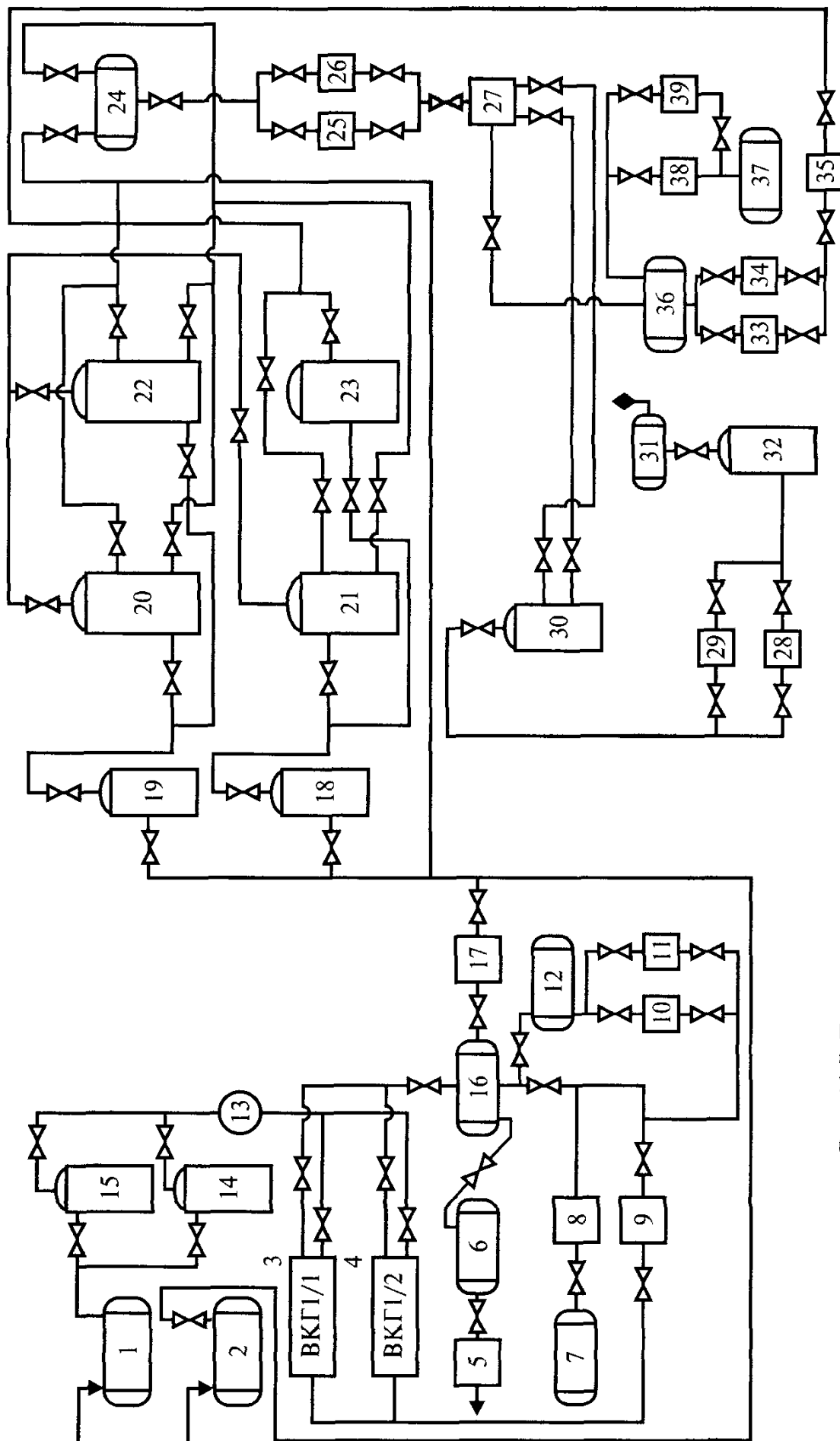


Рис. 11.7. Технологическая схема установки мономолекулярной очистки
нефтяного газа от сероводорода и углекислого газа.

На начальном этапе из поступающего в приемные сепараторы 14 и 15 нефтяного газа второй ступени сепарации отделяются тяжелые фракции углеводородов, мехпримеси и вода. Дополнительное отделение мехпримесей происходит при дальнейшем поступлении газа в сетчатый фильтр 13. Затем очищенный газ поступает на прием дожимных компрессорных установок 3 и 4, в полость которых для отбора тепла при сжатии газа впрыскивается масло. Масло забирается из промежуточной емкости 16 насосами 10 и 11 и для охлаждения направляется в маслохолодильник 9, откуда затем на впрыск.

После сжатия газомасляная эмульсия поступает в сепаратор-маслоотделитель 16, из которого масло через регулирующий клапан поступает в промежуточную емкость 12, а нефтяной газ - в воздушный холодильник 17. Из воздушного холодильника 17 охлажденный газ поступает на приемные сепараторы 18 и 19, где предварительно количественно учитывается с помощью камерной диафрагмы. Заправка свежим маслом производится из емкости 7 насосом 8, а откачка отработанного масла осуществляется насосом 5 из емкости 6.

На следующем этапе в приемные сепараторы 18 и 19 с установки подготовки нефти поступает нефтяной газ первой ступени сепарации, где из него удаляется влага, углеводородный конденсат и мехпримеси. Газ первой ступени сепарации смешивается с очищенным газом второй ступени сепарации.

Далее смесь нефтяных газов поступает в нижнюю часть абсорберов 20 и 21. Поднимаясь вверх в адсорбере газовая смесь проходит через 22 тарелки колпачкового типа, орошаемые 9-15%-ным растворами моноэтаноламина, поступающего с помощью насосов 38 и 39 из емкости 37. Раствор поглощает из газа сероводород и углекислый газ с образованием сульфидов и бисульфидов, карбонатов и бикарбонатов.

Очищенный газ через сетчатые отбойники в верхней части абсорберов 20 и 21 за счет давления поступает на газокomppressorную станцию. В свою очередь из нижней части абсорберов за счет давления газа в колонне насыщенный сероводородом и углекислым газом раствор поступает в емкость 24, из которой насосами 25 и 26 прокачивается через теплообменник 27.

В теплообменнике насыщенный раствор нагревается регенерированным раствором моноэтаноламина и поступает на регенерацию в десорбер 30.

После охлаждения регенерированный раствор поступает в емкость 36 и далее на прием насосов 33 и 34, которыми подается в воздушный холодильник 35. Охлажденный потоком воздуха до 40°C регенерированный раствор через регулирующий клапан поступает на та-

релку адсорберов 20 и 21. Образующаяся парогазовая смесь из верхней части десорбера 30 с температурой более 100°C поступает в холодильники-конденсаторы 28 и 29 и далее с температурой до 40°C в сборник орошения 32, где происходит отделение флегмы от кислых газов, которые через емкость 31 направляются на факел (сероводородную свечу дожига).

Технологической схемой установки на рис. 11.7 предусматривается двухступенчатая очистка нефтяного газа с использованием абсорберов 22 и 23.

Башкортостан является нефтегазодобывающим регионом Урало-Поволжья, где опытно-промышленные испытания прошли практически все методы предупреждения и удаления сульфатно-кальциевых отложений, применяемых в процессе разработки и эксплуатации отечественных нефтяных месторождений. Более 30 месторождений региона были подвержены процессам солеобразования, и в наибольшей степени такие значительные для республики месторождения, как Арланское и Манчаровское.

Промысловый опыт на месторождениях республики показал, что применяемые физико-технологические методы борьбы с отложением солей не исключают полностью проблему, и подходы должны быть не только избирательно точечными, но и комбинированными с учетом особенностей разработки залежей, их стадийности, технологического воздействия на пласт с целью наиболее полного извлечения нефти из недр. Необходим постоянный поиск оптимальных решений, что в полной мере осуществляется в регионе. Для предотвращения сульфатно-кальциевых отложений практически подтверждена высокая ингибирующая способность реагентов отечественного производства типа НТФ (ИСБ-1), НТФ, ДПФ и др. и выбрана технология их рационального применения.

Эффективность ингибиторной защиты скважин и оборудования зависит от продолжительности действия реагента. Перерывы ингибиторного воздействия вызывают необратимый процесс осадкообразования, и чтобы восстановить нормальную работу скважин необходимо удаление образовавшихся отложений. Наибольшая величина межремонтного периода работы скважины от солеотложений (250 сут.) определялась, когда уровень показателя, характеризующегося отношением времени работы скважины с дозировкой ингибитора к отработанному времени скважины без солеотложений, достигал 0,91-0,96. Приоритетом являлись промысловые исследования по применению ингибирующих композиций солеотложения с улучшенными адсорбционно-десорбционными характеристиками, в том числе с использованием пенных систем, что позволяло увеличивать продолжительность действия ингибитора и сокращать расходы реа-

гента. В условиях месторождений Башкортостана было изучено влияние некоторых реагентов (нитрилотриметиленфосфоновой кислоты, полиэлектролита с амидо- и аминокислотными группировками, органического фосфата, обладающего кристаллоразрушающим свойством, смеси различных веществ с основным компонентом полимера) на свойства двухфазных пен и их устойчивость. Испытания показали, что устойчивость пен повышается уже при малых концентрациях ингибиторов в растворе. Исследованиями достигнута продолжительность выноса ингибитора в пенообразующем растворе вдвое больше, чем при закачке водных растворов ингибиторов без пен. В последние годы успешно проводятся исследования по улучшению адсорбционно-десорбционных свойств ингибирующих композиций с включением гелеобразующих ингредиентов, а также использование при закачке в затрубное пространство скважин с целью ее защиты и оборудования от солеотложений и коррозии ингибирующего состава в виде мелкодисперсной азотосодержащей пены (патент РФ 2174590).

Практика показала, что продолжительность защитного эффекта по сравнению с традиционными ингибиторными обработками скважин увеличивалась более, чем в 3 раза. По приведенным данным исследований величина межремонтного периода осложненных солеобразованием скважин с УЭЦН увеличивалась почти до 600 суток. Показательным примером преимущества использования гелеобразующих композиций могут являться результаты исследований (А.С. Сыртланов и др., 2002 г.), приведенные на рис. 11.8. и в табл. 11.13.

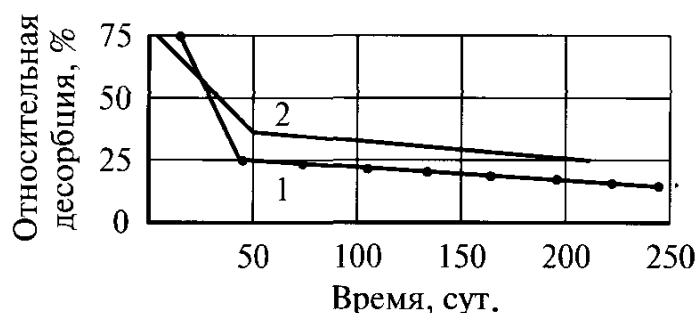


Рис. 11.8. Сопоставление относительной десорбции ингибитора солеотложения по стандартной технологии (1) и с использованием гелеобразующих композиций (2) (на примере обработки призабойной зоны скв. 1533 Таймурзинского месторождения).

Исходя из того, что при прочих равных условиях каждому ингибитору солеотложения присущи свои особенности реализации (оптимальная дозировка, индивидуальные адсорбционно-десорбционные характеристики и пр.) применительно к условиям региона проводился факторный анализ [Л. Х. Ибрагимов, И. Т. Мищенко, 2000 г.].

Таблица 11.13

Результаты расхода ингибитора отложения солей при оптимальном дозировании за период 1995-1999 гг.

Ингибитор	Удельный расход ингибитора на одну обработку, кг	
	Традиционный	С учетом оптимальной дозировки
ИСБ-1	103	31,7
Инкредол	173,5	102
Дифонат	267,5	102,3

Рассматривался наиболее применяемый на промыслах Урало-Поволжья ингибитор ИСБ-1 и перспективный реагент инкредол. В качестве объекта исследования было выбрано характерное в регионе относительно процесса солеобразования Арланское нефтяное месторождение, в частности Николо-Березовская и Вятская площади. В табл. 11.14 приведена краткая характеристика продуктивных пластов данных площадей, где, впервые появившись в 1956 г., отложение неорганических солей (сульфата кальция) проявилось наиболее масштабно.

Таблица 11.14

Краткая геолого-промысловая характеристика продуктивных пластов на площадях Арланского нефтяного месторождения

Характеристика	Николо-Березовская площадь, пласты С1-CV	Вятская площадь, бобриковский горизонт
Тип коллектора	терригенный	терригенный
Глубина залегания, м	1200-1450	1480
Ср. нефтенасыщенная толщина, м	3,3	2,6
Пористость, %	21	22,4
Проницаемость, мкм ²	0,02-0,811	0,01-0,1
Нач. нефтенасыщенность	80-87	86
Пластовая вязкость нефти, мПа·с	16,5-26,0	16
Пластовая плотность нефти, кг/м ³	890	877
Давление насыщения, МПа	14	14,1
Ср. продуктивность, 10 м ³ /(сут×МПа)	24,5	24

На вынос ингибитора после продавки его в пласт оказывают влияние различные факторы, из которых можно выделить геолого-физические, не поддающиеся регулированию (минеральный состав пород пласта-коллектора, пористость, проницаемость, водонасыщенность, адсорбционно-десорбционная характеристика ингибитора на поверхности породы, межфазное натяжение на границе «нефть - ингибиру-

ющий раствор - порода»), и технологические, поддающиеся контролю и регулированию (объем ингибирующего раствора, вес ингибитора, глубина его продавки в пласт, дебит скважины по жидкости и обводненность добываемой продукции).

