

9

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ И МЕТОДЫ ИХ УДАЛЕНИЯ



9.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОБЛЕМЫ БОРЬБЫ С ОТЛОЖЕНИЯМИ НОС

Современные методы разработки нефтяных месторождений с поддержанием пластового давления путем закачки пресных и сточных вод приводят к осложнениям в добыче нефти, которые вызваны образованием твердых отложений неорганических солей в призабойной зоне пласта и нефтепромысловом оборудовании. Накапливаясь в добывающих скважинах и нефтесборных коммуникациях, неорганические соли часто полностью выводят из строя дорогостоящее оборудование, нарушают режим работы скважин, приводят к трудоемким подземным капитальным ремонтам, а в итоге – к значительным потерям в добыче нефти.

Образование органических солей при добыче обводненной нефти в процессе разработки большинства месторождений России стало распространенным явлением [10, 60, 86, 87, 96, 117, 119, 144 и др.].

Отложения солей происходят при всех способах эксплуатации скважин, однако наиболее отрицательные последствия от солеотложения возникают при добыче нефти штанговыми глубинными насосами и установками электропогружных центробежных насосов. Кристаллические образования неорганических солей на рабочих органах глубинных насосов приводят к повышенному их износу, заклиниванию и слому вала погружного центробежного электронасоса, заклиниванию плунжера ШГН и т.п.

Межремонтный период работы механизированного фонда "солепроявляющих" скважин существенно уменьшается. Кроме того, в результате роста обводненности продукции скважин образуются отложения солей в поверхностном оборудовании, групповых, замерных установках, нефтесборных коллекторах и системах подготовки нефти.

Таблица 9.1
Отложения неорганических солей [86, 87, 96]

Нефтедобывающие районы	Основной тип отложений неорганических солей	Место отложения неорганических солей
Оренбург	CaSO_4 , CaCO_3 , MgCO_3	Призабойная зона пласта, обсадные колонны, оборудование скважин, система сбора и подготовки нефти и воды
Башкирия	CaSO_4 , BaSO_4 , CaCO_3	Призабойная зона пласта, обсадная колонна, НКТ, штанги, УЭЦН, система сбора и подготовки нефти и воды
Татария	CaSO_4 , BaSO_4	Призабойная зона пласта, обсадная колонна, НКТ, насосы, теплообменная аппаратура
Пермь	CaSO_4	Призабойная зона, обсадные колонны, оборудование скважин, система сбора и подготовки нефти и воды

Разнообразие горно-геологических особенностей строения продуктивных пластов, состава пластовых флюидов, системы поддержания пластового давления и типов используемых для этого вод predetermined разнообразие причин образования отложения НОС на поверхности оборудования, а также различие в составах солей на разных месторождениях (табл. 9.1).

Фонд скважин, оборудованных ШСНУ, составляет на месторождениях ОАО "Оренбургнефть" около 60 % общего числа скважин с отложением солей.

При разработке и эксплуатации месторождений с применением заводнения происходят отложения карбонатов кальция и магния, сульфатов кальция и бария, стронция, хлоридов и других солей в скважинах, на оборудовании и т.д. (табл. 9.2). Карбонатные соли и кальцит CaCO_3 отмечаются на месторождениях Западной Сибири, Азербайджана, Краснодарского, Ставропольского краев; сульфаты кальция, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ангидрит CaSO_4 – на месторождениях Урало-Поволжья и Казахстана; хлоридные соли и галит NaCl – на месторождениях Белоруссии и Украины; сульфаты бария, барит BaSO_4 , сульфаты стронция и целестин SrSO_4 – на месторождениях Мангышлака и Северного Кавказа. Отложения барита и целестина встречаются на месторождениях Западной Сибири и других районов [86, 87, 96, 144].

В практике тип отложений принято характеризовать по преобладанию (до 60–80 %) одного из видов НОС.

Состав и структура солевых отложений из нефтепромыслового оборудования и скважин ОАО "Оренбургнефть" изучены достаточно подробно. По преимущественному содержанию в отложениях НОС

определенного вида выделяются две группы солей: карбонатные и сульфатные (см. табл. 9.2) [86, 87 и др.].

Таблица 9.2

Солевые отложения, образовавшиеся в процессе добычи нефти на месторождениях ОАО "Оренбургнефть"

Месторождение, место отбора проб	Состав осадка, % (по массе)			
	CaSO ₄	CaCO ₃	Полутонные осадки	Нерастворимый осадок
Покровский нефтесборный коллектор	89,5	1,9	0,5	1,0
Султангулово-Заглядинское, скв. 232:				
обсадная колонна	76,5	1,7	1,0	0,8
ЭЛОУ	87,1	–	2,8	1,5
Пономаревское, пласт Д ₁ , НКТ	77,2	1,7	3,3	2,3
Красноярское, пласт В ₁ :				
скв. 113, НКТ	78,2	3,7	5,9	1,7
скв. 87, НКТ	78,5	–	4,6	0,5
Тарханское, пласт Б ₂ , ЭЦН	78,0	–	0,4	0,4
Байтуганское:				
трубы теплообменника	75,8	5,5	2,2	10,1
НКТ	95,4	–	0,6	1,7

Самым распространенным видом отложений из нефтепромыслового оборудования и добывающих скважин в условиях Оренбурга являются осадки, содержащие в основном сульфат кальция (60–80 %) и карбонаты кальция и магния (5–16 %). Влага и углеводородные соединения составляют 5–25 %. При определенных условиях каждая молекула сульфата кальция связывает две молекулы воды, в результате чего образуются кристаллы гипса, поэтому такие осадки называются гипсовыми отложениями. Если при этом в составе осадков содержатся более 15 % твердых и тяжелых углеводородных соединений нефти, то они классифицируются как гипсоуглеводородные соединения. В составе отложений в виде примесей могут присутствовать до 0,5–4,5 % окислов железа и до 0,5–3 % кремнезема, наличие которых объясняется коррозией оборудования и выносом песка жидкостью в процессе эксплуатации скважин [10, 86].

Образование гипсовых отложений происходит в скважинах, объектом разработки которых являются девон и карбон. Структуры отложений в скважинах, эксплуатирующих продуктивные пласты, приуроченные к продуктивным пластам девона и нижнего карбона, изучены разными авторами, в том числе Ю.В. Антипиным и В.Е. Кашацевым с соавторами. По результатам исследований ими выделены осадки трех характерных видов:

плотные микро- и мелкокристаллические осадки. В поперечном сечении таких осадков не удается выделить отдельно слои, поскольку

отложения представлены сравнительно однородными кристаллами длиной до 5 мм с равномерным включением твердых углеводородов. В ряде случаев такие осадки имеют накипеобразный характер;

плотные осадки с преобладанием кристаллов гипса средних размеров 5–12 мм с включением твердых и жидких углеводородов. При поперечном срезе образца отложений из оборудования хорошо различим слой микрозернистого осадка призматического или игольчатого строения. В этом слое преобладают кристаллы длиной 5–12 мм. Иногда встречаются крупные игольчатые кристаллы длиной 15–18 мм. В наружном слое пространство между средними и крупными кристаллами заполнено более мелкими;

плотные крупнокристаллические осадки. Крупные игольчатые кристаллы гипса образуют каркас. Между крупными кристаллами длиной 12–25 мм находятся более мелкие кристаллы солей и углеводородные соединения. В поперечном разрезе у этих отложений также можно заметить у стенки оборудования более плотный слой, а по мере удаления от поверхности соприкосновения с оборудованием доля крупных кристаллов увеличивается. В некоторых случаях в НКТ нет сплошных отложений гипса, а осадок представлен в виде одиночных друз кристаллов длиной 20–27 мм с включением у их основания мелких.

Отложения всех трех видов образуются в НКТ, хвостовиках, устьевой арматуре, насосном оборудовании, клапанных узлах различного назначения, оборудовании системы сбора и подготовки нефти и воды. Крупнокристаллические осадки в исследовавшихся условиях [10] не обнаружены в клапанах, приемных фильтрах насосов и на штангах. Это свидетельствует о том, что кроме прочих факторов на структуру образующихся кристаллов гипса существенное влияние оказывает режим движения газожидкостной смеси. Толщина отложений зависит от интенсивности и времени осадконакопления. Из опыта добычи обводненной нефти известны случаи образования мощных пробок из гипсовых отложений в НКТ длиной до нескольких сот метров, при этом практически полностью перекрывается проходное сечение труб.

9.2. ПРОМЫСЛОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОН ОБРАЗОВАНИЯ НОС

Для выбора технологически целесообразных и экономически выгодных способов предупреждения НОС необходимо знать состав образующихся солей и наиболее вероятные зоны их отложений. Это прежде всего относится к выбору химических методов и составов ингибиторов солеобразования. Для эффективного предупреждения

кристаллизации солей и их удаления с поверхности оборудования ингибитор должен быть доставлен до начала интервала отложений. В частности, для предупреждения отложения гипса химические реагенты должны вводиться до интервала выпадения осадка. Знание расположения зон образования НОС крайне необходимо и для принятия оптимальных технологических решений по ослаблению интенсивности образования солевых отложений.

Обнаружение места отложений НОС в промысловых условиях часто представляет непростую задачу. Решить ее можно при условии систематического изучения фильтрационных характеристик пласта, призабойной зоны скважин, контроля за работой глубинно-насосного оборудования, систематического отбора проб и определения химического состава попутных вод, изменения дебита скважин и обводненности добываемой жидкости.

Анализ результатов многолетних исследований различных авторов позволяет сформулировать некоторые общие положения методических основ определения зон отложения гипса, как одной из наиболее распространенных солей в нефтепромысловом оборудовании. Наиболее значимые работы в этом направлении выполнены на месторождениях Самарской и Пермской областей, республик Башкортостан и Татарстан. Основное содержание промысловых исследований сводится к следующему.

1. Выбор скважин для исследования истории их эксплуатации и ремонтов.
 2. Регулярное проведение гидродинамических исследований скважин и пластов на установившихся и неуставившихся режимах фильтрации.
 3. Получение профилей притока, термограмм, изучение распределения плотности жидкости в межтрубном пространстве при тех же режимах работы скважины, что и при исследованиях, изложенных в п. 2.
 4. Систематическое изучение физико-химических свойств нефти и воды, оценка насыщенности попутных вод гипсом.
 5. Отбор образцов металла эксплуатационной колонны, цементного камня за колонной и породы продуктивного пласта боковым сверлящим керноотборником.
 6. Периодические исследования состояния эксплуатационной колонны акустическим цементомером и каверномером.
 7. Тщательный осмотр поднимаемых из скважины штанг, насосного оборудования НКТ на предмет обнаружения образования НОС и определения толщины отложений.
 8. Анализ динамики показателей работы окружающих скважин.
- Для комплексных исследований необходимо выбирать скважину или группу скважин, в которых отложение НОС только обнаружено или ожидается по прогнозам в скором времени. Для проведения

наблюдений выбираются скважины типичные по характеру изменения обводненности, интенсивности отложения гипса и способу эксплуатации. По выбранным для анализа скважинам необходимо собрать и проанализировать материалы гидродинамических исследований, профили притока, результаты химического анализа попутной воды, данные о динамике добычи жидкости и нефти и обобщить все сведения, полученные при проведении подземных и капитальных ремонтов, выполненных до начала комплексных исследований.

Отложение НОС в удаленных от скважины зонах продуктивного пласта с достаточной достоверностью можно оценить по результатам гидродинамических исследований скважин на неустановившихся режимах фильтрации, проведенных через значительные промежутки времени. По результатам обработки кривых восстановления давления можно определить фильтрационные характеристики всей области дренажа, т.е. удаленных зон пласта. Сопоставляя их за ряд лет (рис. 9.1) и учитывая динамику дебита скважины между исследованиями путем снятия КВД, можно установить выпадение гипса в пласте. Постоянство основных фильтрационных характеристик удаленной зоны пласта (гидропроводности, проницаемости) или их улучшение в связи с замещением нефти менее вязкой вытесняющей водой будет свидетельствовать о том, что НОС в удаленных зонах

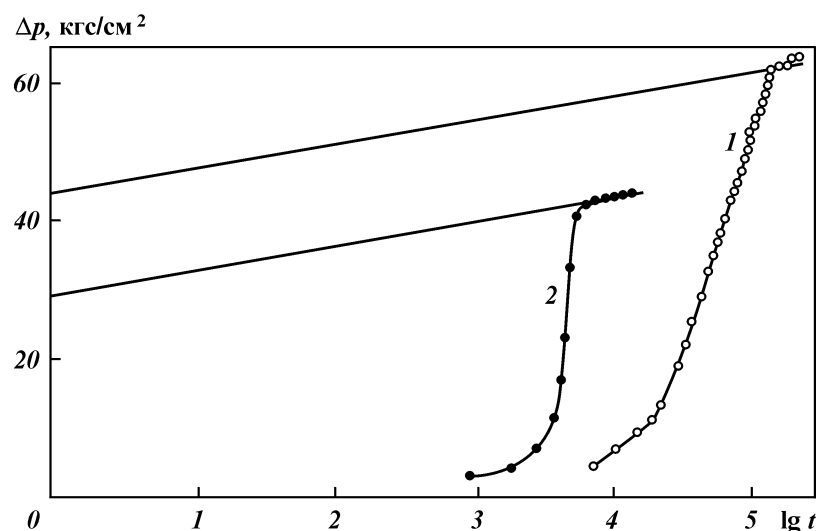


Рис. 9.1. Характерные изменения КВД по данным исследования солеобразующей скважины на неустановившихся режимах фильтрации:

1 – КВД, построенная после первого исследования; 2 – КВД, построенная через 2 года после первого исследования

продуктивного пласта не отлагается. Ухудшение физических свойств удаленной зоны пласта будет свидетельствовать о возможном отложении НОС. Более точное решение будет получено путем совместной интерпретации всего комплекса информации, получаемой в результате наблюдений за работой выбранных скважин.

При анализе промысловых наблюдений следует учесть, что образование НОС в заводненных объемах пласта может привести к уменьшению добычи воды из высокообводненных скважин. Это объясняется увеличением фильтрационных сопротивлений промытых водой пропластков, характеризующихся относительно высокой проницаемостью [128]. Кроме того, фильтрационно-емкостные характеристики пласта могут быть ухудшены разбуханием глин при закачке опресненных вод, выпадением АСПО в порах пласта из-за снижения пластовой температуры до температуры начала кристаллизации парафина в нефти и выделением газа из нефти в пластовых условиях.

Отложение НОС в призабойной зоне пласта четко обнаруживается при сравнении результатов исследований скважины на установившихся режимах, выполненных через достаточно большие промежутки времени.

Образование и отложение НОС в призабойной зоне пласта приводит к уменьшению коэффициента продуктивности скважины из-за снижения коэффициента проницаемости пород, эффективной толщины пласта, а также по причине закупоривания перфорационных отверстий отложениями солей.

В качестве примера комплексного изучения процесса образования гипса приведем результаты наблюдений за работой "гипсообразующей" скв. 5 Манчаровского месторождения Республики Башкортостан, взятых из работы [10].

Исследования были начаты в 1971 г. Впервые отложения гипса в скважинах Манчаровского месторождения обнаружены в 1965 г. К началу наблюдений на месторождении было уже 30 "гипсообразующих" скважин. Для исследования была выбрана скв. 5, типичная по динамике обводнения, изменению химического состава попутной воды, интенсивности отложения гипса и способу эксплуатации. В окружающих скважинах также наблюдалось активное отложение гипса.

Скв. 5, расположенная в присводовой части месторождения, введена в эксплуатацию в декабре 1958 г. с начальным дебитом 65 т/сут безводной нефти. Скважиной вскрыты отложения нижнего карбона, в разрезе которых условно выделены четыре продуктивных пласта. Стабильное появление воды в добываемой жидкости отмечено с февраля 1967 г. На рис. 9.2 показана динамика добычи нефти,

жидкости и содержания сульфат-ионов в попутно добываемой воде по рассматриваемой скважине.

До обнаружения гипсовых отложений (март, 1968 г.) скважина работала без технологических осложнений и капитального ремонта. Дальнейшая эксплуатация скважины характеризовалась уменьшением дебита в межремонтные периоды из-за отложений гипса. Для удаления гипсовых отложений и восстановления дебитов в течение 1968–1972 гг. было проведено восемь капитальных ремонтов по очистке от НОС, на которые было затрачено более 6 мес.

К началу 1972 г. дебит скважины уменьшился до 6,7 т/сут. В связи с этим для увеличения дебита в марте 1972 г. были выполнены работы по перфорации скважины против нижележащих пластов для подключения их в работу. В результате фотоколориметрических исследований в 1972 г. было установлено отсутствие притока жидкости из основного верхнего пласта.

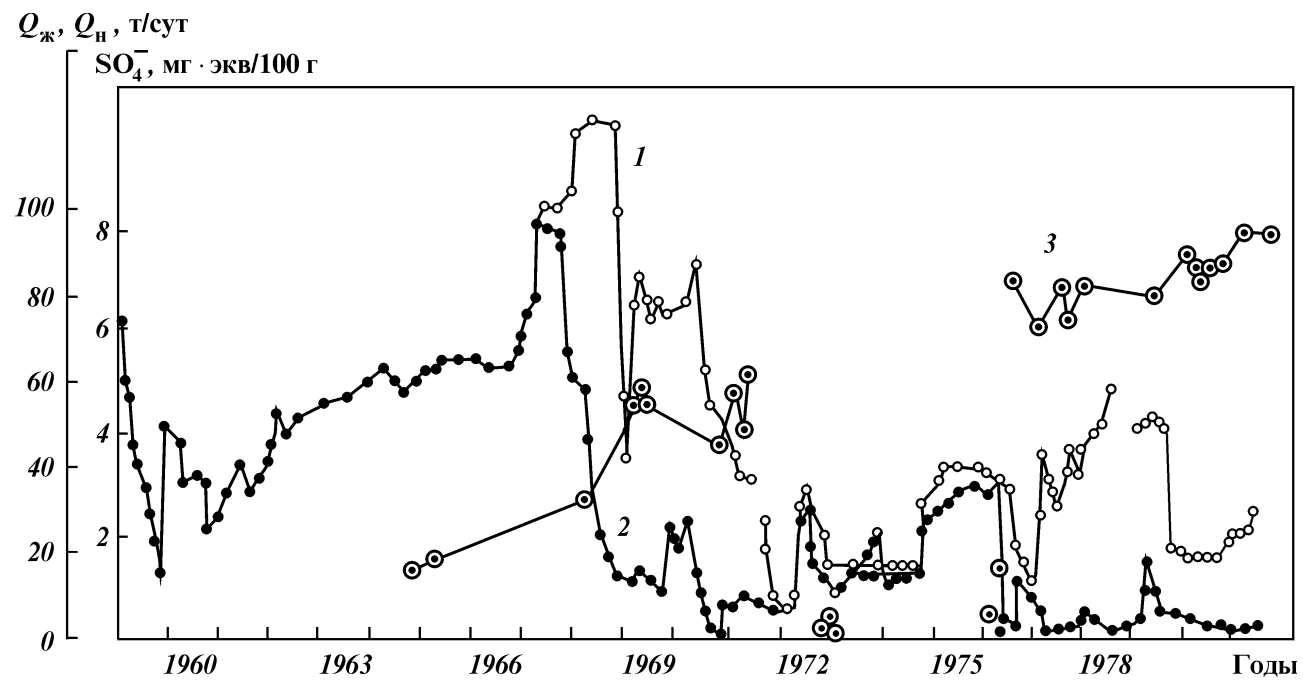


Рис. 9.2. Графики эксплуатации скв. 5 Манчаровского месторождения [10]:
 1 – дебит по жидкости $Q_{\text{ж}}$; 2 – дебит по нефти $Q_{\text{н}}$; 3 – содержание сульфат-ионов SO_4 в попутной воде

По результатам наблюдений начало образования отложений гипса соответствовало пересыщенному состоянию попутной воды сульфат-ионами, содержание которых превысило 2,5 мг·экв/100 г.

В дальнейшем насыщенность сульфат-ионами добываемой вместе с нефтью воды продолжала увеличиваться, что привело к существенной интенсификации отложения гипса вплоть до полной "самоизоляции" пласта CVI_{1a}.

После прекращения поступления высокообводненной нефти из пласта CVI_{1a} содержание сульфат-ионов существенно уменьшилось и образование гипса в скважине прекратилось.

