

УЧЕБНИК

по

Промысловая химия



РГУ нефти и газа
им. И.М. Губкина



Авторы выражают признательность
и благодарность ПАО «Газпром» за поддержку
и участие в издании настоящего учебного пособия
для студентов ВУЗов нефтегазового профиля

**M.A.Silin, L.A. Magadova, L.I.Tolstikh,
L.F.Davletshina, V.A.Tsygankov, J.A.Topolyuk,
D.N.Malkin, M.A.Churigova**

OILFIELD CHEMISTRY

A Textbook



**ИЗДАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР**

**РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
2016**

**М.А. Силин, Л.А. Магадова, Л.И. Толстых,
Л.Ф. Давлетшина, В.А. Цыганков, Ю.А. Тополюк,
Д.Н. Малкин, М.А. Черыгова**

ПРОМЫСЛОВАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

*Допущено Учебно-методическим объединением
вузов Российской Федерации по нефтегазовому образованию
в качестве учебного пособия
для студентов образовательных организаций
высшего образования, обучающихся
по направлению подготовки магистратуры
«Нефтегазовое дело», по представлению Ученого совета
Российского государственного университета нефти и газа
имени ИМ. Губкина*



**ИЗДАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР**
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
2016

УДК 622.276 + 622.279/:54-41

ББК 33.36:35.119

П81

Рецензенты:

профессор кафедры физической и коллоидной химии Казанского
национального исследовательского технологического университета,
доктор технических наук *С.Б. Крупин*;

профессор кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа
(НИУ) имени И.М. Губкина, доктор *технических наук В.Н. Хлебников*;
заведующий лабораторией проектирования МУН ОАО «ВНИИнефть»,
кандидат технических наук *Э.Л. Мамедов*

Авторы:

М.А. СИЛИН, Л.А. МАГАДОВА, Л.И. ТОЛСТЫХ, Л.Ф. ДАВЛЕТШИНА,
В.А. ЦЫГАНКОВ, Ю.А. ТОПОЛИК, Д.Н. МАЛКИН, М.А. ЧЕРЫГОВА

Промысловая химия: Учебное пособие: М.А. Силин, Л.А. Ма-
гадова, Толстых Л.И. и др. - М.: Издательский центр РГУ нефти
П81 и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2016. - 350 с.: ил.
ISBN 978-5-91961-183-7

Изложены основные технологии и рецептуры составов технологических жидкостей, применяемых при добыче нефти и газа из карбонатных и терригенных коллекторов, рассмотрены осложнения, происходящие в процессе применения химических реагентов при добыче нефти и газа, а также пути решения этих проблем. Представлены реагенты и технологии, разработанные в НОЦ «Промысловая химия» при РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, особенности этих систем и технологии их применения. Освещены основные методики испытаний технологических жидкостей, а также методики, применяемые на производстве в процессе подбора рецептуры состава и технологии под конкретные пластовые условия.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по всем программам мастерской подготовки факультета РНИГМ, в частности по направлению 21.04.01 «Нефтегазовое дело», 21.04.01.06 «Управление разработкой нефтяных месторождений» и направлению 18.04.01 «Химическая технология», 18.04.01.04 «Нефтепромысловая химия». Пособие может оказаться полезным инженерно-техническим работникам нефтяных промыслов.

УДК 622.276 + 622.279/:54-41
ББК 33.36:35.119

ISBN 978-5-91961-183-7

© Коллектив авторов, 2016

© Российский государственный университет нефти
и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2016

© Голубев В.С., оформление серии, 2007

*Посвящается О.П. Лыкову
и С.А. Низовой*

Эта книга посвящена профессорам кафедры технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина Лыкову Олегу Петровичу и Низовой Светлане Алексеевне, которые внесли неоценимый вклад в работу над этой книгой. Они стояли у истоков подготовки дипломированных специалистов в области промысловой химии в нашей стране, успешно руководили научными исследованиями в этой сфере, много сил и энергии отдали становлению и развитию кафедры технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности.

**Лыков Олег Петрович
(1933–2014)**



Лыков Олег Петрович – выпускник Московского нефтяного института имени И.М. Губкина, доктор технических наук, профессор, академик РАЕН, академик Академии промышленной экологии, заведующий кафедрой технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности (1993–2005).

Крупный специалист в области нефтехимического синтеза, присадок к топливам, реагентов для добычи нефти и газа, промышленной подготовки газа, экологических проблем нефтегазовой отрасли.

Автор и соавтор свыше 250 научных работ, патентов, заявок на изобретения, учебных пособий, среди них: Стабилизаторы и модификаторы нефтяных дистиллятных топлив; Охрана окружающей среды при обслуживании технологических и передвижных компрессоров и работе компрессорных станций; Охрана окружающей среды при переработке и очистке нефти, нефтепродуктов и газа; Охрана окружающей среды при эксплуатационном и разведочном бурении скважин на нефть и газ и капитальном ремонте скважин; Охрана окружающей среды в процессе добычи нефти – при обессоливании, обезвоживании и стабилизации

нефти; Охрана окружающей среды в процессе приготовления и использования буровых растворов; Основы химической технологии; Химия и технология поверхностно-активных веществ; Химические реагенты для газовой промышленности; Экология нефтегазового комплекса; Химические реагенты нефтегазовой отрасли. Свойства. Применение. Экология; Охрана окружающей среды и рациональное природопользование. Т. 1, 2; Экологические проблемы применения химических реагентов в нефтегазовом комплексе. Обратная сторона медали; Нефтепромысловая химия: Лабораторный практикум. Ч. I–VI.

Заслуженный химик РФ. Почетный нефтехимик. Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации. Ветеран труда. Заслуженный работник Губкинского университета. Лауреат Национальной экологической премии.

**Низова Светлана Алексеевна
(1938–2014)**



Низова Светлана Алексеевна – выпускница МИНХиГП имени И.М. Губкина, доктор химических наук, профессор кафедры технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности.

Известный специалист в области нефтехимии, разработки и экологических проблем применения химических реагентов для нефтегазодобычи.

Автор и соавтор свыше 230 научных работ, патентов, заявок на изобретения, учебных пособий, среди них: Экология нефтегазового комплекса; Химические реагенты нефтегазовой отрасли. Свойства. Применение. Экология; Водорастворимые полимеры. Структура, получение, свойства, применение; Утилизация отработанных буровых растворов. Химические реагенты и технологии. Ч. 1, 2; Нефтепромысловая химия: Лабораторный практикум. Ч. I–VI; Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа; Современные и перспективные технологии производства органических веществ из углеводородов нефти и газа.

Заслуженный химик РФ. Почетный работник высшего профессионального образования РФ. Ветеран труда. Лауреат Национальной экологической премии.

1

ВВЕДЕНИЕ В ПРОМЫСЛОВУЮ ХИМИЮ

Добыча нефти и газа является основой нефтяной промышленности. Это сложный технологический процесс, включающий в себя строительство, использование специальных технологических приемов и оборудования для подъема нефти и газа на поверхность, проведение специализированных мероприятий по оптимизации добычи пластового флюида, транспортировку флюида на установки подготовки и переработки. Все технологические операции требуют применения химических реагентов. Данное пособие призвано познакомить вас с такими реагентами, показать механизмы и принципы их работы и области применения.

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПОЛОЖЕНИЯ

Для лучшего понимания предоставленного материала следует рассмотреть краткий список основных понятий.

Горная порода (Порода) – природная совокупность минералов более или менее постоянного состава, образующая самостоятельное тело в земной коре, т.е. минералогическое образование, строение которого однородно внутри одного пропластка и может изменяться между разными пропластками.

Пластовый флюид – пластовая жидкость или газ; жидкая или газообразная среда (газ; нефть; вода; газонефтяная и водогазонефтяная система), содержащаяся в продуктивном пласте.

Продуктивный пласт (Коллектор) – массив пористой горной породы, насыщенный частично или полностью пластовым флюидом, т.е. это горная порода, насыщенная нефтью, газом или водой.

Скважина – инженерно-техническое сооружение круглого сечения, пробуренное с поверхности земли под заданным углом к горизонту при помощи специального бурового оборудования без доступа человека к забою.

Нефтегазовое производство – совокупность действий и процессов, позволяющих осуществлять поиск и прогнозирование запасов углеводородного сырья, а также его добычу, сбор и переработку.

Нефтепромысловая химия – химические реагенты, применяемые на всех стадиях производства нефти и газа, т.е. все те химические вещества, которое необходимо использовать при добыче, сборе и подготовке углеводородного сырья.

1.2. ОСНОВНЫЕ СТАДИИ НЕФТЕГАЗОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Основные стадии нефтегазового производства приведены на рис. 1.1.

Прежде чем добывать природные углеводороды, их нужно сначала найти, для чего применяют поиск и разведку полезных ископаемых.

Современный арсенал методов и технологий поиска залежей углеводородов характеризуется широким спектром научных методов и подходов.

Наиболее широким применением отличается традиционная схема поиска залежей углеводородного сырья, в рамках которой обязательно проводятся комплексные полевые геологические, геофизические и картографические работы, которые завершаются буровыми работами.

После того, как углеводороды найдены, начинается стадия прогнозирования запасов. Для этого строятся различные геологические модели, включая 3D моделирование, учитываются различные факторы, такие как высота и площадь пласта, пористость, насыщенность углеводородами и другие.

Не будем останавливаться на стадиях разведки и прогнозирования, а рассмотрим подробнее следующую группу мероприятий, включающую строительство и эксплуатацию скважин, сбор и подготовку нефти и газа (рис. 1.2, 1.3).

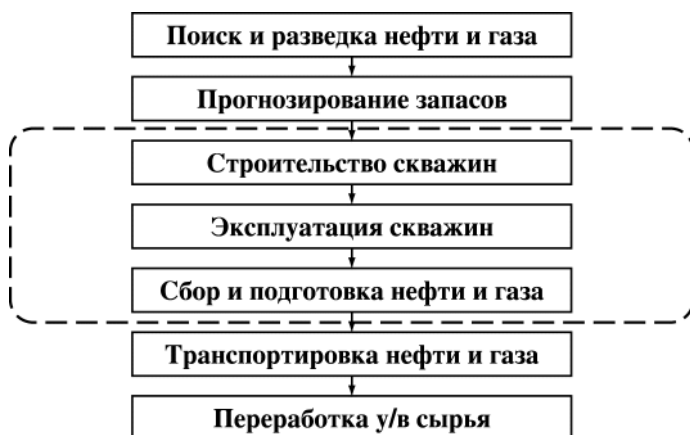


Рис. 1.1. Основные стадии нефтегазового производства

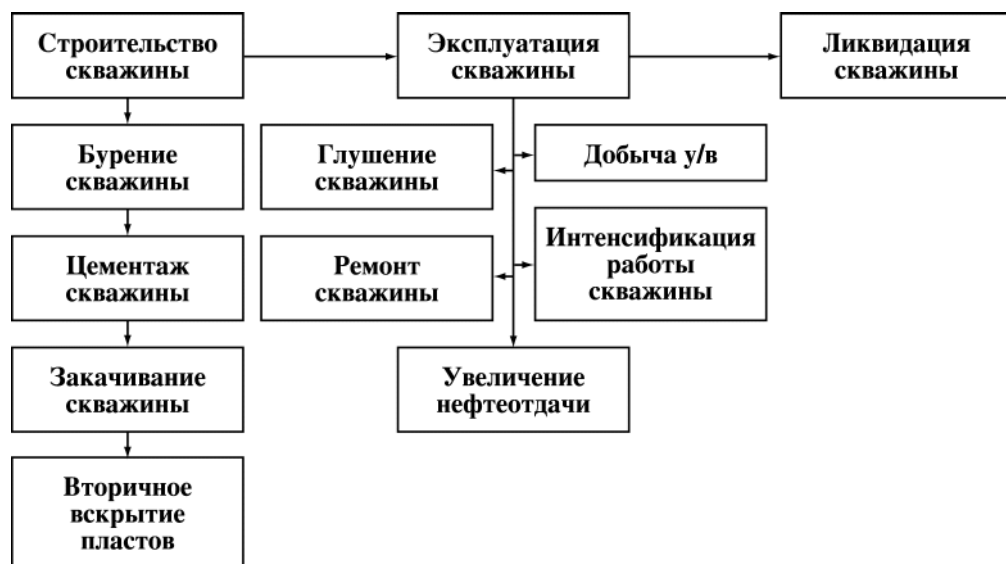


Рис. 1.2. Этапы жизни скважины

Строительство скважины включает в себя бурение скважины, т.е. создание ствола скважины, в которое впоследствии будет спущена эксплуатационная колонна. После спуска колонны, скважину цементируют для разобщения различных пластов друг от друга, защиты эксплуатационной колонны от пластовых жидкостей и сохранения ее целостности при возможных нежелательных напряжениях (мягкая осыпаясь порода, растяжения и т.д.).

Затем идут процессы **заканчивания скважины**, характеризующиеся спуском различного скважинного оборудования, которое будет



Рис. 1.3. Путь от пластового флюида до товарных углеводородов

находиться в скважине на протяжении всей ее жизни, и вторичным вскрытием продуктивного пласта – перфорацией. Перфорация делается для сообщения ствола скважины с нефтеносным пластом и последующей добычи нефти.

После того, как скважина построена, начинается процесс **добычи нефти и газа**. Во время эксплуатации скважины могут возникать различные проблемы, которые решаются при помощи текущего планового ремонта и капитального ремонта скважин. Кроме ремонтных работ на скважинах могут также проводиться работы по интенсификации нефтедобычи. Самыми известными методами интенсификации нефтедобычи являются ГРП и кислотные обработки.

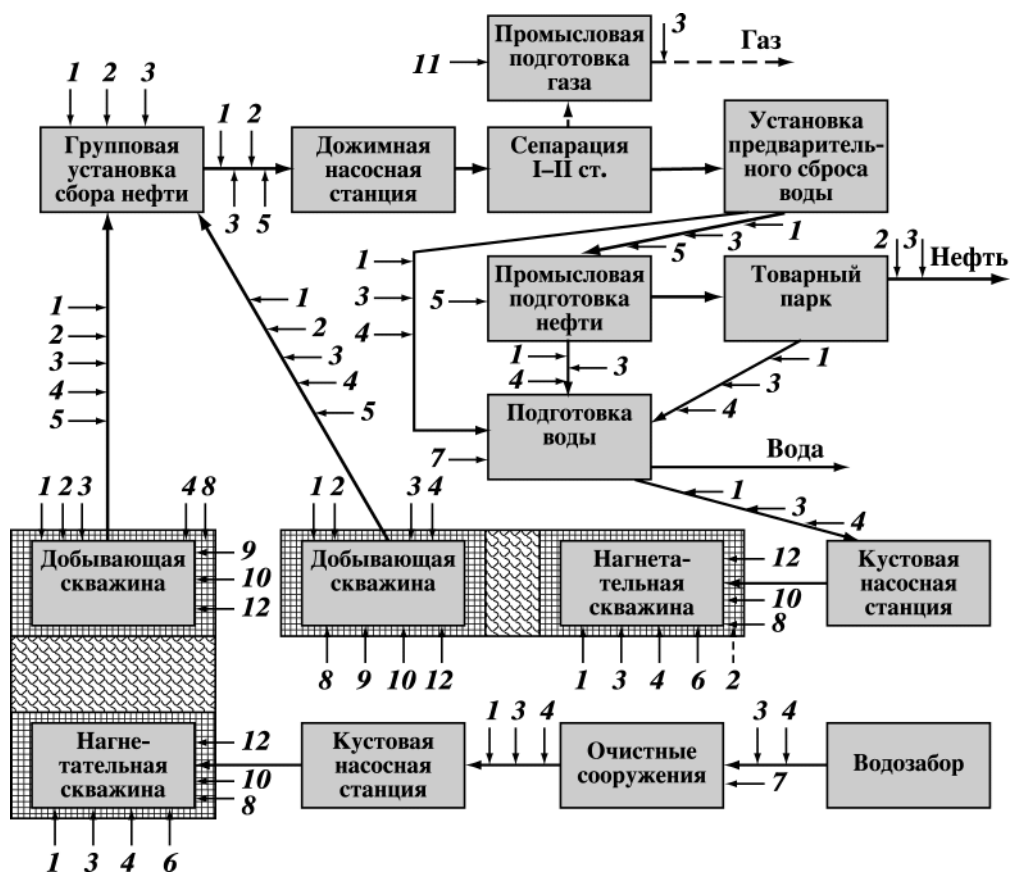


Рис. 1.4. Схема применения химических реагентов на нефтегазопромысле:

1 – ингибиторы и удалители солеотложений; 2 – ингибиторы и удалители АСПО; 3 – ингибиторы коррозии; 4 – бактерициды; 5 – деэмульгаторы; 6 – повышение н/о (ПАВ, МР, полимеры и др.); 7 – коагулянты, флокулянты; 8 – обработка ПЗП (кислоты, гидрофобизаторы); 9 – ограничение водопритока (полимеры, гели, дисперсные системы); 10 – ремонт скважин (жидкости глушения); 11 – абсорбенты; 12 – интенсификация работы скважин (ЖГР)

В завершение жизненного цикла скважины она **ликвидируется**. Скважины могут быть ликвидированы по разным причинам; это может быть нерентабельная – малодобитная или отработавшая скважина, аварийная или ошибочно пробуренная скважина и т.д. Основной причиной ликвидации скважины является охрана окружающей среды. Все аспекты и детали ликвидации скважин описаны в федеральном законодательстве.

На всех стадиях работы со скважиной применяются различные химические реагенты, во многом качество каждого из проводимых воздействий на скважину зависит от правильности выбора технологии и реагента.

Кроме того, химические реагенты применяются и на каждом этапе движения пластовой жидкости: начиная от миграции пластового флюида в коллекторе и заканчивая транспортировкой товарных углеводородов по магистральным трубопроводам на переработку или продажу (рис. 1.4).

Ежегодно только в Российской Федерации объемы потребления химических реагентов при нефтегазодобыче составляют десятки и сотни тысячи тонн. На рис. 1.5 показаны объемы химических реагентов, используемых для борьбы с осложнениями в ОАО «НК «Роснефть».

Следует учитывать, что из-за того, что химические реагенты в большом объеме применяются во всех технологических процессах, связанных с добычей и первичной подготовкой нефти и газа, следы реагентов могут присутствовать:

- в товарной нефти и газе, влияя на дальнейшую переработку углеводородов;

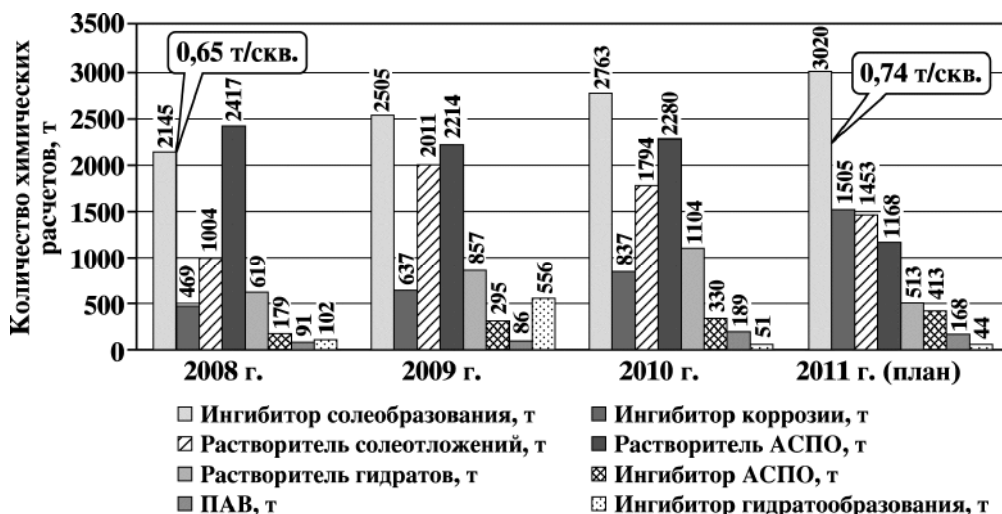


Рис. 1.5. Динамика применения химических реагентов на объектах НК «Роснефть» в период с 2008 по 2011 гг.

- в попутной воде, влияя на последующие технологические процессы с применением этой воды, а также на экологическое состояние месторождений;
- на породе в скважине, в значительной степени оказывая влияние на последующие скважинные операции.

1.3. НАЗНАЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ

1.3.1. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ СКВАЖИН

Для извлечения флюида из скважины необходимо сложное инженерное сооружение – скважина. В процессе строительства скважины – бурении – происходит механическое разрушение горной породы, и разбуренная порода должна выноситься на поверхность. Эволюция способов бурения скважин способствовала совершенствованию способов очистки строящегося ствола скважины от выбуренной породы, а также изменению и усложнению химического состава буровых промывочных жидкостей (БПЖ). Химические реагенты применяются в буровых растворах для придания им требуемых технологических свойств.

После того как скважина пробурена, требуется произвести цементирование скважины. **Цементирование** – заполнение заданного интервала скважины суспензией вяжущих материалов, способной в статическом состоянии загустевать и превращаться в прочный, практически непроницаемый камень.

В нефтегазодобывающей промышленности цементирование широко применяется для следующих целей:

- изоляции насыщенных жидкостями и газом проницаемых горизонтов друг от друга после того, как они вскрыты бурением скважины;
- создания высокопрочных мостов в скважине, способных воспринимать достаточно большие осевые нагрузки (например, при забурировании новых стволов, при опробовании горизонтов испытателями пластов с опорой на забой и др.);
- создания разобщающих экранов, препятствующих обводнению продуктивных горизонтов;
- удержания в подвешенном состоянии обсадной колонны;
- защиты обсадной колонны от воздействия агрессивных пластовых жидкостей и газов, вызывающих коррозию металла;
- ликвидации поглощения промывочной жидкости;
- упрочнения стенок скважины в неустойчивых породах.

Выбор и понимание действия химических реагентов помогает получить тампонажный раствор для решения конкретных задач, достижения максимального эффекта от цементирования и минимизации проблем, связанных с этим процессом.

1.3.2. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ РАБОТЫ СКВАЖИН

В течение всей жизни скважины призабойная зона пласта (ПЗП) подвергается воздействию различных загрязняющих веществ. Такие загрязняющие вещества, ввиду отличающихся механизмов действия, вызывают разнообразные типы повреждения ПЗП, сильно ограничивающие добычу пластового флюида (ниже планируемой). Для того, чтобы нивелировать негативный эффект повреждающих пласт химических веществ и восстановить добычу пластового флюида до планируемого уровня или увеличить объем добываемой скважинной продукции, применяют различные методы интенсификации нефтедобычи.

Интенсификация нефтедобычи – это химический или механический метод увеличения дебита добывающих и приемистости нагнетательных скважин.

Различают три способа интенсификации нефтедобычи: очистку ствола скважины от различных отложений; стимуляцию матрицы пласта; гидравлический разрыв пласта (ГРП).

Очистка ствола скважины от различных отложений (соли, парафины, асфальтены, смешанные отложения) может производиться как механическими, так и химическими методами. К химическим методам относится обработка отложений разнообразными технологическими жидкостями, при которой фильтрация жидкости в пласт не происходит. Стимуляция матрицы пласта подразумевает под собой закачку технологических жидкостей в пласт при давлении, не превышающем давления разрыва пласта. Стимуляция может проводиться как кислотными составами, так и другими химическими реагентами.

ГРП представляет собой закачку технологической жидкости в пласт при давлении, превышающем давление разрыва пласта. Впоследствии полученная трещина закрепляется расклинивающим материалом – пропантом, или обрабатывается кислотным составом (кислотный ГРП).

1.3.3. РЕАГЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ГЛУШЕНИИ СКВАЖИН

Для проведения любой операции по остановке скважины и спуско-подъему подземного оборудования, необходимо провести процесс заполнения ствола скважины жидкостью глушения. Остановка скважины не должна быть «травматичной» для призабойной зоны пласта, поэтому подход к выбору реагентов, жидкостей и технологий глушения должен быть обдуманным и обоснованным.

1.3.4. РЕАГЕНТЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В МЕТОДАХ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

Методы увеличения нефтеотдачи пласта (МУН) или повышения нефтеотдачи пласта (ПНП) – это методы, которые позволяют получать дополнительный объем нефти по сравнению с базовыми вариантами (методами) разработки за тот же период времени, то есть увеличить коэффициент извлечения нефти (КИН). КИН определяется для каждого объекта разработки, пласта, пропластка и месторождения, рассматривается показатель текущего и конечного нефтеизвлечения. В качестве жидкостей ПНП могут применяться полимерные и мицеллярные системы, а также растворы ПАВ и щелочей.

1.3.5. РЕАГЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ОСЛОЖНЕНИЙ

При добыче нефти одной из проблем, вызывающих осложнения в работе скважин, нефтепромыслового оборудования и трубопроводных коммуникаций, являются асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО), выделяющиеся из добываемых углеводородных пластовых флюидов.

Следствием образования АСПО являются:

- ухудшение фильтрационных характеристик ПЗП;
- уменьшение полезного сечения труб;
- увеличение расхода электроэнергии;
- повышенный износ оборудования;
- снижение добычи нефти;
- накопление стойких промежуточных слоев водонефтяных эмульсий;
- загрязнение окружающей среды.