Изучалось влияние на продолжительность выноса ингибитора после продавки его в ПЗС следующих факторов: толщины пласта, объема приготовленного раствора ингибитора и использования продавочной жидкости, концентрации ингибирующего раствора и давления его продавки в пласт, количества отбираемой из скважины жидкости и обводненности добываемой продукции, что авторами обосновывалось следующим:

- недостаточностью определения в промысловых условиях нефтенасыщенной толщины пласта, в связи с чем использовалась его вскрытая толщина, наиболее определяемая;
- возможностью соблюдения одинаковых условий через относительные величины - удельного расхода ингибитора, определяемого отношением его расходуемого объема на одну обработку к толщине пласта, и удельного объема продавочной жидкости, представляющего отношение суммарного объема ингибирующего раствора и продавочной жидкости к толщине пласта;
- продолжительность выноса ингибитора зависит от того, насколько глубоко он продавлен в пласт, а это в свою очередь зависит от приемистости скважины, определяемой давлением, создаваемым насосным агрегатом, что позволяет рассматривать давление на устье скважины в процессе задавки ингибитора ПЗС в зависимости от времени выноса его после продавки;
- поступлением ингибитора с жидкостью, по дебиту которой может определяться продолжительность выноса задавленного ингибитора в пласт;
- водорастворимостью ингибитора, что позволяет по степени обводненности добываемой продукции оценивать скорость его десорбции с породы в ПЗС.

Статистический анализ проводился методом случайного баланса на основе сгруппированных факторных данных (табл. 11.15 и 11.16) после отбраковки сомнительных значений. После проведения при данном анализе необходимых вычислительных процедур авторами исследований были получены зависимость функции ($\lg \tau$, где τ — время выноса ингибитора) от анализируемых факторов (рис. 11.9 и 11.10), что показало следующее [Л. Х. Ибрагимов, И. Т. Мищенко, 2000 г.]. Время выноса ингибитора увеличивается с увеличением удельного объема закачиваемого в пласт ингибитора и продавочной жидкости, до определенного предела увеличивается с ростом удельного расхода реагента.

Таблица 11.15

Группирование факторов при обработке скважин ингибитором ИСБ-1

Толщина пласта, м	Удельный объем продавки, м ³ /м	Удельный расход реагента, кг/м	Давление продавки, МПа	Дебит жидкости, м ³ /сут.	Обводненность, %
Николо-Березовская площадь					
2,00-3,27	2,09-4,83	3,26-15,22	0,00-2,17	0,8-36,40	33,30-44,1
3,27-4,53	4,83-7,57	15,22-27,20	2,17-4,33	36,4-72,9	44,1-54,9
4,53-5,80	7,57-10,30	27,20-39,13	4,33-6,50	72,9-109,3	54,9-65,7
5,80-7,07	10,30-13,04	39,13-51,08	6,50-8,67	109,3-145,7	65,7-76,4
7,07-8,34	13,04-15,78	51,08-63,00	8,67-10,83	145,7-182,2	76,4-87,2
8,34-9,60	15,78-18,52	63,00-75,00	10,83-13,00	182,2-218,6	87,2-98,0
Вятская площадь					
2,00-3,63	0,94-3,82	1,04-7,82	0,00-2,17	1,2-31,0	30,2-41,5
3,63-5,27	3,82-6,70	7,82-14,59	2,17-4,33	31,0-60,8	41,5-52,8
5,27-6,90	6,70-9,58	14,59-21,37	4,33-6,50	60,8-90,6	52,8-64,1
6,90-8,53	9,58-12,46	21,37-28,15	6,50-8,67	90,6-120,4	64,1-75,4
8,53-10,2	12,46-15,34	28,15-34,92	8,67-10,83	120,4-150,2	75,4-86,7
10,2-11,8	15,34-18,21	34,92-53,23	10,83-13,00	150,2-180,0	86,7-98,0

Примечание: Рис. 11.9 (I, а-е).

Таблица 11.16

Группирование факторов при обработке скважин ингибитором инкредол

Толщина пласта, м	Удельный объем продавки, м ³ /м	Удельный расход реагента, кг/м	Давление продавки, МПа	Дебит жидкости, м ³ /сут.	Обводненность, %
Николо-Березовская площадь					
1,60-2,37	3,79-7,59	7,69-15,34	5,00-6,33	2,7-23,7	48,40-56,9
2,37-3,13	7,59-11,38	15,34-22,98	6,33-7,66	23,7-44,7	56,9-65,3
3,13-3,90	11,38-15,18	22,98-30,63	7,66-9,00	44,7-65,6	65,3-73,8
3,90-4,67	15,18-18,97	30,63-38,28	9,00-10,33	65,6-86,6	73,8-82,2
4,67-5,43	18,97-22,77	38,28-45,92	10,33-11,66	86,6-107,6	82,2-90,7
5,43-6,20	22,77-22,56	45,92-53,57	11,66-13,00	107,6-128,6	90,7-99,1
Вятская площадь					
2,80-4,33	3,28-4,98	1,96-10,56	6,00-7,17	1,0-32,4	61,2-67,1
4,33-5,87	4,98-6,69	10,56-19,16	7,17-8,33	32,4-62,8	67,1-72,9
5,87-7,40	6,69-8,39	19,16-27,76	8,33-9,50	62,8-94,2	72,9-78,8
7,40-8,93	8,39-10,09	27,76-36,37	9,50-10,67	94,2-125,5	78,8-84,6
8,93-10,47	10,09-11,80	36,37-44,97	10,67-11,83	125,5-156,9	84,6-90,5
10,47-12,0	11,80-13,50	44,97-53,57	11,83-13,00	156,9-189,3	90,5-96,3

Примечание: Рис. 11.10 (II, а-е).

С ростом давления продавки ингибитора на устье скважины время выноса ингибитора первоначально резко увеличивается, достигая максимума, после чего резко снижается, что объясняется особенностями приеистости неоднородного пласта. Период выноса ингибитора уменьшается с увеличением дебита скважины по жидкости и еще более с ростом обводненности добываемой продукции. В силу неоднородности пластов время выноса ингибиторов снижается, чем больше их толщина.

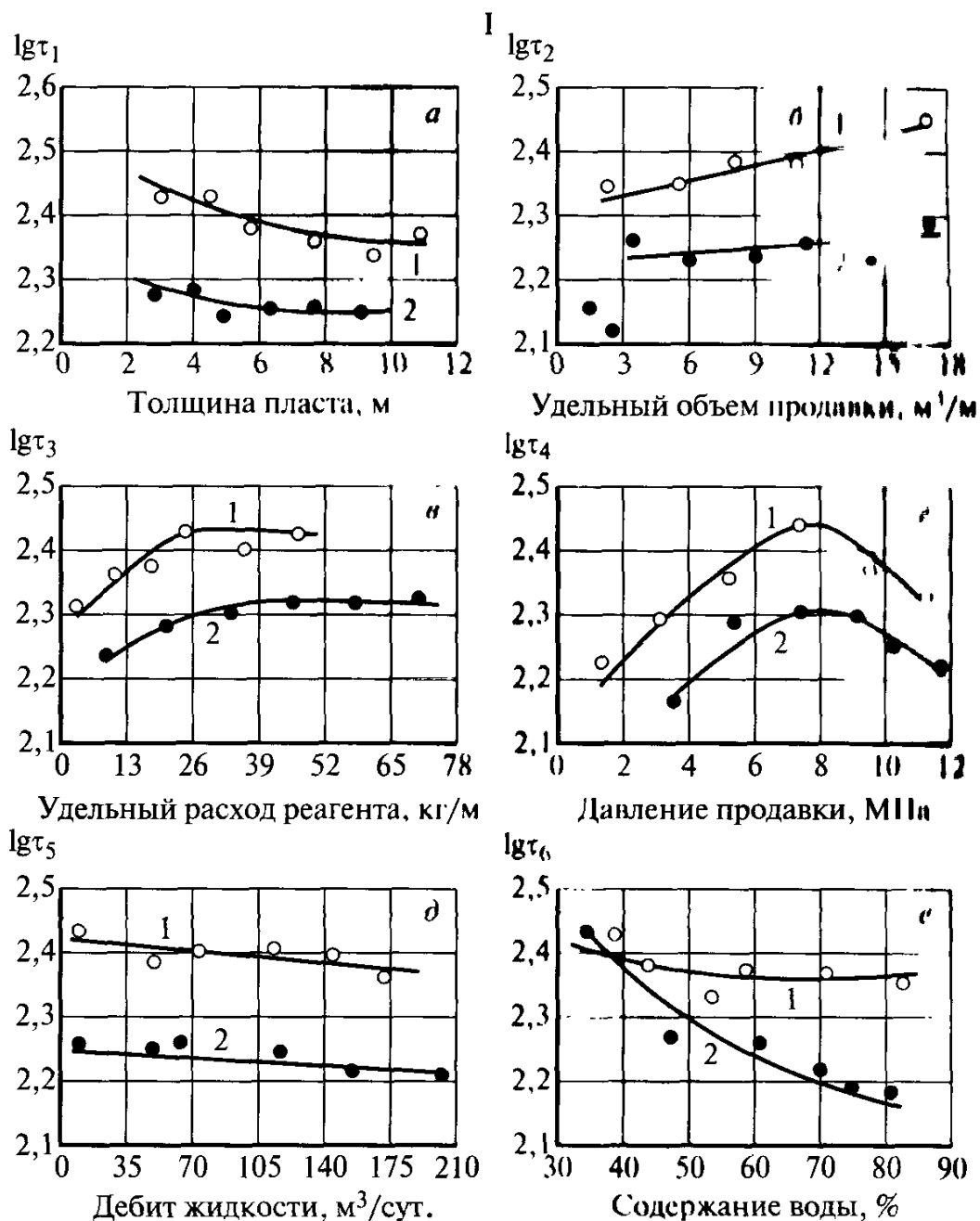


Рис. 11.9. Период выноса ингибитора ИСБ-1 в зависимости от факторов в условиях разработки Арланского нефтяного месторождения:

1 - Вятская площадь; 2 - Николо-Березовская площадь.

Таким образом, подобный методический подход позволяет получать математические модели, а следовательно осуществлять оптимизацию ингибиторной защиты скважин и оборудования в автоматизированном режиме с учетом геологических свойств продуктивного пласта и особенностей его эксплуатации.

II

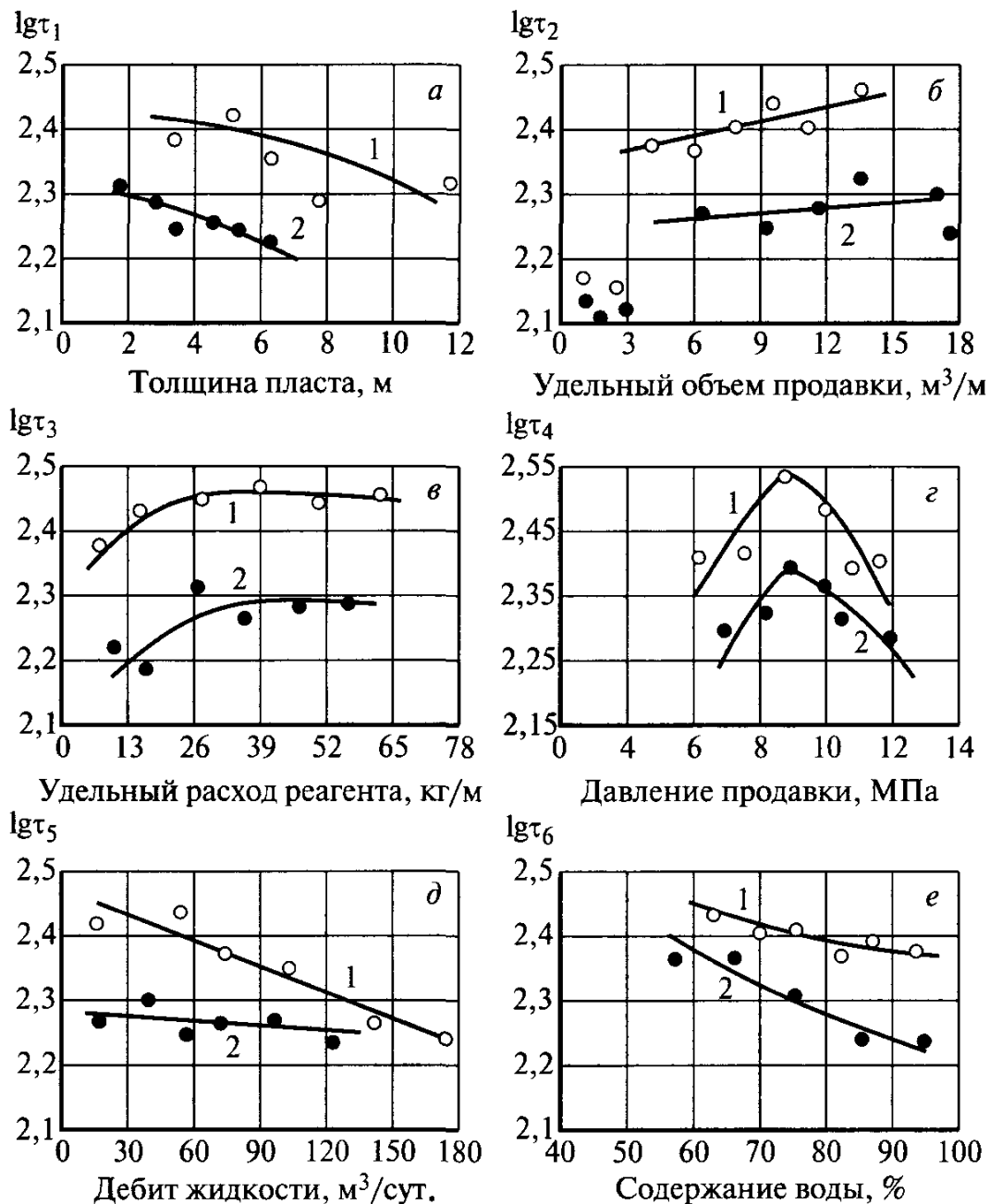


Рис. 11.10. Период выноса ингибитора инкредол в зависимости от факторов в условиях Арланского нефтяного месторождения:
1 - Вятская площадь; 2 - Николо-Березовская площадь.

Особенностью эксплуатации нефтяных месторождений на поздней стадии их разработки является образование сульфидосодержащих осадков солей в УЭЦН, за счет которых осуществляется основная до-

ля добываемой продукции. Достаточно сильно подобное явление проявилось на Арланском нефтяном месторождении, где на 2003 год число скважин, оборудованных УЭЦН, составляло более 30% от общего добывающего фонда. Для предотвращения образования сульфидосодержащих осадков в НГДУ «Арланнефть» была разработана ингибирующая композиция с активизирующей добавкой, что способствовало продолжительности защитного эффекта.