Разработка пласта CVI_{1a} в районе скв. 5 за рассматриваемый период сопровождалась изменением направления фильтрационных потоков из-за прекращения отбора по этому пласту из скв. 5, перевода скв. 100, а также из-за продолжительных простоев ряда скважин во время капитальных ремонтов.

Предполагалось, что изменение направления фильтрационных потоков способствовало перемешиванию вод разного химического состава и отложению гипса в порах пласта.

Были предприняты специальные исследования для выявления возможности образования НОС на рассматриваемом участке пласта.

По результатам исследования скважин методом снятия КВД установлено, что фильтрационные характеристики удаленных зон пласта в процессе происшедших изменений не только не ухудшились, но и существенно улучшились в результате повышения водонасыщенности пласта.

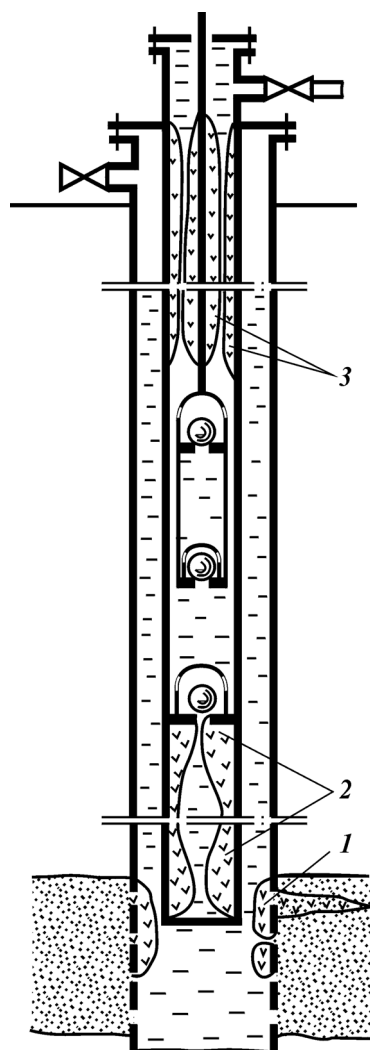


Рис. 9.3. Зоны отложения гипса в
глубинно-насосной скважине

В июле 1979 г. из скв. 5 против верхнего пласта с помощью боковых сверлящих керноотборников СКМ-8-9 с выходом коронки на 45–63 мм отобрано 12 образцов металла колонны, цементного камня и породы. В результате исследования образцов обнаружено, что трещины в породе заполнены кристалликами солей, а перфорационные отверстия забиты гипсом.

Подобные результаты получены и другими авторами.

Исследованиями [10, 86, 87, 96, 144, 152] установлено, что при разработке некоторых залежей нефти Самарской и Пермской областей отложение солей происходит не только в призабойной зоне пласта, но и в удаленных от работающих скважин участках продуктивного пласта. Гипс откладывается в наиболее проницаемых элементах пласта – трещинах [87, 96].

Эти выводы основаны на результатах гидродинамических исследований и изучения химического состава образцов пород из вновь пробуренных скважин на участках интенсивного заводнения.

В промысловых условиях при добыче нефти с применением ШГН проводятся систематические

исследования скважин: замеры дебитов скважин, отбивка динамического уровня жидкости, снятие динамограмм, определение обводненности добываемой продукции, химический анализ попутной воды и др. Комплексный анализ получаемой информации позволяет своевременно рекомендовать и реализовать меры по предупреждению образования отложений НОС. Кроме того, по этим данным можно определить зоны отложений гипса (рис. 9.3). Видно, что в скважине с

ШСНУ выделены три зоны отложения гипса: призабойная зона скважины 1, приемная 2 и напорная 3 части глубинно-насосной установки.

Отложение НОС в трещинах ПЗП и перфорационных каналах приводит к уменьшению дебита скважины. Отложение солей будет происходить там, где поступают и перемешиваются несовместимые воды. По мере отложения солей приток воды в скважину уменьшается. В поровых каналах ПЗП и перфорационных каналах, по которым фильтруется нефть, отложение солей не происходит. В результате этого содержание воды в продукции скважины уменьшается или замедляется темп роста обводненности во времени.

Снижение продуктивности пласта приводит к нарушению согласованной работы пласта и ШГН – производительность насоса начинает превышать дебит скважины. При этом забойное давление и давление на приеме ШГН будут снижаться, что приведет к интенсивному выделению газа из нефти. В результате насос работает с неполным заполнением цилиндра, что обнаруживается при динамометрировании ШСНУ.

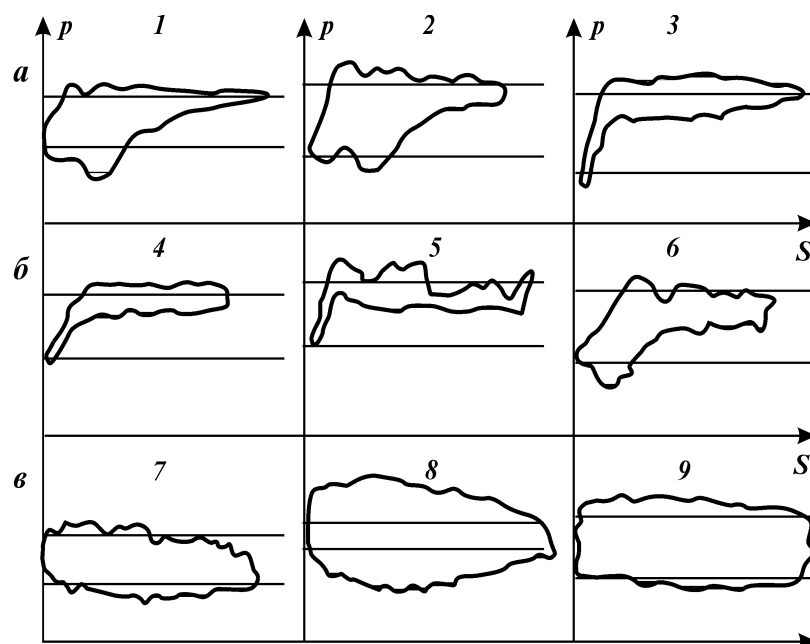


Рис. 9.4. Динамограммы работы ШГН в условиях отложения НОС:
a – в призабойной зоне пласта; *б* – в приемной части ШГН; *в* – на штангах и НКТ; 1–9 – условные номера скважин

Таблица 9.3

**Определение зоны отложения гипса по комплексу показателей
работы скважины с ШСНУ**

Зоны отложения гипса	Характер изменения показателей работы скважины			
	Дебит скважины	Содержание воды в добываемой жидкости	Забойное давление	Вид динамограммы
Призабойная зона пласта	Постепенно уменьшается	Уменьшается или замедляется темп роста обводненности	Постепенно уменьшается	Неполное заполнение насоса из-за влияния газа
Приемная часть ШГН	Уменьшается, часто очень быстро	Сохраняется имеющаяся закономерность обводнения добываемой жидкости	Увеличивается	То же
Напорная часть ШГН	Практически не изменяется	То же	Практически не изменяется	Увеличение максимальных и уменьшение минимальных нагрузок на головку балансира в середине хода плунжера

Отложение НОС в приемном клапане ШГН, отверстиях фильтра и хвостовике приводит к увеличению гидравлических сопротивлений в приемной части насоса, что также ухудшает процесс заполнения цилиндра пластовой жидкостью.

Отложение НОС в устьевой арматуре, НКТ, штангах, напорной части глубинно-насосного оборудования приводит к увеличению потерь на трение из-за сужения проходного сечения каналов движения.

Динамограммы (рис 9.4), получаемые в таких случаях, по форме близки к нормальным, но более выпуклые в средних частях при ходе плунжера вниз и вверх. Это свидетельствует об увеличении максимальных и уменьшении минимальных нагрузок на головку балансира в середине хода.

Обобщая промысловые материалы о зонах отложения НОС в условиях разработки нефтяных месторождений нижнего карбона Башкирии Ю.В. Антипиным с соавторами [10] предложена таблица (табл. 9.3), пользуясь которой можно указать на наиболее вероятные зоны образования НОС по показателям работы скважины и данным доступных в промысловых условиях измерений.

9.3. УСЛОВИЯ И ПРИЧИНЫ ОТЛОЖЕНИЯ НОС ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ

Причины и условия образования отложений НОС в порах и трещинах породы пласта, ПЗП, на поверхности подземного и наземного оборудования достаточно подробно изучены В.Е. Кашавцевым, Ю.П. Гаттенбергером, С.Ф. Люшиным, В.П. Зверевым, Г.Н. Позднышевым, А.А. Емковым, В.А. Пановым, Л.Х. Ибрагимовым, Ю.В. Антипиным, Л.Б. Лялиной, Ф.Н. Маричевым, В.К. Ким, Л.Т. Дытюком, Р.Х. Самакаевым и др.

Рассмотрим основные положения сформировавшихся представлений о причинах образования НОС при разработке нефтяных месторождений. Прежде всего считается, что пластовые и попутно добываемые с нефтью воды представляют собой сложные растворы водорастворимых солей разного химического состава (табл. 9.4). Кроме основных компонентов в пластовых водах в незначительных количествах содержатся и растворены газообразные вещества, такие как углеводородные газы, CO_2 и др.

Известно, что любое твердое вещество растворяется в воде до тех пор, пока раствор не достигнет предельной или равновесной концентрации, при которой за равные промежутки времени растворяется и осаждается одинаковое количество вещества.

Водные растворы называются стабильными, если они в течение длительного времени не выделяют твердых осадков. Все недонасыщенные растворы, как правило, являются стабильными. Выпадение веществ в осадок происходит из перенасыщенных растворов, когда концентрация вещества в растворе по тем или иным причинам превышает предельную растворимость (равновесную концентрацию).

Растворимость вещества в воде обычно выражается числом граммов безводного вещества, которое растворяется в 100 г (или 1 л) чистой воды при данной температуре и давлении.

Растворимость (в г/л) наиболее распространенных солей в пластовых водах нефтяных залежей в химически чистой воде при температуре 18 °С имеет следующие значения:

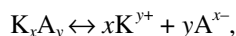
Галит (NaCl)	328,6
Сульфат натрия безводный (Na ₂ SO ₄)	168,3
Природная сода безводная (Na ₂ CO ₃)	193,9
Хлористый калий (KCl)	329,5
Сернокислый калий (K ₂ SO ₄)	111,1
Углекислый калий (K ₂ CO ₃)	1080,0
Хлористый магний (MgCl ₂)	558,1
Сернокислый магний (MgSO ₄)	354,3
Хлористый кальций (CaCl ₂)	731,9
Гипс (CaSO ₄ ·2H ₂ O)	2,0
Кальцит (CaCO ₃)	0,063

Однако для труднорастворимых соединений такая форма выражения растворимости оказалась неудобной.

О растворимости труднорастворимых веществ судят по значению их произведения растворимости. Для растворов высокой концентрации, к которым относятся большинство подземных вод нефтяных и газовых месторождений, произведением растворимости L называют произведение термодинамических активностей (активных концентраций) ионов, образуемых в воде труднорастворимым веществом, в условиях равновесия раствора с твердой фазой, т.е. в насыщенном растворе. Так, если вещество с химической формулой K_xA_y диссоциирует в растворе по уравнению

Таблица 9.4
Состав пластовых вод некоторых залежей нефти по объектам разработки НГДУ "Бугурусланнефть"

Месторождение, горизонт	Плотность, кг/м ³	Общая минерализация, г/л	Химический состав, г/л					
			HCO ₃	Cl	SO ₄	Ca	Mg	K+Na
Красноярское								
Подольский	1159	273,760	0,272	154,740	1,112	10,400	3,364	76,87
Бобриковский	1059	86,656	0,176	50,905	2,641	4,180	0,897	27,84
Турнейский + бобриковский	1189	283,576	0,119	170,420	2,375	2,294	0,722	106,98
Карповское								
Турнейский	1172	254,668	0,183	157,440	0,538	17,400	3,760	75,33
Пономаревское								
Пашийский, Д1	1188	275,783	0,049	170,917	0,300	26,600	3,040	74,78
Байтуганское								
Турнейский, В1	1136	204,966	0,098	125,883	1,116	10,400	3,161	64,30
Турнейский + бобриковский	1082	118,692	0,195	70,920	2,414	5,200	1,459	41,42
Ардатский + турнейский	1061	93,131	0,292	54,963	2,375	3,600	0,972	30,91



то его произведение растворимости по [125]

$$L_{K_x A_y} = (a_K)^x (a_A)^y, \quad (9.1)$$

где a_K , a_A – активные концентрации соответственно катиона К и аниона А в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с твердым веществом $K_x A_y$.

Произведение растворимости L обычно определяют экспериментально, используя материалы химического анализа насыщенных растворов данного вещества в воде разной минерализации, различного химического состава, при разных значениях температуры и давления.

Для каждого данного раствора, независимо от того, является ли он недонасыщенным, насыщенным или перенасыщенным, по данным химического анализа всегда можно рассчитать фактическое значение произведения активных концентраций ионов, образующих какое-либо вещество [87]:

$$PP_{K_x A_y} = (a_K)^x (a_A)^y, \quad (9.2)$$

где a_K , a_A – активные концентрации соответственно катиона К и аниона А, находящихся в данном растворе.

Очевидно, в насыщенном растворе $PP = L$, в недонасыщенном растворе $PP < L$, в перенасыщенном растворе $PP > L$. Последнее неравенство определяет состояние перенасыщенных растворов и является основным условием выпадения в осадок растворенных веществ. В конечном счете к решению этого неравенства сводятся все основные методы прогноза солеобразования при добыче нефти.

Введением понятия об активной концентрации (или просто активности) иона 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 (9.1) можно записать в виде

$$L_{K_x A_y} = (a_K)^x (a_A)^y = m_K^x \gamma_K^x m_A^y \gamma_A^y. \quad (9.3)$$

Коэффициент активности γ отражает степень взаимодействия ионов, наличие ионных ассоциаций, ионное отталкивание и является функцией минерализации и температуры. Согласно теории Дебая – Гюккеля, коэффициент активности ионов в рассолах высокой минерализации

Таблица 9.5

$t, ^\circ\text{C}$	A	$B \cdot 10^{-8}$	$t, ^\circ\text{C}$	A	$B \cdot 10^{-8}$	$t, ^\circ\text{C}$	A	$B \cdot 10^{-8}$
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	0,5373	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			

$$\lg \gamma = \frac{-Az^2\sqrt{\mu}}{1 + dB\sqrt{\mu}} + C\mu. \quad (9.4)$$

В разбавленных растворах обычно пренебрегают вторым членом формулы (9.4) и записывают

$$\lg \gamma = \frac{-Az^2\sqrt{\mu}}{1 + dB\sqrt{\mu}}, \quad (9.5)$$

где A , B – константы, характеризующие растворимость при определенных термобарических условиях (табл. 9.5); d – эффективный диаметр иона; μ – ионная сила раствора; z – валентность иона; C – коэффициент, зависящий от диэлектрической проницаемости воды, степени гидратации ионов и факторов, обуславливающих высаливающий эффект.

Эффективный диаметр ионов ($d \cdot 10^{-8}$) имеет следующие значения:

$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$	3,0
$\text{OH}^-, \text{Fe}^-, \text{HS}^-$	3,5
$\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HSO}_3^-, \text{Hg}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}$	4,0–4,5
$\text{Pb}^{2+}, \text{C}_3^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$	4,5
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ra}^{2+}$	5,0
$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{CO}^{2+}$	6,0
$\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$	8,0
$\text{H}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$	9,0

По Хелгесону, коэффициент C имеет следующие значения:

Температура, $^\circ\text{C}$	25	100	175	200	300
C	0,041	0,046	0,050	0,047	0

Ионная сила растворов

$$\mu = 0,5(m_1z_1^2 + m_2z_2^2 + \dots + m_nz_n^2), \quad (9.6)$$

где m – концентрация ионов в г-ион/кг воды (молярность).

Таблица 9.6

Ион	k	Ион	k
Ca^{2+}	0,100	Cl^-	0,028
Mg^{2+}	0,170	SO_4^{2-}	0,042
Na^+	0,043	HCO_3^-	0,016
K^+	0,026		

Молярность ионов может быть вычислена исходя из значений концентраций (в мг-экв/кг раствора) и плотности раствора по уравнению

$$m = \frac{C_{\text{и}}}{z(1000\rho - M / 1000)}, \quad (9.7)$$

где $C_{\text{и}}$ – концентрация иона, мг-экв/кг раствора; ρ – плотность, г/см³; M – общая минерализация раствора, мг/кг раствора.

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

$$\mu = \frac{\sum C_1 + 2\sum C_2 + 3\sum C_3}{2 \cdot 1000}; \quad (9.8)$$

$$\mu = \frac{k_1 b_1 + k_2 b_2 + \dots + k_n b_n}{2 \cdot 1000}, \quad (9.9)$$

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; $k_1, k_2, \dots, k_n$ – пересчетные коэффициенты (табл. 9.6).

В работах [87, 144 и др.] предложено и обосновано определение процесса солеотложений как массовой кристаллизации неорганических солей из перенасыщенных попутно добываемых вод в сложных гидро- и термодинамических условиях в присутствии нефтяных компонентов, газовой фазы, механических примесей, оказывающих влияние на интенсивность накопления, структуру и свойства осадков.

Механизм этого явления характеризуется на основе современных представлений о массовой кристаллизации, изложенных в трудах Е.В. Хамского и учитывающих совокупность следующих основных процессов: пересыщение попутно добываемых вод, зародышеобразование, рост кристаллов, перекристаллизация.

Последние три процесса могут протекать либо одновременно, либо поочередно один за другим [171].

Согласно известной теории Гиббса, рост новой фазы возможен только в том случае, если размеры возникших зародышей превышают определенный размер и могут быть учтены формулой Томсона–Кельвина

$$r = \frac{2M\sigma}{RT\rho \ln \frac{C}{C_0}}, \quad (9.10)$$

где r – критический радиус зародышей новой фазы; C_0 – концентрация насыщенного раствора; C – концентрация пересыщенного раствора; M , ρ – соответственно молекулярная масса и плотность зародыша новой фазы; T – абсолютная температура; σ – поверхностное натяжение на границе контакта твердой фазы с раствором; R – универсальная газовая постоянная.

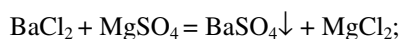
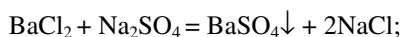
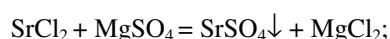
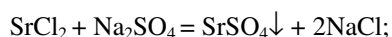
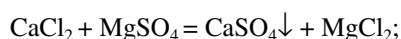
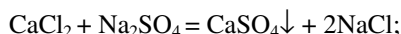
Расчеты, проведенные по формуле Томсона – Кельвина, показывают, что каждому коэффициенту пересыщения (C/C_0) воды гипсом соответствует критический радиус зародыша твердой фазы [87].

Равновесные зародыши при небольших пересыщениях не образуются. С заметной скоростью равновесные зародыши, в частности, гипса образуются лишь при кратности пересыщения более 1,072 [87, 144]. В результате исследований разными авторами установлено, что оптимальные пересыщения могут наблюдаться при размере кристаллов меньше 0,01 мкм (10^{-6} см). Следовательно, образование отложения гипса в пластовых условиях возможно при коэффициенте пересыщения более 1,072.

Таким образом, образование кристаллов и выпадение в осадок любого вещества из водного раствора происходит в том случае, если концентрация этого вещества или ионов в растворе будет превышать равновесную концентрацию (предел растворимости) данного вещества в растворе, т.е. когда будет выполняться неравенство $C \geq C_0$.

Весьма большую роль в формировании и выпадении неорганических солей в осадок играют процессы смешения несовместимых вод. Каждая из смешивающихся вод имеет свою гамму химических веществ и может быть стабильной в данных термобарических условиях. Однако при смешении смесь часто оказывается перенасыщенной тем или другим веществом, которое начинает выпадать в осадок при неизменных температуре и давлении.

Типичными схемами химических реакций, которые происходят при смешении несовместимых вод и могут приводить к образованию твердых осадков, являются следующие:



Возникающие в результате указанных реакций плохо растворимые сульфаты кальция (гипс, ангидрит), стронция (целестин), бария (барит), карбонаты кальция (кальцит) и магния далеко не исчерпывают всех осадков, но они преобладают в большинстве случаев.