Другой распространенной проблемой при эксплуатации скважины и наземного оборудования является образование отложений солей. Современный этап добычи нефти характеризуется необходимостью извлечения на поверхность огромных объемов попутных вод как пластовой, так и закачиваемой в залежь для поддержания пластового давления. Именно в результате обводнения добываемой продукции на всех стадиях разработки залежей нефти происходит образование солевых осадков. Накапливаясь в эксплуатационных колоннах скважин, на поверхности глубинно-насосного оборудования и в системах внутринефтяного сбора и подготовки нефти, солевые отложения приводят не только к большим материальным затратам из-за износа оборудования, но и к значительным потерям в добыче нефти.

Образование солевых отложений имеет ряд серьезных негативных последствий, а именно:

- вывод оборудования из строя;

- уменьшение производительности скважин и других технологических объектов;
- увеличение числа и продолжительности дорогостоящих и трудоемких ремонтов, приводящее к значительному недобору нефти;
- увеличение энергозатрат на подогрев нефтяных эмульсий;
- общее ухудшение технико-экономических показателей;
- загрязнение окружающей среды (в результате неожиданных аварий, разливов нефти и т.д.).

Отложение неорганических солей происходит при всех способах эксплуатации нефтяных скважин – фонтанном, насосном, газлифтном и является общей проблемой практически для всех месторождений на поздних стадиях разработки.

Еще одним видом осложнений является коррозия металлического оборудования, труб НКТ, эксплуатационной колонны и нефтегазопроводов. **Коррозия** – разрушение металла в результате химического или электрохимического взаимодействия их с коррозионной средой.

Своевременное применение ингибиторов АСПО, солеобразования и коррозии способствует снижению вероятности возникновения соответствующих проблем, а применение специальных удалителей позволяет устранить негативный эффект от уже выявленных проблем.

Большинство скважин в России находится на III стадии разработки, а их обводненность продукции достигает 95–99 %. Предупреждение и ограничение водопритоков в скважины в процессе разработки нефтяных и газовых месторождений, особенно на их поздней стадии разработки, является актуальным. Решение проблемы усугубляется чрезвычайной сложностью и многогранностью процесса обводнения скважин, многообразием причин возникновения и путей водопритоков.

Далее будут рассмотрены основные факторы преждевременного обводнения продуктивных пластов и скважин, а также показаны методы ограничения притока вод, применяемые при разработке газовых и газоконденсатных месторождений, селективные и неселективные методы ограничения притока вод, а также используемые химические реагенты.

1.3.6. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ХИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ, ГАЗА И ВОДЫ

Особо следует отметить возрастающую роль химических реагентов, так как современные способы и приемы обезвоживания и обессоливания нефтей, особенно тяжелых, подготовки воды эффективны в сочетании с такими реагентами как деэмульгаторы, флокулянты, коагулянты.

Необходимо уделить внимание коллоидно-химическим основам образования и разрушения водонефтяных эмульсий, обзору технологий подготовки нефти и воды, характеристике и механизмам действия химических реагентов, принципам их получения или выбора в зависимости от физико-химических характеристик скважинной продукции и условий ее разделения.

Рассмотрены схемы разделения и подготовки скважинной продукции (сырой нефти), определены факторы, влияющие на выбор технологии промысловой подготовки нефти и воды.

Помимо подготовки товарной нефти, большое значение имеет очистка попутно добываемой воды от примесей нефти. Очистка воды осуществляется с помощью химических реагентов: коагулянтов и флокулянтов. Также рассматривается обоснование необходимости улучшения качества подготовки воды для ППД путем удаления механических примесей, капелек нефти, твердых частичек АСПО.

Россия находится на 1 месте по разведанным запасам газа. В настоящее время добыча газа составляет более 600 миллиардов кубометров. Процесс очистки газовой и газоконденсатной смеси, добываемой из скважины, имеет свои принципиальные особенности.

В газовой смеси помимо углеводородов, присутствуют примеси воды, кислотных соединений (сероводород, меркаптаны, оксид углерода и др.), следовательно, необходимо знать, как бороться с гидратообразованием в процессах подготовки природного газа, познакомиться с теоретическими основами ингибирования образования кристаллогидратов, основными ингибиторами гидратообразования и технологиями их применения. Также требуется рассмотрение технологических и химических аспектов по осушке (удалению воды) и удалению кислых примесей из природного газа.

2

БУРЕНИЕ СКВАЖИН

В природе нефть и газ располагаются в пористых породах, в которых флюиды могут накапливаться и перемещаться. Такие породы называют **коллекторами**.

В процессе бурения скважин для добычи нефти и газа разбуренная порода должна выноситься на поверхность. Эволюция способов бурения скважин способствовала совершенствованию способов очистки строящегося ствола скважины от выбуренной породы, а также изменению и усложнению химического состава буровых промывочных жидкостей (БПЖ) [2].

2.1. ИЗ ИСТОРИИ БУРЕНИЯ

Первые сообщения о скважинах для добычи воды и соляных рассолов содержатся в работах философа Конфуция, написанных около 600 г. до н.э. Скважины сооружались методом ударного бурения и достигали глубины 900 м. Это свидетельствует о том, что до этого техника бурения развивалась в течение, по крайней мере, еще нескольких сот лет. Иногда при бурении китайцы натывались на нефть и газ. Так, в 2000-х гг. н.э. в Сычуане из скважин глубиной около 240 м добывали газ, который использовался для выпаривания соли. Бурение первых скважин в России относится к IX веку и связано с добычей растворов поваренной соли в районе г. Старая Русса. Соляной промысел получил большое развитие в XV–XVII вв., о чем свидетельствуют обнаруженные следы буровых скважин в окрестностях г. Соликамска. Их глубина достигала 100 м при начальном диаметре скважин до 1 м. Выбуренную породу вычерпывали ведрами специальной конструкции. Стенки скважин часто обваливались. Поэтому для их крепления использовались или полые стволы деревьев или трубы, сплетенные из ивовой коры. В конце XIX в. стенки скважин стали крепить железными трубами. Их гнули из листового железа и склепывали (рис. 2.1).

При углублении скважины трубы продвигали вслед за буровым инструментом (долотом); для этого их делали меньшего диаметра, чем предшествующие. Позднее эти трубы стали называть обсадными [5].

Многие страны связывают рождение своей нефтяной промышленности с бурением первой скважины, давшей промышленную нефть. Так, в США – это 1859 год, когда была пробурена нефтяная скважина в Тайтусвилле, штат Пенсильвания (Э. Дрейк), в Румынии отсчет ведется с 1857 г., в Канаде – с 1858 г., в Венесуэле – с 1863 г. Годом рождения российской нефтяной промышленности принято считать 1864 год – в этом году впервые механическим путем была пробурена нефтяная скважина. Это произошло на территории Краснодарского края недалеко от г. Анапа. Буровой бригадой под руководством гвардейского полковника Новосильцева впервые был осуществлен переход от ручного способа бурения нефтяных скважин к ударному штанговому с использованием паровой машины в качестве привода бурового станка. На рубеже XIX–XX веков были изобретены дизельный и бензиновый двигатели внутреннего сгорания. Внедрение их в практику привело к бурному развитию мировой нефтедобывающей промышленности.

В 1901 г. в США впервые было применено вращательное роторное бурение с промывкой забоя циркулирующим потоком жидкости. Необходимо отметить, что вынос выбуренной породы циркулирующим потоком воды изобрел в 1848 г. французский инженер Фовелль и впервые применил этот способ при бурении артезианской скважины в монастыре св. Доминика.

Одной из труднейших проблем, возникших при бурении скважин, особенно при роторном способе, была проблема герметизации затрубного пространства между обсадными трубами и стенками скважины. Решил эту проблему русский инженер А.А. Богушевский, разработавший и запатентовавший в 1906 г. способ закачки цементного раствора в обсадную колонну с последующим вытеснением его через низ (башмак)

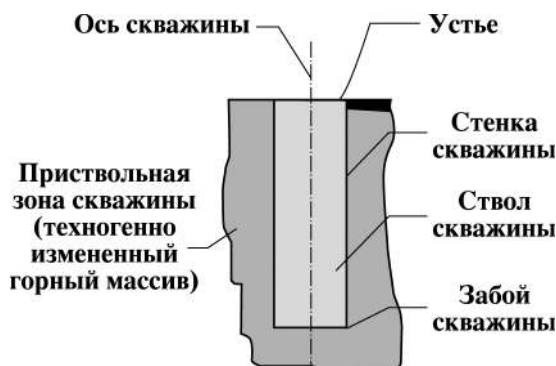


Рис. 2.1. Принципиальная схема скважины



Рис. 2.2. Схема крепления скважины

обсадной колонны в затрубное пространство (рис. 2.2). Этот способ цементирования быстро распространился в отечественной и зарубежной практике бурения [2].

В 1923 г. русские инженеры М.А. Капелюшников в соавторстве с С.М. Волохом и Н.А. Корнеевым изобрели гидравлический забойный двигатель – турбобур, определивший принципиально новый путь развития технологии и техники бурения нефтяных и газовых скважин. Особое место занимают турбобуры в истории развития бурения наклонных скважин. Впервые наклонная скважина была пробурена турбинным способом в 1941 г. в Азербайджане. Совершенствование такого бурения позволило ускорить разработку месторождений, расположенных под дном моря или под сильно пересеченной местностью (болота Западной Сибири). В этих случаях бурят несколько наклонных скважин с одной небольшой площадки, на строительство которой требуется значительно меньше затрат, чем на сооружение площадок под каждую буровую при бурении вертикальных скважин. Такой способ сооружения скважин получил наименование **кустового бурения**.

В 1937–1940 гг. А.П. Островским, Н.Г. Григоряном, Н.В. Александровым и другими была разработана конструкция нового забойного двигателя – электробура.

В США в 1964 г. был разработан однозаходный гидравлический винтовой забойный двигатель, а в 1966 г. в России разработан многозаходный винтовой двигатель, позволяющий осуществлять бурение наклонно направленных и горизонтальных скважин на нефть и газ.

С усложнением и совершенствованием технологии бурения скважин значительно изменились требования, предъявляемые к буровым промывочным жидкостям, в течение трех десятков лет состав БПЖ эволюционировал от «буровой грязи» до сложных многокомпонентных систем с регулируемыми физико-химическими и технологическими свойствами.

Сегодня нефтяные и газовые скважины представляют собой капитальные дорогостоящие сооружения, служащие много десятилетий. Успех строительства нефтяных и газовых скважин главным образом зависит от качества очистки ствола скважины при бурении, а значит от состава и свойств буровых промывочных жидкостей, от их соответствия геолого-техническим условиям. От качества бурового раствора и его соответствия геолого-техническим условиям существенно зависят скорость бурения и проходка на долото, предотвращение осложнений, качество вскрытия продуктивных пластов, качество цементирования и в конечном счете общая стоимость строительства и продуктивность скважины [5].

На сегодняшний день буровые промывочные жидкости имеют огромный спектр функций. Помимо того, что они удаляют выбуренную породу из скважины, охлаждают породоразрушающий инструмент, передают гидравлическую энергию забойному двигателю, способствуют разрушению забоя, БПЖ также обеспечивают предупреждение и ликвидацию осложнений, вскрытия продуктивных пластов и в целом спо-

способствуют повышению качества бурения, выполняют еще много дополнительных специальных функций.

Усложнение геолого-технических условий бурения, огромное количество функций БПЖ, ограничений и требований по применению способствовали развитию рынка буровых жидкостей, и в настоящее время список буровых систем и реагентов огромен и составляет более 1500 наименований [6].

Знание основ физико-химических процессов, происходящих в растворах, обрабатываемых различными реагентами, воздействия этих реагентов на растворы, стенки скважины и пласты необходимо для специалиста.

2.2. ВВЕДЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЮ БУРЕНИЯ СКВАЖИНЫ

2.2.1. ПОНЯТИЕ СКВАЖИНЫ. ВИДЫ СКВАЖИН

Скважиной называется горное сооружение преимущественно круглого сечения, образуемое путем бурения и крепления и характеризующееся относительно малым размером площади поперечных сечений по сравнению с размером площади боковой поверхности, и с заранее заданным положением в пространстве.

Скважина создается последовательным разрушением горных пород и извлечением их на поверхность. При обычном бурении разрушается вся масса породы. При бурении с отбором керна разрушается только кольцевое пространство у стенок скважины, а внутренний столбик породы извлекается в неразрушенном состоянии для изучения геологического строения месторождения.

Диаметр скважин, как правило, уменьшается от устья к забою ступенчато на определенных интервалах (рис. 2.3). Начальный диаметр нефтяных и газовых скважин обычно не превышает 900 мм, а конечный редко бывает меньше 165 мм. Глубины нефтяных и газовых скважин изменяются в пределах нескольких тысяч метров [1].

Пробуренный ствол скважины еще не представляет собой надежного канала, соединяющего забой с устьем скважины, вследствие неустойчивости горных пород, наличия пластов, насыщенных различными флюидами (вода, нефть, газ и их смеси), которые находятся под различным давлением. Поэтому при строительстве скважины необходимо крепить ее ствол и разобщать (изолировать) пласты, содержащие различные флюиды.

Крепление ствола скважины производится путем спуска в нее специальных труб, называемых обсадными. Ряд обсадных труб, соединенных последовательно между собой, составляет **обсадную колонну**. Для крепления скважин применяют стальные обсадные трубы.

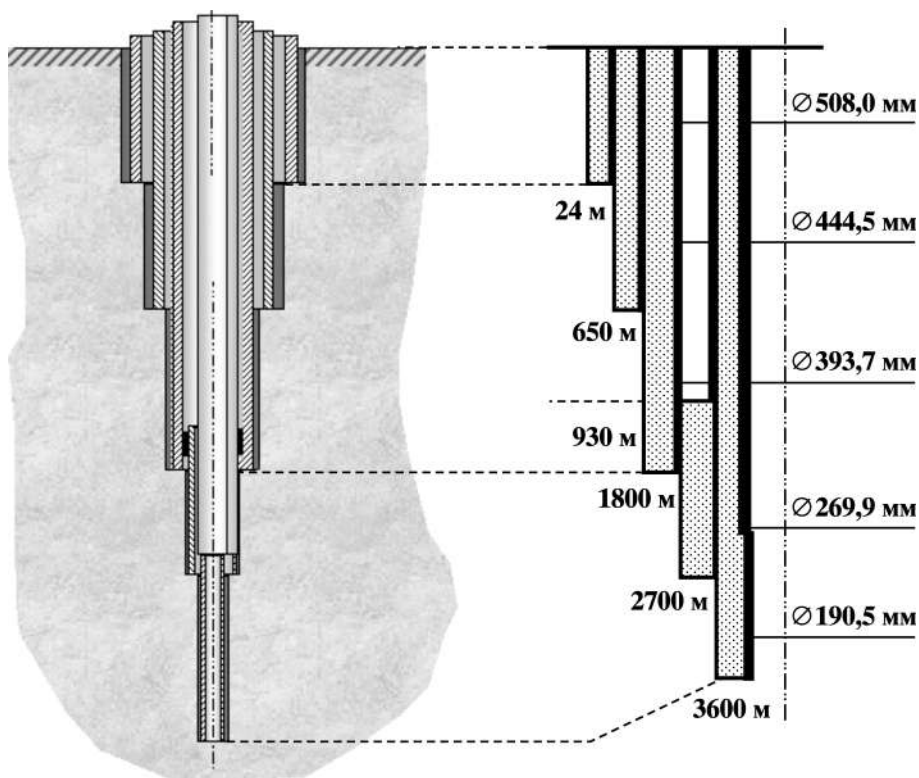


Рис. 2.3. Схема нефтяной или газовой скважины

Насыщенные различными флюидами пласты разобщены непроницаемыми горными породами – «покрышками». При бурении скважины эти непроницаемые разобщающие покрышки разрушаются, и создается возможность межпластовых перетоков, самопроизвольного выхода пластовых флюидов на поверхность, обводнения продуктивных пластов, загрязнения источников водоснабжения и атмосферы, коррозии спущенных в скважину обсадных колонн.

В процессе бурения скважины в неустойчивых горных породах возможны интенсивное кавернообразование, осыпи, обвалы и т.д. В ряде случаев дальнейшее углубление ствола скважины становится невозможным без предварительного крепления ее стенок.

Для исключения таких явлений **кольцевой канал** (кольцевое пространство) между стенкой скважины и спущенной в нее обсадной колонной заполняется тампонирующим (изолирующим) материалом. Это составы, включающие вяжущее вещество, инертные и активные наполнители, химические реагенты. Их готовят в виде растворов (чаще водных) и закачивают в скважину насосами. Из вяжущих веществ наиболее широко применяют тампонажные портландцементы. Поэтому процесс разобщения пластов называют **цементированием**.

Таким образом, в результате бурения ствола, его последующего крепления и разобщения пластов создается устойчивое подземное сооружение определенной конструкции, называемое **скважиной** [2].

Под конструкцией скважины понимается совокупность данных о числе и размерах (диаметр и длина) обсадных колонн, диаметрах ствола скважины под каждую колонну, интервалах цементирования, а также о способах и интервалах соединения скважины с продуктивным пластом.

В скважину спускают обсадные колонны определенного назначения: направление, кондуктор, промежуточные колонны, эксплуатационная колонна.

Направление спускается в скважину для предупреждения размыва и обрушения горных пород вокруг устья при бурении под кондуктор, а также для соединения скважины с системой очистки бурового раствора. Кольцевое пространство за направлением заполняют по всей длине тампонажным раствором или бетоном. Направление спускают на глубину от нескольких метров в устойчивых породах, до десятков метров в болотах и илистых грунтах.

Кондуктором обычно перекрывают верхнюю часть геологического разреза, где имеются неустойчивые породы, пласты, поглощающие БПЖ или проявляющие, подающие на поверхность пластовые флюиды, т.е. все те интервалы, которые будут осложнять процесс дальнейшего бурения и вызывать загрязнение окружающей природной среды. Кондуктором обязательно должны быть перекрыты все пласты, насыщенные пресной водой. Кондуктор служит также для установки противовыбросового устьевого оборудования и подвески последующих обсадных колонн. Кондуктор спускают на глубину нескольких сотен метров. Для надежного разобщения пластов, придания достаточной прочности и устойчивости кондуктор цементируется по всей длине.

Эксплуатационная колонна спускается в скважину для извлечения нефти, газа или нагнетания в продуктивный горизонт воды или газа с целью поддержания пластового давления. **Промежуточные** (технические) **колонны** необходимо спускать, если невозможно пробурить до проектной глубины без предварительного разобщения зон осложнений (проявлений, обвалов). Решение об их спуске принимается после анализа соотношения давлений, возникающих при бурении в системе «скважина–пласт».

По пространственному расположению в земной коре буровые скважины подразделяются на:

- вертикальные;
- наклонные;
- прямолинейно-искривленные;
- искривленные;
- прямолинейно-искривленные с горизонтальным участком;
- сложно-искривленные.

Целевое назначение скважин может быть различным. Все скважины, бурящиеся с целью региональных исследований, поисков, разведки

и разработки нефтяных и газовых месторождений или залежей, подразделяются на следующие категории [2].

Параметрические скважины бурят для изучения глубинного геологического строения и сравнительной оценки перспектив нефтегазоносности возможных зон нефтегазонакопления, выявления наиболее перспективных районов для детальных геологических работ, а также для получения необходимых сведений о геолого-геофизической характеристике разреза отложений с целью уточнения результатов сейсмических и других геофизических исследований.

Опорные скважины бурят для изучения геологического строения и гидрогеологических условий крупных регионов, определения общих закономерностей распространения комплексов отложений, благоприятных для нефтегазонакоплений, с целью выбора наиболее перспективных направлений геологоразведочных работ на нефть и газ.

Структурно-поисковые скважины бурят для выявления перспективных площадей и их подготовки к поисково-разведочному бурению. В процессе структурно-поискового бурения, называемого также колонковым бурением, ведется отбор керна. Основная его цель – взять образцы породы (керн) в виде целых колонок для определения физико-химических и фильтрационно-емкостных свойств породы, таких как пористость, проницаемость и т.д. Для извлечения керна применяют специальную аппаратуру, в число которой входят кернодержатели, которые предназначены для отрыва керна и удержания его в колонковой трубе при подъеме бурильных труб из скважины.

Разведочные скважины бурят для определения продуктивных пластов, установления их мощности и, соответственно, промышленного значения.

Эксплуатационные скважины бурят для разработки и эксплуатации залежей нефти и газа. В эту категорию входят оценочные (для оценки коллекторов продуктивных горизонтов), добывающие (добычные), нагнетательные (для закачки в продуктивные горизонты воды, воздуха или газа с целью поддержания пластового давления и удлинения периода естественного фонтанирования) и наблюдательные (контрольные, пьезометрические).

Специальные скважины бурят для сброса промысловых вод; ликвидации открытых фонтанов нефти и газа; подготовки структур для подземных газохранилищ и закачки в них газа; разведки и добычи технических вод.

2.2.2. СПОСОБЫ БУРЕНИЯ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ СКВАЖИН

Бурение – это процесс сооружения скважины путем последовательного разрушения горных пород. По способу воздействия на горные породы различают механическое и немеханическое бурение [1].

При механическом бурении буровой инструмент непосредственно воздействует на горную породу, разрушая ее, а при немеханическом

разрушение происходит без непосредственного контакта с породой источника воздействия на нее.

Немеханические способы (гидравлический, термический, электрофизический) находятся в стадии разработки и для бурения нефтяных и газовых скважин в настоящее время не применяются.

Промышленное применение находят только способы механического бурения – ударное и вращательное [2].

Ударный способ бурения, при котором процесс бурения вынужденно останавливается и выбуренная порода вычерпывается из скважины многократными спусками специального оборудования (желонки), уже более 50 лет не применяется на нефтегазовых промыслах России. Однако в разведочном бурении на россыпных месторождениях, при инженерно-геологических изысканиях, бурении скважин на воду и т.п. находит свое применение.

При вращательном бурении разрушение породы происходит в результате одновременного воздействия на долото нагрузки и крутящего момента. Под действием нагрузки долото внедряется в породу, а под влиянием крутящего момента скалывает ее.

Для выполнения операций технологии вращательного бурения требуются различные по функциональным назначениям машины, механизмы и оборудование. Набор необходимых для бурения скважин машин, механизмов и оборудования, имеющих взаимосвязанные эксплуатационные функции и технические параметры, называется буровым комплексом. Центральным звеном бурового комплекса является буровая установка.

Буровая установка – это комплекс буровых машин, механизмов и оборудования, смонтированный на точке бурения и обеспечивающий с помощью бурового инструмента самостоятельное выполнение технологических операций по строительству скважин.

Существует две разновидности вращательного бурения – роторный и с забойными двигателями [1].

При роторном бурении (рис. 2.4) мощность от двигателей передается через лебедку к ротору – специальному вращательному механизму, установленному над устьем скважины в центре вышки. Ротор вращает бурильную колонну и привинченное к ней долото. Бурильная колонна состоит из ведущей трубы и привинченных к ней с помощью специального переводника бурильных труб. Следовательно, при роторном бурении углубление долота в породу происходит при движении вдоль оси скважины вращающейся бурильной колонны.

При бурении с забойным двигателем долото привинчено к валу, а бурильная колонна – к корпусу двигателя. При работе двигателя вращается его вал с долотом, а бурильная колонна воспринимает реактивный момент вращения корпуса двигателя, который гасится невращающимся ротором (в ротор устанавливают специальную заглушку).