Проблема полетов электроцентробежных насосов в осложненных условиях, в том числе и из-за образования сульфидных солей [Ю. В. Пчелинцев, 2003 г.], получила распространение в настоящее время и на месторождениях крупнейшего нефтегазодобывающего региона в России - Западной Сибири.

11.2 ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ

В Западно-Сибирском нефтегазодобывающем регионе проблема солевых отложений при добыче нефти впервые возникла в начале семидесятых годов прошлого столетия на объектах Шаимской группы месторождений (Трехозерном, Мартымынском, Тетеревском).

В настоящее время за редким исключением найдется в регионе месторождение, где бы не проявлялась проблема солеобразования в процессе разработки и эксплуатации нефтяных месторождений. Преобладающим в составе солевых осадков является карбонат кальция, что можно видеть из характерных примеров, приведенных в табл. 11.17.

Таблица 11.17

Состав солевых отложений при эксплуатации нефтяных месторождений Западной Сибири

Место отбора проб	Состав солевого осадка, %			
	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Fe_2O_3 и продукты коррозии	Нерастворимый осадок
Самотлорское месторождение				
Скв 316, НКТ, глуб. 1900 м	49,5	36,1	0,2	4,8
Скв.315, с поверхн. ЭЦН	71,8	4,1	6,1	2,1
Скважина 6191, ЭЦН	81,9	3,3	3,0	2,2
Скважина 2535, низ НКТ	54,0	5,0	1,5	32,6
Скважина 4681, НКТ	85,0	6,1	1,3	1,2
Скважина 4683, ЭЦН	85,8	3,0	2,8	0,8
Скважина 4684, низ НКТ	79,2	5,0	1,6	2,7
Федоровское месторождение, Моховая площадь				
Скважина 696	1,11*	-	0,49	36,02
Скважина 757	0,22*	-	0,46	43,56
Печь установки ЦПС	0,42*	-	0,77	0,05
Змеевик печи УПН	1,68*	-	-	2,92

Примечание: *окислы кальция.

В наибольшем масштабе процесс солеобразования в скважинах и оборудовании проявился при разработке с заводнением Самотлорского нефтяного месторождения, одного из первых в десятке крупнейших месторождений мира. В табл. 11.18 и на рис. 11.11 представлены краткая геолого-физическая характеристика основных продуктивных пластов и фрагмент разработки месторождения с активным солепроявлением. Основным мероприятием по предупреждению солеотложений на Самотлорском месторождении, как и на остальных месторождениях Западной Сибири, является ингибиторная защита скважин и оборудования на основе двух технологических методов - периодической задавки ингибитора в пласт и непрерывной подачи его раствора в затрубное пространство скважины. При этом широко используются ингибиторы отечественного производства на основе оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ), полиэтиленполиамин-метилфосфоновых кислот, в частности ПАФ-13А, на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты (ИСБ-1).

Таблица 11.18

Геолого-физическая характеристика основных продуктивных пластов

Характеристика	БВ ₈ , валанжинский ярус	БВ ₁₀ , валанжинский ярус
Тип коллектора	Порово-трещин.	Поровый
Глубина залегания, м	2035-2082	2150-2200
Ср. нефтенасыщенная толщина, м	17,4	7,4
Пористость, %	24	21,8-24
Проницаемость, мкм ²	0,35	0,1
Нач. нефтенасыщенность	62	54
Пластовая вязкость нефти, мПа·с	0,93	0,91
Пластовая плотность нефти, кг/м ³	739	734
Поверхн. плотность нефти, кг/м ³	851	840
Содержание серы, % вес.	0,9	0,8
Содержание парафинов, % вес	2,2	2,5
Содержание асфальтенов, % вес	0,8	0,8
Коэф. объемного расширения	1,31	1,30
Нач. пластовое давление, МПа	21,0	21,6
Давление насыщения, МПа	10,8	10,7
Нач. пластовая температура, °С	74	79
Газосодержание м ³ /т	105	100,9

Успешность задавки вышеприведенных ингибиторов в призабойную зону скважин (ПЗС) после их работы с ЭЦН в продолжение 100 сут. составляла при использовании ингибитора ОЭДФ - 77%, ИСБ-1 - 86%, ПАФ-13А - 89% (относительно общего числа обработанных

скважин с ЭЦН), а после задавки этих ингибиторов на 180 сут. соответственно 47,91 и 64%.

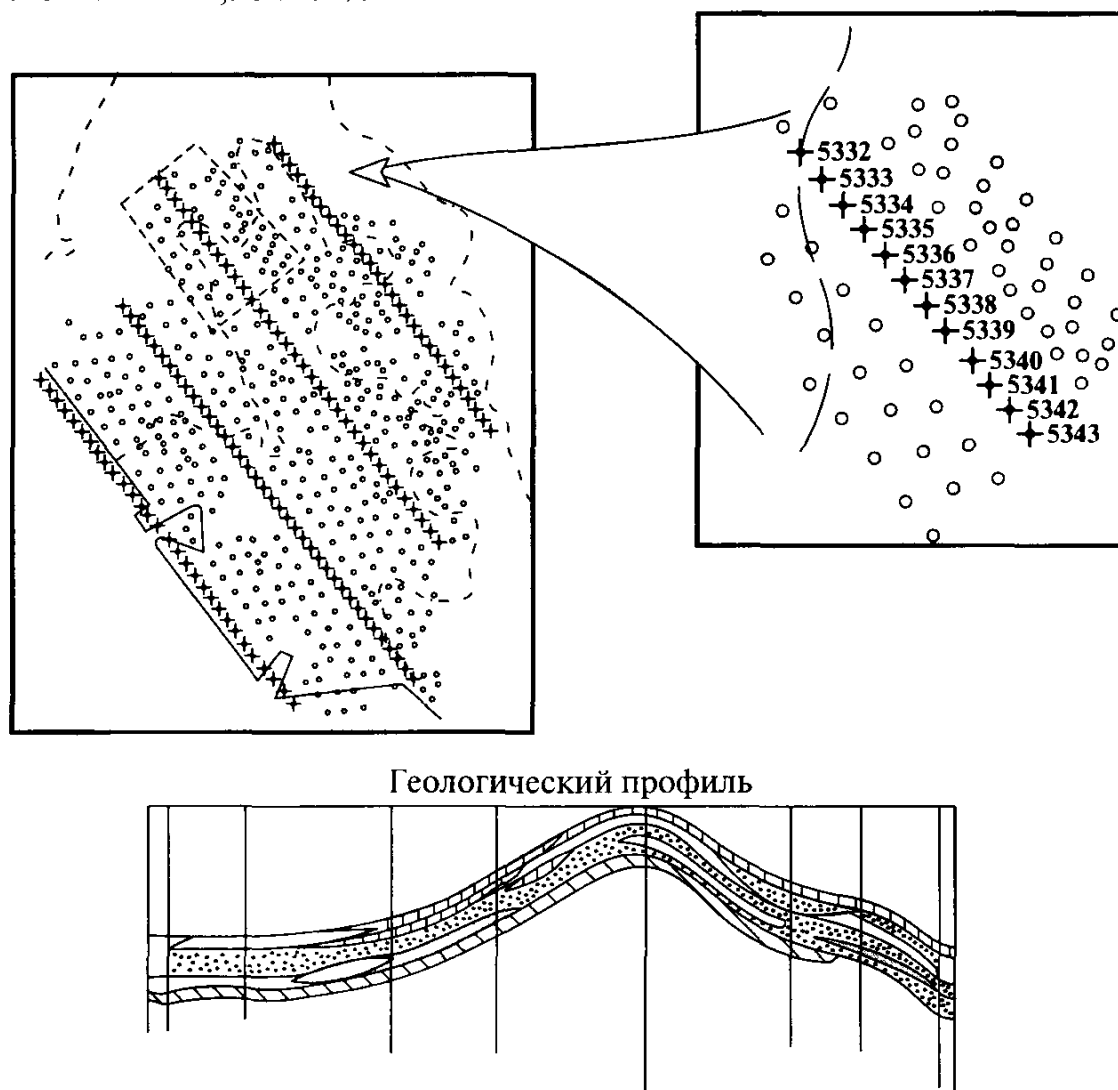


Рис. 11.11. Схема участка пласта БВ₈ Самотлорского месторождения, разрабатываемого в условиях солеобразования.

При анализе причин остановки насосов до истечения указанных сроков соли в скважинах не обнаруживались, скважины до остановки насосов работали без снижения дебитов, а на момент остановки насосов реагенты присутствовали в попутно добываемой воде в необходимых для предотвращения солеотложений количествах.

Анализ работы газлифтных скважин, как и с ЭЦН, в течение 100 и 180 суток при задавке ингибиторов показал аналогичные результаты - остановок скважин по причине солеотложений не было, а в пробах попутно добываемой воды по истечении 100-180 суток ингибиторы присутствовали в достаточных для предотвращения солевых осадков количествах. Данные по выносу задавленных в пласт ингибиторов солеотложения в условиях с различной продолжительностью работы скважин Самотлорского месторождения приведены на рис. 11.12.

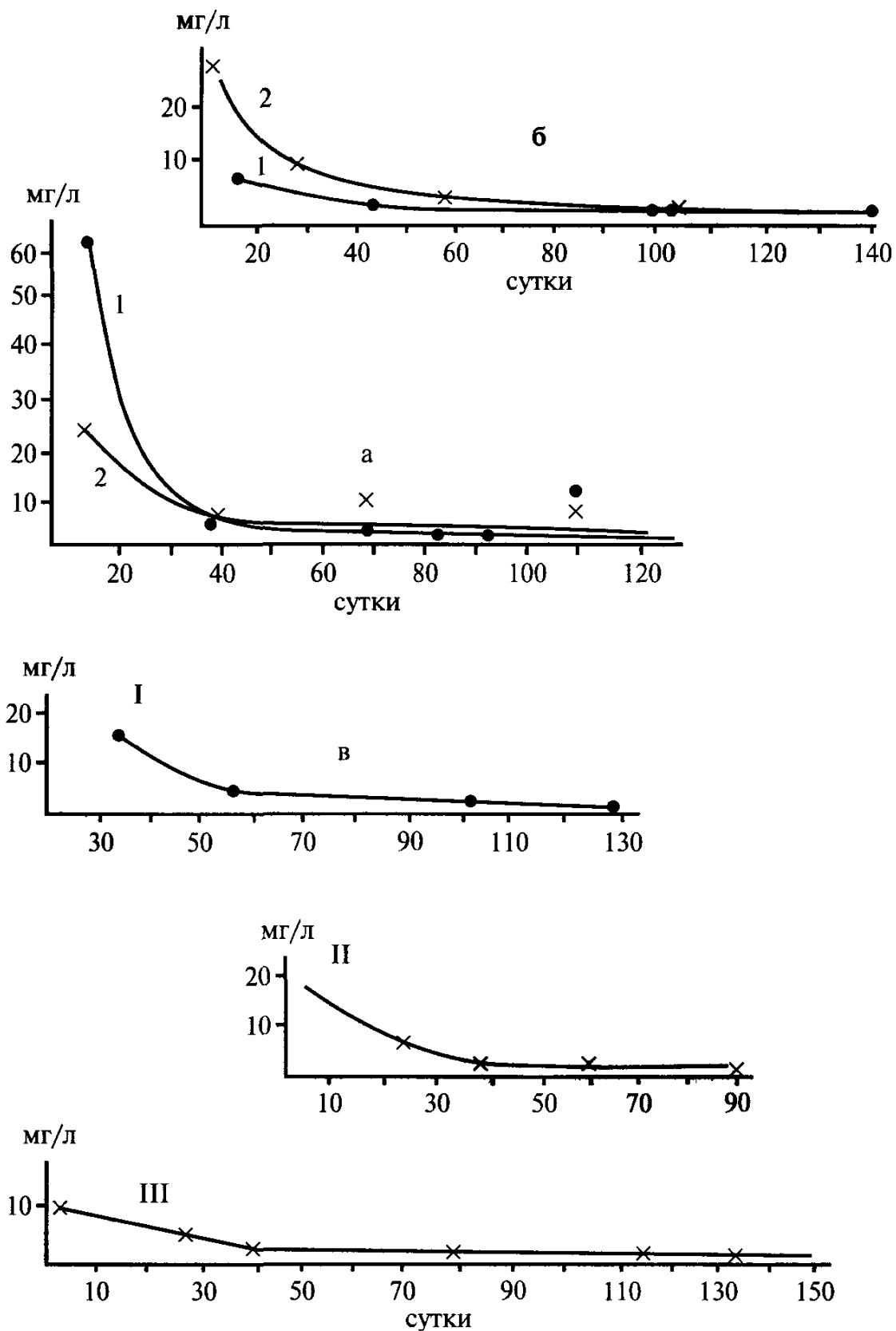


Рис. 11.12. Вынос ингибитора солеотложения после задавки его в пласт с различной продолжительностью работы скважин

Самотлорского месторождения:

1-100 сут; *2*-180 сут; *а* - ПАФ-13А; *б* - ИСБ-1; *в* - ОЭДФ: скв. I-2558, II-2761, III-4566.

Из рис. 11.12а можно видеть, что при задавке в пласт ингибитора ПАФ-13А содержание его в попутно добываемой воде сохранялось в пределах 5 мг/л, то есть более необходимого для предотвращения солевых отложений, как это было установлено промысловыми исследованиями.

Защита скважин от солеотложений при использовании ингибиторов ОЭДФ и ИСБ-1 достигается при концентрациях в попутно добываемой воде менее 1 мг/л.

Проблемой на месторождениях Западной Сибири из-за солевых отложений являются полеты ЭЦН, особенно на поздних стадиях разработки залежей, когда к твердым кальцитообразующим осадкам добавляются сульфидножелезистые образования, как следствие продуктов коррозии.