Второй, не менее важной причиной образования нестабильных пересыщенных растворов и выпадения осадков служит изменение термобарических условий и связанные с ним испарение воды, выделение газов и т.д. В этом случае в воду не вносят никаких дополнительных компонентов, однако в исходном растворе либо увеличивается фактическая концентрация вследствие испарения воды, либо снижается произведение растворимости с изменением термобарических условий. Например, при движении воды и нефти в скважине и поверхностных коммуникациях происходит снижение температуры по сравнению с пластовой. Это может явиться причиной выпадения осадков сульфата бария, растворимость которого существенно уменьшается с понижением температуры. Растворимость карбоната кальция существенно зависит от парциального давления двуокиси углерода (CO_2). Уменьшение содержания ее в воде вследствие дегазации воды при снижении давления ниже давления насыщения или вследствие растворения CO_2 в нефти может явиться причиной образования осадков карбоната кальция в НКТ и выкидных линиях скважин. Изменение термобарических условий при подъеме газожидкостной смеси и, прежде всего, изменение температуры – причина выпадения в осадок хлористого натрия, двуокиси кремния (кремнезема), металлического свинца и ряда других веществ, встречающихся при эксплуатации некоторых месторождений.

В некоторых случаях простое разбавление растворов пресной водой может быть причиной выпадения в осадок солей, в частности карбоната кальция.

Таким образом, основное условие солеотложения – это образование пересыщенных растворов попутной воды. Конкретными причинами выпадения солей в осадок служат следующие процессы: испарение; смешение несовместимых вод; растворение горных пород и газов; изменение термобарических условий; дегазация воды; изменение общей минерализации воды.

Все указанные процессы происходят при фильтрации воды в продуктивном пласте, а также при ее движении в скважине и других коммуникациях нефтепромысла и оказывают влияние на солеотложение.

Причины образования отложений сульфата кальция

Все гипотезы о причинах отложения сульфата кальция в нефтепромысловом оборудовании сводятся, как правило, к выяснению причин увеличения концентрации сульфат-ионов в нагнетаемых в пласт водах, а также к изучению характера изменения растворимости осадкообразующих ионов в связи с изменившимися термодинамическими условиями при фильтрации жидкости в пласте, подъеме жидкости с забоя скважины на дневную поверхность и движении по промысловым коммуникациям.

Многие исследователи приходят к мнению, что одними из причин увеличения содержания сульфат-ионов в попутной воде по сравнению с нагнетаемой являются растворение и выщелачивание порообразующих минералов породы продуктивного пласта [10, 86, 87, 96, 117, 119, 144 и др.].

Обогащение движущейся в продуктивном пласте опресненной воды сульфат-ионами возможно за счет выщелачивания гипса и ангидрита, содержащихся в скелете пласта.

Основными факторами, влияющими на увеличение концентрации иона SO_4 , являются: растворение сульфатсодержащих минералов продуктивного пласта; окисление рассеянного во вмещающих породах пирита кислородом, растворенным в закачиваемых водах; окисление сероводорода и других соединений серы, растворенных в пластовой воде до сульфатов серобактериями и тиобактериями; десорбция сульфатов из нефти; обогащение воды сульфатами при взаимодействии ее с вмещающими породами, в частности, в связи с десорбцией обменных оснований.

На основе результатов лабораторных экспериментов по растворению гипса при различной температуре, в присутствии ряда солей, в статических и динамических условиях Ю.В. Порошиным была

принципиально установлена возможность его растворения природными водами.

Агрессивность воды по отношению к гипсу оценивается двояко: с одной стороны, способностью воды растворять то или иное количество гипса в единице объема, а с другой – скоростью растворения гипса.

В работах Ф.Ф. Лаптева показано, что основными факторами, определяющими скорость разрушения гипса, являются: химический состав воды и интенсивность ее перемешивания, т.е. скорость движения. Скорость растворения гипса в зависимости от скорости фильтрации воды может изменяться в десятки раз. Он также установил, что интенсивность разрушения ангидрита значительно меньше скорости разрушения гипса.

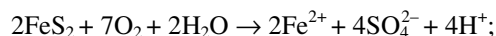
Экспериментальные данные А.М. Кузнецова показывают, что на интенсивность выщелачивания образцов гипса существенное влияние оказывает степень насыщенности воды сульфатом кальция. Под выщелачиванием понимают степень и скорость изменения состава породы под динамическим воздействием воды применительно к определенным гидродинамическим условиям. При этом отмечается меньшая подверженность выщелачиванию ангидрита по сравнению с гипсом.

Количественно процесс растворения гипса в водах различного химического состава можно представить в виде некоторой функции зависимости скорости растворения

$$\omega = \Psi(v, g, d, C, \Sigma, p, T), \quad (9.11)$$

где v – скорость фильтрации воды; g, d – соответственно гравитационный и диффузионный факторы; C – концентрация растворителя; Σ – структурные особенности гипса; p – давление; T – температура.

Одним из факторов, влияющих на изменение концентрации ионов SO_4 при фильтрации пластовых вод через породу, содержащую гипс, является окисление находящихся в породах продуктивного пласта сульфидов, в частности пирита [67]. Нагнетаемая в продуктивные пласты вода содержит в значительных количествах кислород (до 12 мг/л и выше), что способствует окислению по следующей схеме:



при отсутствии свободного кислорода



Авторы публикаций о возможности обогащения закачиваемых вод сульфат-ионами за счет окисления рассеянных во вмещающих

породах сульфатов кислородом, растворенным в закачиваемой воде, придерживаются различных мнений по данному вопросу.

В связи с этим представляют интерес работы следующих авторов.

При изучении особенностей характера выщелачивания сульфатных минералов из карбонатных и терригенных пород при разработке нефтяных месторождений Самарской области В.И. Вещерезов и А.А. Пилов заметили, что при закачке пресных вод в карбонатные пласты критическая перенасыщенность попутных вод сульфатом кальция не возникает и выпадение заметных количеств гипса не обнаруживается. Если же в продуктивном пласте, сложенном терригенными породами, обнаруживается хотя бы 0,15–0,2 % (по массе) сульфатов, то при закачке пресных или слабоминерализованных вод выпадение гипса в скважинах и системах сбора нефти наблюдается повсеместно.

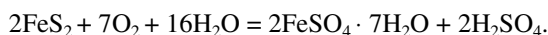
Некоторыми авторами отвергается возможность окисления сульфатов, особенно пирита, кислородом, растворенным в закачиваемой воде, так как окисление сульфидов может осуществляться лишь при значении окислительно-восстановительного потенциала 100 мВ и выше. Исследования А.Д. Ли показали, что содержание кислорода при закачке воды в залежь резко уменьшается от 8 до 0 мг/л уже на расстоянии 4–6 м от забоя скважины, а значение окислительно-восстановительного потенциала падает от 360 до 150 мВ.

Другие исследователи (С.Ф. Люшин, А.М. Ершов, Ф.А. Зарипов) утверждают возможность окисления пирита кислородом, содержащимся в закачиваемых водах, так как анализы проб воды, извлеченной из скважин, показывают отсутствие кислорода практически при любой степени ее опреснения, тогда как закачиваемая в продуктивный пласт вода содержит растворенный кислород в количестве от 5,8 до 12,9 мг/л.

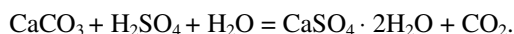
С целью установления интенсивности процесса обогащения вод различной минерализации сульфатами за счет окисления пирита и растворения ангидрита нефтесодержащих пород Л.Б. Лялиной с соавторами выполнены специальные лабораторные исследования. В лабораторных опытах были использованы образцы пород, извлеченных из терригенных продуктивных пластов месторождений Пермской области [96].

В результате исследований было установлено, что во всех опытах наблюдалось обогащение сульфат-ионами до 1582 мг/л, в особенности, когда в опытах были использованы образцы, содержащие преимущественно ангидрит. Авторы показали, что увеличение концентрации ионов SO_4^{2-} связано с взаимодействием исследуемых вод с ангидритом и химическим окислением пирита. Обогащение вод сульфат-ионами происходило тем интенсивнее, чем меньше минерализация исходной воды.

Действие кислорода на пирит в присутствии воды приводит к образованию мелантерита (железного купороса) и свободной серной кислоты, т.е.



Образующаяся при окислении пирита свободная серная кислота, будучи сильным реагентом, воздействует на присутствующие в цементной части песчаников и алевролитов карбонаты, способствующие образованию гипса,



Скорость обогащения воды ионами SO_4^{2-} зависит от количества пирита, сидерита и ангидрита в породе, размера поверхности соприкосновения воды с этими минералами и температуры.

На основе результатов комплексных лабораторных исследований авторы упомянутой выше работы приходят к следующему выводу. В пластовых условиях по мере продвижения по пласту закачиваемых вод при удалении от нагнетательных скважин эти воды все более и более лишаются свободного кислорода до полного его исчезновения. Но начиная от призабойных зон водонагнетательных скважин, серный колчедан, постепенно окисляясь, перестает быть потребителем кислорода, который может проникать все дальше по пути движения вод.

Одной из причин обогащения закачиваемых вод сульфат-ионами и выпадения гипса, по исследованиям К.Б. Аширова, Н.И. Данилова и других, могут являться погребенные воды. Проведенные С.Л. Заксом исследования показали, что состав погребенной воды может быть иной, чем пластовой, в том случае, если она не имеет непрерывной связи с краевой или подошвенной водой. Погребенная вода характеризуется более высокой минерализацией и содержит большее количество сульфат-ионов по сравнению со свободной водой того же пласта. Кроме того, как показали проведенные в Гипровостокнефти исследования солевых комплексов из "безводных" нефтей месторождений Самарской области, уже в "безводный" период эксплуатации скважин с погребенными водами выносилось значительное количество сульфатов (от 3 до 60 г/м³ нефти). Таким образом, насыщение сульфатами закачиваемых в залежь пресных вод может происходить в результате контакта с погребенными водами.

Процесс выпадения гипса в осадок наблюдается и при использовании в системе ППД пресных вод с большим содержанием ионов SO_4^{2-} .

В результате смешения таких вод с пластовыми водами хлоркальциевого типа попутно добываемые воды на забое оказываются

перенасыщенными гипсом. В своих исследованиях Б.З. Байгалов, Г.П. Белогорцев и Ф.М. Саттарова указывают на то, что содержание в поверхностных водах сульфат-ионов превышает их количество в пластовых водах в 10 раз, так как они по своему составу сульфат-натриевые. Этот вывод подтвержден исследованиями А.С. Пантелеева, отмечавшего в своих выводах, что заводнение пресной водой, содержащей большое количество ионов SO_4^{2-} , ведет к увеличению концентрации гипса в попутно добываемой воде в 3 раза.

Таким образом, использование для заводнения нефтяных залежей пресных вод с повышенным содержанием сульфат-ионов приводит также к образованию попутно добываемых вод, насыщенных сульфатом кальция.

Образование попутно добываемых вод, обогащенных сульфатом кальция, наблюдается при смешении двух несовместимых пластовых вод различных горизонтов, одна из которых содержит сульфат-ион, а другая – ион кальция. А.М. Кузнецов установил, что интенсивное кристаллообразование гипса наблюдается при смешении сульфатной сероводородной пластовой воды из толщи кунгура (70 %) и хлоридно-кальциевого рассола из низов среднего карбона (30 %). Автор объясняет выпадение указанных солей присутствием хлорида кальция, увеличение концентрации которых уменьшает растворимость сульфата кальция.

В качестве основной причины отложения солей считают смешение вод различных горизонтов еще ряд авторов. А.С. Пантелеев отмечает, что при разработке Байтуганского месторождения было обнаружено следующее: пластовая вода башкирского яруса содержит 1,1 г/100 г иона SO_4^{2-} , а турнейского – 1,2 г/100 г иона Ca^{2+} . В результате их смешения гипс выпадает при 5%-ном содержании одной из вод в растворе. На участках, где осуществлялся одновременный отбор жидкости, наблюдается интенсивный процесс гипсоотложения в НКТ добывающих скважин.

При изучении причин гипсообразования на Туймазинском нефтяном месторождении [85] был сделан вывод, что гипс выпадает в скважинах в результате взаимодействия хлоридов кальция, содержащихся в пластовых водах, с сульфатами вод артинского яруса, проникающих в эксплуатационные скважины вследствие негерметичности обсадных колонн.

Существенное влияние на процессы гипсообразования оказывают температура и давление. Более подробные исследования зависимости гипсообразования от температуры для условий объектов ОАО "Оренбургнефть" были проведены А.С. Пантелеевым. Лабораторные опыты проводились для насыщенного, по отношению к кальций- и сульфат-ионам, раствора (0,43 г/100 г Ca^{2+} ; 0,53 г/100 г SO_4^{2-}). Установлено, что с увеличением температуры резко сокращается время

начала выпадения гипса из раствора. При температуре 60–35 °С гипс выпадает через 1–3 мин, а при 5 °С гипс начинает выпадать только через 12 сут. В случае обедненного раствора (0,55 г/100 г SO_4^{2-} ; 0,12 г/100 г Ca^{2+}) с уменьшением температуры время начала выпадения гипса может увеличиться до бесконечности, т.е. при концентрации сульфат-ионов и ионов кальция, близкой к критической, температура может являться главным фактором, определяющим выпадение гипса. Снижение температуры при разработке продуктивных пластов не способствует, а ухудшает условия выпадения гипса даже из насыщенного раствора. Это подтверждается промышленными наблюдениями. В зимнее время трубы наземных коммуникаций реже забиваются гипсом по сравнению с летним периодом.

Известно, что растворимость гипса в воде имеет максимальные значения (2,05–2,11 г/л) в пределах температур 20–50 °С. При температурах выше и ниже указанных его растворимость резко снижается. Как показывают промышленные наблюдения, в первую очередь отложения гипса появляются на электродвигателе и рабочих колесах УЭЦН. Это вероятнее всего объясняется тем, что при работе электродвигателя насоса повышается его температура.

Влияние давления на гипсообразование изучали многие авторы. В исследованиях, проведенных А.С. Пантелеевым, температура в автоклаве поддерживалась 20–30 °С при следующей насыщенности воды: SO_4^{2-} – от 0,18 г/100 г; Ca^{2+} – от 0,78 до 0,13 г/100 г. По мнению автора, изменение давления в диапазонах, в каких оно меняется при разработке залежей нефти, не будет оказывать существенного влияния.

Таким образом, обобщая исследования известных авторов, можно выделить три основные причины выпадения гипса из попутно добываемых вод, представляющих собой насыщенные или близкие к насыщению растворы сульфата кальция.

Процесс высаливания гипса происходит, во-первых, в результате изменения термодинамических условий (давления и температуры) в пласте, на забое скважины и по пути движения водонефтегазового потока; во-вторых, на растворимость сульфата кальция, при прочих равных условиях, влияют концентрации других солей, находящихся в попутно добываемой воде; в-третьих, осаждение гипса могут стимулировать активные водорастворимые органические соединения.

Происходящие при этом процессы можно представить в виде схемы (рис. 9.5), на которой показано, что все причины, вызывающие процесс гипсоотложения из попутно добываемых вод нефтяных месторождений, можно условно подразделить на две категории. Первая – это причины, приводящие к обогащению попутно добываемых вод сульфат-ионами. Вторая – это причины, ведущие к выпадению гипса из попутно добываемых вод.

Следует отметить, что, несмотря на достаточно высокий уровень теоретических, экспериментальных исследований и промысловых наблюдений, еще недостаточно полно изучено влияние на образование и отложение НОС таких факторов, как наличие и состав нефти и газа в движущейся смеси; гидродинамика потока; режимы работы скважин и др.

Причины отложения карбоната кальция и магния

Карбонат кальция (кальцит) CaCO_3 – осадок, часто встречаемый в нефтепромысловой практике. Растворимость его в дистиллированной воде очень невелика. При температуре 25 °С и кон-



Рис. 9.5. Схема формирования состава попутно добываемых вод и выпадения гипса [96]

также с атмосферным воздухом она составляет 0,053 г/л, что примерно в 40 раз меньше растворимости гипса. Растворимость кальцита с повышением температуры существенно уменьшается (рис. 9.6). Поэтому по мере повышения температуры возможность отложения CaCO_3 увеличивается. Влиянием температурного фактора можно объяснить образование карбонатных осадков в некоторых глубоких нагнетательных скважинах с высокой пластовой температурой, куда закачивается вода, насыщенная карбонатом кальция в поверхностных условиях. Этим же обусловлено образование накипи на поверхности нагревателей водонефтяных эмульсий, в теплообменниках и т.д.

Существенное влияние на растворимость кальцита оказывает присутствие в воде CO_2 (рис. 9.7). В дистиллированной воде, полностью лишенной CO_2 , растворимость карбоната кальция при 25 °С составляет всего 0,014 г/л, т.е. снижается примерно в 4 раза по

Рис. 9.6. Зависимость растворимости CaCO_3 в воде от температуры при атмосферном давлении

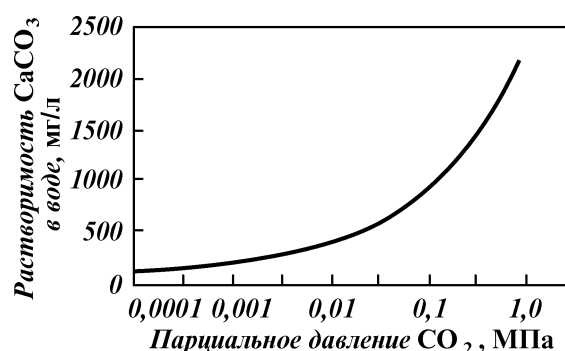
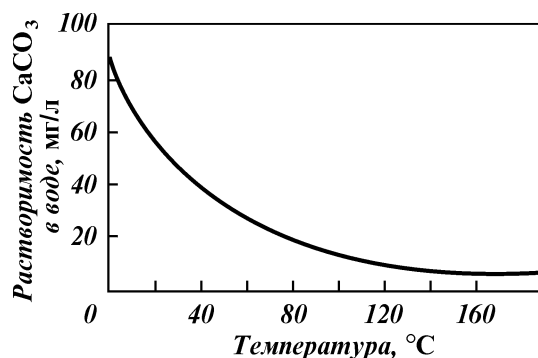
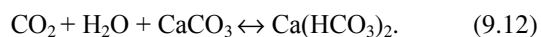


Рис. 9.7. Зависимость растворимости CaCO_3 в воде при температуре 25 °С от парциального давления CO_2

сравнению с растворимостью в воде, находящейся в равновесии с воздухом.

При растворении кальцита в воде, содержащей двуокись углерода, происходит химическая реакция с образованием хорошо растворимого бикарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:



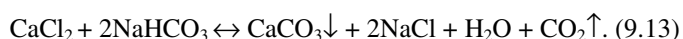
Для образования бикарбоната кальция и невыпадения кальцита из раствора необходимо некоторое количество свободной двуокиси углерода в воде.

Таким образом, снижение давления в системе газ – вода, приводящее к соответствующему снижению парциального давления CO_2 , может быть одной из причин уменьшения растворимости кальцита и выпадения его в осадок. Именно этот процесс вызывает частое отложение кальцита на стенках НКТ в добывающих скважинах выше глубины начала разгазирования нефти или выше точки ввода газа в НКТ в газлифтных скважинах.

В добывающих скважинах по мере подъема продукции происходит снижение температуры (при этом растворимость карбоната кальция увеличивается) и уменьшение давления (что вызывает понижение растворимости карбоната кальция). Поэтому при выяснении причин отложения карбонатных осадков в добывающих скважинах и системе сбора и подготовки нефти необходимо рассматривать совместное проявление этих двух противоположно направленных факторов.

На растворимость карбоната кальция значительное влияние оказывает реакция pH среды. В кислой среде растворимость кальцита значительно больше, чем в щелочной. По мере увеличения pH и щелочности воды вероятность выпадения карбонатных осадков повышается. Это связано с тем, что растворимость CO_2 также зависит от pH водных растворов: чем более кислая среда, тем больше в ней может быть растворено двуокиси углерода.

Одной из причин пересыщения попутных вод кальцитом является процесс смешивания несовместимых вод по химической реакции



Как показали исследования ряда авторов [23, 37, 86, 87, 101, 144 и др.], условия и причины отложения карбонатных солей гораздо более многообразны и зависят от большого числа разнонаправленных факторов, чем причины отложения всех других солей, встречающихся в нефтепромысловой практике.

Например, исследованиями С.Н. Маринина с соавторами (И.З. Ахметшина, Г.А. Бабалян) [23, 101] установлено, что на карбонатное равновесие существенное влияние могут оказывать природные амфотерные соединения, переходящие из нефти в воду.