При бурении вращательным способом в скважине постоянно циркулирует поток жидкости, которую принято называть буровой промывочной жидкостью (БПЖ) или буровым раствором (БР). Промывочная

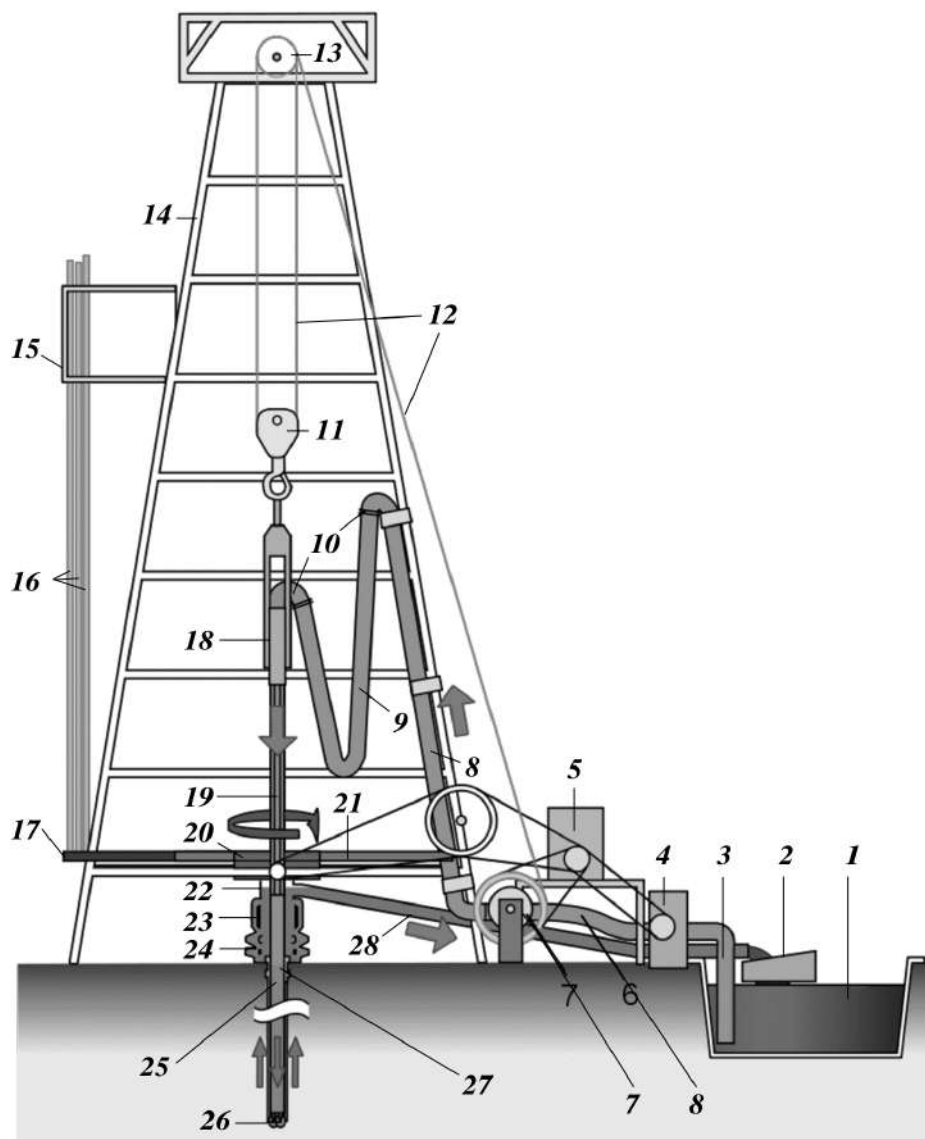


Рис. 2.4. Схема установки для вращательного бурения:

1 – приемный резервуар; 2 – вибросита; 3 – всасывающий шланг (буровой насос); 4 – буровой насос; 5 – привод или источник питания; 6 – виброшланг; 7 – лебедка; 8 – напорная труба; 9 – буровой шланг; 10 – шарнирное соединение; 11 – талевый блок; 12 – талевые канаты; 13 – кронблок; 14 – вышка; 15 – площадка верхового; 16 – площадка для бурильной трубы; 17 – стойка для трубы (пол); 18 – шарнирное соединение; 19 – ведущая труба; 20 – роторный стол; 21 – пол буровой; 22 – направляющий патрубок; 23 – затрубный противовыбросовый превентор; 24 – превенторы с трубными и срезающими плашками; 25 – буровая колонна; 26 – буровое долото; 27 – колонная головка; 28 – выкидная линия

жидкость закачивается в скважину через гибкий буровой шланг специальными буровыми насосами, жидкость проходит всю колонну бурильных труб, попадает в долото и через отверстия в нем устремляется в забой скважины. При турбинном бурении промывочная жидкость вначале поступает в турбобур, приводит его вал во вращение, а потом в долото. Далее промывочная жидкость выходит из отверстия в долоте, промывает забой и через кольцевое пространство между стенками скважины и бурильными трубами поднимается наверх.

2.2.3. ЦИРКУЛЯЦИОННАЯ СИСТЕМА БУРОВОЙ УСТАНОВКИ

Технология промывки скважины включает в себя следующие операции: приготовление бурового раствора, его использование в бурении, выход на поверхность некондиционной жидкости, ее очистка и обработка и получение новой кондиционной жидкости, готовой к дальнейшему использованию [6].

Циркуляционная система предназначена для приготовления, очистки, регулирования и циркуляции раствора.

Функции надземного участка циркуляционной системы: приготовление раствора, регулировка его свойств, нагнетание в скважину и поддержание режима промывки скважины. Система нагнетания включает в себя приемную емкость, блок насосов, всасывающий и нагнетательный манифолды, вращающийся превентор (противовыбросное оборудование).

Функции подземного участка: подвод гидравлической энергии к долоту и транспортировка шлама на поверхность. Этот участок состоит

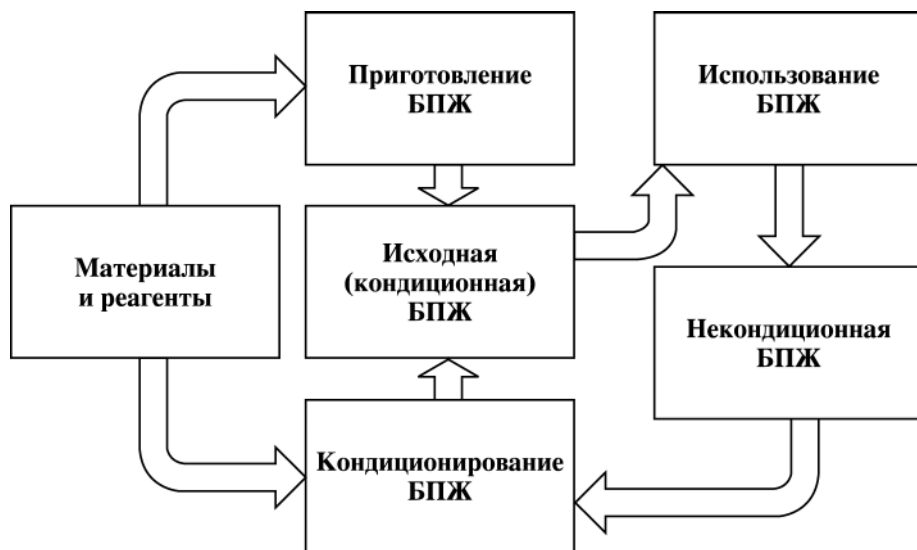


Рис. 2.5. Схема циркуляции БПЖ при строительстве скважины

из канала для нисходящего потока (полость колонны труб, двигатель, долото) и канала для восходящего потока бурового раствора, образуемого внешней поверхностью бурильной колонны и стволом скважины (или обсадной колонной).

Все элементы циркуляционной системы взаимосвязаны и взаимозависимы. неполадки в любом звене технологической цепочки немедленно приводят к снижению эффективности промывки.

Основная технологическая операция промывки скважины – прокачивание бурового раствора по ее стволу. Однако для выполнения этой операции необходимо реализовать вспомогательные операции: приготовление бурового раствора, его обработку химическими реагентами, очистку от шлама и газа и другие операции.

На рис. 2.5 представлена принципиальная схема промывки скважины. Систематическое кондиционирование БПЖ в процессе проходки скважины осуществляется с помощью поверхностной циркуляционной системы. Она предназначена для удаления шлама из промывочной жидкости, ее обработки и подачи в скважину и, как правило, включает: несколько резервуаров и несколько резервных емкостей для БПЖ и для химических реактивов, систему желобов, механические средства очистки раствора от шлама, дегазаторы, один или несколько буровых насосов и трубопровод высокого давления.

2.2.4. ОСНОВНЫЕ ФУНКЦИИ БУРОВЫХ ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Буровой раствор в процессе бурения осуществляет ряд функций, которые тем разнообразнее, чем сложнее процесс бурения: глубже скважина, неустойчивее ее стенки, выше давление газа и нефти в разбуриваемых горизонтах.

Процесс бурения представляет собой совокупность различных операций, определяющих технологию проходки скважины, поэтому функции называются технологическими [5].

Очистка скважины от бурового шлама и транспортирование его на поверхность. Основной функцией промывки скважин является очистка забоя от разрушенной долотом породы и вынос шлама из скважины. Чем быстрее удаляются осколки породы с забоя потоком бурового раствора, тем эффективнее работает долото. Вся разрушенная порода сразу должна удаляться из скважины, если это не происходит, то снижается скорость бурения и дополнительно расходуется энергия на измельчение разбуренной породы, что в конечном счете приводит к старению породоразрушающего инструмента. Если разбуренная порода будет накапливаться в стволе скважины, то осаждение ее на соединениях бурильных труб может привести к прихвату бурильной колонны. Для оценки влияния скорости подачи бурового раствора, характера течения жидкости в призабойной зоне и других факторов выполняются специальные гидравлические расчеты.

Обязательное требование к процессу промывки скважин – выполнение функции транспортирования шлама на дневную поверхность.

Очевидно, чем выше скорость циркуляции, плотность и вязкость бурового раствора, тем интенсивней осуществляется гидротранспорт шлама от забоя на дневную поверхность. Поэтому регулировать скорость выноса шлама из скважины можно, изменяя подачу насосов, плотность и вязкость бурового раствора. Но с увеличением вязкости и плотности раствора ухудшаются условия работы долота, возрастает гидростатическое и гидродинамическое давление на пласты, что может привести к поглощениям бурового раствора, другим осложнениям и даже авариям. Несколько безопасней интенсифицировать гидротранспорт шлама на поверхность, повышая скорость циркуляции в кольцевом пространстве. Однако и скорость циркуляции необходимо ограничить сверху, чтобы избежать размыва ствола, в результате чего увеличивается количество шлама в буровом растворе, растет кавернозность ствола. Эти отрицательные явления приводят к снижению эффективности работы оборудования для очистки буровых растворов, увеличению затрат на ремонт насосов и вертлюгов, перерасходу материалов на приготовление и обработку буровых растворов, излишним энергетическим затратам.

Удержание взвешенных частиц в объеме. Для удаления частиц породы необходимо, чтобы скорость восходящего потока была выше скорости их осаждения. Скорость осаждения частиц в неподвижном растворе зависит от их размеров и форм, разницы удельных весов раствора и частицы, вязкости раствора и особенно его тиксотропных свойств. В тиксотропных растворах при прекращении циркуляции образуется достаточно прочная структура, которая препятствует осаждению частиц. Практические данные о скоростях и стоимости бурения скважин показывают, что существует некоторое оптимальное значение скорости циркуляции, при котором данный раствор в конкретных условиях удовлетворительно выносит шлам на поверхность, и не наблюдается его накопления в скважине до концентраций, затрудняющих процесс бурения. Для удовлетворительной очистки скважины от шлама должно быть выбрано оптимальное соотношение между подачей буровых насосов, плотностью и показателями реологических свойств раствора.

Физико-химическое воздействие на пласт. Промывку скважины нельзя считать второстепенной операцией при разрушении забоя, особенно при бурении рыхлых пород, когда их размыв высокоскоростной струей бурового раствора, вытекающего из насадок долота, вносит не меньший вклад в скорость проходки, чем механическое разрушение забоя вращающимися режущими элементами долота. С целью интенсификации размыва забоя циркулирующим буровым раствором применяют составы высокоабразивных растворов (абразивно-струйное бурение). Очень важно в каждом конкретном случае установить оптимальное соотношение показателей процесса промывки, определяющих способность бурового раствора разрушать забой скважины.

Охлаждение, очистка и смазка бурового инструмента и буровых труб. Благодаря присутствию промывочной жидкости коэффициент трения между вращающимся буровым инструментом и стенками

скважины значительно уменьшается, а теплота, образующаяся вследствие трения, рассеивается потоком жидкости. Кроме того, на стенках скважины образуется скользкая корка, которая уменьшает силы трения труб при вращении и спускоподъемных операциях. Существенно понижают коэффициент трения смазывающие добавки. Охлаждение долота, бурильных труб, гидравлического оборудования способствует увеличению их долговечности и, поэтому, является также важной функцией промывочных жидкостей.

Перенос энергии от насосов к забойным механизмам. В гидравлическом погружном двигателе энергия потока БПЖ преобразуется в механическую энергию вращательного движения. Количество энергии, подведенной к забойному двигателю, зависит от потерь напора при циркуляции промывочной жидкости, поэтому всегда стремятся минимизировать реологические параметры промывочных жидкостей.

Сохранение устойчивости стенок ствола скважины. Стенки скважины в неустойчивых породах могут деформироваться под действием горного давления. Особенно это проявляется при смачивании рыхлых слабосцементированных пород. Сохранение стенок обеспечивается подбором специальной рецептуры бурового раствора. Буровой раствор должен образовывать на стенке скважины, сложенной проницаемыми горными породами, тонкую глинистую корку с низкой проницаемостью с целью укрепления стенок скважины и предупреждения поглощения бурового раствора. Фильтрационная корка из твердой фазы раствора образуется на стенках скважины под влиянием разницы гидростатического давления столба раствора и пластового давления. Она фактически разобщает скважину и проницаемые пласты. Однако при большой величине водоотдачи на стенке скважины образуется толстая фильтрационная корка, что отрицательно влияет на состояние скважины. Во-первых, велика вероятность дифференциального прихвата; во-вторых, на толстую и рыхлую корку, как правило, прилипает шлам, происходит сужение ствола скважины с последующими осложнениями.

Сохранение проницаемости стенок скважины. Одной из главных задач при бурении скважин является минимизация загрязнения призабойной зоны пласта. Основные причины нарушения коллекторских свойств: физическое сужение размеров поровых каналов, закупорка порового пространства; физико-химические процессы, ведущие к снижению относительной проницаемости для пластового флюида. Последствия нарушения коллекторских свойств: ошибочные или неполные данные о коллекторе; низкая производительность скважин и рентабельность бурения; высокие затраты на освоение и интенсификацию притока. Причины, приводящие к снижению проницаемости пласта, следующие: закупорка пор и поровых каналов, вторжение твердой фазы раствора, закупорка призабойной зоны пласта фильтрационной коркой, миграция твердых частиц в коллекторе, набухание глинистых минералов в матрице породы, адсорбция полимеров, образование нерастворимых осадков, изменение смачиваемости породы, изменение водонасыщенности, возникновение эмульсий.

Предотвращение притока флюидов. Для предупреждения флюидопроявлений гидростатическое давление столба промывочной жидкости должно превышать пластовое (поровое) давление $P_{пл}$. **Пластовое (поровое) давление** – это давление, создаваемое пластовыми флюидами (нефтью, газом, водой) на стенки пор горной породы. Различают нормальное $P_{плн}$, аномально высокое (АВПД) и аномально низкое (АНПД) пластовое давление. Градиент нормального пластового давления принят равным 0,01 МПа/м, что эквивалентно гидростатическому давлению, создаваемому столбом жидкости H , имеющей плотность 1000 кг/м³ (столбом пресной воды).

Степень отклонения величины пластового давления от нормального характеризуется коэффициентом аномальности (K_a) пластового давления [2]:

$$K_a = \frac{P_{пл}}{P_{плн}} = \frac{P_{пл}}{1000 \cdot g \cdot H} \quad (2.1)$$

Очевидно, что для АВПД $K_a > 1$, а для АНПД $K_a < 1$.

По правилам безопасности (ПБ) в нефтяной и газовой промышленности (РД 08-200-98), действующим с 1998 г., при бурении скважин на нефть и газ плотность промывочной жидкости в интервалах совместимых условий бурения должна определяться из расчета создания столбом промывочной жидкости гидростатического давления в скважине, превышающего пластовое (поровое) давление на величину:

- 10–15 % для скважин глубиной до 1200 м (интервалов от 0 до 1200 м), но не более 1,5 МПа;
- 5–10 % для скважин глубиной до 2500 м (интервалов от 1200 до 2500 м), но не более 2,5 МПа;
- 4–7 % для скважин глубиной более 2500 м (интервалов от 2500 и до проектной глубины), но не более 3,5 МПа.

Отклонения от этих требований допускаются только при возникновении поглощения промывочной жидкости в процессе бурения (с выходом или без выхода циркуляции) и при целенаправленной минимизации репрессии на продуктивные пласты в процессе их вскрытия. По тем же ПБ в интервалах, сложенных глинами, аргиллитами, глинистыми сланцами, солями, склонными к потере устойчивости и текучести, плотность, показатель фильтрации и состав промывочной жидкости устанавливают исходя из необходимости обеспечения устойчивости стенок скважины, однако репрессия при этом не должна превышать пределов, установленных для интервала совместимых условий. Иными словами, с позиций обеспечения устойчивости стенок скважин репрессия может быть больше минимально необходимой для предотвращения флюидопроявлений, но при этом не должна выходить за пределы максимально допустимой.

Сохранение теплового режима скважины. Особенно актуально выполнение этой функции в северных условиях, на территории России, Норвегии и др. Нагрев породы приводит к обрушению стенок скважи-

ны, деформированию обсадных труб, просадке наземных сооружений. Промывочная жидкость в данных условиях должна иметь минимальную теплоемкость и теплопроводность, при циркуляции БПЖ иметь температуру, меньшую, чем температура разбуриваемой породы. Также должен соблюдаться минимальный временной контакт буровой жидкости с породой.

2.2.5. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К БУРОВЫМ ПРОМЫВОЧНЫМ ЖИДКОСТЯМ

Основное требование к буровым промывочным жидкостям в РФ обозначено «Правилами безопасности в нефтяной и газовой промышленности» (ПБ 08-624-03): «Тип и свойства бурового раствора в комплексе с технологическими мероприятиями и техническими средствами должны обеспечивать безаварийные условия бурения с высокими технико-экономическими показателями, а также качественное вскрытие продуктивных горизонтов» [7].

Буровые промывочные жидкости должны обладать следующими характеристиками [5]:

- облегчать разрушение породы долотом или, по крайней мере, не затруднять процесс разрушения и удаления обломков с поверхности забоя;
- не ухудшать естественные коллекторские свойства продуктивных пластов;
- не вызывать коррозию и износ бурильного инструмента и бурового оборудования;
- обеспечивать получение достоверной геолого-геофизической информации при бурении скважины;
- не растворять и не разупрочнять породы в стенках скважины, сохраняя ее номинальный диаметр;
- обладать устойчивостью к действию электролитов, температуры и давления;
- обладать низкими пожаровзрывоопасностью и токсичностью, высокими гигиеническими свойствами;
- быть экономичными, обеспечивая низкую стоимость метра проходки.

Технологический процесс промывки скважин должен быть спроектирован и реализован так, чтобы достичь лучших технико-экономических показателей бурения, БПЖ готовится для конкретных условий бурения и ее свойства характеризуются рядом параметров, которые должны определяться при приготовлении раствора и в процессе бурения.

2.2.6. ХАРАКТЕРИСТИКА БПЖ КАК ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Название «буровая промывочная жидкость», или «буровой раствор», не отражает физико-химической сущности этих систем, и использование его связано лишь с традициями в нефтяной и газовой промыш-

ленности. По составу эти системы должны быть отнесены к сложным полиминеральным дисперсиям, стабилизированным поверхностно-активными веществами [4].

Дисперсная система – система, в которой одно вещество диспергировано (раздроблено) и распределено в другом веществе. Диспергированное вещество – дисперсная фаза, а среда, в которой находится диспергированное вещество, является дисперсионной средой (рис. 2.6).

Фаза – часть системы, имеющая одинаковые физические и химические свойства во всех точках и отделенная от всех других частей системы поверхностью раздела. Гомогенная система состоит из одной фазы.

В бурении примерами гомогенных систем (до попадания в них шлама) могут служить: техническая вода, водные растворы электролитов (солей), водные растворы ПАВ, газообразные агенты. Истинные растворы не имеют границы раздела фаз и характеризуются размером частиц 10^{-10} – 10^{-9} м.

Гетерогенные системы состоят из двух и более фаз. Гетерогенные или свободнодисперсные системы – это коллоидные растворы, суспензии, эмульсии, пены. В качестве дисперсной фазы буровых растворов могут быть использованы порошки глин, бурого угля, цемента, шлака, утяжелителя, молотого песка и других материалов. Дисперсионной средой может являться вода с истинно растворенными в ней веществами, нефть, дизельное топливо и др.

Свободнодисперсные системы (с подвижной дисперсной фазой) классифицируют по дисперсности следующим образом [8]:



Рис. 2.6. Состав БПЖ с точки зрения коллоидной химии

- коллоидные (ультрамикрогетерогенные) системы с размером частиц 10^{-9} – 10^{-7} м; системы достаточно устойчивые, прозрачные, частицы можно наблюдать с помощью ультрамикроскопа;
- тонкодисперсные (микрогетерогенные) с размером частиц 10^{-7} – 10^{-4} м; системы непрозрачные, неустойчивые в отсутствие стабилизаторов – защитных реагентов (эмульсии, суспензии, пены);
- грубодисперсные с размером частиц 10^{-4} м и более; системы неустойчивые, быстро разделяются на фазы. Это взвеси почвы, песка и других материалов в воде.

Реальные буровые растворы представляют собой многокомпонентные двух- или трехфазные гетерогенные системы. Число частиц коллоидной дисперсности в БПЖ относительно невелико, но они создают значительную поверхность раздела фаз, которая определяет их специфические свойства [5].

Основная задача физикохимии дисперсных систем – изучение условий, влияющих на их устойчивость и разрушение, и разработка рекомендаций, позволяющих получать и использовать системы с заданными физико-химическими свойствами.

При изучении устойчивости дисперсных систем Н.П. Песковым предложено различать кинетическую (седиментационную) и агрегативную устойчивость. **Кинетическая** или седиментационная **устойчивость** характеризует способность дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии.

Агрегативная устойчивость определяет способность частиц не слипаться и не образовывать агрегаты. Учет и использование этих факторов имеют большое значение при создании и регулировании дисперсных систем, применяемых при бурении скважин.

Устойчивость дисперсной системы можно объяснить балансом сил сцепления и отталкивания. Так, при сближении частиц ван-дер-ваальсовы межмолекулярные силы сцепления быстро возрастают. Противодействующими сближению частиц силами отталкивания могут быть электрические силы, возникающие в результате избирательной адсорбции межфазной поверхностью одного из ионов электролита, содержащихся в системе.

Образование на поверхности частиц сольватной оболочки молекул дисперсионной среды тоже может препятствовать сближению дисперсных частиц. Возникновение сольватной оболочки обусловлено непосредственной адсорбцией молекул среды на поверхности дисперсной фазы или сольватацией третьего компонента системы.

Нарушение агрегативной устойчивости дисперсной системы вследствие слипания частиц ее дисперсной фазы под действием молекулярных сил притяжения называется **коагуляцией**. Нарушение агрегативной устойчивости ведет к уменьшению кинетической устойчивости.

Устойчивость дисперсной системы в данных условиях можно повысить, понижая межфазное натяжение с помощью поверхностно-активных веществ, способных адсорбироваться на поверхности и понижать величину свободной энергии. В связи с этим промывочные жидкости

Таблица 2.1

Схема процесса образования золя и геля

Свободные системы – золи	→Коагуляция→	Связанно-дисперсные системы
	←Пептизация←	

как полидисперсные системы должны быть отнесены к термодинамически агрегативно-неустойчивым системам.

Седиментационная устойчивость буровых растворов во многом определяется возможностью и условиями возникновения пространственной структуры, обладающей определенной прочностью. Такая структура возникает при частичном взаимодействии частиц дисперсной фазы между собой.

Наличие поверхностно-активного вещества, достаточная концентрация твердой фазы, необходимая для построения пространственного каркаса, а в общем случае оба эти фактора являются необходимыми условиями обеспечения устойчивости суспензий, относящихся к грубо-дисперсным системам.

Коагуляция представляет собой процесс укрупнения (соединения, слипания, слияния) частиц дисперсной фазы в коллоидных и грубо-дисперсных системах, происходящий под влиянием внешних воздействий. Буровые растворы могут коагулировать под влиянием различных факторов: добавления электролитов, изменения температуры, изменения содержания твердой фазы и т.д. Из них наибольшее значение имеет коагуляция электролитами.

Следует различать два вида коагуляции:

- скрытую, гидрофильную коагуляцию, которая приводит к сцеплению частиц по концам и ребрам, т.е. к образованию структурированной системы;
- явную, или гидрофобную коагуляцию, при которой происходит выпадение твердой фазы в виде хлопьевидного или плотного осадка.

Пептизация – разукрупнение частиц, происходящее под влиянием химических реагентов, – процесс, обратный коагуляции.

Коагуляция и пептизация как процесс обратимого образования золя и геля по схеме П.А. Ребиндера, иллюстрируется следующим образом [8] (табл. 2.1).

2.3. ГЛИНЫ КАК ДИСПЕРСНАЯ ФАЗА БПЖ

Наиболее широко используемым типом промывочных жидкостей являются глинистые суспензии, т.е. дисперсные системы, состоящие из жидкой дисперсионной среды – воды и твердой дисперсной фазы – глины.

Глина – это связная несцементированная осадочная порода, состоящая из глинистых минералов. Главными признаками глин являются высокодисперсное состояние, характеризующееся коллоидными и близкими к ним размерами частиц, гидрофильность (активное взаимодействие с водой), способность к адсорбции, ионному обмену, набуханию и проявлению упруговязкопластичных и тиксотропных свойств в концентрированных и разбавленных суспензиях.

Глинистые минералы по химическому составу представляют собой водные (содержащие кристаллизационную воду) алюмосиликаты. Суммарное содержание глинозема (Al_2O_3), кремнезема (SiO_2) и воды достигает в глинах 75–90 %. Остальное приходится на долю других элементов периодической системы, среди которых явно преобладают Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} .

На основании различий в химическом составе, строении кристаллической решетки и свойствах, глинистые минералы объединяют в четыре основные группы, получившие название по ведущему минералу [9]:

- группа монтмориллонита (монтмориллонит, бейделлит, сапонит, гекторит, соконит, нонтронит и др.);
- группа гидрослюды (гидромусковит, гидробиотит);
- группа каолинита (каолинит, диккит, накрит, галлуазит);
- группа палыгорскита.

Глины принято называть по названию основного минерала: монтмориллонитовые, гидрослюдистые, каолинитовые и палыгорскитовые.