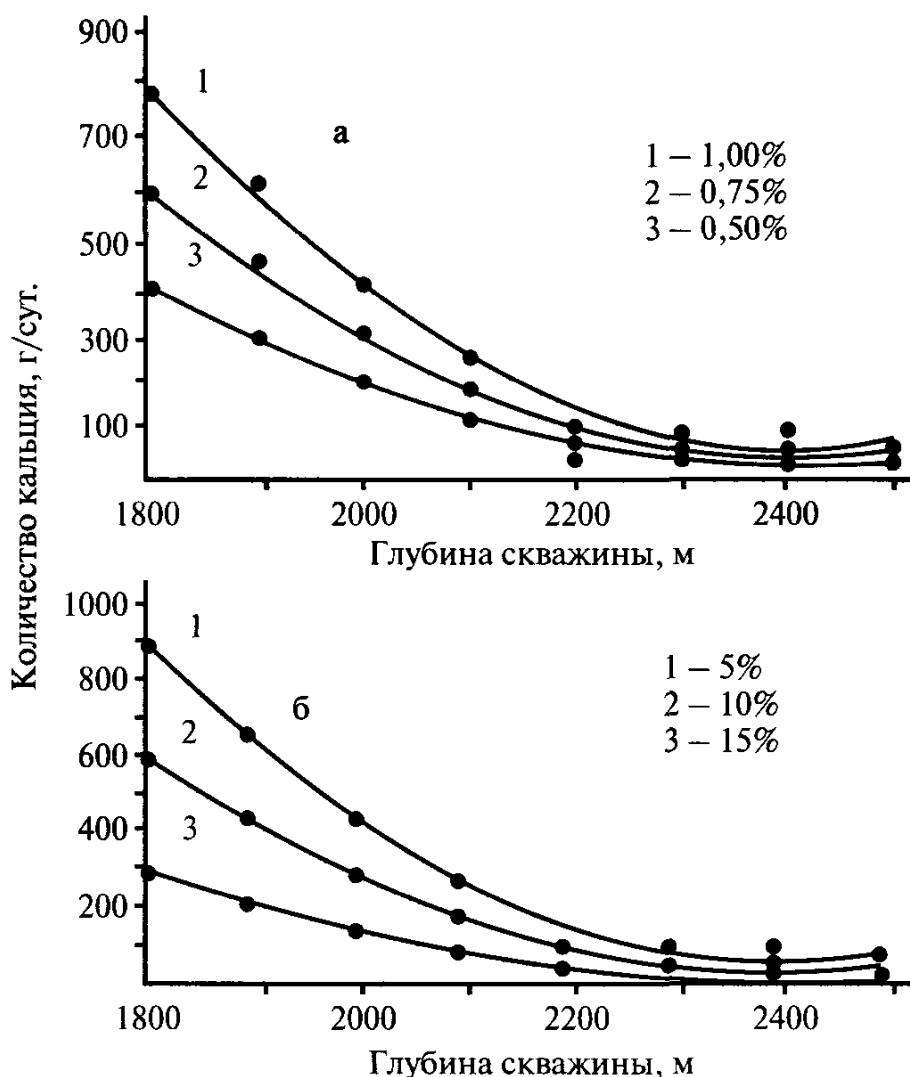


Рис. 11.13. Кальцитообразование с глубиной скважины в зависимости от содержания CO_2 в пластовой нефти и обводненности добываемой продукции:
 а) при дебите нефти 20 м³/сут, обводненности добываемой продукции 10%, глубине динамического уровня 1200 м и температуре на забое скважины 96 °С;
 б) при дебите нефти 20 м³/сут, глубине динамического уровня 1200 м, содержании CO_2 в пластовой нефти 0,75 % и температуре на забое скважины 96 °С.

Плотные, камнеобразующие осадки кальцита и сульфида железа на рабочих поверхностях ЭЦН нарушают теплообмен и выводят в результате различных поломок насосы из строя. С целью увеличения межремонтного периода работы ЭЦН, эксплуатирующихся в условиях солеобразования (преимущественно кальцита), в Уфимском филиале ООО «ЮганскНИПИнефть» (В. В. Рагулин и др., 2001 г.) проводились исследования по оптимизации глубины спуска насоса и динамического уровня в скважине.

На примере пласта Б₄ Приразломного месторождения авторами исследования было показано, что при прочих равных условиях при подъеме добываемой продукции по стволу скважины кальцитообразование увеличивается, чем выше температура и ниже давление на забое скважины, выше обводненность добываемой продукции и содержание CO_2 в нефти (рис. 11.13, 11.14).

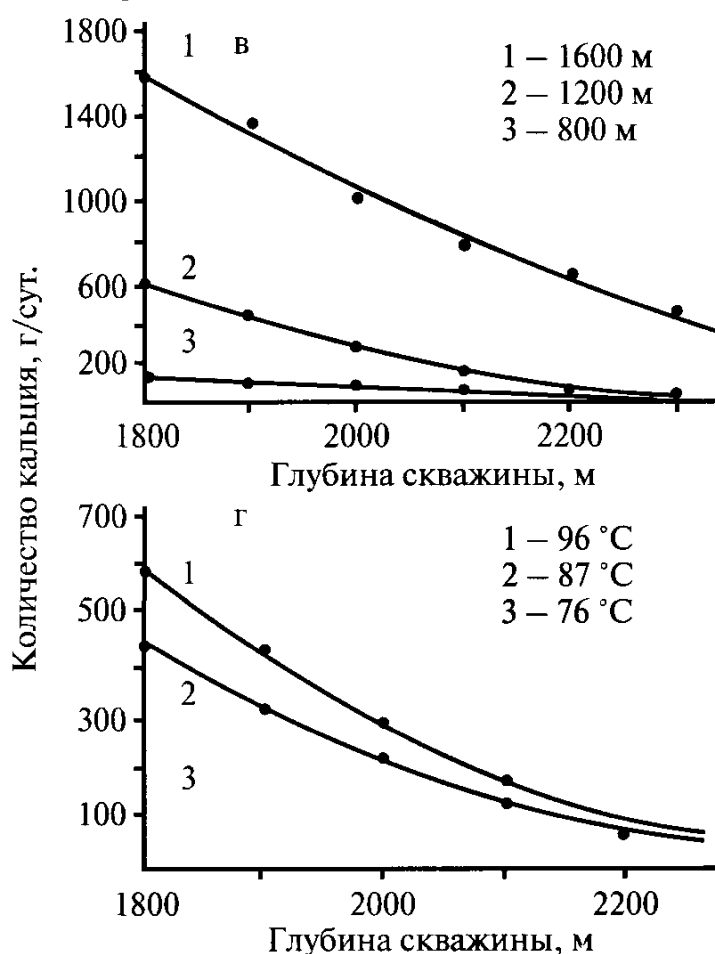


Рис. 11.14. Кальцитообразование с глубиной скважины в зависимости от динамического уровня и пластовой температуры:

в) при дебите нефти 20 м³/сут, обводненности добываемой продукции 10%, содержании CO_2 в пластовой нефти 0,75 и температуре на забое скважины 96 °C; г) при дебите нефти 20 м/сут, обводненности добываемой продукции 10 %, глубине динамического уровня 1200 м и содержании CO_2 в пластовой нефти 0,75 %.

Исследования подтверждались фактом, в частности, для скважин Мамонтовского месторождения. Чем ниже глубина подвески насоса, тем меньше твердого осадка выпадает в рабочих органах ЭЦН, на что, как было показано исследованиями, оказывает влияние и скорость выпадения кальцита на глубине подвески насоса (рис. 11.15). Однако следует иметь в виду, что глубина спуска насоса для той или иной скважины должна производиться с учетом температурного режима скважины и двигателя насосной установки.

Помимо вышеописанных наиболее успешных применяемых реагентных способов предупреждения солевых отложений на месторождениях Западной Сибири применялись различные технологические и физические методы борьбы с солеотложением. Например, использовались водоизолирующие экраны с целью устранения на забоях скважин смешения химически несовместимых вод, приводящих к солеобразованию; применялись лакокрасочные и полимерные покрытия ЭЦН и деталей узлов оборудования, позволяющие снизить адгезию к солям; апробировались различные устройства на основе магнитных и акустических полей и другие, способствующие изменению структуры водонефтяных смесей, условий кристаллизации и отложения солей. Однако из-за недостаточной изученности, обоснованности границ их эффективного применения, а также неоднозначности результатов данные методы не нашли широкого применения на месторождениях Западной Сибири.

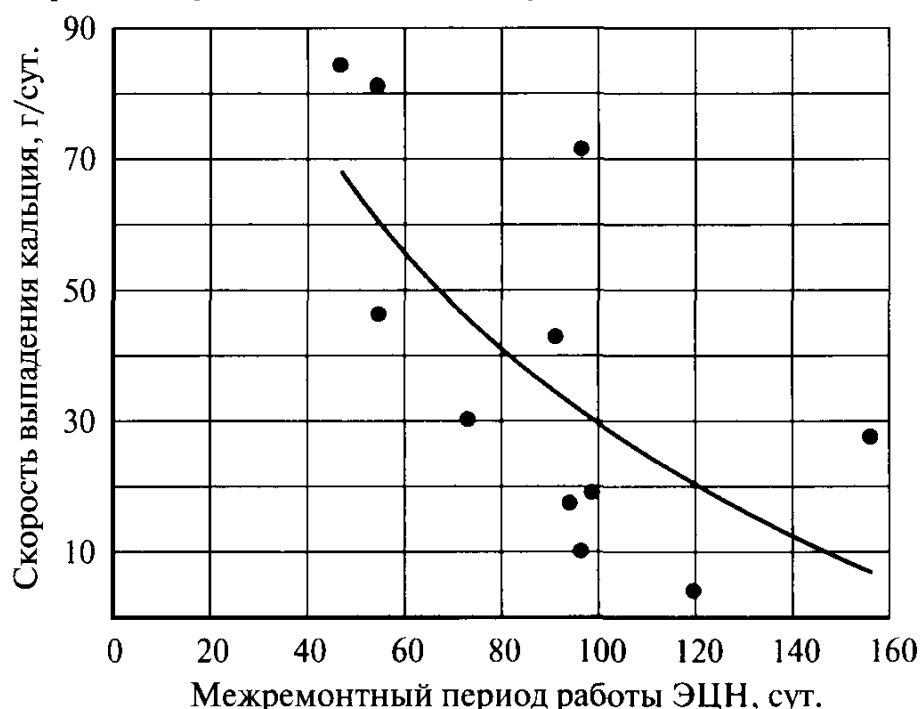


Рис. 11.15. Влияние скорости выпадения кальцита на межремонтный период работы ЭЦН на глубине подвески насоса в условиях Мамонтовского месторождения

(по данным В. В. Рагулина, Е. Ф. Смолянец, А. Г. Михайлова - Уфимский филиал ООО «ЮганскНИПИнефть»).

11.3 МАНГЫШЛАК

Мангышлак в Западном Казахстане является примером, где проблема солеобразования в процессе разработки и эксплуатации нефтяных месторождений проявилась особенно остро по наиболее «пестрому» составу осадков, главным образом, на таких крупных в регионе месторождениях, как Узень, Жетыбай, Каламкас.

Таблица 11.19

**Геолого-физическая характеристика продуктивных пластов
месторождения Узень**

Характеристики	Продуктивные горизонты					
	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
Тип коллектора	терриг	терриг	терриг	терриг	терриг	терриг
Ср.общая толщина, м	45	65	45	32	48	60
Ср. эфф. толщина, м	10	29,7	17,8	21	31,7	33
Пористость геофиз., %	21	22	23	23	24	24
Пористость по керну, %	25,7	24,7	23,3	23,3	23,3	23
Ср.проницаемость, мкм ²	0,22	0,31	0,20	0,17	0,16	0,24
Нач. нефтенасыщ., д.ед	0,73	0,75	0,73	0,71	0,73	0,7
Пластовая вязкость нефти, мПа·с	4,2	3,4	3,4	3,5	3,4	3,6
Пластовая плотность нефти, кг/м ³	777	767	761	767	770	770
Поверхностная плотность нефти, кг/м ³	858	856	855	853	859	856
Содержание, % вес:						
парафинов	24	29,4	28,6	19,3	23,5	15,7
серы	0,17	0,13	0,16	0,19	0,24	0,2
асфальтенов	1,64	1,0	1,28	3,58	2,52	
смола силикагелевых	13,4	12,8	14,8	15,8		14,7
коксуемость	2,5	2,24	2,51	4,61	4,24	3,8
Температура начала кипения, °С	77	77	69,5	90,7	74,5	98,5
Температура пласта, °С	58	60	64	65	66	68
Нач. пл. давление, МПа	11,7	11,8	11,9	12	12,2	12,6
Давл. насыщения, МПа	7,7	9,8	10,2	10	10,8	11,5
Газосодержание, м ³ /т	66,3	73,4	71,5	68	68,9	73,9

Наиболее значительным месторождением в регионе, разрабатываемым в условиях солеобразования, является многопластовое месторождение Узень, продуктивные пласты которого по своим свойствам могут являться характерными в разрезе юрских отложений (табл. 11.19).

Продуктивные пласты основных залежей нефти на данных месторождениях сосредоточены в юрских терригенных отложениях на глубинах 800-1115 м.

С точки зрения процесса солеотложения и проводимых мероприятий по борьбе с данным явлением в условиях многопластового месторождения Узень показательным может являться основной продуктивный горизонт XIV юрских отложений (рис. 11.16).