Так, выделенные из нефти кислотные соединения при наличии нафтеновых и карбоновых кислот обладают эффективностью осаждения ионов кальция и магния из растворов на 90–100 % [101]. В этой же работе была выявлена ингибирующая активность активных компонентов нефти, выделенных из осадков и содержащих амфотерные соединения, которые состояли в основном из карбоновых кислот. Они, так же как и кислотные соединения из нефти, обладали эффективностью осаждения. При содержании их в растворе 0,01 % (по массе) эффективность осаждения иона кальция достигала 93 %, а иона магния – 63 % [101].

В некоторых случаях [37, 144 и др.] в составе НОС при добыче нефти встречаются осадки карбоната магния. Его образование происходит по схеме реакции (9.12) и (9.13).

Растворимость карбоната магния в дистиллированной воде составляет 0,223 г/л, т.е. почти в 4 раза превышает растворимость карбоната кальция. Как и для кальцита, растворимость карбоната магния растет с увеличением парциального давления CO_2 и уменьшается при повышении температуры.

Обычно карбонат магния не представляет такой опасности, как осадки карбоната кальция. Как правило, природные воды, содержащие магний, имеют в своем составе и кальций. Любое нарушение равновесия в воде, направленное на уменьшение растворимости карбоната магния, будет также уменьшать и растворимость карбоната кальция, который, как менее растворимый, первым начнет выпадать в осадок, что приведет к соответствующему снижению содержания карбонат-ионов в растворе. Поэтому, несмотря на существенное нарушение условий карбонатного равновесия, пластовые воды, содержащие кальций и магний, обычно выделяют осадки карбоната кальция [87].

Исключения из этого правила могут быть при смешении вод, одна из которых находится в равновесном состоянии по отношению к ионам Ca^{2+} , Mg^{2+} и CO_3^{2-} , а другая обогащена магнием. В этом случае карбонат магния может выпадать в осадок раньше карбоната кальция.

При температуре выше 82 °С карбонат магния разлагается с образованием гидратоксида магния по уравнению



Если из попутных вод выпадают и сульфатные, и карбонатные соли, то обычно наблюдается четкая локализация осадков: в НКТ, особенно в нижней половине скважины, преобладают сульфаты кальция и бария, а в наземных сооружениях отлагаются углекислые соли кальция и отчасти магния.

Причины отложения хлористого натрия (галита)

Хлористый натрий NaCl – основной солевой компонент практически всех пластовых вод. Галит – хорошо растворимое вещество, его растворимость в дистиллированной воде при температуре 30 °С составляет 363 г/1000 г воды [87]. Растворимость поваренной соли существенно увеличивается с ростом температуры. Влияние давления на растворимость NaCl невелико, повышение давления несколько увеличивает растворимость.

Отложения хлористого натрия при добыче нефти встречаются на тех месторождениях, где залежи нефти контактируют с высокоминерализованными рассолами. Например, минерализация пластовых вод нефтяных месторождений Белоруссии достигает 380 г/л, в Иркутском районе (Марковское и другие месторождения) известны рассолы предельной концентрации до 600–650 г/л, пластовые воды месторождения Хасси Месауд (Алжир) содержат до 450 г/л солей [87].

При обводнении нефтяных скважин этих месторождений пластовой водой отмечены многочисленные соляные пробки, причем осадок состоит почти исключительно из чистого галита NaCl .

На месторождениях, эксплуатирующихся с применением закачки воды, отложения галита встречаются сравнительно редко. Они отмечаются в тех скважинах, где попутная вода представлена пластовыми рассолами. По мере подхода нагнетаемой воды и образования смешанных вод появление галитных пробок прекращается, хотя и возможно образование других солей.

Основная причина выпадения хлористого натрия из попутной воды нефтяных месторождений – это снижение температуры и давления, приводящее к их перенасыщению солью.

9.4. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОТЛОЖЕНИЯ НОС ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ

Прогнозирование отложения сульфата кальция

Для предсказания возможного выпадения сульфатных солей часто используют упрощенные методы оценки насыщенности природных вод сульфат-ионом. Однако оценка насыщенности пластовых вод сульфатом кальция (гипс – $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ангидрит – CaSO_4) по сульфат-иону носит приближенный характер. В связи с этим прогнозирование отложения сульфатных солей при добыче нефти с использованием данных методов является ориентировочным. В настоящее время предложено несколько методик прогнозирования отложения гипса при добыче нефти.

Наиболее достоверные результаты дают методы оценки насыщенности природных вод непосредственно сульфатом кальция, основанные на теории активности и экспериментальных данных по растворимости гипса в водных растворах солей.

Определение наличия или отсутствия равновесия между гипсом и пластовыми водами обычно производится путем сравнения произведения растворимости кальция L_{CaSO_4} с произведением активных концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} ($a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}$) при соответствующей температуре. Если $a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} > L_{\text{CaSO}_4}$, то раствор практически находится в равновесии или в состоянии пересыщения сульфатом кальция и возможно образование отложений солей сернокислого кальция. Если $a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} < L_{\text{CaSO}_4}$, то изучаемый водный раствор не насыщен сульфатом кальция и образование сернокислого кальция маловероятно.

Методика В.А. Панова, А.А. Емкова и Г.Н. Позднышева [119]. Для оценки перенасыщения гипсом пластовых вод в поверхностных условиях (25 °С) рекомендуют использовать следующую модификацию уравнения Дебая – Гюккеля:

$$\lg \gamma = - \frac{2,026 \sqrt{\mu}}{1 + 1,1 \sqrt{\mu}} + 0,0362 m_{\text{Cl}^-} + 0,0455 m_{\text{Na}^+} + 0,05 m_{\text{Mg}^{2+}}, \quad (9.15)$$

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

Склонность пластовой воды к отложению гипса оценивается по коэффициенту пересыщения

$$S = C_{\text{CaSO}_4} / (C_{\text{CaSO}_4})_p, \quad (9.16)$$

где C_{CaSO_4} – фактическая концентрация гипса в пластовой воде, равная концентрации того из ионов, который присутствует в меньшем количестве; $(C_{\text{CaSO}_4})_p$ – равновесная концентрация гипса в пластовой воде.

При $S > 1$ пластовая вода пересыщена гипсом, который может выпадать в осадок; при $S < 1$ пластовая вода недонасыщена гипсом и выпадение осадка в объеме термодинамически невозможно.

Равновесную концентрацию гипса в пластовой воде авторы [119] рекомендуют вычислять по уравнениям, полученным с использованием экспериментальных данных растворимости гипса в растворах NaCl с различной ионной силой при 25 °С:

при избытке ионов Ca^{2+} в растворе

$$(C_{\text{CaSO}_4})_p = \frac{121,2}{C_{\text{Ca}^{2+}} \gamma^2}; \quad (9.17)$$

при избытке ионов SO_4^{2-} в растворе

$$(C_{\text{CaSO}_4})_p = \frac{121,2}{C_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma^2}; \quad (9.18)$$

при равенстве ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе

$$(C_{\text{CaSO}_4})_p = \frac{11,009}{\gamma}, \quad (9.19)$$

где $C_{\text{Ca}^{2+}}$, $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ – фактические концентрации ионов в исследуемом растворе, мг·экв/л.

Метод В.П. Зверева [65]. На основании теории активности и экспериментальных данных о растворимости гипса в водных растворах предложена методика, позволяющая непосредственно по данным шестикомпонентного анализа воды, выраженного в миллиграмм-эквивалентной форме, количественно определять степень насыщенности природных вод сульфатом кальция.

Методика рассчитана для растворов с ионной силой до 5,5 (минерализация воды до 300 г/л) и температурой от 0 до 40 °С.

В случае существенного различия концентраций кальция и сульфат-иона оценку степени насыщенности вод сульфатом кальция рекомендуется производить по уравнению

$$x_{\text{CaSO}_4} = 34 \left\{ \sqrt{([Ca^{2+}] - [SO_4^{2-}]) + 4[Ca^{2+}]_1[SO_4^{2-}]_1} + ([Ca^{2+}] + [SO_4^{2-}]) \right\}, \quad (9.20)$$

где x_{CaSO_4} – дефицит насыщения гипсом изучаемой пробы воды, мг/л; $[Ca^{2+}]$, $[SO_4^{2-}]$ – фактические концентрации ионов соответственно Ca^{2+} и SO_4^{2-} в изучаемой воде, мг·экв/л; $[Ca^{2+}]_1$, $[SO_4^{2-}]_1$ – произведение миллиграмм-эквивалентных концентраций ионов соответственно Ca^{2+} и SO_4^{2-} в насыщенном сульфатом кальция растворе. Оно определяется соответственно температуре по номограмме (рис. 9.8) в зависимости от выражения

$$\sum X_1 Z_1 - 2([Ca^{2+}] + [SO_4^{2-}]), \quad (9.21)$$

которое вычисляется по данным химического анализа. Выражение $\sum X_1 Z_1$ представляет сумму произведений миллиграмм-эквивалентных

концентраций ионов Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} на их валентности.

Положительное значение в формуле (9.21) означает дефицит, отрицательное – пересыщение.

Метод А.И. Чистовского. В методе предложен графический способ прогнозирования выпадения сульфатных осадков при разработке нефтяных месторождений с заводнением с учетом возможного выщелачивания сульфатонесных пород-коллекторов, в результате чего воды обогащаются сульфатами.

Суть метода заключается в следующем.

1. На график растворимости сульфата кальция в координатах ($\text{Ca} - \text{SO}_4$) (рис. 9.9) наносятся две точки A и B , соответствующие составу исследуемых вод (A – закачиваемой в пласт, B – пластовой).

2. Строится кривая растворимости сульфатов кальция в смеси исследуемых вод (см. рис. 9.9, кривая 4). Для этого расстояния между точками анализа двух вод по оси абсцисс разбиваются пропорционально разности минерализации этих вод, т.е. строится шкала минерализации получаемых смесей. Затем из точек различной минерализации смесей (10, 20, 30 г/л и т.д.) восстанавливаются перпендикуляры до пересечения их с кривыми растворимости для тех же значений минерализации, и полученные точки соединяются плавной линией. Полученная кривая 4 отражает содержание сульфатов для всех значений минерализации и количества кальция в смесях анализируемых вод, т.е. является кривой растворимости сульфата кальция в смесях вод.

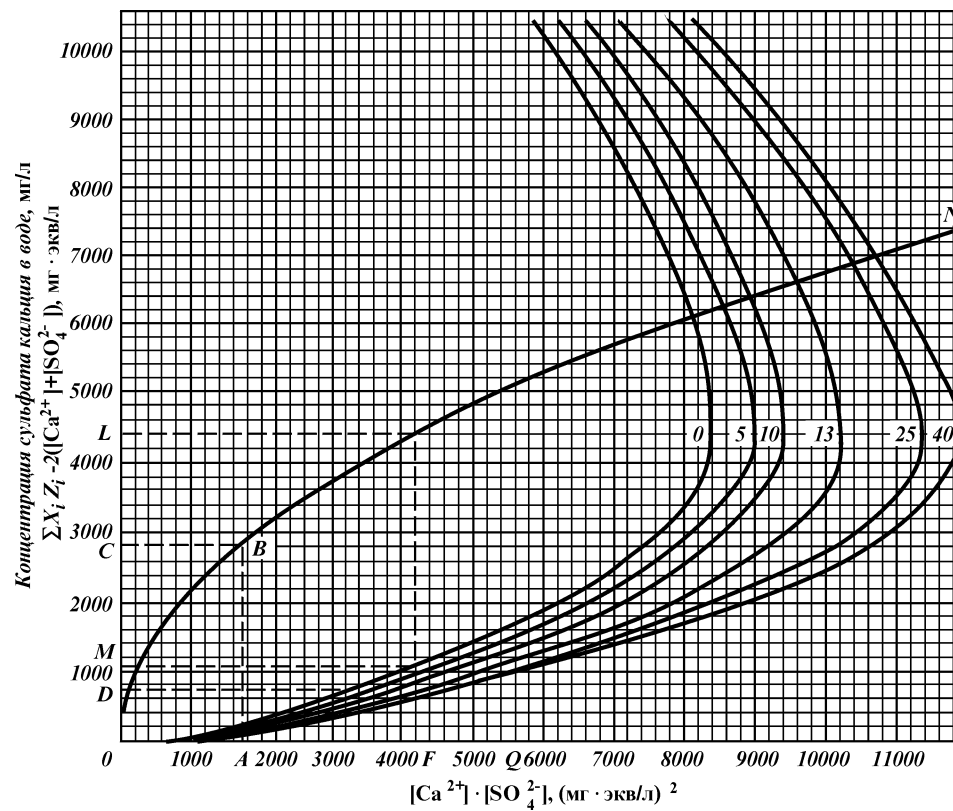


Рис. 9.8. Номограмма для определения степени насыщения природных вод сульфатом кальция с ионной силой до 5,5 г-ион/л и температурой от 0 до 40 °С (по

В.П. Звереву).

Цифры на кривых – температура, °С

3. Если породы продуктивного пласта не засульфачены и смеси вод не могут дополнительно обогащаться, то точки A и B соединяются прямой линией (которая показывает содержание сульфатов кальция в смесях) и сравнивается положение этой линии с линией смешивания.

4. Если породы продуктивного пласта содержат гипс, то при фильтрации воды по пласту она может выщелачивать его, насыщаясь сульфатами и изменяя свой состав. Поэтому вместо точки A необходимо нанести на график точку A' , соответствующую максимальному содержанию сульфатов в смеси вод. Точка A' определяется пересечением кривой растворимости в смесях с линией насыщения или выщелачивания гипса (см. рис. 9.9, прямая I). Линия $A'B$ будет представлять фактическую линию смешивания вод в гипсоносной породе (в отличие от линии AB , характеризующей смешивание без учета выщелачивания гипса). Сравнение линий смешивания $A'B$ с кривой растворимости сульфата кальция в смесях (кривая 4) показывает, при каком составе (минерализации) смесей вод возможно выпадение гипса (линия $A'B$ выше кривой растворимости) и при каком гипс находится в растворенном состоянии (линия $A'B$ ниже кривой растворимости). Из примера (см. рис. 9.9) видно, что вся попутная вода во всем диапазоне минерализации обладает потенциальной возможностью отложения гипса (заштрихованная площадь), причем наибольшая перенасыщенность гипсом характерна для попутных вод при минерализации 60–120 г/л.

Данная методика позволяет количественно прогнозировать возможность выпадения сульфатных осадков.

Неудобством методики А.И. Чистовского являются трудоемкость и необходимость предварительного составления графиков растворимости соответствующих сульфатов применительно к конкретным условиям.

Методика Г.А. Стиффа и Л.Е. Девиса. Прогноз по данной методике осуществляется с применением следующей формулы:

$$S_0 = S_p F_1 F_2 F_3, \quad (9.22)$$

где S_0 – растворимость CaSO_4 в данных условиях; S_p – растворимость CaSO_4 в дистиллированной воде при соответствующей температуре (рис. 9.10); F_1 – поправочный коэффициент за счет общего иона Ca^{2+} или SO_4^{2-} , находящегося

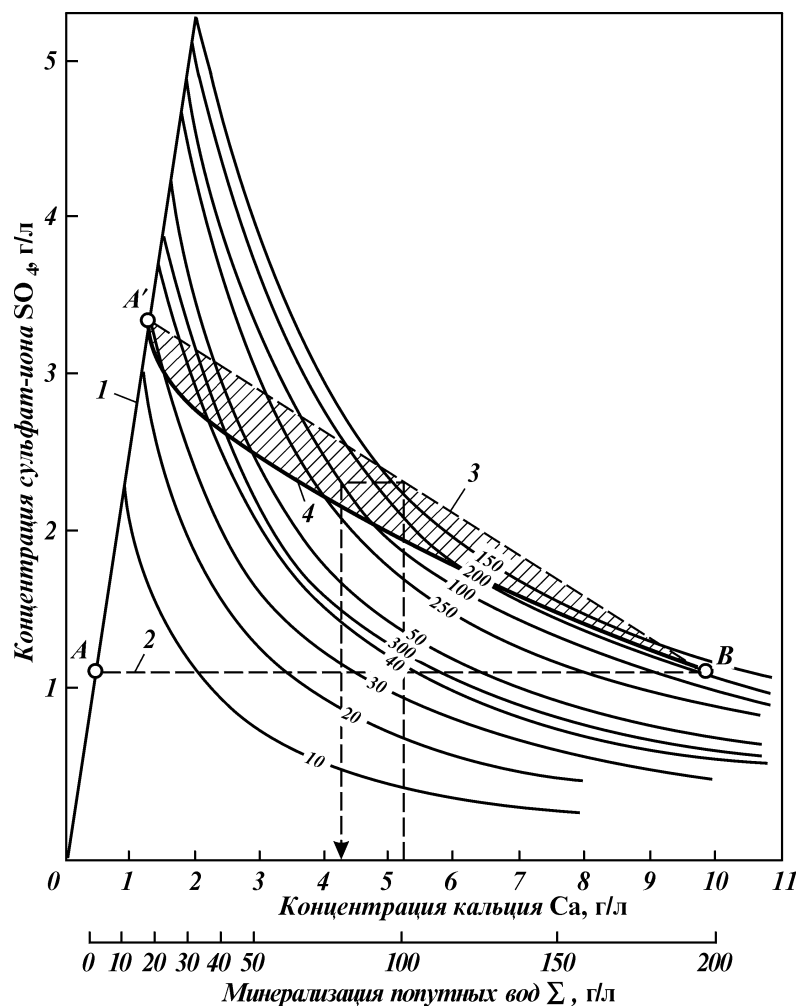


Рис. 9.9. Прогноз выпадения в осадок CaSO_4 при заводнении нефтяных месторождений (по А.И.Чистовскому):

A – закачиваемая вода; B – пластовая вода; A' – закачиваемая вода, обогащенная сульфатом за счет выщелачивания гипса из пород пласта-коллектора; 1 – выщелачивание; 2, 3 – смешение; 4 – растворимость в смесях вод сульфата кальция; цифры на кривых – минерализация сточных вод, г/л

в избытке, или изменение растворимости сульфата кальция в присутствии избытка Ca^{2+} или SO_4^{2-} (рис. 9.11); F_2 – поправочный коэффициент за счет ионов Na^+ или изменение растворимости CaSO_4 в

присутствии ионов Na^+ (рис. 9.12); F_3 – поправочный коэффициент, учитывающий влияние ионов Mg^{2+} на растворимость CaSO_4 (рис. 9.13).

Графики для определения поправочных коэффициентов F_1 , F_2 , F_3 построены на основании экспериментальных данных для вод с $\text{pH} = 6\div 8$.

Расчеты проводятся в следующей последовательности:

строится диаграмма смешивания двух исследуемых вод (в мг·экв/л), по которой можно определить химический состав смеси в любой пропорции (рис. 9.14);

в соответствии с составом смеси с использованием вышеуказанных графиков по формуле (9.19) вычисляется растворимость CaSO_4 во всем диапазоне смешиваемых вод и по полученным значениям на диаграмме смешивания строится кривая растворимости (см. рис. 9.14, кривая 1);

сравнивается кривая растворимости CaSO_4 с содержанием Ca^{2+} и SO_4^{2-} в смеси.

Выпадение сульфата кальция в осадок возможно только при таком составе смеси, когда кривая растворимости располагается ниже значений концентрации Ca^{2+} или SO_4^{2-} в зависимости от того, какого иона содержится меньше (см. рис. 9.14).