Монтмориллонитовые глины среди специалистов по бурению скважин принято называть бентонитовыми или просто бентонитом – этот тип глин считается лучшим для приготовления БПЖ.

Способность глин к гидратации (присоединению воды), набуханию и диспергированию (дезинтеграции) определяется их минералогическим составом. Чем легче диспергируется и сильнее гидратируется глина, тем больший объем глинистого раствора с определенной вязкостью можно получить из одной и той же массы глины. Глины, которые легко поглощают воду, называются **гидрофильными** глинами, а те которые не поглощают воду, – **гидрофобными**. Находясь во взвешенном состоянии в воде, глины обнаруживают различную способность к разбуханию, что определяется их происхождением, а также химической и коллоидной природой других химических элементов. Находясь в пресной воде, слои глины адсорбируют воду и разбухают до такой степени, что силы, удерживающие их вместе, ослабевают, а отдельные слои глины могут отделяться друг от друга. Расслоение частиц глины называется дисперсией. Такое увеличение числа частиц глины с увеличением суммарной площади их поверхности приводит к загустеванию суспензии.

Физико-химические свойства глинистых суспензий во многом определяются протекающими в них ионообменными и адсорбционными процессами. Способность глинистых минералов поглощать ионы из окружающей среды и выделять эквивалентное количество других ионов, находящихся в данном минерале в обменном состоянии, называ-

ется **обменной способностью** глин. Показателем обменной способности глин является **емкость поглощения**, которая характеризуется количеством обменных катионов в молях, содержащихся в 100 г сухой глины. 80 % обменных катионов монтмориллонита располагаются в межпакетном пространстве, а ≈ 20 % – на механически обломанных краях (ребрах) кристаллов монтмориллонита, которые имеют форму тонких плоских пластинок, напоминающих чешуйки слюды. Удельная поверхность монтмориллонита составляет $450\text{--}900 \text{ м}^2/\text{г}$ [10].

Благодаря особому трехслойному расположению структурных элементов кристаллы палыгорскита имеют не пластинчатую, как в случае монтмориллонита, а игольчатую форму. Когда палыгорскит помещают в воду, он не набухает, как бентонит, и его приходится диспергировать энергичным перемешиванием. Обменная емкость палыгорскита невысока ($20 \cdot 10^{-3}$ – $30 \cdot 10^{-3}$ моль/100 г), что обусловлено достаточно прочной связью ионов с элементами структуры.

Главной особенностью палыгорскита («солт-джел» – солончатая глина) является способность диспергироваться и образовывать структурированные суспензии в соленасыщенной воде. При этом получение устойчивых структурированных суспензий достигается благодаря неупорядоченности структуры, которая образуется путем механического зацепления друг с другом игольчатых частиц. Удельная поверхность палыгорскита составляет $800\text{--}1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Каолинит имеет двухслойную кристаллическую решетку без зарядов на базальных поверхностях. Атомы кислорода и гидроксил ионы смежных соприкасающихся пакетов находятся друг против друга и по всей площади довольно прочно связаны водородной связью типа О–Н, которая препятствует внутрикристаллическому разбуханию решетки. Каолинит трудно диспергируется, имеет малую емкость обмена $3 \cdot 10^{-3}$ – $15 \cdot 10^{-3}$ моль/100 г, приходящуюся на внешние механически разорванные грани (разрыв связей Si–O–Si, OH–Al–OH). По форме частицы каолинита представляют собой несколько вытянутые шестигугольные пластинки. Удельная поверхность каолинита составляет всего $10\text{--}20 \text{ м}^2/\text{г}$.

С целью ускорения приготовления глинистых растворов преимущественно используют глины в виде порошков. Глинопорошок представляет собой высушенную и измельченную глину с добавками или без добавок химических реагентов. Глинопорошки готовят из бентонитовых (ПБ), палыгорскитовых (ПП) и каолинит – гидрослюдистых (ПКГ) глин.

Для повышения качества глинопорошков и, тем самым, для повышения выхода глинистого раствора, на ряде заводов во время помола глины в нее добавляют различные химические реагенты (Na_2CO_3 , М-14ВВ, метас и др.). Такие глинопорошки называют модифицированными (ПБМ, ППМ). Выход глинистого раствора из них в 1,5–2 раза выше, чем из природной глины. Например, добавка Na_2CO_3 способствует переводу Са-бентонита в натриевую форму, которая лучше набухает, сильнее гидратируется и легче диспергируется. Каолинит-гидро-

слюдистые глинопорошки применяются при необходимости получения растворов с большой плотностью без добавок утяжелителя. Могут применяться как структурообразователи в соленасыщенных растворах из-за повышенной электролитной устойчивости суспензии [11].

В соответствии со стандартом API качество бентопорошка для нефтегазового бурения определяется при концентрации бентонита 6,4 % [12].

При использовании буровых промывочных жидкостей на практике большое значение имеет определение влияния обмена ионов на вязкость, тиксотропию, стабильность и другие свойства. Так, на практике для регулирования pH, снижения растворимости ионов-коагуляторов, изменения гидрофильности, глинистых частиц и т.д. применяют кальцинированную соду, фосфаты и др.

2.4. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ БУРОВЫХ ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ (БПЖ)

2.4.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ БУРОВЫХ ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Химическая обработка БПЖ имеет важнейшее значение в технологии их приготовления и применения. От правильного выбора материалов и реагентов для приготовления бурового раствора в значительной степени зависит успех и качество строительства скважин [13].

Химические реагенты используются для:

- придания буровым растворам необходимых технологических свойств в процессе их приготовления, т.е. для получения буровых растворов, соответствующих геолого-техническим условиям бурения скважин;
- защиты используемых буровых растворов от окружающих воздействий: шлама выбуренных пород, температур, давлений, агрессии пластовых флюидов и т.д.;
- восстановления или поддержания в заданных пределах свойств буровых растворов в процессе бурения.

Первыми химическими реагентами, которые в мировой буровой практике начали применяться с 1929 года, были каустическая сода (едкий натр, гидроксид натрия) – NaOH и алюминат натрия ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3$). Эти реагенты предназначались для повышения вязкости и статического напряжения сдвига буровых растворов с целью предупреждения осаждения в них частиц утяжелителя.

В России химические реагенты начали использовать в бурении в сороковых годах. Первыми отечественными реагентами для бурения

скважины принято считать УЩР (углещелочной реагент) и ТЩР (торфощелочной реагент), предложенные для использования в качестве понизителей вязкости БПЖ В.С. Барановым и З.П. Букс в 1934 году.

В настоящее время для обработки БПЖ применяют более 1500 химических реагентов. Поэтому возникает необходимость в классификации химических реагентов.

Химические реагенты, входящие в состав бурового раствора, классифицируют по следующим признакам [14]:

- составу;
- химической природе;
- назначению;
- солестойкости;
- термостойкости.

Характер действия реагента зависит от вида дисперсной фазы, от характера дисперсионной среды, от условий минерализации, температуры и давления. В нашей стране принято классифицировать реагенты по составу и по назначению:

- неорганические (электролиты);
- органические (стабилизаторы и защитные коллоиды).

В отечественной литературе также дается развернутая классификация реагентов, по которой все химические реагенты объединены в восемь групп по признакам, указанным ниже.

2.4.2. ПОЛИМЕРЫ

Полисахариды – естественные (природные) полимеры, имеющие общую химическую формулу – $(C_6H_{10}O_5)_n$. К полисахаридам относят:

- полимеры, полученные химической модификацией целлюлозы;
- крахмальные реагенты (природные и химически модифицированные);
- биополимеры, образующиеся в результате жизнедеятельности определенных типов микроорганизмов в различных питательных средах.

Крахмал и его производные (рис. 2.7). Для обработки буровых промысловых жидкостей могут использоваться различные виды крахмала: картофельный, кукурузный, рисовый, пшеничный и др. Крахмал применяется в виде щелочного клейстера. Количество щелочи в нем определяется опытным путем. В среднем требуется 1–1,5 % каустической соды (на сухое вещество). В сильноминерализованных водах добавки щелочи повышаются до 2–4 %. Крахмальный реагент целесообразно применять для снижения водоотдачи при проходке сильнозасоленных пород (по существу, при любой минерализации) [15].

Основные недостатки:

- низкая термостойкость (до 100 °С);
- крахмал подвержен ферментации.

В результате жизнедеятельности микроорганизмов крахмал разлагается и теряет свои свойства. Подавить ферментацию можно, повышая рН бурового раствора до 11–12; вводя бактерициды: формалин, фенол,

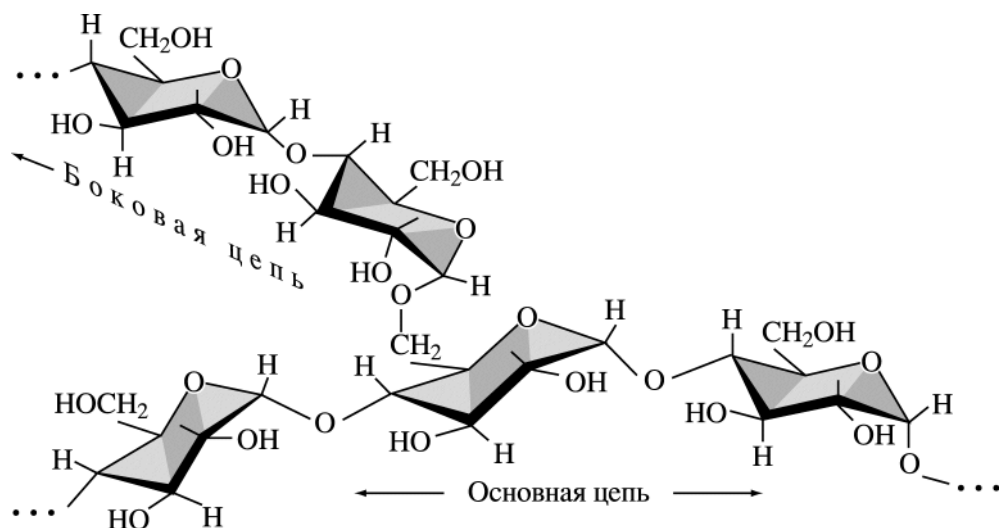


Рис. 2.7. Структура крахмала.

В отличие от амилозы амилопектин имеет разветвленное строение. В точках разветвления звенья соединяются за счет отщепления воды от α -ОН и CH_2OH -групп

аминные соединения. Имеются различные методы модификации крахмала путем декстринизации кислотой, фосфатирования, окисления, обработкой ферментами, аминами, альдегидами и т.д. В последнее время все чаще применяется модифицированный крахмал, полученный при кислотном ферментативном расщеплении крахмала при температурах 180–190 °С. Этот полимер хорошо растворим в горячей и холодной воде, не ферментируется при длительном хранении. Широко известны такие марки модифицированного крахмала как FLOTROL, ExStar HT, Platogel, Milsturch – это порошки, хорошо растворимые в холодной воде. Их вводят в циркулирующую промывочную жидкость без предварительного растворения в целях экономии времени.

Наиболее распространенными полимерами в практике бурения являются эфиры целлюлозы. В зависимости от условий бурения для обработки буровых растворов используют различные эфиры целлюлозы, отличающиеся друг от друга степенью полимеризации и модификацией. С увеличением молекулярной массы реагента возрастает его эффективность как понизителя водоотдачи.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) (рис. 2.8). Растворяющееся в воде волокнистое вещество желтоватого цвета – представляет собой натриевую соль целлюлозогликолевой кислоты. КМЦ получают действием на щелочную целлюлозу монохлоруксусной кислоты или ее натриевой соли. Обычная целлюлоза, являясь полифункциональным соединением (в каждом элементарном звене содержит три гидроксильных группы), должна бы растворяться в воде, однако в силу образования мощной системы водородных связей внутри макромолекул и между

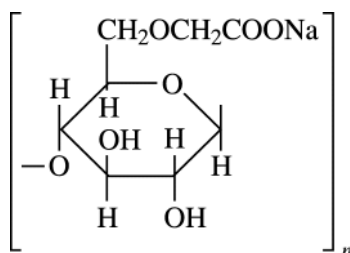


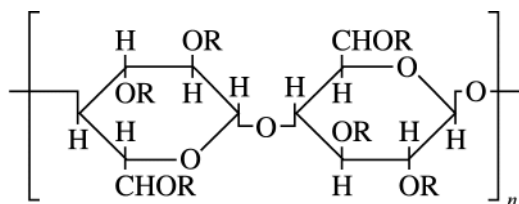
Рис. 2.8. Строение КМЦ

ними целлюлоза нерастворима в воде. Мерсеризация целлюлозы (обработка целлюлозы щелочными растворами) активизирует ее гидроксильные группы, становится возможным модифицирование целлюлозы (карбоксиметилирование целлюлозы). КМЦ-600, КМЦ-М, Полипак, ПАЦ, Экопак, Икпак, GABROYL, GABROSA, различные марки Tylose – наиболее широко используемые марки карбоксиметилцеллюлозы в практике бурения [16].

ОЭЦ (оксиэтилцеллюлоза) (рис. 2.9) является неионногенным водорастворимым полимером, устойчива, в отличие от Na-КМЦ, в условиях полиминеральной агрессии, особенно в присутствии ионов кальция и магния. ОЭЦ применяется при агрессивном воздействии на буровой раствор солей кальция и магния в процессе бурения.

Сульфозфирцеллюлоза (СЭЦ) – белый или желтоватый продукт, представляющий собой натриевую соль кислого сернокислого эфира целлюлозы. СЭЦ, как в Н-форме, так и в форме солей различных металлов, хорошо растворима даже в холодной воде.

КМОЭЦ (рис. 2.10) – это водорастворимый полимер со смешанными функциональными группами – карбоксиметильными и оксиэтильными. Цель создания КМОЭЦ: улучшить растворимость ОЭЦ за счет введения Na-карбоксиметил-группировок и за счет введения в полимер неионногенных оксиэтил-группировок, а также повышения концентрационного предела содержания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в буровом растворе.



$$n = \text{polimer degree, } R = -\text{H, or } -(\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_x\text{H}$$

Рис. 2.9. Строение оксиэтилцеллюлозы

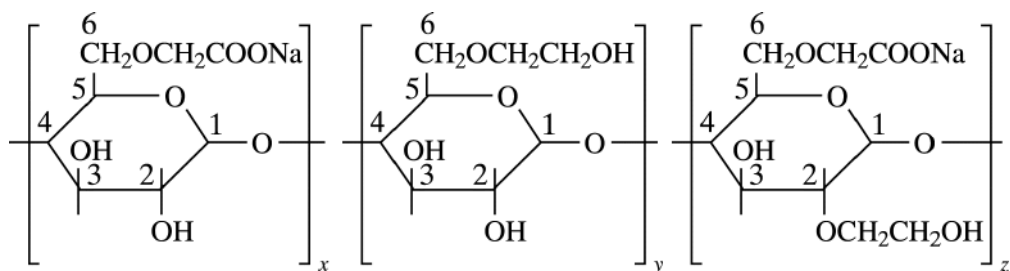


Рис. 2.10. Структура КМОЭЦ

Гуар (рис. 2.11), **гидроксипропилгуар** (рис. 2.12). Гуар – полисахарид природного происхождения. Гуар получают из семян растения Guar plant *Cyamopsis tetragonolobus* L. Taub (семейство бобовых). При взаимодействии пропиленоксида с гидроксильной группой элементарного звена макромолекулы гуара получают более термостабильный и технологичный полимер – гидроксипропилгуар. Гуар применяется в качестве стабилизатора и загустителя БПЖ.

Достоинства: применение в небольших концентрациях.

Недостатки: низкие технологические свойства, требуется совместное использование в комплексе с другими органическими полимерами.

Биополимеры (ксантановая смола) (рис. 2.13) – природное химическое соединение $(C_{35}H_{49}O_{29})_n$. По химической природе представляет собой полисахарид, полученный путем ферментации с использованием бактерии *Xanthomonas campestris*. Сброженную питательную среду обрабатывают формалином для удаления микробов, осаждают спиртом и очищают методом микрофильтрации.

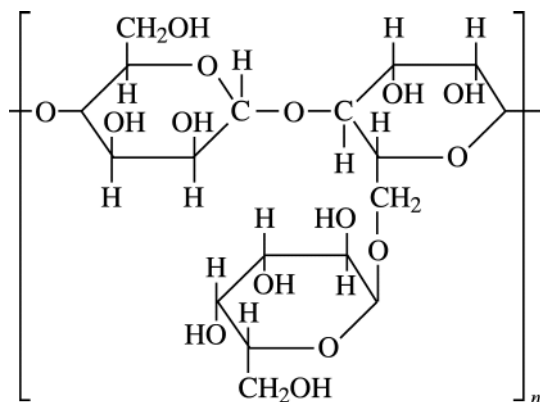


Рис. 2.11. Структура гуарового полимера

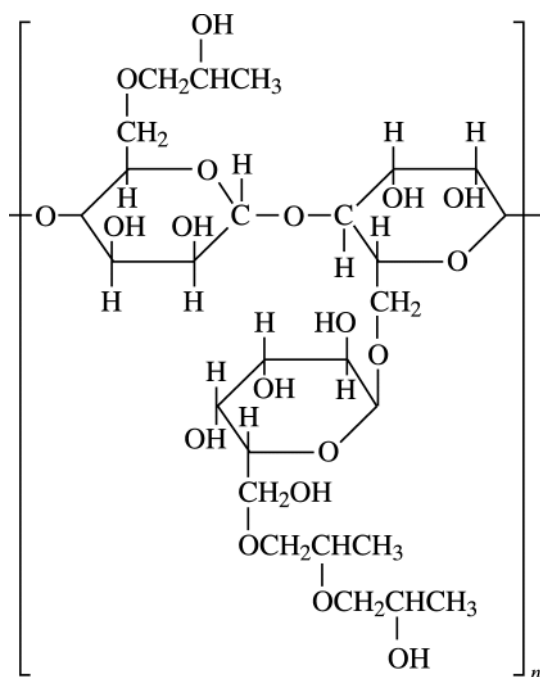


Рис. 2.12. Строение гидроксипропилгуара

Ксантановая смола (биополимер) применяется для загущения буровых растворов с малым содержанием дисперсной фазы, а также для улучшения фильтрационных свойств.

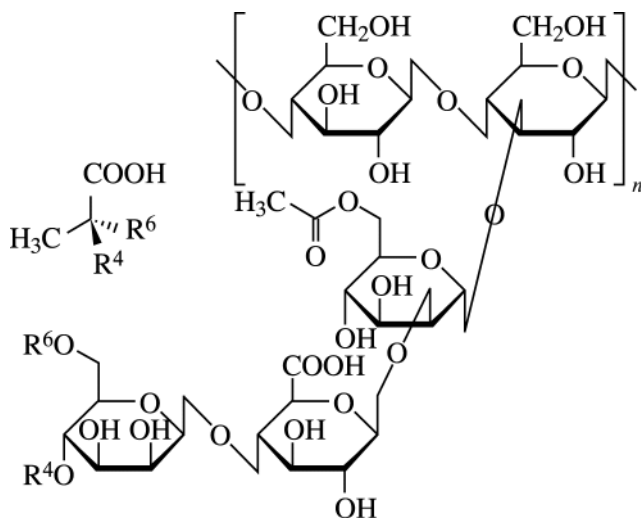


Рис. 2.13. Строение ксантанового биополимера

Достоинства: высокая загущающая способность при малых концентрациях полимера; устойчивость к действию солей.

Недостатки: ограниченная термостойкость (до 120 °С); подверженность ферментативному разложению, поэтому требуют применения защитных реагентов [14].

Акриловые полимеры (рис. 2.14). Синтетические полимеры, получаемые в промышленности в результате полимеризации соответствующих мономеров, содержащих амидную и карбоксильную группы.

Мономер акриламид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$ представляет собой белое кристаллическое вещество с $t_{\text{пл}} = 84,5$ °С. Мономер акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ – бесцветная жидкость с $T_{\text{кип}} = 77$ °С. В процессах бурения акриловые полимеры используют в качестве понизителей фильтрации, структурообразователей, флокулянтов, а также для ингибирования глинистых пород. Кроме того, акриловые реагенты являются отличной смазочной добавкой. Основные реагенты этой группы: гидролизированный полиакрилонитрил (гипан), а также его аналоги: отечественные (гипан-Н, порошкообразный акриловый полимер – ПАП, полимер «Унифлок») и зарубежные (СУРАП); НР-5 (нитронный реагент); полиакриламид (ПАА) и его зарубежные аналоги: DK-DRIL, Cydril – 5110, 400, 5300; метас, метасол; сополимер М-14ВВ; лакрис 20 [13].

Гуматные реагенты (рис. 2.15). Это натриевые или калиевые соли гуминовых кислот, получаемые экстракцией из бурого угля или торфа в присутствии щелочи (NaOH, KOH): углещелочной реагент (УЩР); торфощелочной реагент (ТЩР); гуматнокалиевый реагент (ГКР). Основное назначение – снижение вязкости и показателя фильтрации БПЖ. Применяются для маломинерализованных растворов.

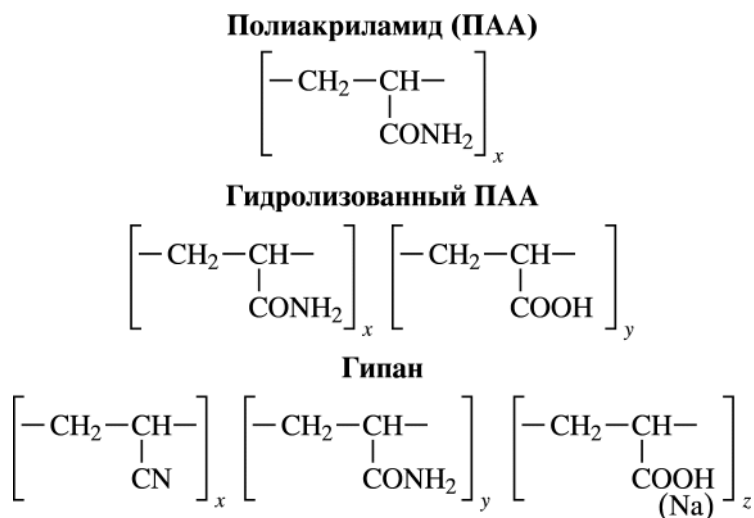


Рис. 2.14. Структура акриловых полимеров

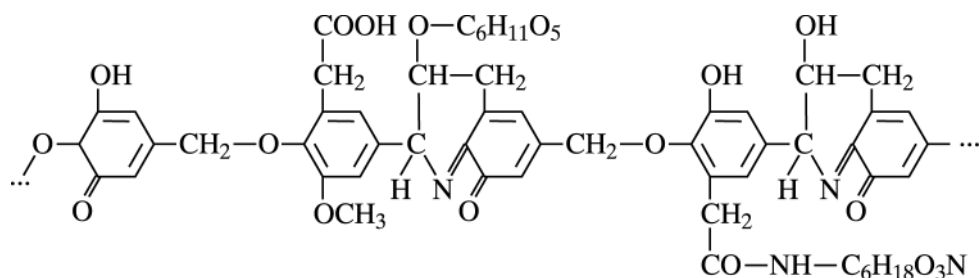


Рис. 2.15. Пример гуматного реагента

Лигносультфонаты (рис. 2.16). Сырьем для их получения служат многотоннажные отходы производства целлюлозы сульфитной варкой древесины. Реагенты этой группы: сульфитно-спиртовая барда (ССБ); конденсированная сульфитно-спиртовая барда (КССБ); феррохромлигносульфонат (ФХЛС); хромлигносульфонат (окзил).

Реагенты на основе гидролизного лигнина. Гидролизный лигнин, который является отходом при производстве спирта из древесины, подсолнечной лузги, кукурузных кочерыжек, хлопковой шелухи и других компонентов, служит сырьем для получения целого ряда реагентов для БПЖ (нитролигнин (НЛГ), игетан), в том числе электролитов.

Электролиты – кислоты, соли и основания (щелочи). Среди электролитов наибольшее распространение получили следующие вещества: NaOH – гидроокись натрия (едкий натр, каустическая сода); Na₂CO₃ – карбонат натрия (кальцинированная сода); KOH – гидроокись калия (едкий калий); Ca(OH)₂ – гидроксид кальция (гашеная известь); CaCl₂ – хлористый кальций; KCl – хлористый калий; жидкое стекло натриевое Na₂O·nSiO₂ и калиевое K₂O·nSiO₂; KAl(SO₄)₂ – алюмокалиевые квасцы; нитрилотриметилфосоновая кислота (НТФ – C₃H₁₂NO₉P₃) и др.

а) Реагенты натриевой группы:

NaOH – гидроксид натрия, едкий натр

Назначение:

- повышение щелочности глинистых буровых растворов;
- обеспечение растворимости органических реагентов, содержащих карбоксильные группы;

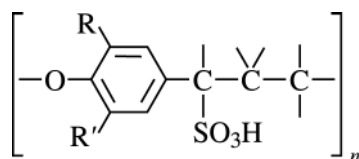


Рис. 2.16. Пример лигносульфонатного реагента

- связывание двух валентных катионов путем образования слабо-растворимых соединений;
- нейтрализация сероводорода, попадающего при бурении в БПЖ.