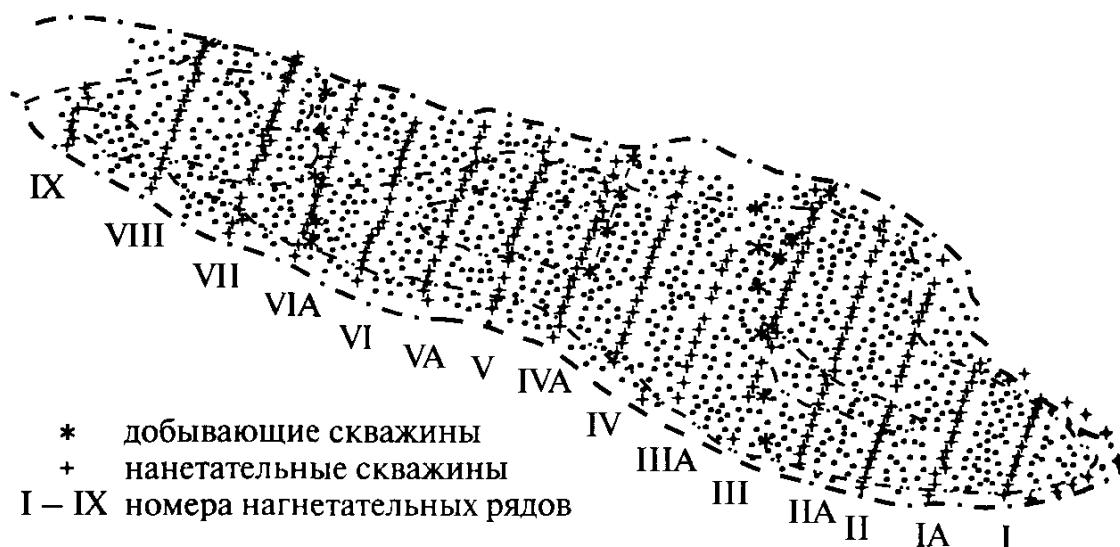


Рис. 11.16. Схема разработки XIV горизонта месторождения Узень.



Рис. 11.17. Геологический профиль многопластового месторождения Узень.

На рис. 11.17 приведен геологический профиль разреза по центральной оси месторождения Узень, где четко выделены все 6 основных горизонтов (сверху вниз - XIII, XIV, XV, XVI, XVII и XVIII) с наибольшим по запасам продуктивным горизонтом XIV. Отложения XIV горизонта относятся к батскому ярусу средней юры.

В таблице 11.20 по отдельным пробам, отобранным на объектах месторождений, представлен состав солевых осадков, из которых можно видеть, что при наличии «пестроты» преобладающим типом остаются сульфаты - сульфат кальция и бария. Разнообразный состав выпадающих солевых осадков обусловлен смесимостью вод, и наличием

случае закачиваемой в залежи при их разработке воды Каспийского моря с пластовой, содержащей ионы бария. Результаты смешения показывают, что по мере увеличения в смеси пластовых вод возрастает угроза выпадения труднорастворимых сульфатнобариевых солей.

Таблица 11.20

Состав солеотложений при эксплуатации месторождений Мангышлака

Место отбора проб	Состав солевого осадка, %							
	$BaSO_4$	$SrSO_4$	$CaSO_4$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$NaCl$	Fe_2O_3	SiO_2
Месторождение Узень								
Скв. 229	74,8	-	16,8	2,9	-	0,5	-	2,0
Скв. 607	73,8	-	8,0	4,4	-	-	9,6	1,0
Скв. 4116	36,3	-	12,3	28,0	6,3	2,1	8,0	4,0
ПТБ 10	5,4	-	32,1	28,3	17,0	9,5	5,3	7,8
Печь УДО	3,8	-	56,0	4,7	10,1	-	1,1	2,4
Спутник-1	71,2	-	11,2	1,0	8,9	5,3	1,5	1,0
Спутник-2	72,0	-	10,3	3,6	7,1	4,4	2,0	0,6
Змеевик								
Печей	3,6	-	6,9	60,2	6,3	2,4	-	7,45
Месторождение Жетыбай								
Скв. 407	66,3	-	26,2	0,5	-	0,1	-	5,4
Скв. 408	88,0	-	5,4	1,1	-	-	-	2,2
Скв. 437	61,5	4,4	29,2	-	-	0,3	1,5	3,0
Скв. 503	23,8	-	19,3	44,2	-	4,1	-	0,5
Скв. 773	89,0	-	8,2	-	-	1,8	7,0	1,0
Скв. 1936	67,6	-	17,0	7,0	-	1,4	0,5	1,9
Скв. 1938	38,9	-	7,5	33,1	10,7	1,4	6,5	1,2
Печь УДО	81,4	-	3,2	0,8	1,5	-	2,9	1,2
г/я № 2	57,1	1,9	9,6	12,3	-	-	11,8	4,9
г/я № 3	67,7	2,9	1,8	8,5	1,4	1,5	5,8	10,3
ГУ-9	70,7	11,3	11,9	-	-	1,5	0,9	0,8
ГУ-28	51,3	5,1	16,0	18,7	6,3	2,3	0,3	5,1
ГУ-13	70,4	-	7,8	17,5	-	1,1	-	5,2
Спутник	95,0	-	-	-	-	3,41	-	1,9
Глуб. насос	60,7	-	22,5	-	4,2	1,02	-	10,0
ЗУ-19	43,5	-	32,9	-	14,4	27,0	-	1,1

Примечание: Отбор солевых осадков по месторождению Узень: скв. 229 и 4116 в насосно-компрессорных трубах (НКТ); по месторождению Жетыбай: скв. 407, 437, 1936 и 1938 в НКТ; ГУ-9, общий коллектор, замерная установка (ЗУ); ГУ-28, выход, насоса, ГУ-13, счетчик «Норд».

Наибольшее выпадение сульфатно- и карбонатнокальциевых солей происходит в пределах смесимости закачиваемых вод с пластовыми от 40% до 90 % (рис. 11.18 - 11.20).

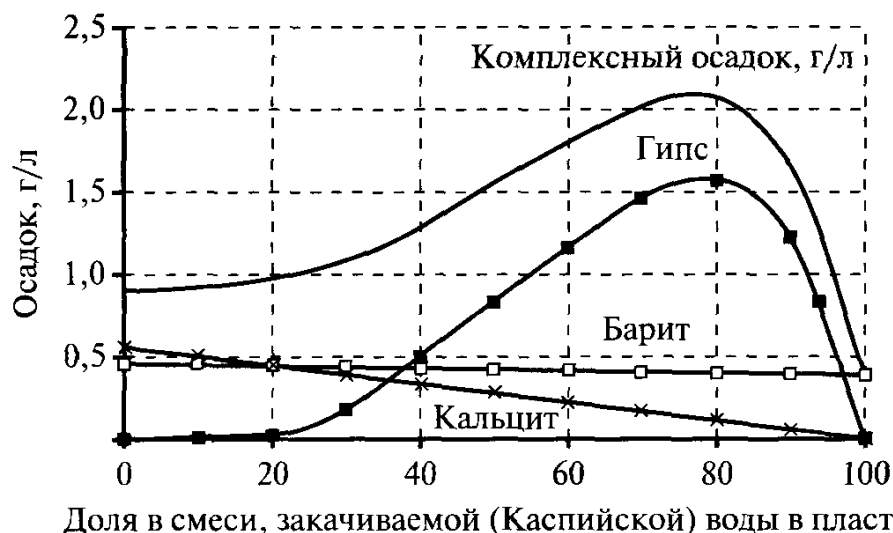


Рис. 11.18. Осадкообразование комплекса солей при смешении пластовой и закачиваемой в залежь воды Каспийского моря при разработке продуктивного терригенного пласта XIV месторождения Узень (пластовые условия).

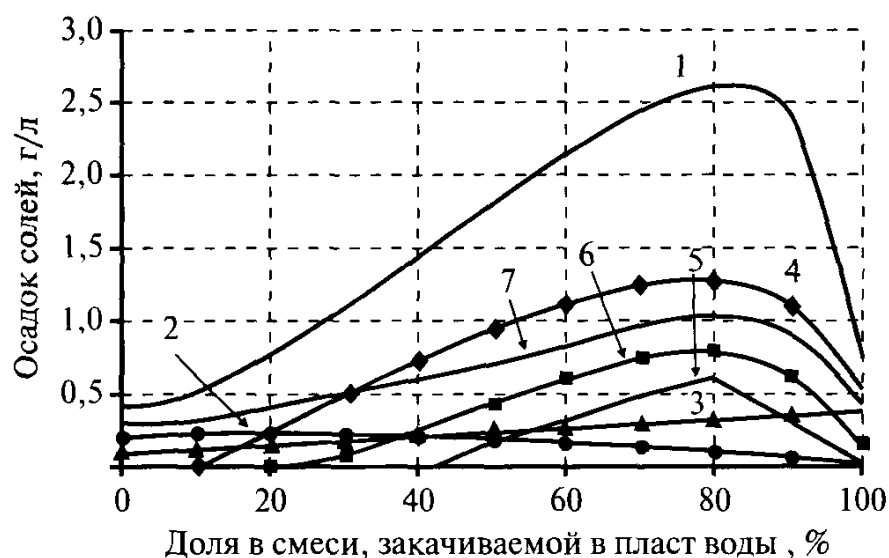


Рис. 11.19. Осадкообразование комплекса солей при смешении закачиваемой в залежь воды с пластовой в процессе разработки продуктивного горизонта юрских отложений месторождения Жетыбай:

Пластовые условия: 1 - комплексный осадок, 2 - барит ($BaSO_4$), 3 - кальцит ($CaCO_3$), 4 - ангидрит ($CaSO_4$), 5 - гипс ($CaSO_4 \times 2H_2O$); Поверхностные условия: 6 - гипс ($CaSO_4 \times 2H_2O$), 7 - комплексный осадок.

На нефтяных месторождениях Мангышлака, как это подтверждается фактом отбора осадков (табл. 11.20), объекты, эксплуатирующиеся в осложненных условиях солеотложения, выделяются в системе нефтедобычи, внутрипромыслового сбора и подготовки нефти, утилизации сточных вод. В связи с этим все меры по предотвращению и удалению солевых отложений проводились применительно к объектам данных систем. В системе добычи нефти солеотложения происходят в подъемном лифте скважины (НКТ), эксплуатационной колонне,

призобойной зоне, глубинно-насосном оборудовании, газлифтных клапанах, устьевой арматуре. На сколько солеотложение, как негативное явление, влияет на процесс добычи нефти можно видеть из расчетов производительности подъемника до и после осадкообразования при спуске его на определенную глубину. Расчеты могут производиться на основе известных уравнений академика А. П. Крылова движения газожидкостной смеси в подъемнике, в частности, при оптимальном режиме его работы по выражению [И. Т. Мищенко, 2003 г.]:

$$q_{\text{опт}} = 55d^3 \times \xi^{1.5} \times (1 - \xi), \quad (11.1)$$

где $\xi = \frac{P_1 - P_2}{\rho_{\text{ж}} \times g \times H}$, P_1, P_2 - давление соответственно у башмака подъемника и на устье скважины, Па; H - длина подъемника, м; $\rho_{\text{ж}}$ - плотность смеси, кг/м³; g - ускорение силы тяжести, м²/с; d - внутренний диаметр подъемника, м.

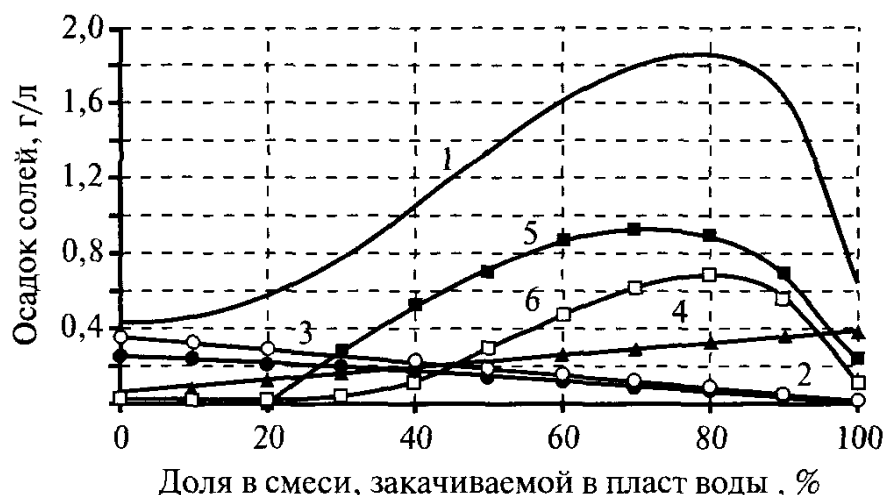


Рис. 11.20. Осадкообразование комплекса солей при смешении закачиваемой в залежь воды с пластовой в процессе разработки продуктивного горизонта Ю-IV месторождения Каламкас:

Пластовые условия: 1 - комплексный осадок, 2 - барит ($BaSO_4$), 4 - кальцит ($CaCO_3$), 5 - ангидрит ($CaSO_4$); Поверхностные условия: 3 - барит ($BaSO_4$), 6 - гипс ($CaSO_4 \times 2H_2O$).

Необходимая для весового определения солевого осадка на глубине спуска подъемника температура определяется с учетом давления и режима работы скважины по соотношению:

$$t = t_y + KP, \quad (11.2)$$

где $K = \frac{t_{\text{заб(пл)}} - t_y}{P_{\text{заб}} - P_y}$, K - размерный эмпирический коэффициент град/МПа;

$t_{\text{заб(пл)}}$, t_y , $P_{\text{заб}}$, P_y - соответственно температура и давление на забое и устье скважины, °С, МПа; t , P - соответственно температура и давление на определенной глубине, °С, МПа.

Например, в условиях месторождения Жетыбай при спуске подъемника на глубину скважины 1500 м при устьевом давлении 0,6 МПа и давлении у башмака подъемника 7,4 МПа 2,5-дюймовая труба через определенное время забивалась на 1/3 часть, в результате чего производительность подъемника снижалась в 2,8 раза. Скважина работала с начальным дебитом жидкости 40 т/сут (диаметр штуцера 8 мм), при газовом факторе 110 м³/т и обводненностью добываемой продукции смесью пластовой и закачиваемой в залежь воды в соотношении 50%.

С другой стороны, дополнительный расход газа на подъем жидкости в газлифтной скважине с сохранением ее производительности в условиях осадкообразования солей может определяться по формуле удельного его расхода в виде:

$$G_{\text{опт}} = \frac{0,282 \times (1 - \xi)}{d^{0,5} \times \xi^2}. \quad (11.3)$$

Например, при работе газлифта на глубине 1500 м исходя из вышеприведенных условий выпадения солей месторождения Жетыбай дополнительный расход газа на подъем жидкости при сохранении производительности скважины увеличивается более, чем на 20%.

В системе внутрипромыслового сбора и подготовки нефти солевые отложения на месторождениях Мангышлака отмечены в нефтесборных коллекторах, выкидных линиях, перекачивающих насосах, замерных устройствах, системах теплообмена и др., что также оказывает заметное влияние на процессы добычи нефти.