Методика Г.А. Стиффа и Л.Е. Девиса не всегда оправдывается на практике. В ней не учтено влияние на изменение растворимости CaSO_4 pH воды более 8,0 или менее 6,0, а также влияние таких

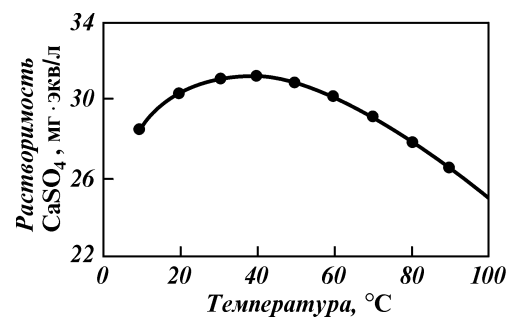


Рис. 9.10. Растворимость сульфата кальция в дистиллированной воде в зависимости от температуры [144]

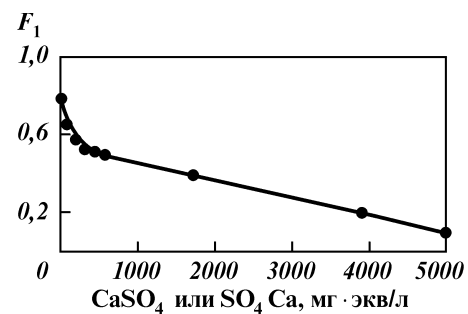


Рис. 9.11. Растворимость сульфата кальция в присутствии общего иона (Ca^{2+} или SO_4^{2-}) [144]

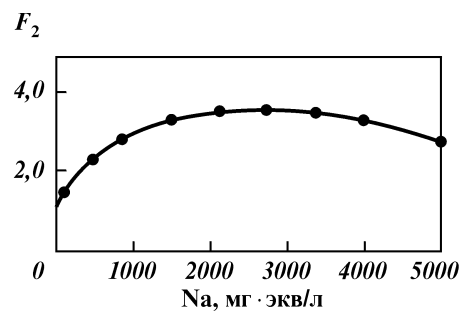


Рис. 9.12. Растворимость сульфата кальция в присутствии ионов Na^+ [144]

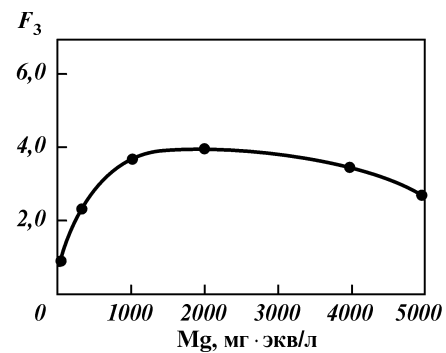


Рис. 9.13. Растворимость сульфата кальция в присутствии ионов Mg^{2+} [144]

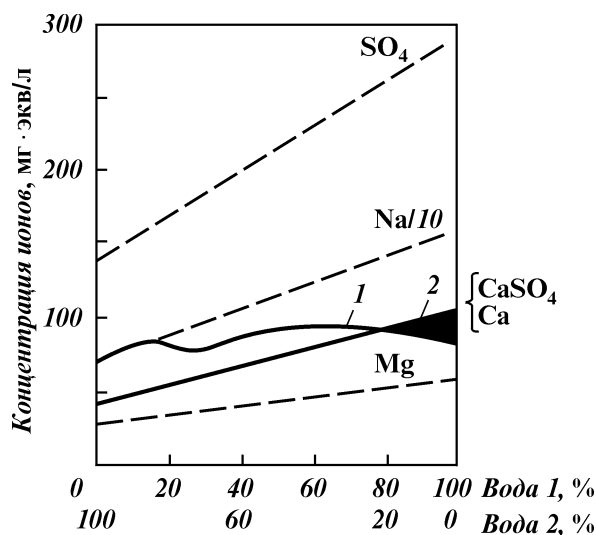


Рис. 9.14. Диаграмма смешивания двух вод при концентрации ионов в смеси:
 1 – кривая растворимости CaSO_4 в смеси вод; 2 – область выпадения CaSO_4 в осадок

ионов, как барий, стронций, калий и др. Кроме того, не учтено возможное дополнительное поступление сульфат-ионов за счет выщелачивания сульфатных пород и других обменных процессов в пласте.

Следует отметить, что все рассмотренные методы прогноза выпадения сульфата кальция заведомо учитывают наиболее жесткие условия, которые фактически могут и не существовать. Это объясняется двумя обстоятельствами. Во-первых, при прогнозах принимается, что выпадение осадков будет происходить всегда, когда произведение концентраций превысит произведение растворимости, т.е. не учитывается возможность существования пересыщенных растворов. Однако эта возможность вполне реальна и доказана массовым промышленным материалом и специально поставленными опытами. Во-вторых, все расчеты и диаграммы смешивания не учитывают сульфатредукции. Вследствие уничтожения сульфат-ионов бактериями фактическое их количество может оказаться существенно меньшим, чем прогнозируется по диаграммам смешивания, и поэтому образование сульфатных осадков будет затруднено.

Указанные обстоятельства влияют на точность прогноза в большей степени, чем пренебрежение температурой и давлением, что еще раз свидетельствует о допустимости неучета последних факторов.

Пересыщенность растворов и сульфатредукция сказываются прежде всего на количественной оценке сульфатных осадков, которая

не может претендовать на высокую точность. Иногда эти обстоятельства могут изменить и качественную картину прогноза. Однако существенно, что методы прогноза дают завышенный диапазон возможности образования осадков, т.е. в некоторых случаях, когда по прогнозу их образование вероятно, фактически сульфаты выпасть не будут. Этим создается определенный «запас прочности» прогнозных расчетов. Напротив, отрицательный прогноз является достоверным. Эти особенности относятся к расчетным методам прогноза выпадения не только сульфата кальция, но и других сульфатных солей – сульфата бария и сульфата стронция.

Прогнозирование образования карбоната кальция

Прогноз возможности выпадения карбоната кальция (CaCO_3) при добыче нефти с заводнением залежи основывается на учете процессов, способствующих образованию твердого осадка из водных растворов – смешение несовместимых вод, движущихся вместе с нефтью; разложение бикарбоната кальция в результате изменения физико-химических условий; уменьшение растворимости CaCO_3 в воде при падении давления и пр.

Растворимость карбоната кальция в значительной степени зависит от содержания в воде двуокиси углерода, которая при динамическом равновесии находится в определенных количественных соотношениях с бикарбонатным (HCO_3^-) и карбонатным (CO_3^{2-}) ионами. Содержание двуокиси углерода в высокоминерализованных водах трудно определяемо. Однако количественные соотношения между CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} (карбонатное равновесие) могут определяться концентрацией ионов водорода (величиной pH, которая характеризуется условием равновесия между жидкой фазой, с одной стороны, и твердой и газообразной – с другой).

На этом основан прогноз возможности осаждения карбоната кальция путем сравнения фактического pH воды с расчетным значением pH при насыщении данной воды карбонатом кальция. За показатель солеотложения обычно принимают индексы насыщения JS и стабильности JS_s .

Индекс насыщения $JS = \text{pH} - \text{pH}_s$. При его положительных значениях, когда фактическое значение pH больше расчетного pH_s , вода обладает тенденцией отлагать осадок карбоната кальция. Если же индекс насыщения отрицательный, то данная вода способна растворять карбонат кальция, являясь агрессивной. В случае $JS = 0$, $\text{pH} = \text{pH}_s$, вода находится в состоянии равновесного насыщения карбонатом кальция. Обычно считается, что вода способна выделять осадок карбоната кальция при $JS > 0,5 \div 0,7$. Индекс насыщения позволяет лишь качественно оценивать способность воды отлагать или растворять карбонат кальция.

Индекс стабильности дает возможность производить полуколичественную оценку солеотложения и определяется по выражению

$$JS_1 = 2pH_s - pH. \quad (9.23)$$

Оценка способности отлагать или растворять карбонат кальция производится по следующим значениям индекса стабильности: при $JS_1 > 8,7$ вода очень агрессивная, осадок $CaCO_3$ не образуется; при $8,7 > JS_1 > 6,9$ вода среднеагрессивная; при $6,9 > JS_1 > 6,4$ вода стабильная; при $6,4 > JS_1 > 3,7$ вода выделяет осадок $CaCO_3$; при $3,7 > JS_1$ вода сильно перенасыщена $CaCO_3$, образует осадок.

Различие между индексами насыщения и стабильности можно иллюстрировать следующим примером. Одна из вод имеет $pH = 6,5$ и $pH_s = 6,0$, а другая – $pH = 9,5$ и $pH_s = 9,0$. Согласно этим данным индексы насыщения вод $JS = +5$, т.е. воды не различаются. В то же время по индексу стабильности эти воды различны: для первой воды $JS_1 = 5,5$, для второй $JS_1 = 8,5$. Таким образом, согласно индексу стабильности, из первой воды возможно выпадение осадка карбоната кальция, тогда как во второй воде $CaCO_3$ будет растворяться.

При расчете величины pH_s – равновесного насыщения воды карбонатом кальция для минерализованных вод нефтяных месторождений используется выражение Г.А. Стиффа и Л.Е. Девиса:

$$pH_s = pCa + pЩ + k_0, \quad (9.24)$$

где pCa – отрицательный логарифм концентрации ионов кальция, мг/л; $pЩ$ – отрицательный логарифм концентрации ионов слабых кислот (щелочности), мг/л; k_0 – константа, определяемая минерализацией или ионной силой раствора и являющаяся функцией температуры.

Номограмма, используемая для определения константы k_0 , приведена на рис. 9.15.

В пластовых водах слабые кислоты обычно представлены бикарбонат-ионом, поэтому в большинстве случаев $pЩ = pHCO_3$.

Методика Стиффа–Девиса использовалась при оценке стабильности вод из скважин Самотлорского нефтяного месторождения [100], эксплуатирующихся в условиях отложения карбоната кальция, и показала лишь приближенные результаты. Из более 50 опробованных добывающих скважин в 40 % результаты расчета не согласовались с промысловыми данными.

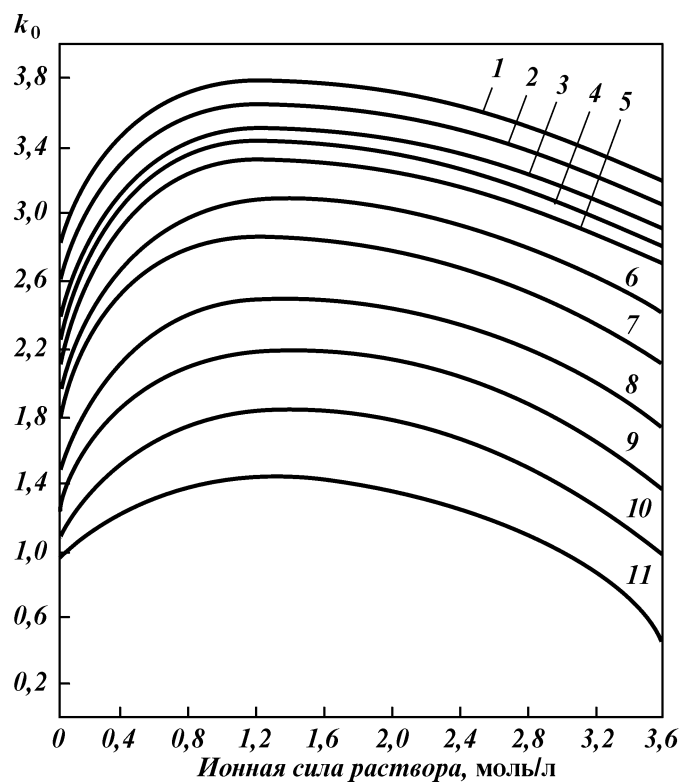


Рис. 9.15. Зависимость k_0 от ионной силы раствора при различной температуре, °С:

1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 25; 5 – 30; 6 – 40; 7 – 50; 8 – 60; 9 – 70; 10 – 80; 11 – 90

Следует отметить, что при применении методики Стиффа–Девиса использование замеров pH по пробам воды в поверхностных условиях по истечении длительного времени после их отбора существенно искажает фактическую картину.

При прогнозировании выпадения карбоната кальция на участках обводнения залежей нефти используются расчетные методы на основе теории ионного строения раствора Дебая–Гюккеля. При этом изучается карбонатное равновесие попутно добываемых с нефтью вод и оценивается степень их насыщенности CaCO_3 по коэффициенту

$$S_1 = PP_{\text{CaCO}_3} / L_{\text{CaCO}_3}, \quad (9.25)$$

где S_1 – коэффициент насыщенности CaCO_3 ; PP_{CaCO_3} – произведение растворимости карбоната кальция исследуемой воды; L_{CaCO_3} –

Таблица 9.7

Значения величин, используемых при расчете карбонатного равновесия [87, 144]

Температура, °С	Константа диссоциации угольной кислоты первой ступени, $K_1 \cdot 10^7$	Константа диссоциации угольной кислоты второй ступени, $K_2 \cdot 10^{11}$	Произведение растворимости CaCO_3 , $L_{\text{CaCO}_3} \cdot 10^9$	$(LK_1/K_2) \cdot 10^5$
0	2,66	2,37	5,50	6,17
10	3,44	3,27	4,84	5,12
20	4,15	4,20	4,17	4,12
30	4,71	5,15	3,51	3,21
40	5,06	6,03	2,88	2,42
50	5,16	6,74	2,32	1,78
60	5,02	7,25	1,82	1,26
70	4,69	7,52	1,40	0,87
75	4,42	7,59	1,24	0,72

Примечание. Давление учитывается коэффициентом $(1+0,012p)$ (где p – давление, МПа), на который нужно умножить значение LK_1/K_2 .

термодинамическое произведение растворимости карбоната кальция, соответствующее произведению растворимости карбоната кальция и равновесному состоянию карбонатных соединений в системе и являющееся постоянным при данных температуре и давлении.

Если $S_1 > 1$, то возможно выпадение осадка карбоната кальция. При $S_1 < 1$ раствор недонасыщен карбонатом кальция и выпадение осадка происходить не должно.

Численные значения константы L_{CaCO_3} для различных термодинамических условий приведены в табл. 9.7.

Произведение растворимости карбоната кальция PP_{CaCO_3} определяется по коэффициентам активности γ солеобразующих ионов и их ионной (молярной) концентрации m в растворе

$$PP_{\text{CaCO}_3} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} m_{\text{CO}_3^{2-}}. \quad (9.26)$$

Пересчет состава попутно добываемой воды в форму молярности (в моль/л) производится по соотношениям

$$m = \frac{b}{1000M} \quad \text{или} \quad m = \frac{CJ}{1000M}, \quad (9.27)$$

где b – концентрация иона, мг/л; C – концентрация иона, мг-экв/л; M – молекулярная или атомная масса; J – эквивалентный вес.

Значение коэффициента активности зависит от ионной силы раствора μ и для индивидуального иона в разбавленных растворах определяется по формуле Дебая–Гюккеля [87].

А.С. Равенская и О.А. Черников (1980 г.) для прогнозирования отложений кальция в процессах добычи нефти предлагают с использованием вышеприведенных расчетов построение карт распределения коэффициента насыщения CaCO_3 в попутно добываемых водах из скважин в различные стадии их обводнения. Выполненные ими исследования для ряда нефтяных месторождений Западной Сибири показали, что в тех зонах, где происходило выпадение кальция, попутно добываемые воды отличались высокими значениями коэффициента насыщения ($S_1 \geq 1\div 2$), а там, где соли не обнаруживались, $S_1 < 1\div 2$.

9.5. ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НОС

В отечественной и зарубежной практике известны различные методы борьбы с отложениями неорганических солей при добыче нефти. В общем случае все они подразделяются на методы, предотвращающие отложение НОС, и методы борьбы с уже выпавшими осадками.

Многолетний опыт борьбы с отложениями неорганических солей показал, что наиболее эффективны методы, основанные на предупреждении отложения солей. При этом правильный выбор метода может быть сделан лишь на основе тщательного изучения гидрохимической и термодинамической обстановки по эксплуатационным объектам, с выявлением основных причин, вызывающих перенасыщение попутно добываемых вод солеобразующими ионами, поскольку выпадение и отложение неорганических солей зависят от условий, при которых нарушается химическое равновесие системы, т.е. при переходе попутных вод в состояние перенасыщения.

Перенасыщение попутно добываемых вод солеобразующими ионами может быть вызвано изменением температуры, давления, а также смешиванием растворов солей различного состава с образованием нового раствора, в котором содержание ионов слаборастворимых солей оказывается в избытке.

Формирование отложений НОС на поверхности оборудования зависит также от свойств подложки, электрокинетических и других физико-химических явлений, происходящих на поверхности раздела фаз.

В реальных технологических процессах добычи, сбора и подготовки нефти многие явления происходят одновременно, что усложняет исследование формирования отложений в целом.

Существенные затруднения в выявлении причин выпадения солей возникают из-за отсутствия систематической достоверной информации по гидрохимическим и гидрогеологическим изменениям на разрабатываемых объектах в течение длительного времени.

Общепринятой классификации способов предупреждения отложения неорганических солей нет. Однако в имеющихся по этой проблеме публикациях разных авторов сделаны попытки решить эту задачу. Представляет интерес классификация способов предупреждения отложения НОС, предложенная в работе [133] и в измененном виде приведенная на рис. 9.16.

В настоящее время разрабатываемые и применяемые методы предупреждения отложения НОС можно разделить на две группы – безреагентные и химические.

К *безреагентным методам* предотвращения отложения солей относятся: обоснованный выбор источников водоснабжения систем поддержания пластового давления; воздействие на перенасыщенные солями растворы магнитными, силовыми и акустическими полями; использование защитных покрытий труб и другого оборудования. К этой же группе относятся и мероприятия, основанные на изменении технологических факторов добычи нефти: своевременное проведение необходимых водоизоляционных работ; ограничение движения воды в высокопроницаемых пропластках послойно-неоднородного продуктивного пласта; поддержание повышенных давлений на забоях добывающих скважин; использование хвостовиков, диспергаторов; различные конструктивные изменения в устройстве применяемого оборудования.



Рис. 9.16. Классификация методов предупреждения отложения неорганических солей

Важным технологическим методом предупреждения солеотложения является своевременное проведение водоизоляционных работ в скважинах. Практика показывает, что сравнительно резкое изменение состава попутно добываемой воды и, как следствие этого, интенсивное отложение НОС может происходить за счет прорыва вод из других водоносных горизонтов через нарушения целостности цементного кольца и обсадной колонны, возникающие в процессе эксплуатации скважины. При этом самое эффективное средство предотвращения отложения солей – ремонт скважины с ликвидацией обнаруженных нарушений.

Значительный эффект по снижению интенсивности отложения солей дает селективная изоляция обводнившихся пропластков послойно-неоднородного продуктивного пласта, поскольку при сокращении притока воды, перенасыщенной солями, уменьшается и отложение солей.

Перспективным является метод, основанный на выборе оптимального значения забойного давления, поскольку значение равновесной концентрации сульфата кальция зависит от давления в насыщенном гипсом растворе. Повышение давления на забоях добывающих скважин приводит к уменьшению их дебитов. Чтобы не допустить этого, необходимо предусматривать повышение давления нагнетания воды на линиях нагнетательных скважин или организацию очагового заводнения. В каждом конкретном случае целесообразность повышения давления нагнетания для уменьшения интенсивности солеотложения необходимо определять путем проведения технико-экономических расчетов.

К конструктивным изменениям относится применение различных устройств, способных изменять структуры и скорость движения газожидкостной смеси в скважине или условия кристаллизации солей. Скважинные штуцеры, диспергаторы, хвостовики, спускаемые до интервала перфорации, эмульгируют добываемую воду в нефти. Это уменьшает вероятность контакта воды со стенками насосно-компрессорных труб и другого промышленного оборудования.

Способ предупреждения образования НОС путем воздействия магнитных полей на газожидкостные смеси изучался Д.М. Агаларовым, Г.В. Кострюковым, А.Д. Голиковым, Ш.Н. Алиевым, В.С. Дроновым и др. Известные данные о влиянии магнитного поля на кристаллизацию и отложение НОС весьма противоречивы. Теоретические исследования, выполненные А.Н. Лычевым и А.И. Черемисиным, показали, что влияние магнитного поля на параметры фазового перехода в водных растворах солей невелико.

Влияние электромагнитного поля на процессы кристаллизации связано, очевидно, с действием магнитной и электрической составляющих. Установлено, что под воздействием электромагнитного поля изменяются структуры солей и общая масса отложения,

приходящегося на единицу поверхности, снижается адгезионная прочность солей с поверхностью металлического оборудования.

Эффективность применения акустических излучателей и ультразвуковых генераторов для предотвращения отложения солей изучалась многими авторами. Установки для предупреждения отложения НОС в подземном и наземном нефтепромысловом оборудовании, основанные на использовании акустических полей, испытаны на месторождениях Северного Кавказа и Западной Сибири. Обзор этих работ показывает, что в ультразвуковом диапазоне частот акустическое поле, создаваемое излучателями, уменьшает интенсивность отложения солей на поверхности оборудования. Широкое применение акустических излучателей в промысловых условиях требует дальнейших исследований и опытно-промышленных испытаний.