Na₂CO₃ – карбонат натрия, кальцинированная сода

Назначение:

- обработка буровых растворов с целью связывания двухвалентных катионов (Ca, Mg), попадающих в БР при бурении гипсовых пород, а также с пластовой водой (растворимые соли – CaCl₂);
- повышение щелочности раствора и улучшения качества Са и Са-Na = глин.

NaCl – хлорид натрия, поваренная соль

Назначение:

- насыщение растворов при бурении с целью повышения плотности раствора (для предотвращения водо-, газо- и нефтепроявлений);
- насыщение растворов при бурении соленосных горизонтов для предотвращения растворения породы и образования каверн;
- усиление структурообразования в растворах по сравнению с пресными растворами.

mNa₂O_xnSiO₂ – силикат натрия, жидкое стекло

Назначение:

- повышение pH глинистых растворов;
- регулирование плотности БПЖ (загущение или разжижение глинистых растворов);
- повышение термостойкости растворов, в состав которых входят полимеры;
- модификация глинистых пород с целью повышения их прочности.

Na₂B₄O₇ – тетраборат натрия, бора

Назначение:

- ингибирование термоокислительной деструкции реагентов на основе эфиров целлюлозы.

б) Реагенты калиевой группы:

KOH, KCl, K₂CO₃

Широкое применение данные соли получили в последние десятилетия, так как было показано, что присутствие катионов калия препятствует диспергированию и набуханию глин. Калиевые реагенты выполняют те же функции, которые были перечислены для натриевых реагентов.

в) Реагенты кальциевой группы:

CaSO₄×2H₂O – сульфит кальция, гипс

Применяется для подавления гидратации (диспергирования, набухания разбураиваемых глин).

Ca₂CO₃ – карбонат кальция, углекислый кальций

Применяется в качестве утяжелителя и наполнителя буровых растворов.

г) Соли алюминия и железа:

Al₂SO₄ – сульфат алюминия

Применяется в качестве компонента вязкоупругих смесей для изоляции зон поглощения в нефтяных и газовых скважинах.

FeSO₄ – сульфат железа (II), железный купорос

Назначение:

- используется для приготовления феррохромлигносульфоната – реагента-стабилизатора буровых растворов;
- применяется как компонент эмульсионных буровых растворов на углеводородной основе.

FeCl₃ – хлорид железа (III)

- В сочетании со щелочью используется для очистки воды от сероводорода при бурении скважин водой.
- Используется для закачки в сероводородсодержащие пласты с целью снижения их проницаемости.

д) НТФ и аналог:

Применяется для снижения структурно-механических и реологических показателей глинистых растворов.

2.4.3. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ

Кремнийорганические жидкости – это синтетические олигомеры или полимеры, содержащие в макромолекуле атомы кремния и углерода, например ГКЖ-10 (11); Петросил – 2М. Используются как гидрофобизирующие добавки, предотвращающие диспергирование, гидратацию и переход выбуренных глин в БПЖ. Также применяются как регулятор щелочности глинистых растворов.

2.4.4. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ПАВ)

При строительстве скважины ПАВ применяются для следующих целей:

- понижение твердости пород при бурении;
- повышение смазочных свойств буровых растворов;
- повышение термостойкости БПЖ;
- эмульгирование нефти в растворах;
- аэрирование буровых растворов.

Виды (марки) применяемых ПАВ:

- анионактивные ПАВ – сульфонаты (RSO_3Na), сульфонол ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$), азолят А и Б (смесь натриевых солей алкил-бензосульфокислот);

- неионогенные ПАВ – ОП-10, ОП-20, ОП-45 (оксиэтилированные моно- и ди-алкилфенолы), сульфамид ($\text{RSO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$), УФЭ-8 (продукт конденсации технических фенолов с оксидом этилена);

- катионактивные ПАВ – катамин-АБ (четвертичное аммониевое соединение, получаемое конденсацией третичного амина и бензохлорида) $[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{HCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}$, где R_1 – C_8 – C_{10} , R_2 и R_3 – CH_3 ÷ C_3H_7 , КФ-91М, карбозалин-С, арквад, амин С.

Синтетические ПАВ должны удовлетворять следующим требованиям:

- полностью растворяться в пластовой и технической воде;
- снижать межфазное натяжение на границе раздела «фильтрат бурового раствора–нефть» при возможно малых концентрациях;
- повышать смачиваемость поверхности коллектора нефтью, т.е. обладать гидрофобизирующими свойствами;
- незначительно адсорбироваться на поверхности кварцевых, карбонатных и глинистых пород;
- предупреждать образование в ПЗП эмульсии, а если она образуется, то снижать ее стойкость;
- предупреждать коагуляцию твердой фазы бурового раствора и шлама и не допускать выпадения их в осадок;
- способствовать вскрытию пласта при минимальных затратах; не оказывать влияния на основные параметры раствора.

2.5. КЛАССИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ БПЖ

К.Ф. Паус классифицировал химические реагенты для БПЖ по химическому составу и строению молекул, по термостойкости, солеустойчивости и назначению следующим образом [14].

- По химическому составу и строению молекул:
 - низкомолекулярные неорганические соединения: кальцинированная сода Na_2CO_3 , каустическая сода NaOH , поваренная соль NaCl , жидкое стекло (силикаты калия или натрия) K_2OSiO_2 , известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, цемент, карбонат бария BaCO_3 ;
 - высокомолекулярные органические соединения с глобулярной формой молекул: гуматные (УЩР, ТУЩР, ПУЩР), лигносульфонаты (ССБ, КССБ, окзил, ПФЛХ);
 - высокомолекулярные органические соединения с волокнистой или цепочкообразной структурой молекул: реагенты на основе целлюлозы (СЭЦ, ОЭЦ, КМОЭЦ), реагенты полиакрилаты (ПАА,

МЕТАС, гипан, К-4, К-9), крахмальные реагенты ($C_6H_{10}O_5$)_n, биополимеры (ХС, ХСD, Кем-Х, Kel-zan);

- низкомолекулярные органические соединения с гидрофильной или органофильной частями (ОП-10, УФЭ-8).

- По солестойкости реагентов:

- не солестойкие (до 3 % NaCl) – фосфаты, гуматы, лигнины и т.д.;

- ограниченно солестойкие (3–10 % NaCl) – некоторые гуматные реагенты;

- солестойкие (более 10 % NaCl) – лигносульфонаты, ОЭЦ, крахмал, полиакрилаты и т.д.;

- не солестойкие к действию поливалентных катионов – некоторые лигносульфонаты, КМЦ, сульфированные полиакрилаты.

- По термостойкости реагентов:

- не термостойкие (фосфаты до 100 °С, природные аминовые продукты до 120 °С, крахмал, КМЦ-300);

- ограниченно термостойкие (лигнин, ССБ, КМЦ-500 до 130 °С);

- термостойкие (гуматы, КССБ, КМЦ-600 до 160 °С, некоторые полиакрилаты, ФХЛС, окзил до 200 °С).

- По назначению:

- регулирующие ионный состав раствора и pH-среды;

- реагенты бактерициды;

- связывающие (удаляющие) ионы Ca^{2+} из БПЖ;

- ингибиторы глин и глинистых сланцев;

- коагулянты (в том числе и избирательного действия);

- понизители вязкости (разжижители);

- понизители водоотдачи и фильтрации;

- пеногасители;

- эмульгаторы;

- реагенты, предупреждающие кавернообразование;

- реагенты, сохраняющие проницаемость продуктивного горизонта;

- понизители твердости горной породы;

- улучшающие смазывающие и противоизносные свойства.

Группа реагентов – понизителей фильтрации включает в себя полисахариды, акриловые полимеры, гуматные реагенты и лигносульфонаты (КССБ).

К реагентам понизителям вязкости относятся реагенты на основе гидролизного лигнина, модифицированные лигносульфонаты (ФХЛС, окзил) и НТФ.

Роль регуляторов щелочности, ингибиторов глинистых пород и регуляторов термостойкости в основном выполняют электролиты и кремнийорганические жидкости.

Функции пеногасителей, пенообразователей, эмульгаторов, смазочных добавок и понизителей твердости горных пород чаще всего выполняют ПАВ.

Кроме этого, в качестве смазочных добавок и пеногасителей используют и кремнийорганические жидкости.

2.6. КЛАССИФИКАЦИЯ БУРОВЫХ ПРОМЫВочНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

В настоящее время нет единой общепризнанной и научно-обоснованной классификации БПЖ. Обычно буровые растворы систематизируют и классифицируют по следующим признакам:

- природе дисперсионной среды;
- степени дисперсности;
- фазовому состоянию дисперсной фазы;
- методу получения дисперсной фазы;
- природе дисперсной фазы;
- по назначению;
- по способу приготовления;
- устойчивости к воздействию температур и солевой агрессии.

В России первоначальная классификация буровых промывочных жидкостей основывалась на их назначении и использовалась при проведении геологоразведочных работ. Они подразделялись на БПЖ для нормальных геологических условий бурения (вода, некоторые водные растворы, нормальные глинистые растворы) и БПЖ для осложненных геологических условий бурения.

Существует классификация по основному эффекту, достигнутому химической обработкой: солестойкие растворы; термостойкие растворы; термосолестойкие растворы; ингибирующие растворы.

Классификация БПЖ по способу приготовления подразделяет их на:

- естественно-наработанные (получаемые в процессе бурения);
- искусственно-приготовленные.

В отечественной практике заслуживает внимания классификация по К.Ф. Паусу, в основе которой лежат следующие факторы: состав разбуриваемых пород; проницаемость; наличие солей; температура забоя; устойчивость стенки скважин; пластовое давление. По этой классификации все БПЖ подразделяются на несколько классов, в каждый из которых входят группы облегченных растворов плотностью до 1250 кг/м^3 ; нормальных растворов плотностью $1250\text{--}1450 \text{ кг/м}^3$; утяжеленных более 1450 кг/м^3 .

В целом в отечественной буровой практике БПЖ принята классификация по назначению и составу дисперсионной среды и дисперсной фазы на три большие группы: растворы на водной основе, растворы на углеводородной основе, пены.

Буровые промывочные жидкости можно классифицировать и по числу фаз на два больших класса: гомогенные (однофазные) и гетерогенные (многофазные) и далее по природе (составу) системы в целом или ее дисперсионной среды. Можно выделить подклассы водных (полярных), углеводородных (неполярных) и газообразных очистных агентов.

Водные (полярные) гомогенные и гетерогенные очистные агенты в зависимости от концентрации солей (в пересчете на NaCl) могут быть [14]:

- пресными (до 1 %);
- слабоминерализованными (1÷3 %);
- среднеминерализованными (3÷20 %);
- высокоминерализованными (> 20 %).

Эти же очистные агенты по составу солей (по составу минерализации) могут быть: хлоркалиевыми; хлоркальциевыми; силикатными (малосиликатными); гипсовыми; известковыми; гипсоизвестковыми; алюминатными (алюмокалиевыми, алюмокальциевыми); гипсокалиевыми.

Растворы классифицируются так же и по количеству твердой фазы:

- с малым содержанием твердой фазы 5–7 %;
- с нормальным содержанием твердой фазы до 15 %;
- с повышенным содержанием твердой фазы более 15 %.

В США в настоящее время действует классификация по API (Американского Нефтяного Института – American Petroleum Institute), основанная на классификации Роджерса [16], она предусматривает выбор БПЖ по составу и свойствам.

- Буровые растворы на газовой основе:
 - сухой воздух;
 - влажный воздух;
 - пена;
 - стойкая пена.
- Буровые растворы на водной основе:
 - пресная вода;
 - соленая вода (минерализованная);
- а также растворы:
 - с низким содержанием твердой фазы;
 - на соленой воде;
 - известковые;
 - гипсовые;
 - хромлигниновые;
 - хромлигносульфонатные;
 - калиевые.
- Буровые растворы на углеводородной основе:
 - нефтяные;
 - битумные;
 - инвертные эмульсионные растворы.

Классификация буровых растворов не является строгой и всеобъемлющей. Названия некоторых систем буровых растворов довольно условны и используются по установившейся традиции или по номенклатуре фирм-разработчиков. Представленные выше классификации буровых промысловых жидкостей показали, что трудно классифицировать систему, которая имеет множество признаков, функций и разнообразна по составу.

2.7. БУРОВЫЕ ПРОМЫВочНЫЕ РАСТВОРЫ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ (ГОМОГЕННЫЕ)

2.7.1. ТЕХНИЧЕСКАЯ ВОДА

Техническая вода является наиболее доступным и дешевым очистным агентом, в связи с чем достаточно широко используется при бурении устойчивых пород в случае отсутствия флюидопроявлений. Кроме того, техническая вода служит основой, т.е. дисперсионной средой, для получения буровых растворов на водной основе. Качество технической воды для целей бурения принято характеризовать жесткостью, степенью и составом минерализации. Состав минерализации определяет коррозионную агрессивность воды по отношению к металлу и тампонажному (цементному) камню, проявляющуюся в разрушении металла и растворении компонентов цементного камня. Для приготовления качественных буровых растворов целесообразно использовать воду с общей жесткостью ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) не более 3–4 мг·экв/л.

Степень минерализации воды существенно влияет на эффективность действия (расход) химических реагентов и степень гидратации глин. Кроме своей доступности и дешевизны вода, как очистной агент, обладает целым рядом и других преимуществ: малой вязкостью (1 мПа·с при $t = 20,5\text{ }^{\circ}\text{C}$); низкой плотностью (1000 кг/м³); высокой охлаждающей способностью.

Совокупность этих свойств воды обеспечивает эффективную работу породоразрушающего инструмента (высокую механическую скорость бурения и проходку на долото), гидравлических забойных двигателей и буровых насосов.

Однако вода в перерывах между циркуляциями не удерживает шлам в скважине во взвешенном состоянии, вызывает интенсивную гидратацию, набухание и диспергирование глинистых пород. Поэтому применение воды как эффективного бурового раствора допустимо лишь при бурении сравнительно неглубоких скважин в твердых неглинистых породах карбонатно-песчаного комплекса, а также в гипсах и водоносных горизонтах. Проникновение воды в продуктивные пласты резко снижает их нефтеотдачу вследствие создания водяного барьера и образования устойчивых водонефтяных эмульсий, препятствующих притоку нефти в скважину, что серьезно затрудняет освоение и ввод скважин в эксплуатацию. Кроме того, вода замерзает при отрицательной температуре, что также ограничивает область ее применения.

2.7.2. ВОДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Молекулярная масса полимеров, используемых при бурении скважин, варьирует от 10^4 до 10^7 условных единиц. Многочисленными исследованиями было установлено, что полимерные растворы характери-

зуются псевдопластическим режимом течения, проявляющимся в том, что вязкостные свойства полимерных растворов в значительной степени зависят от скорости сдвига. Так, в диапазоне скоростей сдвига, характерном для течения в насадках долота, вязкость полимерного раствора приближается к вязкости воды. Это свойство обеспечивает снижение гидравлических сопротивлений и позволяет подводить к долоту значительно большую гидравлическую мощность, чем при использовании глинистого раствора.

Полимерные растворы с низкой вязкостью способствуют эффективному разрушению горных пород в призабойной зоне пласта в результате быстрого проникновения раствора в трещины, образующиеся при разрушении породы долотом. В диапазоне скоростей сдвига, характерных для течения в затрубном пространстве, полимерный раствор имеет повышенную вязкость, что способствует более полному выносу выбуренной породы на поверхность и повышает устойчивость стенок скважины за счет адсорбции полимера на породе.

Одной из причин снижения эффективности бурения является значительное превышение пластового давления в скважине над забойным, так как затрудняется отделение частиц разрушенной породы от забоя. Применение же полимерных буровых растворов позволяет регулировать значение дифференциального давления и бурить при сбалансированном давлении, когда гидростатическое давление равно пластовому или незначительно превышает его. При этом уменьшается вероятность поглощения бурового раствора и прихватов бурильной колонны.

Улучшению показателей бурения способствует смазывающая и противоизносная способность полимерных растворов за счет образования прочной адсорбционной пленки на трущихся поверхностях. Буровые растворы, содержащие полимеры, обладают ингибирующей способностью, что важно при разбурировании неустойчивых глинистых пород. Флокулирующие свойства полимеров обуславливают высокую степень очистки безглинистых растворов от частиц выбуренной породы. Широкое применение полимеров в составе бурового раствора позволяет сократить расход химических реагентов и материалов, уменьшить затраты физического труда, что способствует сокращению сроков строительства скважин и экономии материальных затрат.

Одной из лучших полимерных основ для буровых растворов являются реагенты полисахаридной природы, которые проявляют высокие эксплуатационные свойства, одновременно легко подвергаются деструкции и тем самым сохраняют естественную проницаемость коллекторов и не загрязняют окружающую среду. Полисахариды способны во время строительства скважины образовывать кольматационный экран, способный не пропускать фильтраты буровых и цементных растворов в продуктивный пласт и со временем саморазрушаться (деструкция до простых сахаров), восстанавливая первоначальную проницаемость коллектора. Широкое применение полимеров в составе бурового раствора позволяет сократить расход химических реагентов и материалов, уменьшить затраты физического труда, что способствует сокращению сроков

строительства скважин и экономии материальных затрат. Недостатки полимерных растворов на основе полисахаридов: низкая стойкость к действию ионов кальция и других поливалентных металлов; высокая стоимость.

2.7.3. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ПАВ

Использование синтетических ПАВ, изменяющих физико-химическую природу фильтрата, позволяет вместе с другими технологическими приемами обеспечить наименьшее снижение проницаемости нефтенасыщенных коллекторов.

Основные преимущества добавки ПАВ к технической воде:

- интенсификация процесса разрушения горных пород на забое;
- снижение силы трения между стенками скважины (аксиальное трение) и бурильными трубами, а также износа последних;
- повышение износостойкости породоразрушающего инструмента.

2.7.4. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ СОЛЕЙ

Солевые растворы (NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ и др.) применяют в следующих случаях:

- при бурении в многолетнемерзлых породах (ММП);
- при бурении в отложениях солей;
- в качестве буферной жидкости при тампонировании скважин.

При бурении скважин в ММП (распространены более чем на половине территории России, мощность их достигает до нескольких сотен метров, температура достигает минус 9 °С, обычно – минус 4–6 °С) применяются водные растворы NaCl, реже CaCl₂. Концентрация соли в растворе выбирается в соответствии с температурой ММП.

2.8. БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ (ГЕТЕРОГЕННЫЕ)

2.8.1. ГЛИНИСТЫЕ СУСПЕНЗИИ И СУСПЕНЗИИ ИЗ ВЫБУРЕННЫХ ПОРОД

Эти растворы представляют собой водные суспензии, образованные в процессе бурения путем «самозамеса» из разбуриваемых пород. Нестабилизированные глинистые суспензии и суспензии из выбуренных пород применяют в основном при бурении с поверхности в сравнительно устойчивом разрезе, сложенном малопроницаемыми породами. В зависимости от типа исходной глины и состава разбуриваемых пород, такие растворы имеют в среднем следующие показатели: плотность 1050–1240 кг/м³, условная вязкость 25–50 с. Применение глинистых

растворов обусловлено относительной доступностью и дешевизной сырья для их приготовления, их особыми, в какой-то мере универсальными, свойствами: способностью образовывать малопроницаемую фильтрационную корку на стенках скважины; способностью удерживать во взвешенном состоянии частицы выбуренной породы и утяжелителя; возможностью регулирования реологических, структурно-механических и фильтрационных свойств в широком диапазоне.

2.8.2. ПОЛИМЕРНЫЕ НЕДИСПЕРГИРУЮЩИЕ БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ

Это водные растворы высокомолекулярных полимеров, структурированные добавками бентонита в низкой концентрации. Такого рода растворы предупреждают диспергирование разбурываемых пород и повышение содержания твердой и глинистой фаз в растворе. Характеризуются низким содержанием глинистой фазы, что способствует улучшению показателей бурения (повышению механической скорости проходки и проходки на долото). Главная проблема применения полимерных недиспергирующих растворов – предотвращение обогащения их выбуренной породой. Поэтому в состав раствора вводят специальные реагенты-флокулянты селективного действия, флокулирующие кальциевую глину и грубодисперсную фракцию выбуренной породы. Термостойкость полимерных недиспергирующих растворов зависит от применяемых полимеров. Наибольшую термостойкость (до 250 °C) имеют растворы на основе акриловых полимеров.

Полимерные недиспергирующие растворы предназначены для массового бурения эксплуатационных и разведочных скважин в отложениях, характеризующихся высоким содержанием глин, в том числе (до 80 %) высококоллаидальных и потенциально неустойчивых, и в крепких, устойчивых карбонатно-глинистых разрезах, а также для вскрытия продуктивных пластов.

Один из основных показателей качества полимерного недиспергирующего раствора – низкое содержание глинистой фазы, объемная доля которой не должна превышать 1,5–2 %.

2.8.3. ГУМАТНЫЕ РАСТВОРЫ

К этому виду относится буровой глинистый раствор, стабилизированный углещелочным реагентом. Применяют такой раствор при бурении в сравнительно устойчивом разрезе, в котором отсутствуют набухающие и диспергирующиеся глинистые породы. Допустимая минерализация для гуматных растворов не более 3 %, термостойкость их в этих условиях не превышает 120–140 °C.

2.8.4. ЛИГНОСУЛЬФОНАТНЫЕ РАСТВОРЫ

Лигносульфонатные растворы – буровые глинистые растворы, стабилизированные лигносульфонатными реагентами (иногда в сочетании

с УЩР). Используются при разбурировании глинистых отложений, гипсов, ангидритов и карбонатных пород. Главной функцией лигносульфонатных реагентов является понижение вязкости, основанное на сочетании стабилизирующего и ингибирующего эффектов. Термостойкость раствора до 130 °С.

2.8.5. ХРОМЛИГНОСУЛЬФОНАТНЫЕ РАСТВОРЫ

Это буровые глинистые растворы, стабилизированные хромлигносульфонатными (феррохромлигносульфонатными) реагентами: оксидом, ФХЛС, КССБ-4 или указанными реагентами в сочетании с полимерами (КМЦ, М-14, метас, гипан). Они предназначены для разбурирования глинистых и аргиллитоподобных пород при высоких забойных температурах. Отличаются более высокой по сравнению с гуматными и лигносульфонатными растворами устойчивостью к загущающему действию глин и более высокой термостойкостью (до 180 °С). Наибольший разжижающий эффект достигается при рН бурового раствора 9–10.

В хромлигносульфонатный, как и в лигносульфонатный, можно перевести любой пресный раствор. Регулирование технологических показателей хромлигносульфонатного раствора аналогично регулированию показателей лигносульфонатного. Показатель фильтрации регулируется добавками полимерного реагента (0,5–1 кг реагента на 1 м³ бурового раствора).

В отдельную группу выделяются буровые растворы на водной основе с ингибирующим действием. Такие системы созданы для предупреждения аварий и осложнений, связанных с осыпями и обвалами неустойчивых глин. Этот вид осложнений при бурении вызывает наибольшие потери, которые нередко заканчиваются ликвидацией скважин, поэтому трудно переоценить роль буровых растворов в решении этой нелегкой задачи. Процесс набухания глин можно регулировать физико-химическими методами, именно этот процесс и называется ингибированием. Он достигается применением в растворах электролитов (солей) в определенных концентрациях, превышающих порог коагуляции. Известные растворы этого типа: алюминатный, гипсовый, известковый, гипсоизвестковый, хлоркальциевый, силикатный, калиевый. Из их числа наиболее эффективным является калиевый раствор.

Важным условием применения раствора является величина рН, которую необходимо поддерживать на уровне 9–10. Интенсивность ингибирования возрастает с повышением температуры. В последние годы разработан ряд дополнительных органических ингибиторов, усиливающих действие калиевого раствора. Это сульфированный асфальт (Праестол, Сайдрилл и т.д.) и гликоли различного строения и молекулярного веса (Гликойл, Ск-полиэфирный, АДН и т.д.). Благодаря применению таких систем полностью удастся избежать осыпей неустойчивых глин даже в особо сложных геологических условиях.

Гидрофобизирующие растворы содержат в качестве ингибирующих добавок вещества, вызывающие гидрофобизацию глинистых пород,

кремнийорганические соединения или соли высших жирных или нафтеных кислот. Эти соединения адсорбируются на глинистых минералах, создавая гидрофобный барьер, препятствуют контакту глин с дисперсионной средой (водой). Существует ряд разновидностей растворов гидрофобизирующего действия. Растворы с кремнийорганическими соединениями содержат в качестве ингибирующей добавки кремнийорганические соединения (например, ГКЖ-10, ГКЖ-11). В состав раствора кроме ГКЖ входят вода, глина и полимерный реагент-понижитель фильтрации, в качестве которого используют КМЦ, КССБ, ПАА и др. Защитные реагенты КМЦ, КССБ, полиакриламид в сочетании с кремнийорганической жидкостью проявляют высокое стабилизирующее действие на коллоидную фазу бурового раствора. Растворы, обработанные защитными реагентами и ГКЖ, являются термостойкими. Раствор готовят непосредственно в процессе бурения при циркуляции технической воды через скважину.

2.9. ГОМОГЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ РАСТВОРЫ

К гомогенным буровым промывочным жидкостям относятся нефть и дизельное топливо.

Обычно нефть и нефтепродукты определенного состава используются в качестве: дисперсионной среды растворов на углеводородной основе (РУО) и гидрофобных эмульсий; дисперсной фазы гидрофильных эмульсий (в качестве противоприхватной добавки наряду с неполярными жидкостями растительного и животного происхождения); самостоятельных очистных агентов.