Например, расход топлива на подогрев водонефтяной эмульсии в условиях солеобразования может определяться с использованием уравнений теплопередачи при постоянном тепловом сопротивлении, установившемся тепловом потоке и полном омывании поверхности теплообмена теплоносителями:

$$Q = \frac{F \times \Delta t_{\text{ср}} \times \tau}{R}, \quad (11.4)$$

где Q - количество тепла, переходящее через поверхность теплообмена, Дж; F - поверхность теплообмена, м²; Δt - средняя разность температур, °К; τ - время, сек; R - общее тепловое сопротивление, м³°К/вт.

При наличии солевой накипи на поверхности теплообмена толщиной 0,25 мм, на основе формулы 11.3 можно записать соотношение:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{R_2}{R_1}, \quad (11.5)$$

где Q_1 и Q_2 - количество тепла для нагрева водонефтяной эмульсии через поверхность теплообмена, свободную от солевой накипи и с накипью, соответственно; R_1 и R_2 - общее тепловое сопротивление стенки без солевой накипи и с накипью, соответственно.

Общее тепловое сопротивление рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{\delta_c}{\lambda_c}, \quad (11.6)$$

где α_1 и α_2 - коэффициенты теплоотдачи, $\text{Вт/м}^2\text{°K}$; δ - толщина стенки, м; λ - коэффициент теплопроводности стенки, $\text{Вт/м}^2\text{°K}$; δ_c - толщина солевой корки, м; λ_c - коэффициент теплопроводности солевой накипи, $\text{Вт/м}^2\text{°K}$.

Таким образом, по замерам толщины стенки теплообменника и солевой накипи, а по справочным данным значений коэффициентов теплопроводности и теплоотдачи определяется возможное увеличение расхода топлива на подогрев водонефтяной эмульсии при внутрипромысловой подготовке нефти в условиях солеобразования.

Для удаления солевых отложений сложного состава с содержанием сульфата бария, когда традиционные солянокислотные обработки скважин результатов не дают, применительно к условиям месторождений Мангышлака разрабатывался и промыслово испытывался конверсионный способ, позволяющий труднорастворимые соединения превращать в растворимые обычным способом.

Из многочисленного числа рекомендованных для месторождений Мангышлака ингибиторов наибольший интерес представляют результаты промышленного испытания и применения ингибиторов отечественного производства, НТФ (ИСБ-1), ДПФ, ОЭДФ, типа ПАФ и др. Хорошие результаты ингибирующей способности относительно карбоната кальция и сульфата кальция и бария в условиях высокоминерализованных вод показал состав на основе оксиэтилендифосфоновой кислоты и аммиака. Путем подбора была определена наиболее благоприятная рецептура, что отражено на рис. 11.21.

С учетом термоусловий в связи с закачкой в продуктивные пласты теплоносителя (горячей воды) для добычи высокопарафинистых нефтей (табл. 11.20) на месторождении Узень промышленно испытывался отечественный ингибитор ИСБ-1 путем постоянного дозирования в газлифтные скважины.

По разработанной технологии 1%-й водный раствор ингибитора подавался в газовую линию газлифтной скважины при дозировке 5 г/м^3 .

Периодический контроль, осуществляемый с помощью установленных на выходном коллекторе воды из скважины специальных катушек, которые вскрывались с интервалом 30 дней, не показывал наличия отложений солей и следов коррозии.

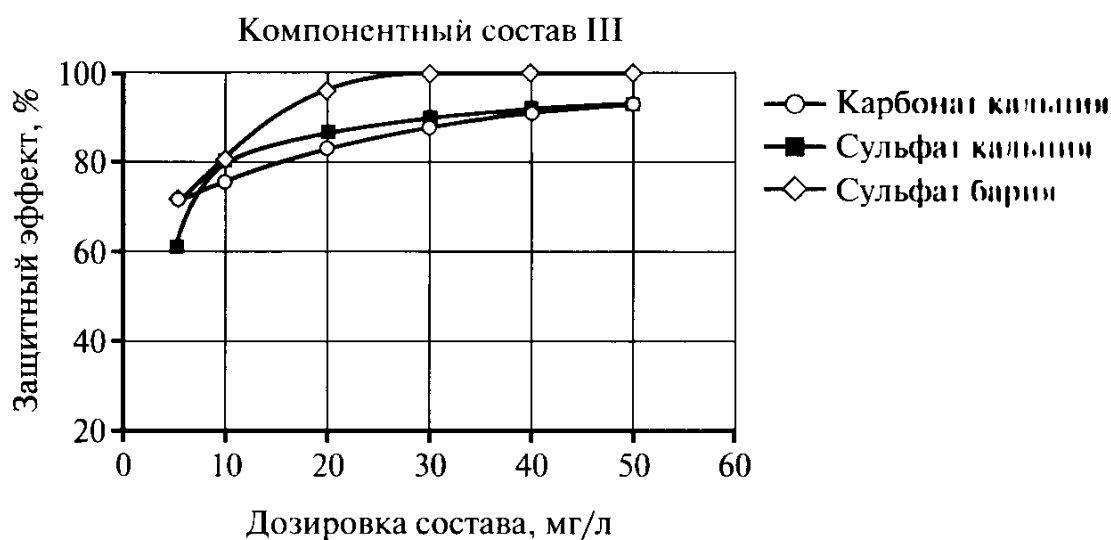
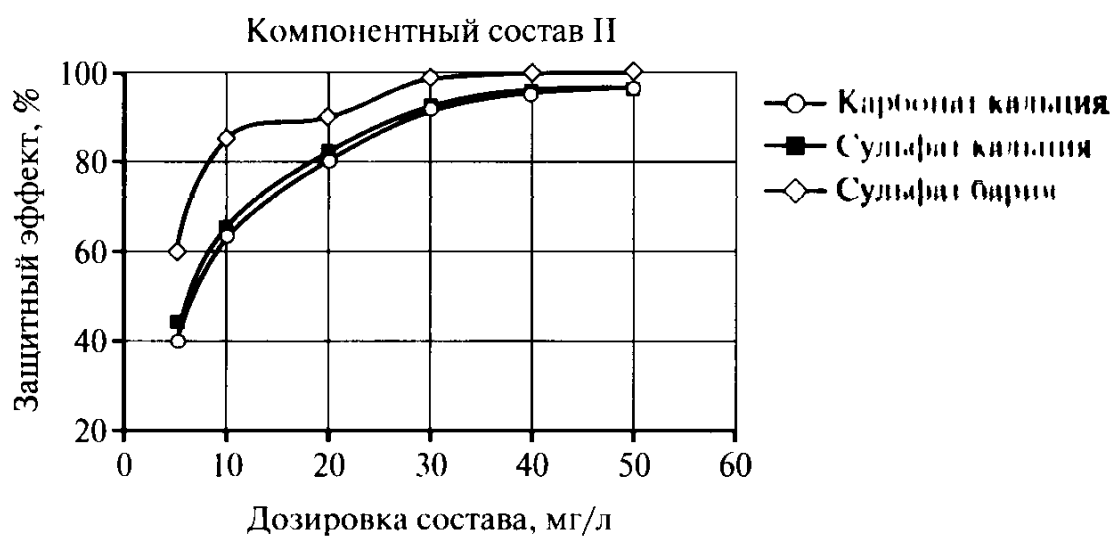
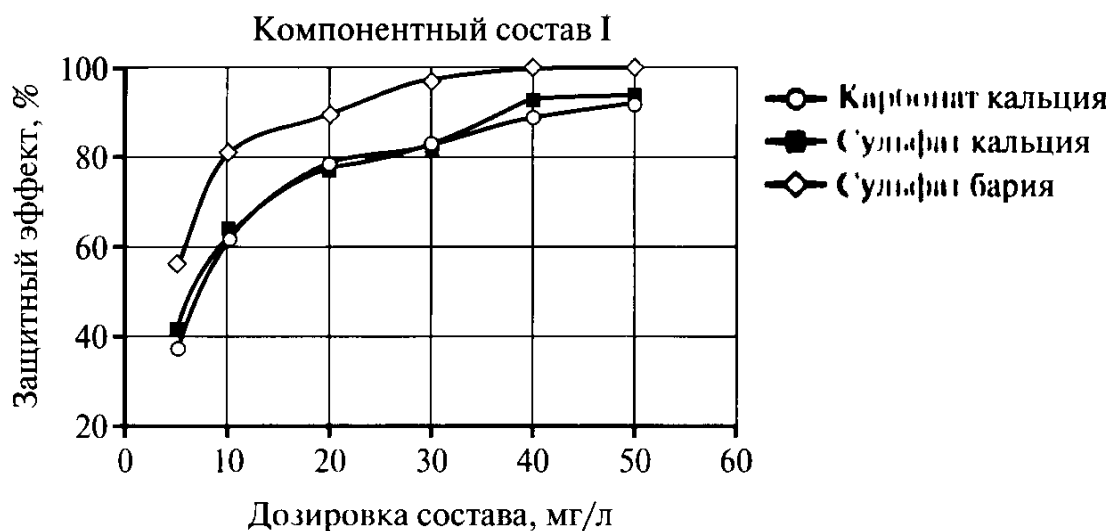


Рис. 11.21. Эффективность ингибирующего состава оксиэтилендифосфоновой кислоты и аммиака по отношению к отложению неорганических солей при различных дозировках:

Композиционный состав, %: I - 15,04 : 2,83; II - 16,03 : 3,97; III - 21,23 : 5,01

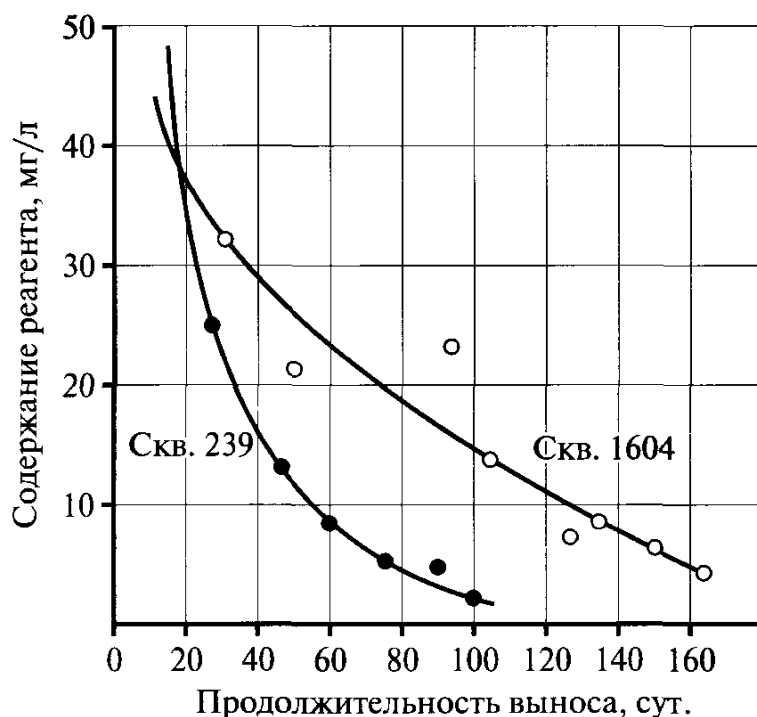


Рис. 11.22. Вынос ингибитора ДПФ-1 при технологии с осаждением его в пласте в условиях месторождения Узень.

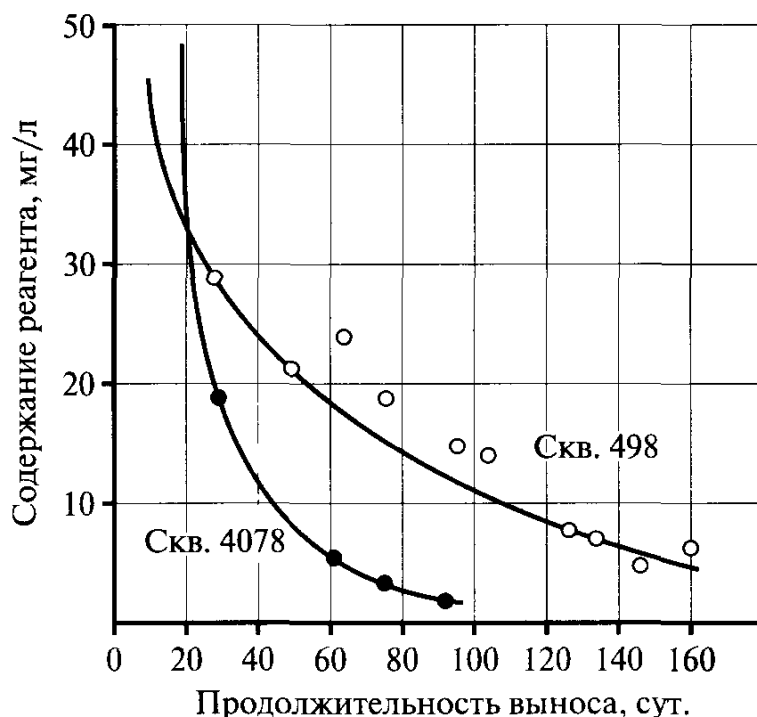


Рис. 11.23. Вынос ингибитора ДПФ-1 при технологии на основе адсорбции реагента на поверхности породы без осаждения.

В условиях месторождения Узень на основе использования реагента ДПФ-1 испытывался способ обработки нефтедобывающих скважин путем осаждения ингибитора солеотложения в пласте. Дело в том, что в отличие от распространенной технологии путем закачки

под давлением водного раствора ингибитора в пласт с последующей его десорбцией, был предложен способ, используя явление несовместимости ингибитора с пластовыми водами, удерживать его в пласте в осажденном виде на поверхности породы.

Способность образующихся при этом «псевдогелей» растворяться в воде позволяло продлевать период выноса ингибитора из пласта и увеличивать таким образом его ингибирующее действие.

Для сравнения на рис. 11.22 и 11.23 соответственно приведены результаты промысловых исследований по технологии с осаждением ингибитора в пласте (скв. 1604 и 498) и на основе адсорбции реагента на поверхности породы без его осаждения (скв.239 и 4078).