Одним из безреагентных способов повышения работоспособности нефтепромыслового оборудования в условиях отложения НОС может быть применение защитных покрытий. Имеется положительный опыт применения НКТ с покрытием внутренней поверхности стеклом, эмалями и лаками. На Самотлорском месторождении испытывались ПЭЦН, центробежные колеса и направляющие, аппараты которых были покрыты пентапластом или были изготовлены из полиамидных составов с покрытиями эпоксидной смолой, фторопластом, пентапластом с графитом и алюминием. Промысловые данные показали увеличение надежности работы УЭЦН и межремонтного периода их работы. Покрытие из пентапласта не предотвращает полностью отложения солей, однако снижает интенсивность роста их образования. Поэтому оборудование с защитным покрытием следует применять в скважинах с умеренной скоростью солеотложения. В условиях же интенсивного отложения солей одновременно с использованием защитных покрытий целесообразно применять химические реагенты.

В литературе приводятся весьма противоречивые данные о возможности применения защитных покрытий для предотвращения солеотложений. Вопрос о перспективах их использования остается открытым. Это объясняется недостаточной изученностью критериев, определяющих эффективность полимеров, отсутствием единого мнения о требованиях, которым они должны удовлетворять.

Необходимо отметить, что, несмотря на безусловную целесообразность широкого применения при добыче нефти безреагентных методов, они не позволяют существенно ослабить процессы отложения солей, а лишь несколько увеличивают продолжительность нормальной работы скважины и оборудования.

Химические методы. Из известных способов предупреждения отложения неорганических солей при добыче нефти, наиболее эффективным и технологичным является способ применения химических реагентов-ингибиторов. В результате лабораторных и

промышленных исследований, посвященных проблеме борьбы с образованием НОС на нефтяных месторождениях, было предложено и испытано множество химических реагентов-ингибиторов, предотвращающих эти отложения.

Химические способы борьбы с солеотложением основаны на применении реагентов, препятствующих отложению солей на поверхности промышленного оборудования. В практике нефтедобычи за рубежом этот метод является основным. Как показал опыт зарубежной и отечественной нефтедобывающей промышленности, применение химических реагентов позволяет получить качественную и продолжительную защиту оборудования от солеотложения при сравнительно небольших затратах.

Все известные ингибиторы отложения минеральных солей можно подразделить на две большие группы:

однокомпонентные, представленные определенным типом химического соединения;

многокомпонентные, составленные из различных химических соединений.

Многокомпонентные ингибирующие композиции готовят из двух и более компонентов и условно подразделяют на две большие подгруппы:

составы, в которых один из компонентов не является ингибитором отложений солей. Кроме ингибитора такие составы содержат поверхностно-активное вещество неионогенного типа, которое или усиливает действие ингибирующей добавки, или имеет другое самостоятельное значение, но не ухудшает при этом действия ингибирующего компонента;

составы, в которых все компоненты являются ингибиторами отложений солей.

Большую группу ингибирующих препаратов составляют композиции, содержащие в качестве ингибитора отложений минеральных солей конденсированные полифосфаты, производные полиакриловой кислоты, фосфоновые кислоты, многоатомные спирты, эфиры фосфоновой кислоты, серосодержащие соединения.

В зависимости от механизма действия ингибиторы солеотложения делятся в основном на три типа [87].

Хелаты – вещества, способные связывать ионы кальция, бария или железа и препятствовать их реакции с ионами сульфата и карбоната. Высокая эффективность от применения этих веществ может быть получена при дозировке их в стехиометрических количествах. При больших значениях перенасыщения применение этих ингибиторов экономически не оправдывается.

Ингибиторы "порогового" действия – вещества, добавление которых в минимальных количествах в раствор препятствует зарождению и

росту кристаллов солей и, следовательно, накоплению их на поверхности оборудования.

Кристаллоразрушающие ингибиторы не препятствуют кристаллизации солей, а лишь видоизменяют форму кристаллов.

Следует отметить, что такое разделение ингибиторов по предлагаемому механизму действия весьма условно.

В настоящее время установлены требования к физико-химическим характеристикам ингибиторов солеотложений. Важнейшее из них – высокая эффективность ингибирования процессов отложения солей, низкая температура замерзания (до минус 50 °С), низкая коррозионная агрессивность, малая токсичность, совместимость с пластовыми водами, отсутствие отрицательного влияния на процессы подготовки нефти, способность хорошо адсорбироваться и медленно десорбироваться с породы пласта.

В работах [87, 144] даны классификация большинства известных ингибиторов отложения неорганических солей и достаточно глубокий анализ их эффективности. Поэтому ограничимся лишь кратким обзором тех ингибиторов, которые нашли широкое применение в практике нефтедобычи.

Полиакриламид (ПАА) – ингибитор анионного типа, активным началом которого являются полимеры акрилового ряда. Его применение основано на способности образовывать на ингибируемой поверхности мономолекулярную пленку, которая является защитным барьером для отложения солей. Рекомендуется применять гидролизированный ПАА с молекулярной массой 10000–20000. Для предотвращения отложения солей в скважинах производится промывка скважин водным раствором с содержанием 10–60 г/м³ ПАА. В связи с применением ПАА для увеличения нефтеотдачи пластов положительные результаты по ингибированию отложения солей могут быть получены при закачке растворов ПАА в пласт через водонагнетательные скважины. При этом оптимальная дозировка ПАА составляет 10–20 г/м³ закачиваемой воды.

Гидролизированный полиакрилонитрил (гипан) – реагент, который по химической природе и механизму ингибирования аналогичен предыдущему. Рекомендуется применять гипан с молекулярной массой от 20000 до 100000. Оптимальные дозировки 5–10 г/м³ обрабатываемой воды. Рекомендуется применять в системах подготовки воды, бойлерах и для обработки скважин путем промывки.

Гексаметафосфат натрия (NaPO_3)₆ и триполифосфат натрия (ТПФН). До 1980 г. отечественная промышленность выпускала только ингибиторы из класса неорганических полифосфатов – гексаметафосфат (ГМФН) и триполифосфат натрия (ТПФН) (NaPO_3)₆, которые впервые применены в объединениях "Грознефть" и "Оренбургнефть". Так, в б. ПО "Оренбургнефть" при защите сырьевых теплообменников от отложений гипса (Заглядинская УКПН, НГДУ

"Бугурусланнефть") был использован гексаметафосфат натрия (ГМФН). В теплообменниках находилась девонская нефть с 50%-ной обводненностью до 50 °С. Причиной отложения гипса явилось высокое пересыщение хлоркальциевых вод сульфатом кальция.

ГМФН растворяли в воде в 200-литровой емкости при перемешивании сжатым воздухом и использовали в виде 1%-ного раствора. Ингибитор дозировали в водонефтяную эмульсию перед теплообменниками из расчета 10 г/м³ попутной воды. Через 4 мес при визуальном осмотре вскрытого теплообменника был обнаружен лишь небольшой слой рыхлого осадка темного цвета, который легко удалялся струей воды.

Применение ГМФН на втором участке Байтуганской ТХУ для защиты теплообменников типа "труба в трубе" дало аналогичные результаты. Здесь нефть подогревали с помощью пара, подаваемого по внутренней трубе диаметром 63 мм теплообменника. Водонефтяная эмульсия прокачивалась через внешнюю теплоизолированную трубу диаметром 200 мм и подогревалась до 60–70 °С. Постоянный расход ГМФН поддерживался на уровне 10 г на 1 м³ воды, содержащейся в эмульсии на входе в теплообменник. Ежемесячная профилактическая очистка трубы теплообменника с помощью специального замкового приспособления позволяла постоянно поддерживать аппарат в рабочем состоянии. Межремонтный период эксплуатации теплообменников возрос в несколько раз.

В 80-е годы для нагрева водонефтяных эмульсий на промыслах широкое применение получили аппараты УДО, на жаровых трубах которых интенсивно образовывались солевые отложения. Отложение солей происходило и в запорной арматуре, линиях подачи эмульсии, дренажных линиях откачки воды, рабочих колесах насоса. В условиях Узеньского месторождения аварийное состояние УДО наступало через 80 сут работы [118].

Для борьбы с солевыми отложениями был применен 1%-ный раствор триполифосфата натрия в пресной воде в количестве 20 мг/л. Установлено, что с подачей ТПФН процесс солеотложения значительно замедляется, но полностью не прекращается. При этом изменяется характер отложений: плотные отложения не образуются; содержание сульфата кальция, магния и бария в зоне конвективного нагрева снизилось, а карбоната кальция возросло от 38,9 до 64 %.

В 1979 г. на Бобровском месторождении для защиты печей БН-5,4 от сложной гипсовой накипи был также применен ТПФН. Испытания не дали значительного эффекта, что было объяснено низкой температурной стабильностью ТПФН (50–100 °С). Конденсированные фосфаты при температурах выше 50 °С гидролизуются и переходят в ортофосфаты. Последние способны образовывать плотные слои ортофосфата кальция с более низкой теплопроводностью, чем исходная гипсовая накипь.

Более широко применялся для замедления процессов отложения НОС при добыче нефти ГМФН. Этому способствовали низкая стоимость, доступность, достаточная эффективность при небольших концентрациях реагента, простота в обращении и др.

Гексаметафосфат натрия хорошо растворяется в воде, адсорбируется на плоскостях кристаллов соли и прекращает их дальнейший рост. В водном растворе при обычных температурах (выше 40 °С) он подвергается гидролизу. Кроме того, высокие концентрации ГМФН обладают корродирующими свойствами по отношению к оборудованию.

На месторождениях Оренбургской области водные растворы ГМФН использовались в различных технологических процессах с целью предотвращения загипсовывания нефтепромыслового оборудования.

С целью предотвращения отложения гипса в скважинах ГМФН в виде водного раствора вводился в затрубное пространство с помощью дозирующего насоса или самотеком.

Недостатком непрерывной дозировки водного раствора ГМФН является сезонность использования способа. В зимнее время возникает необходимость растворения его в водогликолевом растворе. Гликоль $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ служит в данном случае антифризом.

На месторождениях НГДУ "Бугурусланнефть" испытывался способ предупреждения солеобразования в скважинном оборудовании путем размещения гранулированного ГМФН в зумпфе скважины. Однако результаты опытов оказались неудачными из-за уплотнения ГМФН на забое и крайне медленного выноса с продукцией скважины.

Несмотря на ряд недостатков, из-за простоты и возможности осуществления путем проведения дополнительных мер даже в зимних условиях метод подачи в скважину водных растворов ГМФН на промыслах Оренбургской области широко применялся для предупреждения отложений солей. Для предотвращения "зарастания" нефтесборных коллекторов гипсом подавался ГМФН 5–10 г/м³ в попутной воде.

Основным недостатком полифосфатов является их малая термостабильность. При температуре выше 50 °С ГМФН и ТПФН гидролизуются и переходят в ортофосфаты, которые образуют с ионами кальция труднорастворимые осадки. Кроме того, полифосфаты, попадая в открытые водоемы, неблагоприятно воздействуют на окружающую среду.

Ингибитор солеобразования Башкирии (ИСБ-1) – нитрило-триметилфосфоновая кислота (НТФ) $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{NO}_9\text{P}_3$ – представляет собой фосфорорганическое соединение в виде белого порошка, хорошо растворимого в воде, кислотах, щелочах и нерастворимого в органических растворителях и нефти. На промыслах он поступает в гранулированном виде. Ингибитор предназначен для предупреждения

отложения сульфата кальция и карбоната кальция в пласте, скважинах и промышленном оборудовании. НТФ образует прочные комплексы с рядом катионов. Наибольший эффект достигается при дозировках 4–5 г/м³ обрабатываемой воды. Совместимость ингибитора с попутными водами зависит от количества ионов кальция в этих водах. 0,1–5%-ные растворы ингибитора, приготовленные на пресной воде, совместимы с пластовыми водами, содержащими ионы кальция до 16 мг/л.

Оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ) $C_2H_8O_7P_2$ – белый кристаллический порошок, без запаха, малотоксичный, хорошо растворим в воде, кислотах, спиртах, щелочах. Этот ингибитор образует прочные комплексы с большим числом катионов. Предназначен для предотвращения отложения солей по пути движения жидкости от призабойной зоны до системы подготовки нефти включительно. Предпочтительная дозировка 5 г/м³ обрабатываемой воды.

2-окси-1,3-диаминопропан-N,N,N',N'-тетраметилфосфоновая кислота (ДПФ-1) – эффективный ингибитор, неограниченно растворим в воде. Малотоксичен, температура замерзания до минус 100 °С. Предназначен для предотвращения отложений сульфатов кальция, бария и карбонатов кальция в скважинах и продуктивной части призабойной зоны пласта. Дозировки составляют 5– 70 т/м³ [3] в зависимости от состава ингибируемых солей.

Полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновая кислота (ПАФ-1) – ингибитор анионного типа из класса органических фосфатов. В товарном виде представляет собой водный раствор темно-коричневого цвета, содержащий основного вещества (полиэлектролита с амидо- и аминокислотными группировками) не менее 22 %. Ингибитор хорошо растворим в воде, нерастворим в органических растворителях и нефти. 0,1–1%-ные растворы ПАФ-1, приготовленные на пресной воде, совместимы с пластовыми водами, содержащими ионы кальция до 16 мг/л. Предназначен для борьбы с отложением карбонатов и сульфатов кальция. Для ингибирования применяются водные растворы ПАФ-1 концентрации 0,1–1% при дозировках 10–15 мг/м³ обрабатываемой воды в зависимости от интенсивности отложения солей в скважинах и оборудовании по подготовке нефти.

Полиалкиленполиаминополиоксиметилфосфоновая кислота – является основой для ингибитора солеотложений ПАФ-13. Это жидкость желтого цвета, с содержанием основного вещества 22–26 %. Ингибитор негорюч, плохо растворим в воде, термоустойчив при температуре 150 °С. Предназначен для ингибирования отложения солей в нефтяных скважинах и призабойной зоне пласта. Предпочтительная дозировка ингибитора для предотвращения сульфата кальция 10 г/м³, а карбоната кальция 15 г/м³ обрабатываемой воды.

Инкредол-1 – многокомпонентный ингибитор на основе НТФ. Представляет собой жидкость зелено-желтого цвета с содержанием основного вещества 25–35 %. Плотность при 20 °С составляет 1,4 г/см³, хорошо растворяется в воде. В композицию входят этиленгликоль и ингибитор коррозии. Поэтому температура замерзания его минус 50 °С, а скорость коррозии 0,3 мм/год. Рекомендуется применять в скважинах и нефтепромысловом оборудовании для предотвращения образования карбонатов и сульфатов кальция. Максимальная эффективность достигается при дозировке реагента 10–20 г/м³. Малотоксичен, негорюч, хорошо совместим с пластовыми водами, содержащими до 35 г/л ионов кальция.

СНПХ-5301 – ингибитор солеотложения, разработанный в НПО "Союзнефтепромхим". Основой этого многокомпонентного ингибитора является ОЭДФ. В его состав входят другие добавки, улучшающие свойства ингибитора, – водный раствор аммиака, гликоли и другие компоненты. СНПХ-5301 выпускается в летней и зимней товарных формах. В зависимости от состава минерализованных вод эффективные дозировки ингибитора для предотвращения отложений карбоната и сульфата кальция, сульфата бария составляют 5–30 г на 1 т попутно добываемой воды.

SP-181 – импортный ингибитор солеотложения, представляющий собой многокомпонентную композицию. Основой ингибитора являются органические фосфаты. В товарной форме представляет собой жидкость темно-коричневого цвета плотностью 1,13 г/см³. Температура замерзания минус 9 °С. Термостойкость более 80 °С. 2%-ный водный раствор совместим с пластовыми водами, содержащими не более 4 г/л ионов кальция. Предназначен для предупреждения отложения карбонатов и сульфатов кальция. Рекомендуемая дозировка реагента 15–20 г/м³.

SP-203 – импортный ингибитор солеотложения, представляющий собой многокомпонентную композицию, активным началом которой являются органические фосфаты. Представляет собой жидкость желтого цвета плотностью 1,13 г/см³. Можно использовать при температурах минус 40 °С. Термостойкость более 80 °С. 2%-ный водный раствор совместим с пластовыми водами, содержащими не более 1,5 г/л ионов кальция. Предназначен для защиты скважин и поверхностного оборудования от отложений сульфата кальция, бария и карбоната кальция. Дозировки (15– 50 г/м³) зависят от состава предупреждаемых отложений. Наибольшие дозировки необходимы для предупреждения сульфата бария 30–50 г/м³.

Корексид-7647 (К-7647) – импортный ингибитор солеотложения, представляющий собой многокомпонентную композицию, активным началом которой являются полимеры. Представляет собой жидкость светло-коричневого цвета плотностью 1,16 г/см³. Температура

застывания минус 23 °С. Отличительной особенностью ингибитора является повышенная термостойкость 260 °С. 2%-ный водный раствор совместим с пластовыми водами, содержащими не более 5 г/л ионов кальция. Предназначен для предотвращения отложения солей в скважинах, глубинно-насосном оборудовании и теплообменных аппаратах подготовки нефти и воды. Дозировки при предотвращении отложения сульфата и карбоната кальция составляют 15 г/м³, а сульфата бария – 50 г/м³ обрабатываемой воды.

Разработка и опытно-промышленные испытания новых ингибиторов отложения солей в многообразных промысловых условиях продолжаются. Основным направлением в создании новых ингибиторов отложения солей является разработка многокомпонентных синергетических и многофункциональных композиций улучшенного качества. К таким реагентам относятся ингибиторы ДПФ-1, ПАВ-13, "инкредол-1" и серия реагентов СНПХ, разрабатываемых НПО "Союзнефтепромхим" (СНПХ-5301А, СНПХ-5301Б и др.). Лабораторные и промысловые испытания ингибиторов солеотложения показали, что отечественные не уступают, а по ряду показателей превосходят импортные. В то же время опыт применения таких однокомпонентных ингибиторов, как ПАА, гипан, ГМФН и других неорганических полифосфатов, показал их низкую эффективность и недостатки, поэтому их применение в будущем будет ограниченным. Перспективно использование органических фосфатов, обладающих пороговым эффектом и кристаллоразрушающим воздействием в пересыщенных водных растворах. Многие соединения этого класса являются хорошими самостоятельными ингибиторами отложения солей и основой для создания многокомпонентных ингибиторов повышенного качества.

В результате совместных научных исследований б. ЦНИЛа объединения "Оренбургнефть" и научно-исследовательских институтов по изысканию новых ингибиторов солеотложения в 1981 г. была показана [140] способность 2-оксипропилен-1,3-диамино-N,N,N'-тетраметилфосфоновой кислоты существенно замедлять кристаллизацию сульфата кальция.

Сравнительные испытания нового комплексона и ИС, выпускаемых различными иностранными фирмами, показали, что ДПФ значительно превосходит по эффективности или эквивалентен по эффективности зарубежным образцам.

С целью снижения стоимости реагента и получения его в товарной форме, удобной для эксплуатации в условиях нефтедобычи, авторы [13] предложили использовать ДПФ-1 в виде реакционного раствора композиционного типа. Подобраны условия получения этой композиции, обеспечившие оптимальное соотношение компонентов в реакционной смеси (исходного полиоксипропиленполиамиона, комплексона на его основе, а также HCl и NaCl, образующихся в

процессе синтеза) и обусловившие синергетическое улучшение ингибирующих свойств. В результате создана композиционная система на основе фосфорилированного производного полиоксипропиленполиамиона, отвечающая всем требованиям, предъявляемым к ИС: высокая эффективность процесса ингибирования солеотложений, морозостойкость, достаточная вязкость при низких температурах и низкая коррозионная активность к металлоконструкциям нефтепромышленного оборудования [140].

Технологическая характеристика ингибитора ДПФ-1.

1. Предназначен для предотвращения отложений карбоната и сульфата кальция в технологических процессах добычи и подготовки нефти и воды.

2. Защитный эффект против отложений сульфата кальция при дозировках ингибитора 0,001–0,03 кг/м³ не менее 95–100 %. Защитный эффект против отложений карбоната кальция при дозировках ингибитора 0,001–0,050 кг/м³ не менее 90–100 %.

3. Эффективно тормозит кристаллизацию малорастворимых солей при температуре до 180 °С.

4. Коррозионная активность не менее 0,12·10⁻³ м/год.

5. Хорошо растворяется в воде, кислотах, щелочах; нерастворим в органических растворителях, нефти и нефтепродуктах.

6. Обладает свойствами сильной кислоты (рН < 2), однако введение в него добавки позволяет без осложнений применять дозировочное оборудование из стали марки X18H9T.

7. 6,5%-ный раствор совместим с пластовыми водами, содержащими ионы кальция до 16 кг/м³.