2.10. ГЕТЕРОГЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ РАСТВОРЫ

В состав раствора на углеводородной основе входят: углеводород (нефть, дизельное топливо, масло и др); высокоокисленный битум; гидроокись кальция (CaO); глина, в том числе органобентонит; барит (при необходимости утяжеления РУО); небольшое количество эмульгированной воды.

РУО по сравнению с буровыми растворами на водной основе имеют целый ряд преимуществ: обладают высокой стабильностью во времени (можно длительно хранить и многократно использовать); инертны в отношении глин и солей; обладают хорошими антикоррозионными и триботехническими свойствами, могут утяжеляться любыми стандартными утяжелителями; обладают высокой термостойкостью (до $220\text{ }^{\circ}\text{C}$); почти не фильтруются в проницаемые пласты, а их фильтрат не оказывает вредного влияния на продуктивные нефтяные горизонты.

Недостатками, сдерживающими широкое применение РУО, являются:

- высокая стоимость и дефицитность основных компонентов;
- пожароопасность;
- трудность очистки от шлама;
- трудность проведения электрометрических работ;
- экологическая вредность.

Основная область применения РУО: вскрытие продуктивных нефтяных пластов с низким пластовым давлением. Кроме этого, РУО применяют при бурении скважин в условиях высоких положительных и отрицательных (бурение во льдах) забойных температур, а также для проходки соленосных толщ и высокопластичных глинистых пород.

Первый отечественный РУО имел следующий состав: дизельное топливо – 80 %; высокоокисленный битум – 16 %; окисленный парафин – 3 %; каустическая сода (NaOH) – 1 %. Несколько позже для структурирования РУО в него стали добавлять тонкоразмолотую негашеную известь – CaO. Такие растворы получили название известково-битумных растворов (ИБР). В настоящее время наиболее распространены ИБР-2 и ИБР-4.

ИБР является раствором специального назначения. Применяется при разбуривании легко набухающих, склонных к обвалам глинистых пород, при разбуривании соленосных отложений, представленных высокорастворимыми солями (преимущественно поливалентных металлов), а также при вскрытии продуктивных пластов с низкими коллекторскими свойствами. Благодаря хорошим смазочным свойствам ИБР повышает износостойкость долот. Раствор обладает высокой термостойкостью (200–220 °C).

Инвертный эмульсионный раствор (ИЭР) представляют собой гидрофобно-эмульсионно-суспензионную систему. Дисперсионная среда ИЭР: дизельное топливо, или разгазированная нефть (с температурой вспышки > 70 °C). Дисперсная фаза ИЭР: жидкая – минерализованная CaCl₂ (NaCl, MgCl₂) техническая или пластовая вода (содержание соли 180–240 кг/м³); твердая – молотая негашеная известь (гидроокись кальция – CaO), глинопорошок (ПББ, ПБВ), железный купорос, хлорное железо, мел (утяжелитель), барит (утяжелитель). Для эмульгирования воды в углеводородной среде используют следующие ПАВ: эмультал; окисленный петролатум; СМАД-1; высокоокисленный битум и другие.

Соотношение водной и углеводородной фаз в ИЭР изменяется в диапазоне от 60:40 до 40:60.

Различают несколько видов ИЭР:

- ВИЭР (высококонцентрированный ИЭР);
- ТИЭР (термостойкий ИЭР);
- эмульжел (ИЭР, содержащий железный купорос);
- ГЭР (гидрофобно-эмульсионный раствор).

Перечисленные виды ИЭР различаются между собой номенклатурой используемых ПАВ и активных твердых веществ. Основным недо-

Таблица 2.2

Достоинства и недостатки буровых растворов различных типов

Достоинства	Недостатки
<i>Бентонитовый глинистый раствор</i>	
Низкая стоимость, простота состава, не загрязняет окружающую среду	Отсутствие ингибирующей способности, плохие смазочные свойства, загрязнение продуктивного пласта, проблемы с фильтрационной коркой
<i>Полимерно-хлоркалиевые растворы</i>	
Ингибирующая способность, удовлетворительные смазочные свойства, слабое загрязняющее действие на продуктивный пласт	Низкая термостабильность, необходимость сброса части раствора и разбавления для поддержания реологических свойств
<i>Кальцевые глинистые растворы</i>	
Ингибирующая способность, устойчивость к действию солей, H_2S и CO_2 , незначительное загрязнение продуктивного пласта	Ограниченная ($< 120\text{ }^{\circ}C$) термостабильность, плохие смазочные свойства, высокий pH
<i>Лигносульфатные глинистые растворы</i>	
Повышенная термостабильность, улучшенные реологические свойства, повышают устойчивость стенок скважины, успешно работают в различных условиях	Плохие смазочные свойства, экологическая опасность применения
<i>Соленые глинистые растворы</i>	
Применяются при разбуривании соленых отложений, обладают ингибирующей способностью, улучшают устойчивость стенок скважины	Возможны непредсказуемые изменения свойств при наличии в разрезе пропластков калийно-магниевых солей, не обладают смазочными свойствами, ограниченная термостабильность ($< 150\text{ }^{\circ}C$)
<i>Растворы на нефтяной основе</i>	
Дешевизна, сильная ингибирующая способность, тонкая фильтрационная корка, хорошая устойчивость к обогащению твердой фазой, отличные смазочные свойства, низкая коррозионная активность, сохранение коллекторских свойств пласта, высокая термостабильность в различных условиях	Неблагоприятное воздействие на окружающую среду, высокая стоимость, трудности в эксплуатацию, пожароопасность
<i>Известково-битумный раствор</i>	
Инертность по отношению к глинам, высокое качество вскрытия пласта, улучшенные реологические характеристики, пониженная фильтрация	Сложность приготовления, выше стоимость (в сравнении с БПЖ на нефтяной основе), высокая токсичность и пожароопасность
<i>Эмульсионно-гелевый раствор</i>	
Повышенные ингибирующие свойства, высокое качество вскрытия пласта, улучшенные реологические характеристики, пониженная фильтрация	Сложность приготовления и поддержания необходимых технологических параметров, высокая токсичность и пожароопасность
<i>Растворы на углеводородной основе</i>	
Инертность по отношению к глинам, высокое качество вскрытия пласта, улучшенные реологические характеристики, пониженная фильтрация	Высокая токсичность и пожароопасность

статком ИЭР (кроме общих недостатков с РУО) является их обратимость (переход обратной эмульсии в прямую) при повышенном содержании твердой фазы.

Высококонцентрированный инвертный эмульсионный раствор (ВИЭР) разработан во ВНИИБТ и относится к системам на нефтяной основе, получаемым с помощью специального эмульгатора – эмультала. ВИЭР предназначен для применения при бурении скважин с забойной температурой, не превышающей 70 °С. В указанных условиях ВИЭР устойчив при наличии большого количества выбуренной породы и отличается высокой стабильностью свойств. Термостойкость ВИЭР на основе эмультала можно повысить введением в его состав окисленного битума в виде 15–20%-ного битумного концентрата.

Термостойкий инвертно-эмульсионный раствор (ТИЭР) – это инвертная эмульсия на основе мыльного олеогеля (наиболее жирных кислот окисленного петролатума), катионоактивных ПАВ (АБДМ-хлорида) и органофильных глин, получаемых путем модификации бентонита в среде базовой эмульсии. ТИЭР применяют при бурении скважин с забойной температурой до 200 °С. Преимущества ТИЭР заключаются в низкой эффективной вязкости, высоком сдвиговом разжижении и выносящей способности, обеспечиваемой быстрым восстановлением вязкости в зоне выше забоя и большой скоростью набора прочности структуры.

Преимущества и недостатки основных типов буровых растворов приведены в табл. 2.2.

Литература

1. Шаманов С.А. Бурение и закачивание горизонтальных скважин. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2001. – 190 с.
2. Булатов А.И., Проселков Ю.М., Шаманов С.А. Техника и технология бурения нефтяных и газовых скважин. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр». – 2003. – 1007 с.
3. G. Robello Samuel, Xiushan Liu. Advanced Drilling Engineering: Principles and Designs. – GULF Publishing Company (TX), 2009. – 504 p.
4. Ryen Caenn, Henry C.H. Darley, George R. Gray. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, Sixth Edition. – Burlington: Gulf professional publishing, 2011. – 701 p.
5. Овчинников В.П., Аксенова Н.А. Буровые промывочные растворы: Учебное пособие для вузов. – Тюмень: Изд-во «Экспресс», 2008. – 309 с.
6. Калинин А.Г., Левицкий А.З., Мессер А.Г., Соловьев Н.В. Практическое руководство по технологии бурения скважин на жидкие и газообразные полезные ископаемые: Справочное пособие/Под ред. А.Г. Калинина. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2001. – 450 с.
7. ПБ 08-624-03. Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности. – М.: Госгортехнадзор РФ, 2003. – 206 с.
8. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика/Избр. труды. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
9. Applied mud Technology, IMOC services a division of Halliburton Company. – Houston, 2011. – 349 p.

10. *Бентониты и бентонитоподобные глины*/Труды ЦНИИГеолнеруд. – Казань, 2005. – 320 с.
11. *Пат. 2148068* РФ МПК 1С 09 К 7/02. Способ получения глинопорошка для буровых растворов/Б.А. Растегаев, А.И. Пеньков, Л.П. Вахрушев и др.: Заявл. 05.03.98; Оpubл. 27.04.00, БИ № 14, 2000.
12. *ASME Shale Shaker Committee. Drilling Fluids Processing Handbook*. Burlington: Gulf professional publishing, Elsevier, 2011. – 700 p.
13. *Ryen Caenn, Henry C.H. Darley, George R. Gray. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, Sixth Edition. – Burlington: Gulf professional publishing, 2011. – 701 p.
14. *Wurzburg O.B. Modified Starches: Properties and Uses*/CRC Press, Inc. Boca Raton, Fla., 1986. – 450 p.
15. *Kirsner J. et al. Additive for oil-based drilling fluids: US Patent 7,008,907 B2*, 2006.
16. *Quintero L. An Overview of Surfactant Applications in Drilling Fluids for the Petroleum Industry*//Journal of Dispersion Science and Technology Volume 23, Issue 1–3, 2002. – P. 393–404.
17. *Lyons W.C. Air and Gas Drilling Manual: Applications for Oil and Gas Recovery Wells and Geothermal Fluids Recovery Wells*. – Burlington: Gulf professional publishing, 2009. – 308 p.
18. *Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам*. – Оренбург, 2005. – 663 с.

3

ЦЕМЕНТИРОВАНИЕ СКВАЖИН

Цементированием называется процесс заполнения заданного интервала скважины суспензией вяжущих материалов, способной в покое загустевать и превращаться в прочный, практически непроницаемый камень.

В нефтегазодобывающей промышленности цементирование широко применяется для решения следующих задач:

- изоляции насыщенных жидкостями и газом проницаемых горизонтов друг от друга после того, как они вскрыты скважиной;
- создания высокопрочных мостов в скважине, способных воспринимать достаточно большие осевые нагрузки (например, при забурировании новых стволов, при опробовании горизонтов испытателями пластов с опорой на забой и др.);
- создания разобщающих экранов, препятствующих обводнению продуктивных горизонтов;
- удержания в подвешенном состоянии обсадной колонны;
- защиты обсадной колонны от воздействия агрессивных пластовых жидкостей и газов, вызывающих коррозию металла;
- ликвидации поглощения промывочной жидкости;
- упрочнения стенок скважины в неустойчивых породах.

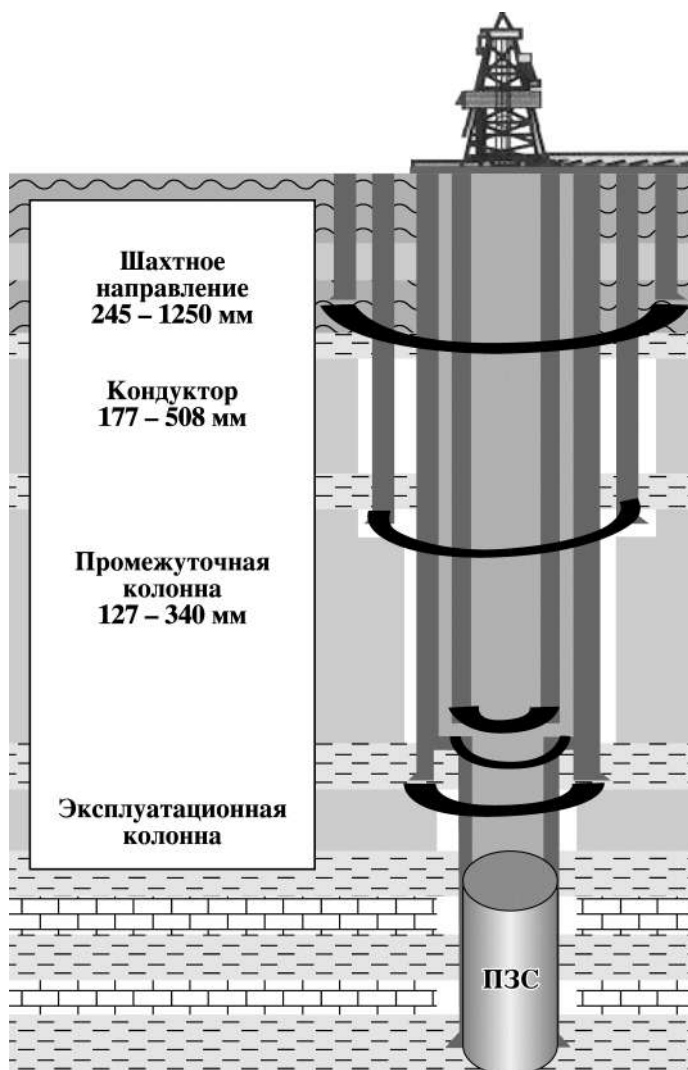
Для разобщения пластов, предотвращения обвалов стенок скважины, предотвращения поглощений и проявлений в скважину спускаются обсадные трубы. В пространство между трубами и стенками скважин закачивается цементный раствор.

Конструкция скважины – это совокупность данных о количестве, глубинах спуска, диаметрах и пространственном расположении обсадных колонн, диаметрах долот под каждую обсадную колонну и интервалах цементирования.

Каждая колонна, входящая в колонну скважины, имеет свое назначение (рис. 3.1).

Шахтное направление – самая большая обсадная колонна, предназначена для предохранения устья скважины от размыва, предохранения стенок скважины от осыпания, направления промывочной жидкости в желобную систему. В зависимости от прочности пород глубина спуска составляет от 5 до 40 м. Диаметр колонны 245–1250 мм.

Рис. 3.1. Схематичное изображение конструкции скважины



Кондуктор – изолирует водоносные пласты, перекрывает неустойчивые породы, обеспечивает возможность установки противобросового оборудования. Глубина спуска от 200 до 800 м. Диаметр колонны 177–508 мм.

Промежуточная колонна – служит для перекрытия пластов при трудных геологических условиях бурения (несовместимые по пластовым давлениям пропластки, зоны высокого поглощения, отложения, склонные к набуханию, осыпанию и т.п.). Диаметр колонны 127–340 мм.

Промежуточные обсадные колонны могут быть следующих видов:

- сплошные – перекрывающие весь ствол скважины от забоя до ее устья независимо от крепления предыдущего интервала;

- хвостовики – для крепления только необсаженного интервала скважины с перекрытием предыдущей обсадной колонны на некоторую величину;

- летучки – специальные промежуточные обсадные колонны, служащие только для перекрытия интервала осложнений и не имеющие связи с предыдущими или последующими обсадными колоннами.

Эксплуатационная колонна – предназначена для разобщения продуктивных горизонтов между собой и от других пластов, а также для транспортирования пластового флюида на поверхность или для нагнетания в пласт жидкости или газа. Иногда в качестве эксплуатационной колонны может быть использована (частично или полностью) последняя промежуточная колонна. Сочетание обсадных колонн различных диаметров, составляющих конструкцию скважины, зависит от диаметра эксплуатационной колонны. Диаметр колонны 114–298 мм.

Цементирование обсадной колонны – одна из самых ответственных операций, от успешности которой зависит дальнейшая нормальная эксплуатация скважины. Способ цементирования выбирают в зависимости от вида колонны, спущенной в пробуренный ствол.

Цементирование включает пять основных видов работ: приготовление тампонажного раствора, закачку его в скважину, подачу тампонажного раствора в затрубное пространство, ожидание затвердения закачанного материала и проверку качества цементировочных работ. Оно проводится по заранее составленной программе, обоснованной техническим расчетом.

Существует несколько способов цементирования. Они различаются схемой подачи тампонажного раствора в затрубное пространство и особенностями используемых приспособлений. Возможны два варианта подачи тампонажного раствора в затрубное пространство: раствор, закачанный внутрь цементируемой обсадной колонны, проходит по ней до башмака и затем поступает в затрубное пространство, распространяясь снизу вверх (по аналогии с промывкой называется цементированием по прямой схеме); тампонажный раствор с поверхности подают в затрубное пространство, по которому он перемещается вниз (цементирование по обратной схеме).

В промышленных масштабах применяют способы цементирования по прямой схеме. Если через башмак обсадной колонны в затрубное пространство продавливают весь тампонажный раствор, то способ называется одноступенчатым (одноцикловым) цементированием. Если обсадная колонна на разных уровнях оснащена дополнительными приспособлениями (заливочными муфтами), позволяющими подавать тампонажный раствор в затрубное пространство поинтервально на разной глубине, то способ цементирования называется многоступенчатым (многоцикловым). Простейший и наиболее распространенный способ многоступенчатого цементирования – цементирование в две ступени (двухступенчатое). Иногда возникает необходимость не допустить проникновения тампонажного раствора в нижнюю часть обсадной колонны,

расположенную в интервале продуктивного пласта; тогда этот интервал в затрубном пространстве изолируется манжетой, установленной на обсадной колонне. Этот способ цементирования называется манжетным. Выделяются также способы цементирования потайных колонн и секций, поскольку тампонажный раствор в этом случае закачивают по бурильной колонне, на которой спускают секцию или потайную колонну.

Факторы, определяющие качество цементирования скважин.

Важность качественного цементирования обусловлена тем, что это заключительный этап строительства скважин, поэтому неудачи при его выполнении могут свести к минимуму ожидаемый эффект, стать причиной неправильной оценки перспективности разведываемых площадей, появления «новых» залежей нефти и, особенно, газа в коллекторах, перетоков флюидов, грифонообразования, газопроявлений и т.д. В настоящее время изучено значительное число факторов, определяющих качество цементирования скважин:

- технологические свойства тампонажных растворов;
- совместимость и взаимосвязь свойств буровых и тампонажных растворов;
- режим движения буровых и тампонажных растворов в заколонном пространстве;
- объем закачиваемого тампонажного раствора, время его контакта со стенкой скважины;
- качество и количество буферной жидкости;
- режим расхаживания колонны в процессе цементирования;
- применение скребков;
- центрирование колонны;
- использование элементов автоматизации, приспособлений и устройств для повышения качества цементирования.

3.1. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТАМПОНАЖНЫХ ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

Для приготовления тампонажных растворов используют следующие материалы:

- Тампонажный материал (вяжущее вещество).
- Жидкость затворения:
 - пресная вода;
 - минерализованная вода;
 - прямая/обратная эмульсия;
 - углеводородная жидкость.
- Добавки, регулирующие свойства тампонажного раствора и образующегося из него цементного камня.

3.2. ТАМПОНАЖНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Тампонажными называются материалы, которые при затворении с водой образуют суспензии, способные в условиях скважины со временем превращаться в практически непроницаемое твердое тело. Самыми распространенными тампонажными материалами являются цементы различных видов. В последние годы расширяется применение также пластических масс и смол.

По ГОСТ 30515-97 в зависимости от вида клинкера цементы подразделяют на основе:

- портландцементного клинкера:
 - портландцемент (без минеральных добавок);
 - портландцемент с добавками (с активными минеральными добавками не более 20 %);
 - шлакопортландцемент (с добавками гранулированного шлака более 20 %);
 - пуццолановый портландцемент (с активными минеральными добавками свыше 20 %);
- глиноземистого (высокоглиноземистого) клинкера:
 - глиноземистый цемент с содержанием Al_2O_3 более 30 и менее 60 %;
 - высокоглиноземистый цемент с содержанием Al_2O_3 60 % и более;
 - гипсоглиноземистый цемент;
- сульфоалюминатного (-ферритного) клинкера.

Портландцемент – это гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путем совместного тонкого измельчения клинкера и гипса, а иногда и специальных добавок. Портландцемент получают тонким измельчением клинкера и гипса. Клинкер – продукт равномерного обжига до спекания однородной сырьевой смеси, состоящей из известняка и глины определенного состава, обеспечивающего преобладание силикатов, алюминатов и алюмоферритов кальция.

Глиноземистый и высокоглиноземистый цементы (по зарубежной номенклатуре – алюминатные цементы) получают размолот соответственно глиноземистого и высокоглиноземистого клинкера. Клинкер глиноземистого (ГЦ) и высокоглиноземистого (ВГЦ) цементов в качестве основных минералов содержит низкоосновные алюминаты кальция (CaO/Al_2O_3 мольн. $< 1,0$), а содержание глинозема в таких цементах находится в пределах от 35 % для ГЦ до 60–80 % для ВГЦ (ГОСТ 969).

Цементный камень из ГЦ характеризуется высокой водонепроницаемостью, морозостойкостью, а также высокой химической стойкостью, в частности, к сульфатной и уголекислотной коррозии, однако не стоек к действию щелочей и свободных кислот. Применяют глиноземистый цемент, чаще всего, при проведении аварийных и ремонтных работ, а также для производства конструкций и материалов в тех случаях, когда требуется быстрое обеспечение прочности.

Шлакопесчаные цементы получают путем совместного помола гранулированного доменного шлака и кварцевого песка, а также портландцементного клинкера. Камень из шлакопесчаных цементов обладает большей прочностью и коррозионной стойкостью в пластовых водах, чем камень из портландцемента.

Облегченные тампонажные цементы предназначены для получения цементных растворов с плотностью менее 1800 кг/м^3 . Приготавливают их путем совместного помола портландцементного клинкера и активной минеральной добавки или путем смешения цементного порошка с тонкоизмельченной добавкой. Минеральную добавку подбирают так, чтобы после помола удельная поверхность ее была $1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ или более. В качестве таких добавок используют диатомит, трепел, опоку, вулканический пепел, пемзу, а также бентонитовые глины и вспученный перлит.

В скважинах с температурой до $60\text{--}80^\circ\text{C}$ широко применяют гелецементы, получаемые путем смешения тампонажного портландцемента с бентонитовым глинопорошком.

Утяжеленные цементы готовят путем совместного помола клинкера с минеральными добавками высокой плотности (4000 кг/м^3 и выше) или путем смешения тампонажного портландцемента с тонкоизмельченной добавкой. В качестве добавок используют барит и железные руды.

Расширяющиеся цементы предназначены для приготовления растворов, расширяющихся при твердении. При цементировании «холодных» скважин используют смеси тампонажного портландцемента ($80\text{--}90\%$ от массы смеси) с гипсоглиноземистым цементом ($10\text{--}20\%$), а также тампонажного портландцемента с молотой негашеной известью.

При цементировании скважин обычно применяют только первый вид – тампонажные цементы на основе портландцемента.

Требования к составу и свойствам тампонажных портландцементов сформулированы в технических условиях:

- ГОСТ 1581-96 «Портландцементы тампонажные. Технические условия» (российский стандарт);
- Спецификация API-10A (наиболее широко используемый в мире стандарт для тампонажного цемента).

3.2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ ТАМПОНАЖНЫХ ПО ГОСТ 1581-96

Тампонажные цементы подразделяются по следующим признакам: вещественный состав, плотность, температура применения, стойкость к агрессивному воздействию на цементный камень пластовых сред (сульфатостойкость).

Типы цемента в соответствии с ГОСТ 1581-96 «Портландцементы тампонажные. Технические условия»:

- I – тампонажный портландцемент бездобавочный;
- I-G – тампонажный портландцемент бездобавочный с нормированными требованиями при водоцементном отношении, равном 0,44;

- I-H – тампонажный портландцемент бездобавочный с нормированными требованиями при водоцементном отношении, равном 0,38;
- II – тампонажный портландцемент с минеральными добавками;
- III – тампонажный портландцемент со специальными добавками, регулирующими плотность цементного теста.

По плотности цементного теста цементы подразделяют на:

- облегченный (Об);
- утяжеленный (Ут).

По температуре применения цементы типов I, II и III подразделяют на цементы, предназначенные для:

- 50 °С – низких и нормальных температур (15–50 °С);
- 100 °С – умеренных температур (51–100 °С);
- 150 °С – повышенных температур (101–150 °С).

По сульфатостойкости цементы подразделяют на:

- типы I, II и III:
 - обычный (требования по сульфатостойкости не предъявляют);
 - сульфатостойкий (СС);
- типы I-G и I-H:
 - высокой сульфатостойкости (СС-1);
 - умеренной сульфатостойкости (СС-2).

3.2.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ ТАМПОНАЖНЫХ ПО СПЕЦИФИКАЦИИ API-10A

Наиболее широко используется в мире стандарт для тампонажного цемента Спецификация API-10A, разработанная Американским Нефтяным Институтом.