Из рис. 11.22 и 11.23 следует, что если в попутно добываемых водах из скв. 239 и 4078 минимальное содержание реагента достигалось менее, чем за 100 суток, то в скв. 1604 и 498 оно может быть достигнуто более, чем за 180 суток.

Таким образом, промысловый опыт применения на месторождении Узень усовершенствованной технологии закачки водного раствора ингибитора в пласт с промежуточным его осаждением в ПЗС показал возможность сокращения числа ингибиторных обработок скважин, расхода реагента и увеличения межремонтного периода работы скважин и глубинно-насосного оборудования из-за отложения солей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема солевых отложений при добыче нефти, как следствие водного фактора, в перспективе будет оставаться. Пока добывается нефть, ей всегда будет сопутствовать вода, а там, где вода, всегда существует угроза выпадения солей. Необходимо учитывать и тот факт, что процесс солеобразования связан с заводнением залежей, являющимся основой разработки нефтяных месторождений. По мере истощения ресурсов нефти на действующих месторождениях и перехода их в позднюю стадию разработки с всевозрастающим фондом добывающих скважин с высокой степенью их обводнения, проблема усугубляется. Кроме того, все более и более открываются месторождения с ухудшенной структурой запасов трудно извлекаемой нефти, требующие уже на начальных стадиях их разработки применения технологий повышения нефтеотдачи пластов, в том числе и на основе химического воздействия, что стимулирует процессы солеобразования. Осваиваются залежи на больших глубинах, что связано с пластовыми водами сложного минерального состава, а, следовательно, с более широким спектром солевых осадков в процессе разработки подобных залежей. Немаловажен и тот факт, что порядка 80% перспективных к разведке ресурсов нефти находятся в бассейнах с соленосными фациальными образованиями. Все это не снижает актуальности решения проблемы в перспективе. Поэтому поиск более новых, оптимальных путей предотвращения данного явления, как осложняющего добычу нефти фактора, должен являться частью рациональной разработки и эксплуатации месторождения.

В книге рассмотрены совершенно новые подходы к прогнозным оценкам процесса солеобразования при добыче нефти как упреждающего фактора, обеспечивающего эффективность предотвращения солевых отложений. Значительно дешевле предотвратить, чем ликвидировать трудноудаляемые осадки неорганических солей в скважинах и нефтепромысловом оборудовании. На основе разработанных модельных решений предложен и методически обоснован автоматизированный прогноз осадкообразования комплекса солей, а не моно, как это осуществлялось до настоящего времени, что позволяет контролировать процесс на всем технологическом пути добычи нефти, от пласта до промыслового сбора и подготовки нефти.

Анализ на конкретных примерах показал многофакторность причин и условий процесса солеобразования при добыче нефти, как при-

родного, так и техногенного характера, поддающихся регулированию.

Приоритетным направлением борьбы с отложением солей при нефтедобыче в настоящее время является его предотвращение на основе ингибиторной защиты скважин и оборудования. Созданы достаточно эффективные отечественные реагенты и их композиционные составы, есть промышленное производство. В книге данному вопросу уделено достаточно большое внимание. Однако, как бы хорош метод не был, нет универсальных подходов на все случаи жизни, и главным приоритетом остается экономическая целесообразность и экологическая безопасность. И, независимо от технологической эффективности, в регионе всегда отдадут предпочтение способу, который с учетом местной ресурсной базы, специфики района и особенностей освоения залежей нефти позволит добиться результатов с наименьшими затратами. Наряду с совершенствованием химического ингибиторного метода предотвращения солеобразований для нефтепромысловых нужд должны развиваться и использоваться более экологически безопасные и экономически оправданные технологии на основе физических (электромагнитных, магнитных, акустических процессов) и других технических решений, что также отражено в книге.

Важной проблемой, требующей своего решения, остаются совместимость применяемых технологий воздействия на пласт и скважину, главным образом, химической направленности. Плотность применяемых технологий порой такова, что негативный побочный эффект одной «гасит» эффективность другой. Например, наряду с технологиями МУН, многие из которых базируются на отходах промышленных производств, используется целый ряд химреагентов и их составов для ОПЗ, предупреждения и удаления асфальтено-смолянопарафиновых отложений (АСПО), солеобразований, биопроявлений, структурирования нефтей, сероводородного заражения, коррозии оборудования, для экологической безопасности и так далее. Для этих целей выпускаются тысячи тонн многочисленных деэмульгаторов, ингибиторов, реагентов и прочее. И все это нагружается на скважину, скатывается в продуктивный пласт, транспортируется совместно с добываемой продукцией в системе внутрипромыслового сбора и подготовки нефти, вызывая из-за химической несовместимости новые негативные проблемы, а главное, отражается на свойствах нефти.

По данным ОАО НИИнефтепромхима, в настоящее время в нефтедобывающей отрасли выпущено к применению более 660 химических продуктов, из которых только 300 исследовано в токсикологическом отношении. Только по ассортименту химпродуктов, выпускаемых для ограничения водопритокров в скважинах в нефтяной отрасли разработано свыше 44 водоизолирующих составов с использованием 56 различных химпродуктов [А.Ш. Газизов, А.А. Газизов, 1999 г.]. Необ

ходим постоянный поиск сокращения потока применяемых при нефтедобыче химпродуктов путем создания композиций многофункционального действия, а также альтернативных экологически безопасных технологий на физической основе, что в равной мере относится и к проблеме борьбы с солевыми отложениями

Современные подходы к добыче нефти требуют постоянно действующего мониторинга на автоматизированной основе с учетом вредного влияния технологических процессов на окружающую среду. Экологический фактор становится определяющим при освоении недр. В связи с открытием и освоением залежей нефти с нетрадиционным типом коллектора в породах фундамента, в акваториях морского шельфа, где основным требованием платформенной добычи нефти является нулевой сброс сточных вод и технологических отходов, вопросы автоматизированного мониторинга будут приобретать всеобщее значение. В книге данный вопрос относительно солевой проблемы рассматривается на основе модельных решений, которые должны развиваться, так как с совершенствованием разработки и эксплуатации залежей углеводородов возможны более сложные и малоизученные комплексы солеобразований

Таким образом, проблема солевых отложений при добыче нефти остается и требует дальнейшего своего изучения

Книга не претендует на универсальность и, безусловно, как бы достижения не отвечали современному уровню, всегда в решении проблемы остается перспектива более новых подходов на более высоком научном уровне.

Выражается надежда, что книга будет полезной для производственной и исследовательской деятельности

- 1 *Алекин О А* Основы гидрохимии Л Гидрометеиздат, 1953, 296 с
- 2 *Аметов И М , Шерстнев Н М* Применение композитных систем в технологических операциях эксплуатации скважин М Недра, 1989, 213 с
- 3 *Ангелопуло О К Подгорнов В М , Аваков В Э* Буровые растворы для осложненных условий М Недра, 1988, 135 с
- 4 *Антипин Ю В , Валеев М Д , Сыртланов А Ш* Предотвращение осложнений при добыче обводненной нефти Уфа Башк кн изд-во, 1987, 168 с
- 5 *Апельцин И Э* Подготовка воды для заводнения нефтяных пластов М Гостехиздат, 1960
- 6 *Аширов К Б* Геологическая обстановка формирования нефтяных и нефтегазовых месторождений Среднего Поволжья М Недра, 1965, 172 с
- 7 *Батлер Д Н* Ионные равновесия Л Химия, 1973, 446 с
- 8 *Газизов А Ш , Газизов А А* Повышение эффективности разработки нефтяных месторождений на основе ограничения движения вод в пластах М Недра, 1999, 285 с
- 9 *Гарифуллин Ф С* Предупреждение образования комплексных сульфидсодержащих осадков в добыче обводненной нефти Уфа Изд-во УГНТУ, 2002, 267 с
- 10 *Гиббс Дж* Термодинамические работы М Гостехиздат, 1950, 492 с
- 11 *Гиматудинов Ш К и др* Солеотложения при разработке нефтяных месторождений, прогнозирование и борьба с ними Учеб пособие для вузов Грозный, ГНИ им акад М Д Миллионщикова, 1985, 87 с
- 12 *Глембоцкий В А* Основы физикохимии флотационных процессов М Недра, 1980, 465 с
- 13 *Горбунов А Т , Бученков Л Н* Щелочное заводнение М Недра, 1989, 160 с
- 14 *Дытюк Л Т , Самакаев Р Х* Ингибиторы отложения гипса при добыче и подготовке нефти М ВНИИОЭНГ, 1980, 42 с
- 15 *Дунин-Барковский И В , Смирнов Н В* Теория вероятности и математическая статистика в технике М Гостехтеоретиздат, 1955
- 16 *Дятлова Н М , Дытюк Л Т , Самакаев Р Х и др* Применение комплексонов в нефтедобывающей промышленности М НИИТЭМХИМ, 1983, 47 с
- 17 *Емков А А* Методы борьбы с отложением неорганических солей в оборудовании подготовки нефти М ВНИИОЭНГ, сер Техника и технология добычи нефти и обустройство нефтяных месторождений, 1988, 51 с
- 18 *Заводнов С Г* Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах Л Гидрометеиздат, 1965, 120 с
- 19 *Зверев В П* Гидрогеохимические исследования системы гипс-подземные воды М Наука, 1967, 118 с
- 20 *Ибрагимов Г З , Сорокин В А , Хисамутдинов Н И* Химические реагенты для добычи нефти М Недра, 1986, 240 с
- 21 *Ибрагимов Л Х , Мищенко И Т , Челоянц Д К* Интенсификация добычи нефти М Наука, 2000, 414 с
- 22 *Ильченко В П и др* Развитие процессов солеотложения при разработке газовых и газоконденсатных месторождений М ОАО «ГАЗПРОМ», 1999, 78 с

- 23 *Инюшин Н В , Ишемгузин А А , Лаптев А Б и др* Аппараты для магнитной обработки жидкости М Недра, 2001, 144 с
- 24 *Касимов А Ф , Агаларов Д М* Магнитное устройство против солеотложения в нефтяных скважинах Баку, 1974, 27 с
- 25 *Кащавцев В Е* и др Борьба с отложением гипса в процессе разработки и эксплуатации нефтяных месторождений М ВНИИОЭНГ, сер Нефтепромысловое дело, 1976, 63 с
- 26 *Кащавцев В Е , Гаттенбергер Ю П , Люшин С Ф* Предупреждение солеобразования при добыче нефти М Недра, 1985, 215 с
- 27 *Кащавцев В Е , Мищенко И Т* Прогнозирование и контроль солеотложений при добыче нефти Учебное пособие М Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им И М Губкина, 2001, 135 с
- 28 *Кащавцев В Е* Предотвращение и удаление солеотложений при добыче нефти Учебное пособие М Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им И М Губкина, 2002, 140 с
- 29 *Кащавцев В Е* [Солеобразование в условиях морской добычи нефти] // Нефт хоз-во № 8 - 1997, № 12 - 2000, № 1 - 2002, Труды ИХН СО Российской академии наук (РАН) - 2001, Интервал № 5 - 2003
- 30 *Кащавцев В Е* [Солеобразование при применении технологий повышения нефтеотдачи пластов] //Труда ВНИИнефть, вып 96, 1986, Нефт хоз-во № 5 - 1988, № 11 - 2000, Oil & Gas, Central Asia, vol 3, № 1 Spring, 1994, Труды ИХН СО РАН, т 1, 2000, Нефть России № 8, 2001
- 31 *Кащавцев В Е* [Вопросы компьютерного моделирования, автоматизированных систем и мониторинга процесса солеобразования] //Нефт хоз-во № 9 - 1995, № 9 - 1999, № 12 - 2002, Материалы IV Международной конференции, посвященной 275-летию Российской Академии Наук (РАН), 1999, Нефть России № 11 - 1999, № 7 - 2002, Интервал № 6 - 2002, Нефть, газ и бизнес № 3 - 2002, № 4 - 2002, № 6 - 2002, Труды ВНИИнефть, вып 129, 2003
- 32 *Коротков А И , Павлов А Н* Гидрохимический метод в геологии и гидрогеологии Л Недра, 1972, 183 с
- 33 *Киргинцев А Н* Очерки о термодинамике водно-солевых систем Новосибирск Наука, 1976, 200 с
- 34 *Люшин С Ф , Глазков А А , Галеева Г В и др* Отложения неорганических солей в скважинах, призабойной зоне пласта и методы их предотвращения М ВНИИОЭНГ, 1983, 100 с
- 35 *Лялина Л Б , Исаев М Г* Формирование состава попутно-добываемых вод и их влияние на гипсоотложения при эксплуатации нефтяных месторождений М ВНИИОЭНГ, сер Нефтепромысловое дело, 1983, 48 с
- 36 *Маринин Н С , Ярышев Г М , Михайлов С А* Метода борьбы с отложением солей М ВНИИОЭНГ, 1980, 55 с
- 37 *Маричев Ф Н , Ким В К , Глазков А А* Предупреждение и борьба с отложением солей в нефтепромысловом оборудовании на Самотлорском месторождении М ВНИИОЭНГ, сер Нефтепромысловое дело, 1982, 39 с
- 38 *Мехтиев Ш Ф , Ахундов А Р , Ворошилов Е А* Влияние искусственного заводнения на гидрохимию нефтяного пласта Баку, изд-во «МААРИФ», 1969, 344 с
- 40 *Митропольский А К* Техника статистических вычислений М Наука, 1971, 576 с
- 41 *Михайлов Н Н* Изменение физических свойств горных пород в околоскважинных зонах М Недра, 1987, 152 с
- 42 *Мищенко И Т* Скважинная добыча нефти М Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им И М Губкина, 2003, 816 с
- 43 *Намиот А Ю* Фазовые равновесия при добыче нефти М Недра, 1976