8. Обладает удовлетворительными адсорбционными и десорбционными свойствами; после заправки в пласт вынос его из скважины прослеживается в течение 3–6 мес.

9. Совместим с деэмульгаторами и ингибиторами коррозии и не оказывает отрицательного влияния на подготовку нефти.

10. Может применяться путем непрерывной подачи и периодической заправки его в призабойную зону пласта.

Первые испытания ИС ДПФ-1 проведены в технологической схеме Байтуганской ТХУ подготовки нефти. Реагент с дозировкой 15 г/м³ воды подавался в водонефтяную эмульсию после резервуара предварительного отстоя воды.

До использования ИС ДПФ-1 в теплообменниках на теплопередающей трубе зазор между нагруженной и внутренней трубами загипсовывался полностью по всей длине через 10 сут непрерывной работы.

В течение 20 сут ДПФ-1 подавали на прием сырьевого насоса, и за это время на образцах-свидетелях и жаровых трубах солеотложение не обнаружено. Затем дозировку ДПФ-1 уменьшили до 11,6 г/м³ минерализованной воды. По завершении испытаний в этом же режиме

на извлеченных образцах-свидетелях имелись отложения солей толщиной до 2 мм.

Результаты испытаний на Байтуганской ТХУ показали высокую ингибирующую способность ДПФ-1.

Ингибитор отложений солей ДПФ-1, выпускаемый согласно ТУ-6-09-4915-80 ВПО "Химпром" им. С.М. Кирова, был внедрен на добывающих скважинах НГДУ "Бузулукнефть" и НГДУ "Бу-гурусланнефть".

Ингибитор применялся с использованием периодической задавки в пласт с целью увеличения межремонтного периода работы скважин. Полученные результаты свидетельствуют о высоком защитном эффекте оборудования от отложений сульфата кальция и технологичности ДПФ-1, что позволило рекомендовать продукт для широкого использования в процессах добычи, сбора и подготовки нефти и воды.

Таблица 9.8

Физико-химические свойства ингибиторов солеотложений

Основные свойства	Тип ингибитора						
	ИСБ-1	ПАФ-13	ОЭДФ	ДПФ-1	SP-181	SP-203	Корек-сид-7647
Тип предупреждаемых солеотложений	CaSO ₄ CaCO ₃	CaSO ₄ CaCO ₃	CaCO ₃	CaSO ₄ BaSO ₄ CaCO ₃	CaSO ₄ CaCO ₃	CaSO ₄ CaCO ₃ BaSO ₄	CaSO ₄ CaCO ₃ BaSO ₄ CrSO ₄
Агрегатное состояние	Порошок	Жидкость	Порошок	Жидкость	Жидкость	Жидкость	Жидкость
Плотность, кг/м ³	—	—	—	1100	1130	1130	1160
Вязкость, мПа·с	—	При 40 °С < 800	При 40 °С < 800	При 50 °С 62	При 21,1 °С 17	При 21,1 °С 15	При 4,5 °С 10
Температура застывания, °С	—	–28	–0,5	–100	–9	–40	–23,3
Термостойкость, °С	> 100	150	—	—	> 80	> 80	260
Доза эффективного применения, г/м ³	5–10	CaSO ₄ – 10 CaCO ₃ – 15	5–10	CaSO ₄ – 5–10 CaCO ₃ – 10–30 BaSO ₄ – 30–70	15–20	CaSO ₄ – 15 CaCO ₃ – 30 BaSO ₄ – 30–50	CaSO ₄ – 15 CaCO ₃ – 15 BaSO ₄ – 50

Таблица 9.9

Схема подбора ингибиторов солеотложений (РД 39-1-641-81)

Вид испытаний	Требования к реагенту
---------------	-----------------------

Оценка агрегативного состояния	Допускаются только порошкообразные вещества и жидкости Не допускаются пастообразные вещества и расслаивающие жидкости Жидкости не должны содержать крупных взвешенных и оседающих примесей Для жидких реагентов температура застывания не должна быть выше минус 40 °С
Определение нерастворимых в воде примесей	Содержание нерастворимых в воде примесей не должно превышать 1 % (по массе)
Определение принадлежности реагента к ингибиторам отложения солей	Индуктивный период (время появления твердой фазы в пересыщенном растворе осадкообразующей соли) должен быть не менее 10 мин
Определение совместимости ингибитора с пластовой водой	Полная совместимость с пластовой водой данного месторождения без расслаивания системы и образования осадка
Оценка ингибирующей активности	Ингибитор считается эффективным, если уменьшение скорости образования осадка на поверхности нагрева превышает 80 % при расходе ингибитора не более 10 мг/л
Определение коррозионной активности	Ингибитор должен считаться выдержавшим испытание, если на поверхности контрольного образца будут отсутствовать язвы и питтинги Скорость коррозии стали марки Х18Н9Т (плунжеры дозирующих насосов) и Ст3 (емкости и трубопроводы) в рабочем растворе ингибитора не должна превышать 0,1 мм/год
Исследование влияния ингибитора на качество подготовки нефти	В присутствии деэмульгатора ингибиторы не должны увеличивать содержание солей и воды в нефти при ее подготовке
Испытание на термическую стабильность	Сохранение эффективности действия ингибитора при нагреве его рабочего раствора до 130 °С

Выбор марок ингибиторов отложения солей проводится лабораторным путем применительно к условиям конкретных месторождений. Затем на основе промышленного опыта их применения дается заключение о наиболее эффективном ингибиторе.

В БашНИПИнефти, СибНИИНП, ВНИИСПТнефти разработаны руководящие документы по выбору и применению ингибиторов отечественного и импортного производства при использовании их в скважинах, системах сбора и технологическом оборудовании по подготовке нефти.

В табл. 9.8 приведены характеристики наиболее часто используемых на промыслах ингибиторов солеотложения. Все представленные ингибиторы хорошо растворимы в пресной воде, за исключением ПАФ-13, который хорошо растворим в щелочах и плохо растворяется в кислотах и спирте. Ингибиторы не растворимы в нефтяных и органических растворителях, не влияют на стойкость водонефтяных эмульсий [87, 144].

Выбор того или иного ингибитора осуществляется экспериментальными исследованиями применительно к условиям конкретных месторождений.

В ВНИИСПТнефти была разработана методика подбора ингибиторов отложения солей для защиты технологического оборудования в процессе подготовки нефти, в которой предусматривается комплекс лабораторных испытаний и требований к реагентам по следующей схеме (табл. 9.9).

Технология применения ингибиторов солеотложения

Эффективность предупреждения отложения солей зависит не только от ингибитора, но и от технологии его применения. Независимо от типа ингибитора и механизма его действия положительные результаты могут быть лишь при условии постоянного присутствия реагента в растворе в минимально необходимых количествах. При этом наилучшие результаты достигаются при вводе ингибитора в раствор до начала кристаллизации неорганических солей.

Ингибиторы отложения солей в зависимости от условий могут применяться по способу:

- непрерывной дозировки в систему с помощью дозировочных насосов или специальных устройств;

- периодической закачки раствора ингибитора в скважину с последующей задавкой его в призабойную зону пласта как с подъемом скважинного оборудования, так и без его подъема;

- периодической подачи раствора ингибитора в затрубное пространство скважины.

На скважинах последовательно могут осуществляться различные способы подачи ингибитора: вначале периодическая закачка; затем через 2–6 мес для предупреждения отложений солей в скважинном оборудовании непрерывная дозировка или периодическая подача раствора ингибитора в затрубное пространство скважины.

Для непрерывной подачи ингибитора применяются различные дозировочные устройства, устанавливаемые на устье скважины или у приема насосов. Один из возможных вариантов дозировки ингибиторов с помощью наземных технических средств приведен на рис. 9.17. Видно, что дозировочный насос приводится в действие от станка-качалки. При этом нередко в обвязке скважины предусматривается байпасная линия, позволяющая подавать в межтрубное пространство вместе с ингибитором и часть обводненной продукции для лучшего перемешивания реагента.

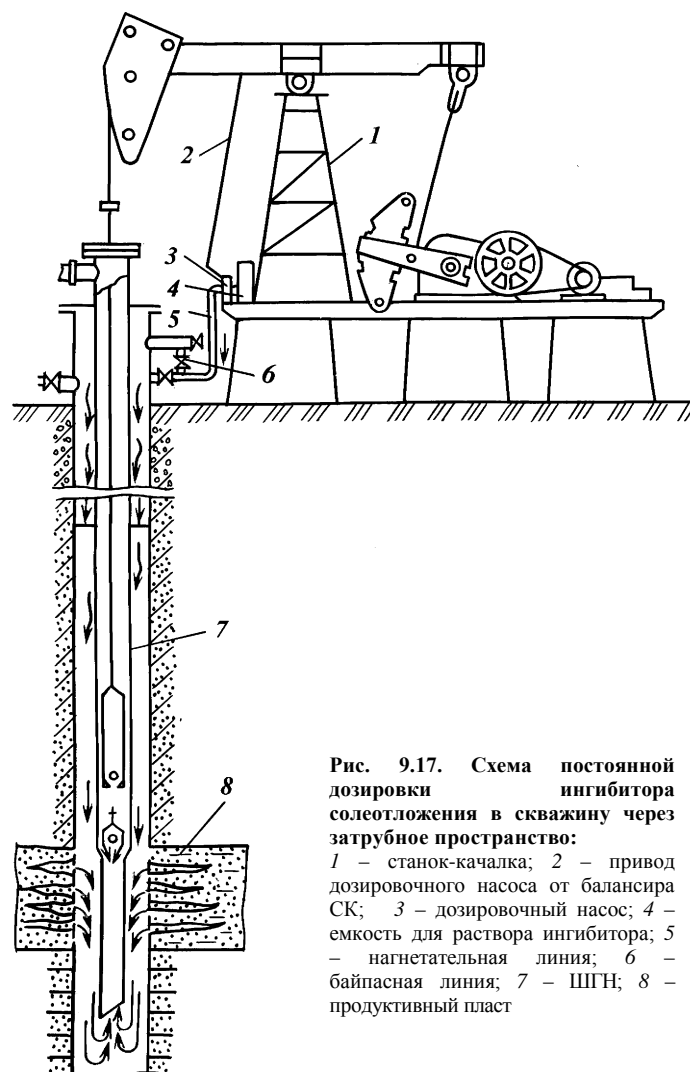


Рис. 9.17. Схема постоянной дозировки ингибитора солеотложения в скважину через затрубное пространство:

1 – станок-качалка; 2 – привод дозирующего насоса от балансира СК; 3 – дозирующий насос; 4 – емкость для раствора ингибитора; 5 – нагнетательная линия; 6 – байпасная линия; 7 – ШГН; 8 – продуктивный пласт

Для непрерывной дозировки ингибиторов солеотложения и подачи их в поток добываемой жидкости используются различные скважинные дозирующие устройства, как для жидких, так и для твердых реагентов. В настоящее время сконструировано

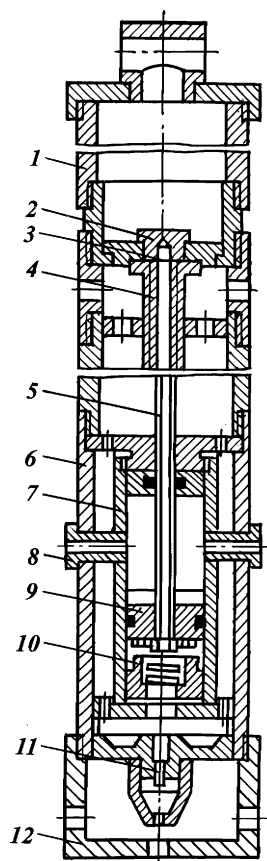


Рис. 9.18. Глубинный жидкостный дозатор [12]:
 1 – верхний контейнер; 2 – штуцер перепускной; 3 – игла; 4 – патрубок; 5 – шток; 6 – нижний контейнер; 7 – цилиндр; 8 – патрубки; 9 – поршень; 10 – пружины; 11 – штуцер с дозировочным отверстием; 12 – камера

большое количество глубинных дозаторов, получивших широкое применение на промыслах.

Скважинный жидкостный дозатор, представленный на рис. 9.18, устанавливают в скважине под приемом скважинного насоса. Верхнюю и нижнюю части контейнера заполняют жидким ингибитором с плотностью, большей плотности жидкости в скважине.

Дозатор действует по следующему принципу [58]. В результате перепада давления под поршнем (так как плотность ингибитора выше плотности жидкости в скважине, а также площадь поршня значительно больше площади отверстия в штуцере) поршень перемещается вверх, игла перекрывает отверстие в штуцере и ингибитор из нижнего контейнера подается через отверстие в штуцере.

По мере истечения ингибитора из отверстия в штуцере уровень в контейнере понижается до определенной отметки, соответствующей такому перепаду давления, при котором поршень, шток и игла переместятся вниз.

Через открывающееся отверстие в штуцере из верхнего контейнера по патрубку начинается перелив ингибитора из нижнего контейнера. Уровень в контейнере растет, и когда достигает прежнего значения, поршень, шток и игла вновь переместятся до полного опорожнения верхнего контейнера.

Наличие регулирующего устройства в жидкостном дозаторе позволяет обеспечить оптимальную дозировку и стабильный расход ингибитора.

На промыслах ОАО "Оренбургнефть" производится периодическая продавка водного раствора ингибитора солеотложений в призабойную зону пласта с использованием высокоэффективных отечественных и импортных реагентов. Сущность этого метода заключается в

периодической продажке ингибитора солеотложения в призабойную зону пласта, адсорбции его на породе и постепенной десорбции в процессе отбора жидкости. Вынос ингибитора до минимальных концентраций реагента, требуемых для эффективного ингибирования, обеспечивает предотвращение выпадения НОС на всем пути движения жидкости, начиная от ПЗП.

В связи с этим ингибитор должен быть не только высокоэффективным, но и хорошо адсорбироваться на поверхности породы пласта при продажке его в скважину и медленно десорбироваться при последующем извлечении жидкости из скважины. Предпочтение отдается тем ингибиторам, которые могут десорбироваться из пласта в течение 4–12 мес.

Расчетное количество ингибитора солеотложения для обработки скважины

$$Q_{\text{и}} = AC_{\text{оп}} \frac{Q_{\text{в}} T_{\text{мрп}}}{1000}, \quad (9.28)$$

где A – коэффициент увеличения расхода ингибитора из-за неравномерного выноса его из призабойной зоны пласта, равный 1,5–2,0; $C_{\text{оп}}$ – оптимальная дозировка ингибитора, г/м³; $Q_{\text{в}}$ – дебит скважины по воде, м³/сут; $T_{\text{мрп}}$ – планируемое время защиты оборудования и скважины от солеотложений, сут.

Для разовой закачки берется не менее 500–700 кг реагента.

Перед задавкой ингибитора в пласт производится закачка буферной жидкости, в качестве которой используется пресная вода в объеме до 6 м³. Затем задавливается 10%-ный водный раствор ингибитора. Если приемистость скважины меньше 100 м³/сут, то задавка ингибитора в пласт производится пакером, установленным на 50–100 м выше кровли продуктивного пласта. Закачку ингибитора солеотложения при достаточной надежности обсадной колонны можно производить через затрубное пространство (рис. 9.19).

В результате продавливания ингибитора в глубь пласта образуются зоны ингибитора A и продавочной жидкости B .

После продавки реагента скважина закрывается на 8–24 ч для более полной адсорбции ингибитора на породе и распределения его в порах породы, после чего скважину пускают в работу.

На скважине организуется контроль за выносом ингибитора путем периодических отборов проб добываемой воды (через 2–3 недели) и определением концентрации ингибитора.

На рис. 9.20 и 9.21 представлены графики изменения концентрации ингибиторов солеотложения ДПФ-1 и ИСБ-1 в добываемой воде при работе скважин после задавки ингибиторов. Из графиков видно, что после пуска скважин в работу выносятся большое количество реагента,

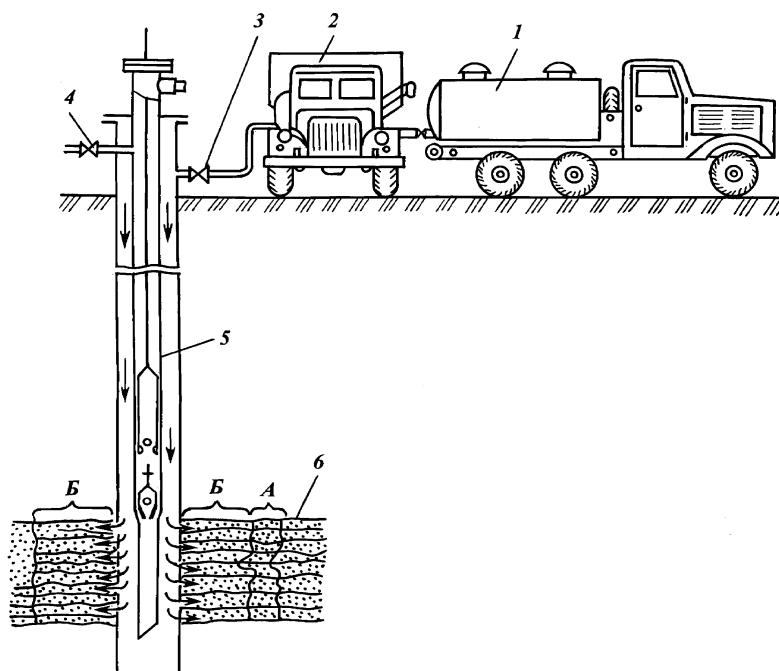


Рис. 9.19. Схема периодической продавки ингибитора солеотложения в призабойную зону пласта через затрубное пространство:

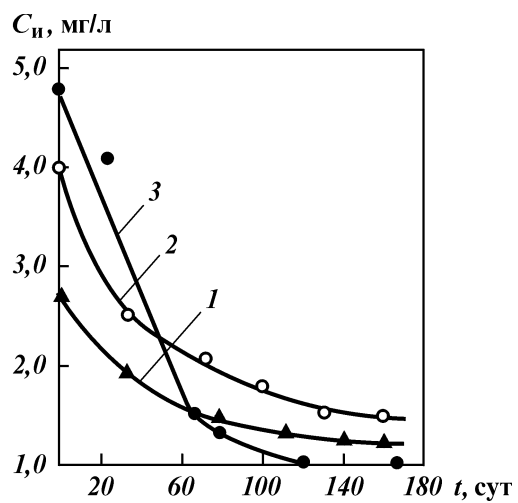
1 – автоцистерна с раствором ингибитора; 2 – насосный агрегат; 3 – затрубная задвижка; 4 – выкидная линия; 5 – ШГН; 6 – пласт; А – зона проникновения ингибитора; Б – зона проникновения продавочной жидкости

значительно превышающее оптимальные дозировки. Затем концентрация ингибитора в воде постепенно уменьшается до минимальных значений, требующихся для ингибирования солей; до этого времени обеспечивается защита скважины и оборудования от отложения солей.

Одним из способов повышения эффективности метода продавки ингибиторов в ПЗП является подача ингибиторов в составе двухфазной пены. Сущность способа заключается в медленном разрушении закачанной в пласт пены, что обеспечивает снижение интенсивности десорбции ингибитора в начальный момент времени. Это позволяет добиться более равномерного во времени выноса ингибитора и сократить водоприток. Продолжительность между обработками при этом увеличивается, достигая 14 мес и более.

Рис. 9.20. Изменение концентрации ингибитора ДПФ-1 в добываемой воде в процессе выноса его из пласта:

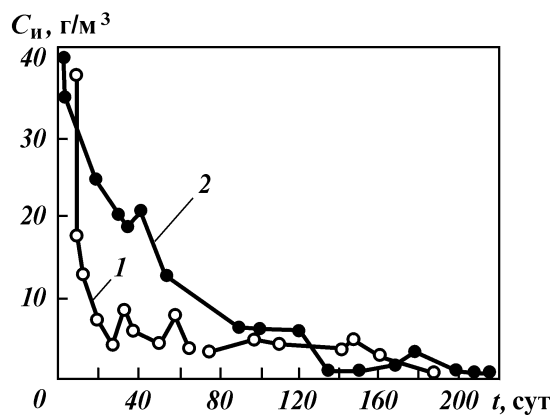
1 – скв. 55 Красноярского; 2 – скв. 281 Покровского; 3 – скв. 203 Султангулово-Заглядинского месторождений



Для приготовления качественного раствора, обеспечивающего образование двухфазной пены, можно использовать реагенты-пенообразователи ДС-РАС, ПО-6К, ПО-1Д, ПАВы типа ОП-10, "Шкопау", а в качестве стабилизаторов пен – КМУ-600, ТМУ-БР [10].