Классы цемента в соответствии со Спецификацией API-10A:

• А. Продукт, полученный в результате измельчения портландцементного клинкера и одной или нескольких форм сульфата кальция. Изготовитель может использовать при производстве цемента добавки, но их количество не должно превышать значений, определенных требованиями стандарта ASTM C465 (American Society for Testing and Materials). Этот продукт предназначен для цементирования скважин глубиной до 1800 м в условиях, когда к цементу не предъявляют специальные требования. Этот цемент аналогичен портландцементу типа I по стандарту ASTM;

• В. Продукт, полученный в результате измельчения портландцементного клинкера и одной или нескольких форм сульфата кальция. Изготовитель может использовать другие добавки в соответствии с требованиями ASTM C465. Предназначен для цементирования скважин глубиной до 1800 м в условиях, когда требуется сульфатостойкость цемента. В данном классе выпускается цемент средней (MSR) и высокой (HSR) сульфатостойкости;

• С. Продукт, полученный в результате измельчения портландцементного клинкера и одной или нескольких форм сульфата кальция. Применяется для цементирования скважин глубиной до 1800 м в усло-

виях, когда требуется высокая начальная прочность цементного камня. При этом цемент может быть обычным или средне- и высокосульфатостойким;

- Д. Продукт, полученный в результате измельчения клинкера портландцемента с одной или несколькими формами сульфата кальция. Могут применяться модификаторы твердения. Этот вид цемента используется при цементировании скважин глубиной 1800–3600 м в условиях высоких температур и давлений. Цемент должен быть средне- или высокосульфатостойким;

- Е. Продукт, полученный в результате измельчения клинкера портландцемента и одной или нескольких форм сульфата кальция. Предназначается для цементирования скважин глубиной 1800–4200 м в условиях высоких температур и высокого давления. Применяется цемент среднего или высокосульфатостойкого типов;

- Ф. Продукт измельчения портландцементного клинкера с одной или несколькими формами сульфата кальция. Могут быть использованы модификаторы твердения. Этот класс цемента предназначается для цементирования скважин глубиной 3000–5000 м в условиях высоких температур и давлений. Цемент должен быть средне- или высокосульфатостойким;

- Г. Продукт, полученный в результате измельчения портландцементного клинкера с добавкой одной или нескольких разновидностей сульфата кальция. Предназначен в качестве базового цемента для цементирования скважин глубиной до 2500 м. Выпускается цемент двух сортов: MSR и HSR;

- Н. Продукт, полученный измельчением портландцементного клинкера и сульфата кальция. Предназначается для использования в скважинах глубиной до 2400 м. При введении ускорителей или замедлителей твердения может применяться для цементирования в широком диапазоне температур и давлений. Цемент предназначен в качестве базового цемента, отличается от цемента класса G более грубым помолом;

- J. Продукт. При выпуске не допускается вводить ничего кроме сульфата кальция. Может быть осуществлен совместный помол клинкера, гипса и воды. Могут быть использованы ускорители или замедлители твердения. Предназначен для скважин глубиной 3600–4800 м в условиях экстремально высоких температур и давлений.

Из всех цементов только цемент классов G и H используется регулярно. Цемент классов A, B и C используются в соответствии с запросом потребителя. Другие типы цементов используются редко.

3.2.3. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Исходными компонентами при производстве портландцемента могут служить известняки, мел, гипс, мергели, доменные шлаки, колчеданные (пиритовые) огарки, трепел, опока, диатомит, кварцевый песок.

Портландцемент состоит в основном из четырех компонентов:

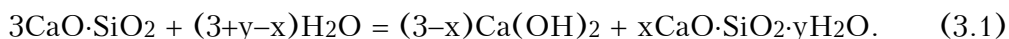
- трехкальциевого силиката $C_3S - 3CaO \cdot SiO_2$;
- двухкальциевого силиката $C_2S - 2CaO \cdot SiO_2$;
- трехкальциевого алюмината $C_3A - 3CaO \cdot Al_2O_3$;
- четырехкальциевого алюмоферрита $C_4AF - 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$.

Эти составы формируются в специальных вращающихся печах при температурах выше 1500 °С при смешении извести, кремнезема, глинозема, оксида железа.

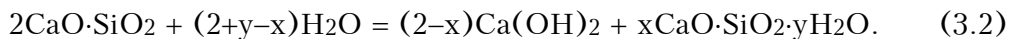
Для получения композиции цементного порошка с требуемыми химическими свойствами берут в определенных пропорциях тонкомолотое сырье. Приготовленная смесь засыпается в печь и превращается в цементный клинкер. Клинкер охлаждают, добавляют 3–5 % гипса и смесь превращают в тонкомолотый портландцемент.

Схватывание цемента обусловлено сложными процессами гидратации и поликонденсации составных частей помолотого клинкера, приводящими к образованию высокомолекулярных силикатов, алюминатов и ферритов кальция.

При действии воды на аллит, являющийся разновидностью трехкальциевого силиката, протекает реакция 3.1, которая в общем виде может быть записана следующим образом:



Гидратация белита (двухкальциевого силиката) протекает по аналогичной схеме (реакция 3.2):



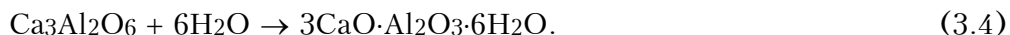
Гидратация силикатной части клинкера протекает с образованием различных продуктов в зависимости от температуры, содержания воды в реакционном объеме, наличия примесей и некоторых других условий.

При нормальной температуре взаимодействие с водой трехкальциевого алюмината происходит по реакции 3.3:

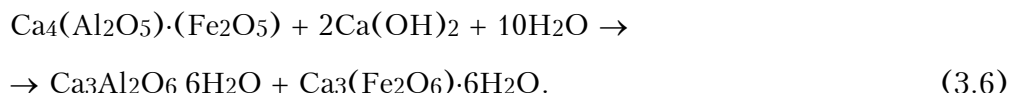
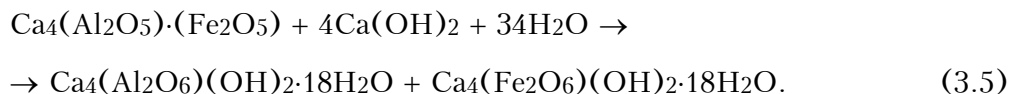


В реакцию вступает гидроксид кальция, выделившийся при гидролизе силикатов кальция. Образующееся соединение называется четырехкальциевым гидроалюминатом.

При температуре выше 60 °С образуется другое соединение – трехкальциевый шестиводный гидроалюминат (реакция 3.4):



Реакции гидратации четырехкальциевого алюмоферрита дают различные гидроалюминаты и гидроферриты кальция, при температурах ниже 60 °С (реакция 3.5), а при температурах выше 60 °С (реакция 3.6):



При температурах выше 160 °С гидратация алюминатных и ферритных минералов клинкера идет с образованием гидроалюминатов и гидроферритов.

При гидратации трехкальциевого алюмината и алюмоферритной фазы в присутствии гипса вместо гидроалюмоферритного твердого раствора образуются гидросульфоалюмоферриты кальция. Существуют две формы гидросульфоалюмоферритов: высокосульфатная или трехсульфатная, имеющая состав $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, и низкосульфатная или моносульфатная, имеющая состав $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times \text{CaSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Моносульфоалюмоферрит схож по кристаллической структуре также с четырехкальциевым гидроалюмоферритом и образует с ним твердые растворы. Высокосульфатная форма может содержать в составе также другие оксиды, например Cr_2O_3 , и другие ионы (кроме SO_4^{2-}) – CO_3^{2-} , Cl^- . Эта группа минералов называется этtringитовой фазой (по названию минерала этtringита $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 31\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$).

Кинетика схватывания цемента представлена на рис. 3.2.

По современным воззрениям, первым шагом гидратации цемента является межфазная реакция на поверхности безводной твердой фазы и воды. При этом выделяется гидроксид кальция, образуя пересыщенный раствор. В этом растворе находятся ионы сульфата и щелочей, а также небольшое количество кремнезема, глинозема и железа. Высокая кон-

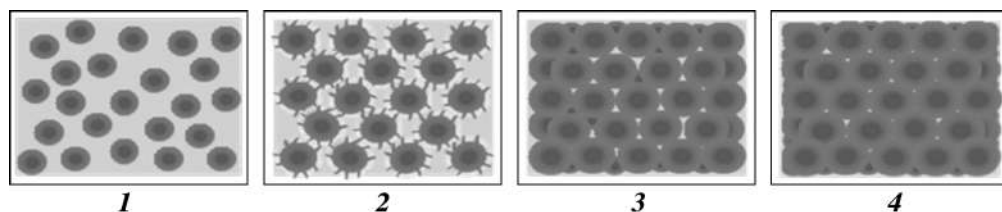


Рис. 3.2. Стадии образования цементного камня:

1 – цементные зерна в воде. Начальный период гидратации; 2 – образование гелевой оболочки на цементных зернах. Скрытый период гидратации; 3 – вторичный рост гелевой оболочки после осматического разрушения первоначальной оболочки, образование волнистых и столбчатых структур на поверхности зерен и в порах цементного камня; 4 – уплотнение структуры цементного камня при последующей гидратации цемента

центрация ионов кальция и сульфат-ионов наблюдается непродолжительное время после затворения цемента водой, так как в течение нескольких минут из раствора начинают осаждаться первые новообразования – гидроксид кальция и этtringит.

Приблизительно через час наступает вторая стадия гидратации, для которой характерно образование очень мелких гидросиликатов кальция. Вследствие того, что в реакции принимают участие лишь поверхностные слои зерен цемента, вновь образующиеся гидратные фазы, получившие название цементного геля, характеризуются очень тонкой гранулометрией, при этом размер зерен цемента уменьшается незначительно. Новообразования в первую очередь появляются на поверхности цементных зерен. С увеличением количества новообразований и плотности их упаковки, пограничный слой становится малопроницаем для воды примерно в течение 2–6 часов. Вторую стадию замедленной гидратации принято называть «скрытым или индукционным периодом» гидратации цемента.

В течение скрытого периода цементное тесто представляет собой плотную суспензию, стабилизированную действием флокулообразующих сил. Однако силы притяжения между цементными частицами в воде относительно слабы. Цементное тесто приобретает связанность и подвижность.

В течение скрытого периода происходит постепенное поглощение поверхностными оболочками цементных зерен воды, толщина водных прослоек между зернами уменьшается, постепенно понижается подвижность цементного раствора. Внутренние слои цементных зерен, реагируя с водой, стремятся расшириться. В результате наступает разрушение гелевых оболочек, облегчается доступ воды вглубь цементных зерен и ускоряется процесс гидратации цемента.

Затем наступает третья стадия процесса гидратации. Она характеризуется началом кристаллизации гидроксида кальция из раствора. Этот процесс происходит очень интенсивно. Так как на этом этапе количество гидратных фаз относительно мало, то в пространстве между частицами цемента происходит свободный рост тонких пластинок гидроксида кальция, гидросиликатов кальция и этtringита в виде длинных волокон, которые образуются одновременно. Волокна новообразований создают пространственную сеть, усиливая сцепление между гидратными фазами и зернами цемента. Число контактов между гидратными фазами увеличивается, цементное тесто схватывается, затвердевает, образуется цементный камень. Образовавшаяся структура сначала является очень рыхлой, но постепенно она уплотняется, объем пор и их размеры уменьшаются, возрастает количество контактов между новообразованиями, утолщаются и уплотняются гелевые оболочки на зернах цемента, срастающиеся в сплошной цементный гель, с включениями непрореагировавших центров цементных зерен. В результате возрастает прочность цементного камня. Цемент в тампонажных растворах редко гидратирует полностью. При обычных сроках твердения успевает прогидратировать только часть цемента, поэтому даже при отношении

вода–цемент $V/C = 0,5$ и выше в цементе сохраняются непрогидратировавшие зерна. В результате общая гидратация может никогда не закончиться.

3.3. ТАМПОНАЖНЫЕ РАСТВОРЫ

Тампонажные цементы, из которых изготавливают тампонажные растворы, могут быть классифицированы по признакам, представленным в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Классификация тампонажных растворов

<p>По вещественному составу в зависимости от содержания добавок:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Без добавок; • С добавками 	<p>По температуре применения (°C):</p> <ul style="list-style-type: none"> • Для низких температур (ниже 15); • Для нормальных температур (от 15 до 150); • Для умеренных температур (от 50 до 100); • Для повышенных температур (от 100 до 150); • Для высоких температур (от 150 до 250); • Для сверхвысоких температур (выше 250); • Для циклически меняющихся температур
<p>По плотности тампонажного раствора (кг/м³):</p> <ul style="list-style-type: none"> • Легкие (ниже 1400); • Облегченные (1400–1650); • Нормальные (1650–1950); • Утяжеленные (1950–2300); • Тяжелые (выше 2300) 	<p>По устойчивости тампонажного камня к воздействию агрессивных пластовых вод:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Устойчивые только к хлоркальциево-натриевым водам; • Устойчивые к сульфатным водам, а также к хлоркальциево-натриевым; • Устойчивые к кислым (углекислым, сероводородным) водам; • Устойчивые к магниальным водам; • Устойчивые к полиминеральным водам
<p>По объемным деформациям тампонажного камня при твердении в водной среде в 3-суточном возрасте:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Цементы, к которым требования не предъявляют; • Безусадочные с расширением < 0,1 %; • Расширяющиеся с расширением > 0,1 % 	<p>По природе жидкости затворения:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Тампонажные растворы на водной основе; • Тампонажные растворы на углеводородной основе; • Эмульсионные тампонажные растворы; • Аэрированные тампонажные растворы

3.4. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Значение плотности цемента и других измельченных тампонажных материалов используют для определения расчетным путем плотности тампонажного раствора при заданном водоцементном отношении и расхода цемента и порошкообразных добавок к нему на операцию цементирования.

Определение плотности выполняют методом измерения объема вытесненной жидкости при засыпке в нее известной массы испытуемого материала. Для определения плотности сыпучих порошкообразных материалов используют волюметр Ле-Шателье–Кандло, представляющий собой мерную колбу емкостью 100–150 см с длинной узкой горловиной и уширением на ней.

Плотность тампонажного портландцемента, не содержащего каких-либо добавок, 3100–3200 кг/м³. Если в цементе содержатся минеральные добавки, его плотность снижается до 2800–2900 кг/м³; при большом содержании минеральных добавок (свыше 20 %) плотность может снизиться до 2700 кг/м³. Бесклинкерные тампонажные цементы (например, шлакопесчаный цемент) могут иметь плотность 2600–2800 кг/м³. Плотность же цемента, специально приготовленных для получения утяжеленных цементных растворов, достигает 3600 кг/м³.

3.4.1. УДЕЛЬНАЯ НАСЫПНАЯ МАССА

Удельная насыпная масса – это масса цемента в единице объема с учетом вовлеченного при насыпании цемента воздуха.

Величину удельной насыпной массы необходимо знать при расчете количества сухого порошкообразного тампонажного материала, которое может вместить бункер цементосмесительной машины, стандартный бумажный мешок и любая другая емкость, затариваемая цементом.

Удельную насыпную массу определяют способом насыпания по определенной методике измельченного материала в сосуд известной емкости. По величинам массы тампонажного материала и занимаемого им объема рассчитывают данную характеристику.

Удельная насыпная масса тампонажных цемента существенно зависит от состава и тонкости помола. Например, тампонажный портландцемент имеет удельную насыпную массу в рыхлом состоянии 1000–1200 кг/м³, в уплотненном состоянии 1500–1600 кг/м³. Облегченные цементы, с большим содержанием тонкодисперсных компонентов характеризуются пониженными значениями удельной насыпной массы: 800–900 кг/м³ в рыхлом состоянии, 1200–1300 кг/м³ в уплотненном состоянии.

3.4.2. УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ЦЕМЕНТА

Степень дисперсности тампонажных материалов влияет практически на все основные свойства цементного раствора и камня через величину смачиваемой и химически реагирующей поверхности. Количественно степень дисперсности может быть оценена удельной поверхностью, под которой понимают суммарную поверхность частиц в единице массы порошка ($\text{м}^2/\text{кг}$). Измерение удельной поверхности осуществляют прибором ПСХ-4 или ПСХ-8А методом Козени–Кармана по воздухопроницаемости и пористости их уплотненного слоя. Испытание основано на измерении сопротивления, которое оказывает слой уплотненного порошка при фильтрации через него воздуха. С помощью этого метода оценивают величину «сглаженной» поверхности частиц, без учета возможных неровностей и трещин на поверхности частиц.

3.5. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО РАСТВОРА

3.5.1. ВОДОЦЕМЕНТНОЕ ОТНОШЕНИЕ

Отношение массы воды (m_v) к массе сухого цемента ($m_{\text{сц}}$) называется водоцементным отношением:

$$В/Ц = m_v / m_{\text{сц}}. \quad (3.7)$$

Если взять постоянное В/Ц, то при различных удельных поверхностях сухого цементного материала получим разные плотности растворов, так как потребное количество воды у разных сухих цементных смесей будет различно.

3.5.2. ПЛОТНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО РАСТВОРА

Требуемую плотность цементного раствора определяют на основании геологических характеристик пород, слагающих разрез скважины, по условию недопущения разрыва пород или поглощения раствора в слабые пласты:

$$\rho_{\text{цр}} < \frac{P_{\text{погл}} - P_{\text{гд}}}{\rho g H_{\text{пл}}}; \quad (3.8)$$

$$P_{\text{скв}} = P_{\text{стат}} + P_{\text{гд}} < P_{\text{погл}}, \quad (3.9)$$

где $\rho_{\text{цр}}$ – плотность цементного раствора, $\text{кг}/\text{л}$; $P_{\text{погл}}$ – давление поглощения (гидроразрыва) слабого пласта, Па; $P_{\text{гд}}$ – гидродинамические потери давления в скважине, Па; ρ – плотность воды, $\text{кг}/\text{л}$; g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; $H_{\text{пл}}$ – глубина расположения слабого пласта, м; $P_{\text{скв}}$ – давление в скважине напротив слабого пласта, Па;

$P_{\text{стат}}$ – гидростатическое давление в скважине напротив слабого пласта, Па.

Используя рассчитанную плотность цементного раствора, подбирают материалы и добавки, а также водоцементное отношение для приготовления этого раствора. От величины плотности зависит также степень вытеснения промывочной жидкости. Плотность цементного раствора измеряют ареометром АГ-1 или АБР-1 или с помощью специальных рычажных весов для раствора, например FANN 144 или OFITE 100-60.

3.6. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО РАСТВОРА

Реологические характеристики цементного раствора необходимо знать для расчета гидравлической программы цементирования обсадной колонны. Измерение реологических параметров проводят с помощью ротационного вискозиметра. Показания вискозиметра можно использовать для оценки седиментационной устойчивости раствора.

Метод основан на измерении показания угла поворота цилиндра вискозиметра при различных скоростях вращения, при увеличении скорости $\theta_{ув}$, а затем, обратно, при снижении скорости $\theta_{ум}$. После снятия показаний на разных скоростях определяют статическое напряжение сдвига (СНС) при 3 об/мин после 10 с и 10 мин состояния покоя.

Ротационный вискозиметр имеет три константы: k_1 – торсионную константу на единицу отклонения, она зависит от жесткости пружины; k_2 – константу напряжения сдвига для эффективной площади внутри цилиндра [см³]; k_3 – константа скорости сдвига [с⁻¹/об/мин].

Используя эти константы и снимаемые с прибора показания, можно рассчитать ряд реологических параметров исследуемого раствора:

$$\gamma = k_3 \cdot n; \quad (3.10)$$

$$\tau = k_1 \cdot k_2 \cdot \theta; \quad (3.11)$$

$$\eta = \tau / \gamma, \quad (3.12)$$

где γ – скорость сдвига, с⁻¹; τ – напряжение сдвига, Па; η – вязкость, Па·с.

При вычислении углов закручивания для каждой скорости, можно определить осаждаемость цементного раствора:

если $\frac{\theta_{ув}}{\theta_{ум}} \sim 1$, то раствор считается неосаждающимся, свойства не

зависят от времени при средней температуре теста;

если $\frac{\theta_{ув}}{\theta_{ум}} < 1$, то раствор считается склонным к осаждению;

если $\frac{\theta_{ув}}{\theta_{ум}} > 1$, то раствор считается склонным к гелеобразованию.

Для расчета реологических параметров в полевых условиях применяют следующие формулы:

$$\eta = \theta_{500} / 2; \quad (3.13)$$

$$\eta_{пл} = \theta_{600} - \theta_{300}; \quad (3.14)$$

$$\tau_0 = 0,479(\theta_{300} - \eta_{пл}); \quad (3.15)$$

$$\tau'_0 = 0,51 \times (\theta_{300} - \eta_{пл}), \quad (3.16)$$

где η – кажущаяся вязкость, сП; $\eta_{пл}$ – пластическая вязкость, сП; τ_0 – приблизительное значение динамического напряжения сдвига, Па; τ'_0 – точное значение динамического напряжения сдвига, Па; θ_{300} и θ_{600} – показания вискозиметра при 300 и 600 об/мин соответственно.

3.6.1. РАСТЕКАЕМОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО РАСТВОРА

В течение времени, пока цементный раствор закачивают в заданный интервал скважины, он должен оставаться легкоподвижным. **Растекаемость** – это условная мера подвижности или прокачиваемости свежеприготовленного раствора. Ее измеряют по ГОСТ 26798.1-96 с помощью прибора, называемого КР-1 (конус АзНИИ).

Цементный раствор наливают в конус вровень с верхним торцом. Затем конус без промедления плавно поднимают вверх. Раствор растекается по стеклу, покрывающему шкалу. Средний диаметр круга расплыва цементного раствора характеризует растекаемость раствора.

Цементный раствор считают достаточно подвижным, если его растекаемость равна не менее 18 см. Растекаемость зависит от тонкости помола цемента. Увеличить ее можно повышением водоцементного отношения или введением в цементный раствор реагента-понижителя вязкости (пластификатора).

3.6.2. КОНСИСТЕНЦИЯ И СРОКИ ЗАГУСТЕВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО РАСТВОРА

Спустя некоторое время после затворения и механического перемешивания цементного раствора, в нем начинает проявляться способность к структурообразованию, которое выражается последовательно в загустевании и схватывании растворов. Время загустевания должно быть несколько больше времени, потребного для приготовления, закачивания и продавливания тампонажного раствора в заколонное пространство скважины.

Определение сроков загустевания и времени схватывания цементного раствора основано на методе измерения консистенции при создании условий, приближенных к условиям внутри скважины, с помощью

консистометра высокого давления модели CHANDLER 7222. Диапазон изменений давления – от атмосферного до 154 МПа, диапазон изменения температур – от 0 до 205 °С. Консистометр высокого давления CHANDLER 7222 имеет встроенный графопостроитель, который рисует кривые изменения давления, температуры и консистенции.

Сроки схватывания цементного раствора – время между моментом запуска набора температуры и давления на консистометре высокого давления и моментом, при котором консистенция раствора достигает 100 В_с.

Сроки загустевания цементного раствора – это время между моментом запуска набора температуры и давления на консистометре высокого давления и моментом, при котором раствор оказывается не прокачиваемым. По спецификации API-10A это время соответствует значению консистенции равному 70 В_с, а по ГОСТ 26798.1-96 это время соответствует значению консистенции 30 УЕК (Примечание: 1В_с = = 1УЕК = 0,1 Па·с = 1 сП).

3.6.3. СРОКИ СХВАТЫВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО РАСТВОРА

При проведении цементировочных работ необходимо знать срок, в течение которого цементный раствор в условиях данной скважины сохраняет подвижность (прокачиваемость), а также срок, необходимый для превращения раствора в камень. Эти сроки называют соответственно началом и концом схватывания и определяют с помощью прибора Вика путем периодического измерения глубины погружения в образец твердеющего раствора иглы стандартного размера под действием постоянной нагрузки. Промежуток времени от момента затворения до момента, когда игла при погружении в образец не доходит до дна кольца с раствором на 1–2 мм, называют сроком начала схватывания. Промежуток времени от момента затворения до момента, когда игла погружается в раствор не более чем на 1 мм, называют сроком конца схватывания.

Прибор Вика ОГП-1 предназначен для определения сроков схватывания цементного раствора при атмосферном давлении.

Для определения сроков схватывания при температурах до 250 °С и давлениях до 100 МПа предназначена установка УС-1М. Также для различных термобарических условий используют ультразвуковой анализатор прочности цементного камня CHANDLER 4262.

3.7. ВОДОУДЕРЖИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА

3.7.1. СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО РАСТВОРА

Под седиментационной устойчивостью подразумевают способность частиц тампонажного раствора удерживаться в жидкости затворения во

взвешенном состоянии под действием сил тяжести. Раствор, не обладающий удовлетворительной седиментационной устойчивостью, способен в покое расслаиваться на твердую и жидкую фазы, в нем могут образовываться каналы и трещины в различном направлении.

Седиментационную устойчивость цементного раствора оценивают по коэффициенту водоотделения цементного раствора и седиментации цементного раствора.