- 44 *Никаноров А М и др* Справочник по гидрохимии Л Гидрометеоиздат, 1989, 391 с
- 45 *Никишина Л А* Результаты экспериментальных и промышленных исследований методов борьбы с отложением солей М 1973 71 с
- 46 *Ныалт Я* Кристаллизация и растворы М Химия, 1974, 150 с
- 47 *Панов В А , Емков А А , Полюшкин Л П и др* Ингибиторы отложения неорганических солей М ВНИИО ЭНГ 1978
- 48 *Пантелеев А С , Козлов П Ф , Персиянцев М Ф и др* Исследования физико-химических процессов при заводнении продуктивных пластов и добыче нефти Оренбургское книж. изд-во, 2000, 299 с
- 49 *Персиянцев М Н* Добыча нефти в осложненных условиях М Недра 2000 653 с
- 50 *Пчелинцев Ю В* Полеты насосов М ОАО «ВНИИО ЭНГ», 2003, 389 с
- 51 *Ремизов В В* Борьба с отложениями неорганических солей при добыче нефти М РАО «Газпром», 1995
- 52 *Рзаев А Т , Нагиев А М* Применение полимеров в целях борьбы с отложением парафина и солей М ВНИИОЭНГ, 1974, 24 с
- 53 *Родионов Д А* Статистические методы разграничения геологических объектов по комплексу признаков М Недра, 1968, 158 с
- 54 *Скрипов В П* Метастабильная жидкость М Наука, 1972, 312 с
- 55 *Справочная книга по добыче нефти* /Под ред. проф. Ш. К. Гиматулинова М Недра, 1974, 704 с
- 56 *Сыртланов А Ш , Ершов А М , Антипин Ю В* Методика определения зон отложения гипса Уфа, 1982, 30 с
- 57 *Чазов Г А , Азаматов В И , Якимов С В , Савич А И* Термогазохимическое воздействие на малодебитные и осложненные скважины М Недра, 1986, 150 с
- 58 *Тронов В П* О Механизме образования солевого камня на поверхности оборудования М Недра, 1970
- 59 *Унифицированные методы анализа вод* /под редакцией Ю. Ю. Лурье М Химия, 1971, 376 с
- 60 *Федорова Т К* Физико-химические процессы в подземных водах М Недра, 1976, 34 с
- 61 *Хамский Е В* Кристаллизация в химической промышленности М Химия, 1979, 343 с
- 62 *Химия нефти газа* //Материалы IV Международной конференции, посвященной 275-летию Российской академии наук (РАН) и 30-летию ИХН Сибирского отделения РАН, 2000, т 1, 607 с
- 63 *Яковлев С В и др* Технология электрохимической очистки воды Л Химия, 1987, 200с
- 64 *Gase L C* Water problems in Oil Production // Tulsa , Okla «Petrol Publish Co », 1970, 133 p
- 65 *Hong S A and Shuler P J* A mathematical model for the scale-inhibitor sequestration process // SPE Prod Eng , Nov, 1988
- 66 *Oddo J E and Tomson M B* Method predicts well bore scale, corrosion //Oil and Gas, June, 1998
- 67 *Stiff H A, and Davis L E* Method for predicting the tendency of oil field waters to deposit calcium sulfate // Petr Transaction AIME, vol 195, 1952
- 68 *Templeton Ch C* Solubility of barium sulphate in sodium chloride solution from 25 to 95°C //J Chem Eng Data, vol 3, N4, 1960
- 69 *Vetter O J* Oilfield scale - can we handle it //J Petrol Technol , Dec , 1976

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
Глава 1	
Проблемы солеобразования при добыче нефти	10
1 1 Масштабы проблемы	10
1 2 Состав и структура солевых отложений	15
Глава 2	
Теоретические положения	21
2 1 Условия растворимости твердых веществ	21
2 2 Растворимость газов в воде	25
2 3 Кристаллизация неорганических солей	27
2 4 Смешение растворов	30
2 5 Выражение концентрации веществ в водных растворах	35
Глава 3	
Причины и условия солеобразования при добыче нефти	39
3 1 Гидрохимические закономерности изменения вод при разработке залежи нефти	40
3 1 1 Попутные воды при естественном режиме истощения залежей	40
3 1 2 Анализ выпадения солей из пластовых вод	45
3 1 3 Изменение состава попутных при заводнении залежей	52
3 2 Исследование растворимости и насыщенности вод солями	56
3 3 Исследование механизма отложения солей	75
3 3 1 Методы исследования кристаллизации солей	76
3 3 2 Влияние на отложение солей углеводородных компонентов	79
3 3 3 Техногенные условия солеотложений	82
3 4 Факторный анализ солеобразования по промысловым данным	90
Глава 4	
Внутрипластовое осадкообразование солей	95
4 1 Теоретические и экспериментальные представления о выпадении солей в пласте	96
4 2 Моделирование осадкообразования солей при технологиях повышения нефтеотдачи	103
4 3 Промысловые исследования процесса внутрипластового осадкообразования солей	109
Глава 5	
Прогнозирование солеобразования при добыче нефти	115
5 1 Методы прогнозирования солеобразования	116
5 1 1 Прогнозирование образования сульфатных солей	116
5 1 2 Прогнозирование образования карбонатных солей	142
5 1 3 Прогнозирование образования сульфида железа в комплексном осадке	159
5 1 4 Прогнозирование образования хлоридных солей	161
5 2 Прогнозные оценки солеобразования при смешении вод	163
5 2 1 Изотермическое смешение водных растворов без учета высаливания	164
5 2 2 Осадкообразование с учетом процесса высаливания	165
5 3 Прогнозирование солеобразования при применении методов повышения нефтеотдачи пластов	172
5 3 1 Методика сравнительного анализа	172
5 3 2 Прогноз солеобразования при щелочном воздействии на пласт	179

5 4 Прогнозирование солеобразования на основе компьютерного моделирования	185
5 4 1 Численные модели при компьютерном программировании	191
Глава 6	
Контроль за отложением солей в скважинах и оборудовании	204
Глава 7	
Предотвращение отложения солей при добыче нефти	211
7 1 Ингибиторная защита скважин и оборудования	212
7 1 1 Отечественные ингибиторы предотвращения солеобразования	214
7 1 2 Зарубежный опыт ингибиторной защиты от солеотложений	243
7 1 3 Подбор ингибиторной защиты скважин и оборудования	250
7 1 4 Техника и технология применения ингибиторов отложения солей	261
7 1 5 Оценка эффективности ингибиторной защиты от солеотложений	280
7 2 Физические методы предупреждения солеотложения	287
7 2 1 Магнитные обработки	288
7 2 2 Электроакустические методы воздействия	292
7 3 Технологические способы предупреждения отложения солей	296
7 3 1 Турбулизация потока	297
7 3 2 Защитные покрытия	302
7 3 3 Ограничение водопритоков	304
7 3 4 Подготовка воды в системе ППД	311
Глава 8	
Удаление образовавшихся осадков солей	314
8 1 Химические методы	314
8 1 1 Щелочные и кислотные обработки	315
8 1 2 Композиционные составы для удаления солевых осадков	320
8 1 3 Конструктивные способы удаления солей	323
8 1 4 Способы удаления солевой накипи	325
8 2 Высокочастотное электромагнитное воздействие	327
8 3 Обработка скважин при удалении неорганических солей	330
Глава 9	
Охрана окружающей среды	334
9 1 Требования и способы природоохранных мероприятий в условиях солеобразования	334
9 2 Мониторинг окружающей среды	338
Глава 10	
Гидрохимический мониторинг в условиях солеобразования	341
10 1 Примеры реализации автоматизированной системы	346
10 2 Мониторинг при освоении гранитоидных коллекторов нефти в условиях моря	364
Глава 11	
Промышленный опыт борьбы с отложением солей при добыче нефти	374
11 1 Месторождения Урало Поволжья	375
11 2 Западная Сибирь	405
11 3 Мангышлак	412
Заключение	422
Литература	425

CONTENTS

Foreword	5
Introduction	7
 Chapter 1	
Problems salt formation in oil production	10
1 1 Scale of the problem	10
1 2 Structure and structure of salt deposits	15
 Chapter 2	
Theoretical theses	21
2 1 Conditions of solubility of firm substances	21
2 2 Solubility of gases in water	25
2 3 Cristallisation of inorganic salts	27
2 4 Mixture of solutions	30
2 5 Expression of concentration of substances in water solutions	35
 Chapter 3	
The reasons and conditions of salt formation in oil production	39
3 1 Hydrochemical laws of change of waters at development of paybeds	40
3 1 1 Stratal waters at a natural mode of an exhaustion of paybeds	40
3 1 2 The analysis of loss of salts from stratal waters	45
3 1 3 Change of structure of stratal waters at water flooding of paybeds	52
3 2 Research of solubility and saturation of waters by salts	56
3 3 Research of the mechanism of salt deposits	75
3 3 1 Methods of research of cristallisation of salts	76
3 3 2 Influence of hydrocarbon components on salt deposits	79
3 3 3 Technogenic conditions of salt deposits	82
3 4 Factor analysis of salt formation according to the trade data	90
 Chapter 4	
Internal stratal formation of salt sediments	95
4 1 Theoretical and experimental representations about of internal stratal formation of salt sediments	96
4 2 Modelings of formation of salt sediments applying technologies of enhanced oil recovery	103
4 3 Trade researches of the process of internal stratal formation of salt sediments	109
 Chapter 5	
Forecasting of salt formation in oil production	115
5 1 Methods of forecasting of salt formation	116
5 1 1 Forecasting of formation of sulphate salts	116
5 1 2 Forecasting of formation of carbonate salts	142
5 1 3 Forecasting of formation of sulphide of iron in complex deposits	159
5 1 4 Forecasting of formation of chloride salts	161
5 2 Forecasting estimation of salt formation at mixture of waters	163
5 2 1 Isothermal mixture of water solutions без учета desaltification	164
5 2 2 Deposit formation in view of process of desaltification	165
5 3 Forecasting of salt formation applying methods of enhanced oil recovery	172
5 3 1 The technique of the comparative analysis	172
5 3 2 Forecasting of salt formation at alkaline influence on the paybeds	179
5 4 Forecasting salt formation on the basis of computer modeling	185

5 4 1 Numerical models at computer programming	191
Chapter 6	
Control of salt deposits in oil wells and equipment	204
Chapter 7	
Prevention of salt deposits in oil production	211
7 1 Inhibitory protection of oil wells and equipment	212
7 1 1 Domestic inhibitors of prevention of salt formation	214
7 1 2 Foreign experience of inhibitory protection from salt formation	243
7 1 3 Selection of inhibitory protection of oil wells and equipment	250
7 1 4 Equipment and technology of application of inhibitors of salt formation	261
7 1 5 Estimation of efficiency of inhibitory protection from salt formation	280
7 2 Physical methods of the prevention of salt formation	287
7 2 1 Magnetic processings	288
7 2 2 Electro-acoustic methods of influence	292
7 3 Technological methods of the prevention of salt formation	296
7 3 1 Stream turbulisation	297
7 3 2 Protection coverings	302
7 3 3 Restriction of water flooding	304
7 3 4 Preparation of water in the paybed pressure system	311
Chapter 8	
Removal of the formed salt deposits	314
8 1 Chemical methods	314
8 1 1 Alkaline and acid processings	315
8 1 2 Compositions for removal of salt deposits	320
8 1 3 Constructive methods of removal of salts	321
8 1 4 Methods of removal of salt scale	325
8 2 High frequency electromagnetic impact	327
8 3 Processing oil wells at removal of inorganic salts	330
Chapter 9	
Environmental protection	334
9 1 The requirements and technologies of environmental protection measures in conditions of salt formation	334
9 2 Environmental monitoring	338
Chapter 10	
Hydrochemical monitoring in conditions of salt formation	341
10 1 Examples of realization of the automated system	346
10 2 Monitoring at development of granitoid oil collectors in sea conditions	364
Chapter 11	
Industrial experience of struggling against salt formation in oil production	374
11 1 Deposits of the Ural-Volga region	375
11 2 Western Siberia	405
11 3 Mangyshlak	412
Conclusion	422
References	425

Научное издание

**Кашавцев Владилен Елистратович
Мищенко Игорь Тихонович**

СОЛЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ

Корректор
М. Линник

Компьютерная верстка и графика
В. Барнов

Подписано к печати 07.07.2004. Формат 60×90 1/16.
Печать **о**фсетная. Бумага офсетная. Гарнитура «Ньютон».
Объем 27 печ. л. Тираж 1000 экз.
Заказ № 4365

ЛР № 090233 от 28.06.99 г.
Издательство «Орбита-М»
107045, Москва, Б. Сухаревская пл., 16/18, оф. 86

Отпечатано в ФГУП Издательство «Известия»
Управления делами Президента РФ
127994, ГСП 4, г. Москва, К-6, Пушкинская пл., д. 5



КАШТАВЦЕВ Владilen Елистратович, горный инженер, окончил политехнический институт, доктор технических наук, автор более 200 научных работ. В нефтяной отрасли с 1963 года, где трудовая деятельность была связана с нефтедобывающими регионами Урало-Поволжья, Западной Сибири, Тимано-Печоры, работал в Африке (Ангола) - нефтяная компания «Сонангол», во Вьетнаме - СП «Вьетсовпетро», в НК «ЛУКОЙЛ». В настоящее время профессор кафедры РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

Vladilen Kashtchavtsev is a mining engineer, Dr. Sc. (Tech.), Professor and the author of more than 200 scientific works. Since 1963 he was engaged in the oil industry and worked in such oil-producing regions of Russia as the Ural-Volga region, North Siberia, Timan-Pechora oil - and gas-bearing province as well as in Angola (the Sonangol oil company) and Vietnam (JV Vietsovpetro). He also worked in JSC LUKOIL, one of the biggest oil companies in Russia. At present he is a Professor at the Russian State University of Oil and Gas named after Ivan Gubkin.



МИЩЕНКО Игорь Тихонович, доктор технических наук, профессор, действительный член Российской академии естественных наук, заведующий кафедрой разработки и эксплуатации нефтяных месторождений Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. Автор более 200 научных работ и изобретений. Заслуженный деятель науки Российской Федерации, лауреат премии Правительства Российской Федерации.

Igor Mishtchenko is Dr. Sc. (Tech.), Professor, member of the Russian Academy of Natural Sciences, Head of the Department of Oil-field Development and Operation of the Russian State University of Oil and Gas named after Ivan Gubkin. He is author of more than 200 scientific work and inventions. He is the Honoured Scientist of the Russian Federation and the Russian Government Prize laureate.

*Посвящается
75-летию
Российского государственного
университета нефти и газа
имени И. М. Губкина*