На рис. 9.22 показана схема продавки ингибитора солеотложения в составе двухфазных пен в призабойную зону пласта через затрубное пространство скважины, используемая в НГДУ "Чекмагушнефть" [10].

Рис. 9.21. Изменение концентрации ингибитора ИСБ-1 в добываемой воде из скв. 828 (1) и скв. 1526(2) Таймурзинского месторождения в процессе выноса его из пласта [10]



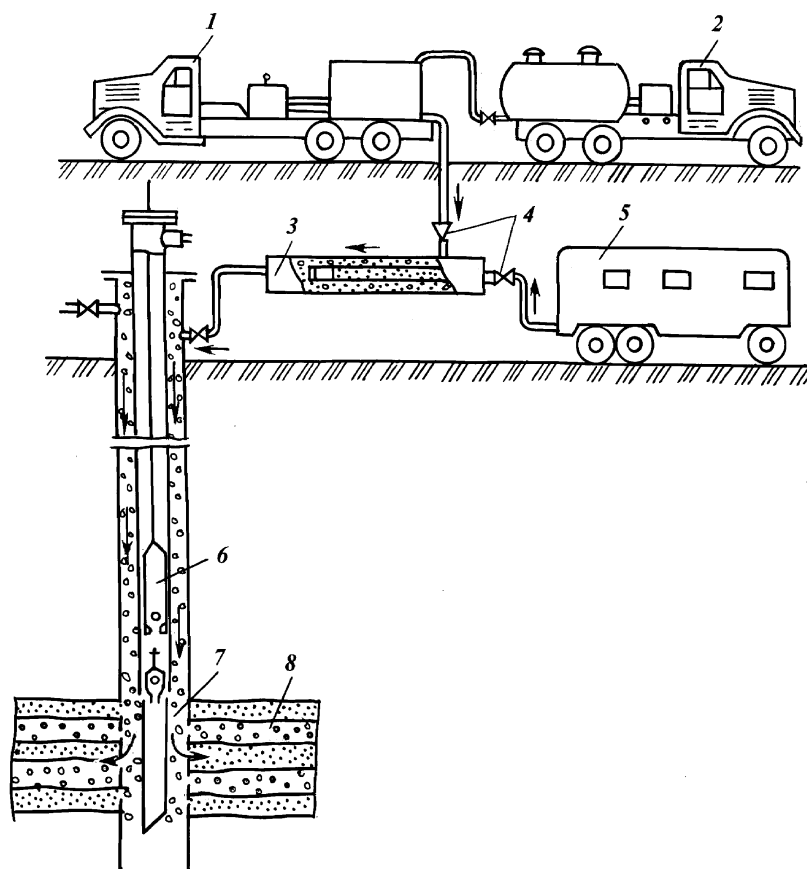


Рис. 9.22. Схема закачки ингибитора солеотложения в ПЗП в составе двухфазной пены:

1 – насосный агрегат; 2 – автоцистерна с раствором ингибитора; 3 – аэратор; 4 – обратные клапаны; 5 – компрессор; 6 – ШГН; 7 – раствор ингибитора с пеной; 8 – нефтяной пласт

Периодическая подача ингибитора через затрубное пространство также один из распространенных методов. Однако он не всегда применим, например, при низких динамических уровнях, поскольку ингибитор будет быстро выноситься потоком жидкости.

Периодичность циклической подачи реагента и его объем необходимо установить опытным путем с учетом характеристики скважины и интенсивности солеотложения.

В отдельных, наиболее благоприятных условиях при высоких динамических уровнях, как показывает промысловый опыт,

периодичность подачи реагента может составить 15–20 сут, а при интенсивном солеобразовании не превышает 5–7 сут.

При подаче реагента необходимо контролировать дебит скважины по жидкости, обводненность добываемой продукции, а также вести наблюдения за режимом работы скважины и оборудования, систематически определять химический состав попутно добываемых вод и содержание в них ингибиторов солеобразования.

9.6. МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ НОС

Удаление солей, отложившихся в скважинах и на поверхности нефтепромыслового оборудования, является серьезной проблемой и остается одной из наиболее трудоемких и малоэффективных работ. Эффективность действия удалителей и их выбор зависят от конкретных условий каждого месторождения, в частности от состава отложений неорганических солей. В настоящее время нет еще универсальных методов, которые могли бы обеспечить удаление или полное предупреждение отложений неорганических солей любого состава. Поэтому в каждом конкретном случае, в зависимости от состава солевых отложений, необходимо выбирать соответствующие методы и реагенты для их удаления с тем, чтобы обеспечить наибольшую эффективность проводимых обработок.

Схема методов удаления НОС с поверхности оборудования приведена на рис. 9.23.

Удаление солеотложений требует больших затрат времени и средств. Методы удаления отложений солей из скважин можно подразделить на механические и химические. Сущность механических методов удаления отложений заключается в проведении очисток скважин путем разбуривания мощных солевых пробок или путем проработки колонны расширителями, скребками с последующим шаблонированием. Положительный эффект достигается в том случае, если интервал перфорации не перекрыт солевыми осадками. Если фильтрационные каналы перекрыты отложениями солей, то необходимо проводить повторную перфорацию колонны. Механические очистки являются дорогостоящими мероприятиями, поэтому в настоящее время наибольшее распространение получили химические методы удаления отложений.

Сущность химических методов удаления отложений солей заключается в проведении обработок скважин реагентами, эффективно растворяющими неорганические соли.



Рис. 9.23. Схема методов удаления выпавшего в скважинах гипса

Отложения, представленные карбонатами кальция, сравнительно эффективно удаляются растворами соляной кислоты. Для защиты металлических поверхностей от коррозии в используемый при этом 5–15%-ный раствор соляной кислоты добавляют ингибиторы коррозии.

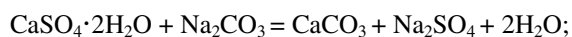
Растворение кальцита обеспечивается также применением 5%-ного раствора композиции на основе сульфаминовой кислоты и алкиларилсульфата.

Основными методами удаления сульфатных отложений признаны конверсия осадка с последующим растворением продуктов реакции кислотой и воздействие хелатными соединениями.

Лучшими конверсионными агентами признаны растворы гидроокисей и карбонатные растворы.

Выбор реагентов для удаления гипсовых отложений зависит от их структуры.

Рыхлые отложения гипса путем закачки в скважину 10–15%-ных растворов карбоната и бикарбоната натрия и калия преобразуются (конверсируются) в карбонат кальция, который потом удаляется соляной кислотой:

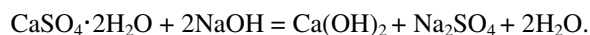


Для промысловых обработок скважин для удаления вторичного осадка карбоната кальция применяется 10–13%-ный раствор соляной кислоты.

Эффективность действия кальцинированной соды зависит от структуры гипсовых образований. Наиболее эффективны обработки в первоначальной фазе осадконакопления и в тех случаях, когда осадки имеют пористую, рыхлую структуру [87]. Этот способ обработки является дешевым, однако он малоэффективен в случае удаления плотных отложений.

Наибольшее применение на отечественных промыслах для удаления гипсовых отложений получило использование растворов гидроокисей. Исследования, проведенные С.Ф. Люшиным с соавторами, В.Е. Кашавцевым, Л.Т. Дытюком и другими, показали, что в общем гидроокись натрия наиболее действенна при 20%-ной, а гидроокись калия – при 30%-ной концентрации ее в растворе. Хорошим растворителем гипса является гидроокись калия [10]. Однако продукты этого реагента имеют тенденцию к подавлению реакции на поверхности осадка. Растворы гидроокиси натрия такого недостатка не имеют.

При воздействии гидроокиси натрия на отложения гипса реакция протекает с образованием гидроокиси кальция и сульфата натрия:



Сульфат натрия хорошо растворим в воде, а гидроокись кальция представляет собой рыхлую массу, легко переходящую во взвешенное состояние с образованием тонкодисперсной суспензии, которая может быть извлечена потоком жидкости.

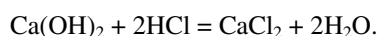
Работы по ликвидации отложений гипса начинаются с определения интервала накопления отложений. Обработку скважин раствором каустической соды рекомендуется проводить при отложении гипса в стволе скважины и подземном оборудовании без задавки раствора в ПЗП. Затем проводится определение потребного количества раствора из расчета, что для растворения 1 г гипса требуется 2,3 см³ 20%-ного раствора.

Для создания среды, обеспечивающей минимальное время реакции, необходим 10–12-кратный избыток гидроокиси натрия по отношению к массе осадка. Ориентировочно масса накопившегося осадка определяется на основе опыта борьбы с отложением гипса на данном месторождении по степени уменьшения дебита [10].

Технология обработки заключается в подготовке обвязки устья скважины, позволяющей осуществить прямую и обратную продавку с обеспечением циркуляции жидкости по замкнутому циклу: емкость → насосный агрегат → скважина → емкость. Приготовленное расчетное количество 20–25%-ного раствора каустической соды закачивается в

скважину при небольших расходах. В процессе закачки целесообразно производить допуск труб, периодически контролировать концентрацию реагентов и приводить их в оптимальное состояние. Продолжительность обработки определяется полнотой очистки оборудования от отложений, которая может быть оценена по концентрации реагентов в пробах, отбираемых на устье скважины. Обработка скважины завершается промывкой водой. Отработанная щелочь после отделения осадка может быть использована в дальнейшем для обработки других скважин.

При продавливании раствора каустической соды в пласт для удаления отложений гипса из ПЗП может произойти уменьшение проницаемости пород. Это обусловлено тем, что перфорационные отверстия, поровые каналы и трещины частично перекрываются продуктами реакции каустической соды с гипсом – хлопьевидными осадками гидроокиси кальция. В таких случаях гидроокись кальция можно удалить путем обработки скважины 13–15%-ным раствором соляной кислоты:

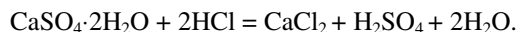


Образующийся в результате этой реакции хлористый кальций хорошо растворим в воде.

Способ обработки "солеобразующих" скважин раствором каустической соды для ликвидации отложений гипса опробован и широко применяется на месторождениях Самарской, Пермской, Оренбургской областях, республик Башкортостан и Татарстан [10, 58, 67, 117 и др.].

На некоторых промыслах использованы различные способы совершенствования технологий обработок скважин каустической содой: применение специальных гипсоборников, создание циркуляции рабочего раствора скважинным насосом без подъема глубинно-насосного оборудования.

Удовлетворительные результаты могут быть получены при воздействии на отложения гипса 15%-ным раствором соляной кислоты. В результате химической реакции образуется хорошо растворимый в воде хлористый кальций:



Добавление 3–4%-ного раствора хлористого аммония или 5–10%-ного хлористого натрия приводит к ускорению реакции. Наиболее эффективно действует реагент при температуре 70–80 °С.

На реакцию 1 г гипса необходимо 10–15 см³ 15%-ного раствора соляной кислоты, т.е. трех-пятикратный избыток к массе осадка. В тех

случаях, когда отложения гипса покрыты смолопарафиновыми соединениями, солянокислотные обработки становятся малоэффективными даже при повышенных температурах.

По данным НГДУ "Южарланнефть" обработка гипсовых отложений соляной кислотой позволяет довести продолжительность межочистного периода до 103 сут. При добавлении в кислотный раствор поваренной соли этот показатель увеличивается до 140 сут.

В зарубежной практике борьбы с отложениями гипса применяются хелатные соединения, действие которых основано на разрушении гипсовых осадков вследствие образования устойчивых комплексов с ионами, содержащимися в растворе. На практике наибольшее распространение получили растворы этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и ее солей. Реакция хелатных соединений с сульфатными осадками протекает медленнее, чем с щелочами, однако качество очистки лучше. Для увеличения скорости реакции в хелатные растворы добавляют карбонаты щелочных металлов, щелочи, бикарбонат аммония, гликолят натрия, бензол, толуол и др. [52]. На отечественных месторождениях в ограниченном количестве проводились обработки скважин с использованием 10–20%-ного раствора трилона Б (двунариевая соль ЭДТА). Однако из-за значительной стоимости реагента и получения результатов, сопоставимых с эффективностью щелочных обработок, хелатные соединения применяются только для удаления наиболее плотных, мелкозернистых осадков гипса и барита.

На некоторых месторождениях, в том числе на объектах ОАО "Оренбургнефть", удовлетворительные результаты получены при ликвидации осадков гипса в ПЗП с помощью термогазохимического воздействия. Сущность этого метода заключается в том, что в интервал перфорации спускают аккумулятор давления скважинный, содержащий порох замедленной скорости горения, при сгорании которого на забое создается высокое давление и развивается высокая температура. В продуктах горения пороха содержатся углекислый газ и соляная кислота. Все эти факторы комплексно влияют на быстрое разрушение гипсоуглеводородных отложений любой плотности в ПЗП. Однако многократное проведение ТГХВ в одной скважине может привести к нарушению целостности эксплуатационной колонны и цементного кольца.

Следует отметить, что применение химических реагентов для удаления гипса направлено на активное воздействие только на минеральную часть отложений, в то время как осадок содержит и углеводороды. Углеводородные соединения, обволакивая кристаллы гипса и заполняя пустоты между ними, мешают его взаимодействию с растворяющим реагентом. При этом значительно уменьшается поверхность реагирования, а следовательно, и эффективность процесса

растворения отложений. В таких случаях необходимо вначале удалить углеводороды из осадка до химической обработки гипса путем промывки скважины горячей нефтью или растворителями. Однако при этом существенно усложняется технология обработки скважины.

Одним из возможных способов повышения эффективности удаления НОС является применение совместно с раствором щелочи или соляной кислоты стимуляторов растворения гипсоуглеводородных отложений, предложенных учеными УГНТУ [10]. Предложенные и испытанные на промыслах Республики Башкортостан стимуляторы растворимости гипса – производные кубового остатка производства 1,3-диоксациклоалканов (реагент Т-66) или кубовый остаток производства 4,4-диметил-1,3-диоксациклоалкана ("зеленое масло").

Реагент Т-66 – побочный продукт производства изопрена из изобутилена и формальдегида – представляет собой соединение класса ацеталей. В его состав входят следующие соединения, в % (по массе): диоксановые спирты 25–35; триметилбутadiен 10–20; пирановые спирты 10–20; диметилдиоксан 1–2; полимеры 20–25.

Этот реагент – легко подвижная маслянистая жидкость желтого цвета с плотностью 1030 кг/м³, растворимость в воде до 90 %, температура замерзания ниже минус 25 °С, коррозионно неактивен.

Реагент "зеленое масло" (ЗМ) из того же класса химических соединений – циклических ацеталей. В его состав входят, % (по массе): 4-метил-5,6-дигидропиран 40–50; пирановые спирты 10–20; триметилкарбинол 0,5-1; непредельные спирты 5–6; триметилбутadiен 1,3–10; полимеры 15–20. По физическим свойствам и механизму воздействия на гипсоуглеводородные отложения он аналогичен продукту Т-66.

Лабораторные исследования и промысловые эксперименты, выполненные в УГНТУ и НГДУ "Чекмагушнефть", показали, что наиболее эффективными рабочими составами являются 20%-ный раствор каустической соды с добавлением 0,75 % (по массе) реагента Т-66 и 13%-ный раствор соляной кислоты с добавлением 1 % (по массе) реагента ЗМ.

На рис. 9.24 приведены графики зависимости остаточного содержания сульфата кальция в образцах от времени реакции при использовании различных растворителей. Начальное содержание сульфата кальция в образцах отложений составляло в среднем 88 % [10].

Таблица 9.10

**Композиции химреагентов для удаления отложений гипса с поверхности нефтепромыслового оборудования,
разработанные в ОАО "Оренбургнефть"**

Номер авторского свидетельства, год регистрации	Автор	Состав композиции	Механизм действия на отложения НОС	Эффективность, %
А.с. 887479, 21.02.1980 г.	Л.Т. Дытюк, Н.М. Дятлова, В.Г. Яшунский	Состав, % (по массе): 2,3-диокси-1,4-диаминобутан-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота 5,0–18,5; гидроокись натрия 0,5–7,4; остальное вода	В расчетное количество воды затворяют 2,3-диокси-1,4-диаминобутан-N,N,N',N'-тетрауксусную кислоту, далее в раствор осторожно вводят гидроокись натрия. Тщательно перемешивают. Состав для удаления солей используют путем циркуляции по технологическому оборудованию	88
А.с. 1370095, 01.10.1987 г.	Р.Х. Самакаев, Л.Т. Дытюк, В.Н. Ахметов и др.	Состав, % (по массе): тринатрийаммониевая соль 2-окси-пропилен-1,3-диамино-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота 3,0–12,0; поли-окси-пропиленполиамин $H_2N(CH_2-CH(OH)-CH_2-NH)_nH$ (где $n=1+20$) 0,5–3,0; полидиметилдиаллиламмонийхлорид с молекулярной массой 50–900 тыс. 0,05–1,0; гидроокись натрия 0,5–7,4; метанол 8,3–31,0; остальное вода	Состав готовят последовательным растворением в расчетном количестве воды всех компонентов, после чего вводят метанол. Состав используют путем циркуляции по технологическому оборудованию	77 (за 2 ч) 100 (за 4 ч)
Патент России, № 2108303, 10.04.1998 г.	Л.Т. Дытюк, Р.Х. Самакаев	Состав содержит соляную кислоту, ингибитор отложения минеральных солей ИОМС-1, гидрофобизатор ИВВ-1 и препарат МЛ-80 в соотношениях, % (по массе): HCl 8–10; МЛ-80 0,1–0,2; ИОМС-1 0,1–0,2; ИВВ-1 0,1–0,2; остальное вода	Состав готовят последовательным растворением всех компонентов в расчетном количестве воды, после чего вводят HCl. Состав используют путем циркуляции по технологическому оборудованию	За 0,5 ч 82–89, за 2 ч 92–98

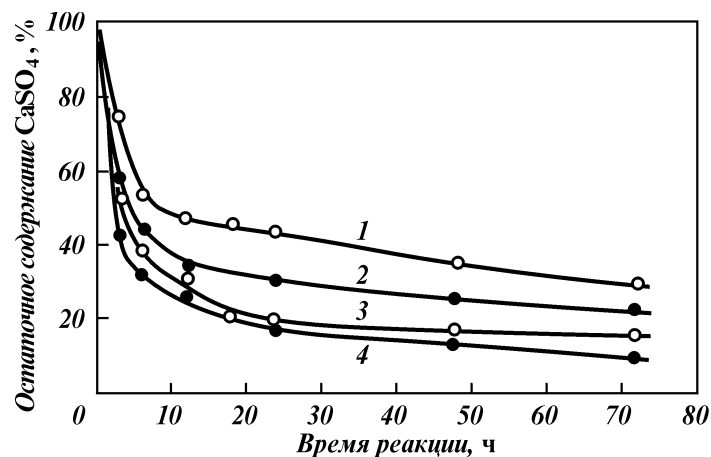


Рис. 9.24. График зависимости остаточного содержания сульфата кальция в образцах осадков НОС от времени реакции для различных растворителей [10]: 1, 2 – соответственно соляная кислота и 20%-ный раствор каустической соды; 3 – 13%-ная соляная кислота с добавлением ЗМ; 4 – 20%-ный раствор каустической соды с добавлением Т-66

Как видно из представленных графиков (см. рис. 9.24), добавление СРГ повышает эффективность растворения осадков в 2–6 раз. Это объясняется содержанием ПАВ в стимуляторах, позволяющих гидрофилизовать поверхность отложений и увеличить площадь контакта растворителя с гипсом. Кроме того, непредельные углеводороды, содержащиеся в СРГ, являются растворителями хелатного типа.

Технология обработок солеотложений раствором соляной кислоты с добавлением СРГ такая же, как и при простых соляно-кислотных обработках.

В ОАО "Оренбургнефть" постоянно ведутся работы по изысканию новых композиций химических продуктов, эффективно разрушающих образовавшиеся солевые отложения на поверхности технологического оборудования для добычи нефти. На ряд композиционных систем получены авторские свидетельства и патенты. Характеристика некоторых составов, предложенных Л.Т. Дытюком, Р.Х. Самакаевым и другими и показавших хорошие результаты в лабораторных условиях, приведена в табл. 9.10.