3.7.2. ВОДООТДЕЛЕНИЕ ЦЕМЕНТНОГО РАСТВОРА

В составе цементного раствора всегда присутствует дисперсионная среда и дисперсная фаза. В качестве дисперсной фазы выступает цементный порошок и добавки, нерастворимые в дисперсионной среде. Дисперсионной средой является жидкость затворения. При затворении цементного раствора примерно третья часть жидкости затворения идет на реакцию с компонентами цементного порошка. Остальная часть в виде свободной воды позволяет раствору иметь ту или иную подвижность.

Со временем эта свободная вода может выделяться из раствора, и возможно его расслоение на пачки цемента и воды или образование нежелательных каналов в цементном камне. В реальных условиях скважины это означает, что по этим каналам и расслоениям в процессе дальнейшей эксплуатации может поступать пластовый флюид, там где этого быть не должно. Таким образом, прочного надежного сцепления и герметизации в заколонном пространстве скважины мы не получим.

Этот процесс, проходящий в статических условиях, назван водоотделением, его характеризует коэффициент водоотделения цементного раствора (n_v , %).

Методы измерения коэффициента водоотделения основаны на измерении количества (V_v) выделившейся воды из цементного раствора через два часа покоя. Измерения проводят с помощью 500 мл конической колбы (в соответствии со спецификацией API-10A) или 250 мл мерного цилиндра (в соответствии с ГОСТ 26798.1-96).

Коэффициент водоотделения (n_v , %) для цементного раствора при любом способе тестирования рассчитывается по формуле

$$n_v = \frac{V_v}{V_{цр}} \times 100 \%, \quad (3.17)$$

где V_v – объем выделившейся жидкости, мл; $V_{цр}$ – объем испытуемого цементного раствора, мл.

Чтобы в заколонном пространстве создавался прочный и надежный камень, и была бы обеспечена герметичность крепи, цементный раствор должен выделять не более 2 % воды от общего объема раствора. Такое требование предъявляют на цементный раствор все применяемые в мире стандарты и спецификации по техническим условиям и методам испытаниям цементных растворов.

Для снижения количества выделяющейся воды в раствор вводят специальные добавки, связывающие воду.

3.7.3. СЕДИМЕНТАЦИЯ ЦЕМЕНТНОГО РАСТВОРА

Для качественной оценки седиментационной устойчивости используются два цилиндра 250 мл, установленные один вертикально, другой под углом 10–15°. Если цементный раствор седиментационно неустойчив, в нем образуются каналы, трещины или пояса, заполненные дисперсионной средой, причем по каналам дисперсионная среда поднимается вверх, пока не завершится процесс седиментации. Результатами наблюдений является запись характера изменения структур в течение времени, а также отмечаются различия в характере изменения структуры столбов растворов в вертикальном и наклонном цилиндрах.

3.7.4. ВОДООТДАЧА ЦЕМЕНТНОГО РАСТВОРА

Вода, выделившаяся из цементного раствора в проницаемый пласт, называется фильтратом цементного раствора. В результате выделения фильтрата изменяются все важные свойства цементного раствора, сокращается срок загустевания, вязкость повышается, уменьшается выход раствора. Если выделение фильтрата происходит в зоне продуктивного пласта, возможно ухудшение коллекторских свойств пласта. Добавки, контролирующие водоотдачу, в большинстве случаев предотвращают выделение большого количества фильтрата из раствора.

В цементных растворах с высокой водоотдачей могут возникать водо- и/или газоперетоки, мгновенное схватывание в результате дегидратации, или повышение вязкости раствора. Последнее неизбежно ведет к повышению давления прокачки и, возможно, к потере циркуляции.

Специалисты в области цементирования скважин предлагают следующие нормы для количественной оценки водоотдачи, при различных операциях (табл. 3.2).

Эти значения следует использовать только как ориентир. Высокая проницаемость пласта, высокое дифференциальное давление или другие

Таблица 3.2

Нормы для количественной оценки водоотдачи

Операция	Допустимое количество выделившегося фильтрата, см ³ /30 мин
Цементирование обсадной колонны	От 200 до 500
Цементирование лайнера (хвостовика, потайной колонны)	От 50 до 100
Ремонтно-изоляционные работы (задавка цемента в негерметичности)	От 50 до 200
Предотвращение каналообразования и газоперетоков	От 20 до 50

условия могут воздействовать на водоотдачу больше, чем добавки, контролирующие водоотдачу.

Цементный раствор, не содержащий добавок, имеет водоотдачу свыше $1000 \text{ см}^3/30 \text{ мин}$. От концентраций добавок, контролирующих водоотдачу, зависят ее различные значения, которые можно достигать.

Для тестирования показателя водоотдачи цементных растворов при различных термобарических условиях используют фильтр-пресс модели CHANDLER 7120. Этот прибор имитирует внутрискважинные условия и определяет надежность анализируемого материала. Величина условной водоотдачи измеряется через 30 минут в $\text{см}^3 [\text{см}^3/30 \text{ мин}]$.

Если период водоотдачи составляет менее 30 мин, то величину условной водоотдачи за 30 минут рассчитывают по формуле

$$V_{\text{расч}} = 2 \cdot V_{\text{собр}} \cdot 5,477 / t, \quad (3.18)$$

где t – время от начала процесса фильтрования, мин; $V_{\text{собр}}$ – количество жидкости отфильтровавшейся из цементного раствора за время t , см^3 .

3.7.5. КОНТРАКЦИЯ ЦЕМЕНТНОГО РАСТВОРА

Контракция цемента – уменьшение суммарного объема продуктов реакции гидратации цемента по сравнению с суммой объемов исходных веществ. Контракцию объясняют различием плотностей исходных и конечных продуктов твердения, в том числе увеличением плотности воды, вошедшей в состав новообразований и адсорбированной на их поверхности. В начальный период твердения контракция вызывает уменьшение внешнего объема изолированной пробы тампонажного раствора. После образования структуры явления контракции приводят к увеличению пористости и развитию вакуума в образце. Поэтому фильтрационная корка и порции бурового раствора, находящиеся в затрубном пространстве скважин в контакте с твердеющим тампонажным раствором, могут быть в значительной степени обезвожены. Они становятся пористыми, трещиноватыми, что может послужить причиной снижения герметичности затрубного пространства. В ограниченном пространстве скважины снижение объема может повредить передаче гидростатического давления на породу и способности цементного камня предотвращать заколонные перетоки.

Определение контракции с помощью прибора контрактометр КД-07 основано на измерении уровня столба воды в стеклянном капилляре, расположенном над цементным тестом, помещенным в герметизируемый сосуд. Уровень измеряется при постоянной температуре в диапазоне $20\text{--}25^\circ\text{C}$ в течение 3 часов.

3.7.6. СУФФОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ

Каналы, размытые в структуре тампонажного раствора (и камня) фильтрующимся пластовым флюидом, принято называть суффозион-

ными, а сопротивление раствора размыву и образованию таких каналов – суффозионной стойкостью.

Цементный раствор на стадиях загустевания и схватывания и сформировавшийся камень должны быть непроницаемы для воды, нефти и газа.

Для оценки суффозионной стойкости может применяться анализатор миграции газа.

3.8. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЦЕМЕНТНОГО РАСТВОРА В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Перемешивание всех компонентов цементного раствора по ГОСТ 26798.1-96 осуществляется с использованием лопастной мешалки с верхним приводом постоянной скорости.

При приготовлении стандартного водного цемента ВМЦ в первую очередь в жидкость затворения вводят жидкие добавки, затем затворяют цементную смесь и сухие добавки. Скорость вращения лопастной мешалки должна составлять 1500 ± 100 об/мин. Перемешивание раствора до однородного состояния происходит в течение 180 ± 5 с.

Перемешивание всех компонентов цементного раствора по спецификации АРІ-10А осуществляется с использованием миксера с нижним приводом (модель 3060 Chandler Engineering). Схема ввода реагентов аналогична схеме при приготовлении с использованием лопастной мешалки. Непосредственно в процессе добавления сухой смеси, частота вращения миксера должна составлять 4000 ± 200 мин⁻¹ в течение 15 с. После добавления всего объема сухой смеси емкость накрывают крышкой и увеличивают частоту вращения до 12000 ± 500 мин⁻¹. Перемешивание продолжается в течение 35 с.

3.9. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

3.9.1. ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Прочность тампонажного камня характеризуется временным сопротивлением сжатию, растяжению или изгибу. Ее определяют на изгиб и на сжатие при термическом или термобарическом воздействии на образцы. С этой целью образцы цементного камня определенной формы испытывают на прочность и определяют напряжение, соответствующее разрушению образца. Обычно показания по прочности снимают через 24 и 48 часов.

Прочность на изгиб измеряют механическим способом с помощью аппарата МИИ-100.

Прочность на сжатие может измеряться широко известным механическим методом с помощью динамометра и гидропресса, при котором производится разрушение образца. Наряду с этим методом существует еще акустический метод определения прочности цементного камня на сжатие, при помощи ультразвукового анализатора CHANDLER 4262. При этом методе образец не разрушается, а результатом эксперимента является кривая роста прочности образца.

3.9.2. ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Под проницаемостью цементного камня понимают его способность пропускать через себя жидкости или газы при определенном перепаде давления. Для обеспечения надежного разделения пластов цементный камень в заколонном пространстве должен иметь минимально возможную проницаемость для пластовых флюидов. Чтобы предотвратить нарушение герметичности затрубного пространства по камню необходимо сделать проницаемость ниже проницаемости пород, слагающих кровлю и подошву пласта.

Проницаемость цементного камня изменяется в процессе его твердения и существенно зависит от природы цемента, наполнителей, соотношения В/Ц, условий и времени твердения и т.д. Проницаемость измеряют по жидкости или газу на формованных образцах цементного камня с помощью специальных тестеров проницаемости и рассчитывают по закону Дарси.

3.9.3. КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

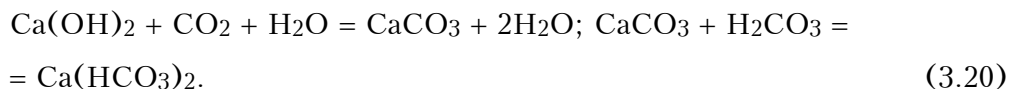
Коррозионная устойчивость – стойкость цементного камня к действию агрессивных сред.

По отношению к цементному камню существуют следующие виды коррозии:

- Коррозия выщелачивания (вызывается растворением гидроксида кальция, содержащегося в цементном камне, и его выносом);
- Кислотная коррозия (под действием неорганических и органических кислот) (реакция 3.19)



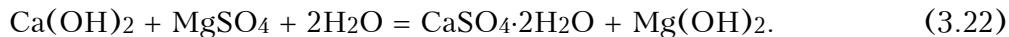
- Углекислая коррозия (частный случай кислотной коррозии) (реакция 3.20)



- Магнезиальная коррозия (реакции 3.21, 3.22):
 - магнезиальная коррозия (под действием растворимых солей магния, кроме MgSO_4)

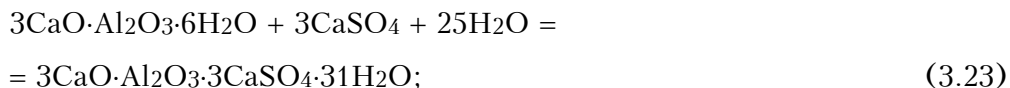


○ сульфатно-магнезиальная коррозия



Сульфатная коррозия (реакции 3.23, 3.24):

○ сульфоалюминатная коррозия (под действием вод, содержащих более 300 мг/л SO_4^{2-}):



○ сульфоалюминатно-гипсовая ($\text{SO}_4^{2-} > 1000$ мг/л)



3.10. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ТАМПОНАЖНОМУ ЦЕМЕНТНОМУ РАСТВОРУ

Качество цементирования скважин во многом зависит от качества технологических жидкостей. Поэтому, в зависимости от условий использования тампонажных растворов, к ним предъявляются соответствующие требования.

Требования технического характера:

- хорошая текучесть;
- способность проникать в любые поры и микротрещины;
- отсутствие седиментации;
- хорошая сцепляемость с обсадными трубами и горными породами;
- восприимчивость к обработке с целью регулирования свойств;
- отсутствие взаимодействия с тампонируемыми породами и пластовыми водами;

- устойчивость к размывающему действию подземных вод;
- стабильность при повышенных температуре и давлении;
- отсутствие усадки с образованием трещин при твердении.

Требования технологического характера:

- хорошая прокачиваемость буровыми насосами;
- небольшие сопротивления при движении;
- малая чувствительность к перемешиванию;
- возможность комбинирования с другим раствором;
- хорошая смываемость с технологического оборудования;
- легкая разбухиваемость камня.

Требования экономического характера:

- сырье должно быть недефицитным и недорогим;
- сырье не должно оказывать отрицательного влияния на окружающую среду.

Для получения растворов с удовлетворительными свойствами, используют специальные добавки.

3.11. ОСНОВНЫЕ ДОБАВКИ К ЦЕМЕНТАМ И МЕХАНИЗМ ИХ ДЕЙСТВИЯ

3.11.1. ЗАМЕДЛИТЕЛИ ПРОЦЕССА СХВАТЫВАНИЯ

Замедлители – химреагенты, которые увеличивают время схватывания цементного раствора. В настоящее время нет единого мнения о механизме действия замедлителей. Два основных фактора отвечают за процесс замедления схватывания: химическая природа замедлителя и фаза цемента, на которую действует замедлитель. Существует четыре теории, по которым протекает процесс замедления:

Адсорбционная теория. Замедление происходит из-за адсорбции реагента на поверхность гидратационного продукта, таким образом, замедляется реакция с водой.

Теория выпадения осадка. Замедлитель реагирует с кальцием или/и гидроксильным ионом в водной фазе, формируя нерастворимый и непроницаемый слой вокруг частиц цемента.

Теория зародышеобразования. Замедлитель оседает на зародыш гидратационного продукта, предотвращая их дальнейший рост.

Теория комплексообразования. Ион кальция является хелатным по отношению к замедлителю, предотвращая образование зародышей.

Лигносульфонаты. Большинство широко используемых замедлителей это соли кальция и натрия лигносульфонатных кислот с рекомендуемыми концентрациями 0,1–1,5 %. В зависимости от содержания углеводов и химической структуры и природы цемента они эффективны до циркуляционной температуры 122 °С. Температурный предел можно повысить до 315 °С, добавив в лигносульфонат тетраборат натрия.

Гидроксикарбоксильные кислоты и их соли. Соли глюконата и глюкогептоната – наиболее широко используемые материалы в данной категории. Они имеют высокую замедляющую способность и могут легко сохранять ее при забойных циркуляционных температурах до 93 °С.

Лимонная кислота обладает сильным замедляющим эффектом, и обычно используется с концентрацией 0,1–0,3 %.

Замедляющий эффект гидроксикарбоксильных кислот и их солей в основном приписывают α - и β -гидроксикарбоксильным группам, кото-

рые способны создавать прочные хелатные связи с катионами металлов, таким как кальций. Создаются высокостабильные молекулярные кольцевые соединения из пяти или шести элементов, которые частично адсорбируются на гидратированную поверхность цемента, и уничтожает возникновение ядра гидратного продукта.

Сложные сахара (сахара) известны как прекрасные замедлители портландцемента. Лучшими замедлителями в этой категории являются сахароза и рафиназа, имеющие пятиэлементные кольца. Степень замедления очень чувствительна к малым вариациям концентрации.

Замедляющий эффект зависит от чувствительности соединений к деградации щелочного гидролиза. Сахар превращается в сахарную кислоту, содержащую α -гидроксикарбонильную группу, которая адсорбируется на C-S-H-гель поверхности.

Производные целлюлозы – полимеры целлюлозы и полисахариды, произведенные из древесины или других растений, стабильные к щелочности цементного раствора. Тенденция замедления, является результатом адсорбции полимера на гидратной поверхности цемента.

Органофосфонаты – алкилены фосфоновых кислот и их соли являются характерными замедлителями. Они имеют прекрасную гидролитическую стабильность и, в зависимости от молекулярной основы, работают при циркуляционной температуре свыше 204 °C. Органофосфонаты нечувствительны к тонким колебаниям в цементных композициях и понижают вязкость цементных растворов с высокой плотностью.

Неорганические соединения:

- борная, фосфорная, фтористоводородная, хромовая кислоты и их соли;
- хлорид натрия при концентрациях более 20 % по объему воды затворения;
- оксиды цинка и свинца.

3.11.2. УСКОРИТЕЛИ ПРОЦЕССА СХВАТЫВАНИЯ

Это химические реагенты, которые снижают сроки схватывания цементного раствора и увеличивают скорость развития прочности на сжатие. Многие неорганические соли являются ускорителями этого процесса. Наиболее известными считаются хлориды (особенно хлорид кальция при концентрации 2–4 % по весу цемента, хлорид натрия при концентрации до 10 % по весу цемента), а также карбонаты, силикаты (особенно Na_2SiO_3), соли алюминия, нитраты, сульфаты, тиосульфаты и гидроксиды натрия, калия и аммония.

Из органических солей ускорителями считаются натриевая соль муравьиной кислоты, щавелевая кислота, триэтаноламин (ТЭА).

3.11.3. ДИСПЕРСАНТЫ (ПЛАСТИФИКАТОРЫ)

Цементные растворы являются высококонцентрированной суспензией твердых частиц в воде. Вязкость таких суспензий зависит от вяз-

кости образующей жидкости, объемной доли твердой фазы и от степени взаимодействия частиц. Взаимодействие между частицами зависит в основном от распределения поверхностного заряда. Дисперсанты, известные еще как пластификаторы или понизители вязкости, влияют на поверхностные заряды цемента.

Наиболее распространенными дисперсантами являются сульфонаты. Применяемые дисперсанты обычно имеют от 5 до 50 сульфонатных групп, прикрепленных к широко разветвленной основной цепи полимера. Разветвленные полимеры наиболее предпочтительны, так как диапазон концентрации, при котором они перекрывают две частицы, очень широк. Также эффективны некоторые линейные полимеры и маленькие органические молекулы, содержащие несколько анионных групп.

Полинафталиновый сульфонат – конденсированный продукт β -нафталинового сульфоната и формальдегида, с высокой степенью полимеризации и молекулярным весом. Применяется в сухом порошкообразном виде или в виде 40 % водного раствора. Рекомендуемая концентрация для растворов на пресной воде составляет 0,5–1,5 %; для растворов содержащих NaCl концентрация дисперсанта увеличивается до 4 %. Разжижающая способность полинафталинового сульфоната очень меняется в зависимости от класса цемента.

Лигносульфонаты наиболее часто используются в буровых растворах, но также эффективны и в цементных растворах. Так как они действуют одновременно как замедлители, они не могут использоваться при низких температурах.

Полистирольные сульфонаты – эффективные дисперсанты. Однако они редко применяются из-за их высокой стоимости. Полиакрилаты и сополимеры, такие как стиролинден или стирол-малеиновый ангидрид также имеют хорошие пластифицирующие свойства, если они используются вместе с неорганическими соединениями, типа карбонатов, бикарбонатов, оксалатов, силикатов, алюминатов и боратов щелочных металлов и аммония.

Гидроксिलированные полисахариды с малым молекулярным весом тоже способны снижать вязкость тампонажного раствора. Они образованы при гидролизе крахмала, целлюлозы или гемицеллюлозы, а также других неионогенных полимеров, таких как производные целлюлозы, полимеры этиленоксидов, поливинилового спирта и полигликоля. Реагенты данной группы обладают побочным замедляющим эффектом.

Неполимерные химреагенты, такие как гидроксикарбоксильные кислоты могут иметь явные диспергирующие свойства. Они используются также как замедлители схватывания. Типичным примером является лимонная кислота, часто используемая в минерализованных цементных растворах.

3.11.4. ПОНИЗИТЕЛИ ВОДООТДАЧИ

Следующим классом добавок для цементных растворов являются понизители водоотдачи. Есть два принципиально разных типа реаген-

тов, контролирующих водоотдачу: порошкообразные мелкодисперсные материалы и водорастворимые полимеры. К первым относят бентонит, латекс, асфальтены и термопластические смолы. Ко второму типу относят производные целлюлозы, неионогенные синтетические полимеры, анионные синтетические полимеры и катионные полимеры.

Бентонит самый известный и давно используемый материал для борьбы с водоотдачей. Из-за малого размера его пластинок бентонит попадает в фильтрационную корку и задерживается между частицами цемента. В результате проницаемость фильтрационной корки снижается.

Цементные растворы, имеющие в своем составе латекс, также показывают низкую водоотдачу. Латексная добавка представляет собой суспензию маленьких сферических частиц полимера – хлорид винилидена, поливинилацетат, стирол-бутадиен. Размер таких частичек не превышает 200–500 нм. Хлорид винилидена и поливинилацетат применяют при температуре до 50 °С, а стирол-бутадиен – при температурах до 176 °С.

Из производных целлюлозы широко используются карбоксиметилгидроксиэтил целлюлоза (КМГЭЦ) и гидроксиэтил целлюлоза (ГЭЦ). В зависимости от плотности раствора применяют полимеры с различными молекулярными массами. Для растворов с нормальной плотностью используется ГЭЦ со средней молекулярной массой (2%-ный раствор имеет вязкость ≈ 40 сП). Для растворов с низкой плотностью используется ГЭЦ с высокой молекулярной массой (2%-ный раствор имеет вязкость ≈ 180 сП). Эти реагенты являются эффективными загустителями, поэтому они могут создавать трудности при замесе технологической жидкости и, в конечном счете, могут служить причиной нежелательного загущения цементного раствора. Эффективность целлюлозных реагентов снижается с увеличением температуры, их можно использовать до циркуляционной температуры 93 °С.

К неионогенным синтетическим полимерам относятся комплекс поливинилпирролидона с дисперсантами из нафтален-сульфонат-формальдегидного конденсата. Поливинилпирролидон также улучшает водоотдачу, когда используется совместно с КМЦ или ГЭЦ.

Комплексные смеси, состоящие из поливинилпирролидона, малеинового ангидрида-N-винилпирролидинового сополимера и полиарилвинилбензиламмоний хлорида, то есть из поликатионов, также могут быть эффективными реагентами, понижающими водоотдачу. N-винилпирролидон может быть также полимеризован со стиролосульфонатом.

Поливиниловый спирт чрезвычайно полезен в условиях низких температур, при 38 °С и ниже, потому что он не имеет замедляющего эффекта, и совместим с CaCl_2 .

Самая большая группа анионных синтетических полимеров, применяемая для регулирования водоотдачи, состоит из двойных и тройных сополимеров – производных акриламида.

3.11.5. МОДИФИЦИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ (НАПОЛНИТЕЛИ)

Модифицирующие реагенты это материалы, которые снижают плотность цементного раствора, а также сокращают потребное количество цемента на единицу объема и загущают жидкость затворения. В табл. 3.3 приводится краткая характеристика основных модифицирующих реагентов.

Бентонит – глиноземистый состав, содержащий в себе до 85 % монтмориллонита. В цементный раствор обычно добавляют до 20 % бентонита. Если в растворе свыше 6 % бентонита, то совместно с ним применяют дисперсант для регулирования вязкости раствора и напряжения сдвига. Проницаемость цементного камня увеличивается с ростом концентрации бентонита в растворе, поэтому такие цементные растворы имеют меньшую сопротивляемость коррозирующим пластовым водам. Высокая концентрация бентонита приводит к улучшению контроля за водоотдачей. Бентонит также является эффективным наполнителем при повышенных температурах.

Силикатные наполнители вступают в реакцию с известью, находящейся в цементе, или с хлоридом кальция, образуя гель силиката кальция. Структура геля создает достаточную вязкость, позволяющую использовать большое количество воды без излишнего выделения свободной воды. Однако ускоряющая способность силикатов к схватыванию тампонажного раствора приводит к снижению эффективности использования других добавок – замедлителей и реагентов по снижению водоотдачи.

Твердый силикат натрия (метасиликат натрия) обычно смешивается в сухом виде с цементным порошком. Если при замесе его добавляют в пресную воду, то гель может не образоваться до тех пор, пока не будет введен хлорид кальция. Рекомендуемая концентрация метасиликата натрия составляет 0,2–3 %, при этом плотность цементного раствора может быть 1350–1750 кг/м³.

Таблица 3.3

Модифицирующие добавки

Модифицирующий реагент	Достигаемые плотности растворов, кг/м ³	Характеристика модифицирующего реагента
Бентонит	1740–2270	Способствует снижению водоотдачи тампонажного раствора
Зольная пыль	1980–2140	Противостоит коррозии камня пластовыми водами
Силикат натрия	1680–2190	При низких концентрациях идеален для затворения тампонажного раствора на минерализованной (морской) воде
Микросферы	1280–2270	Высокая прочность на сжатие, термостабильность и изоляционные свойства цементного камня
Газообразные добавки	900–2270	Низкая проницаемость цементного камня

Жидкий силикат натрия, называемый также жидким стеклом, добавляется в воду. Если рецептура цементного раствора предполагает использование хлорида кальция, то он должен быть добавлен в воду перед добавлением жидкого стекла, для улучшения заполняющих свойств последнего. Другие материалы могут вводиться в любое время. Концентрация жидкого стекла в цементном растворе 17,5–55 л/т.

Пуццоланы – силикатные или силикатно-алюминатные материалы, в чистом виде не обладающие свойствами цемента, самая важная группа модифицирующих добавок. Пуццоланы не только служат наполнителями цементного раствора, но и способствуют созданию прочности на сжатие цементного камня.

Принцип действия пуццоланов следующий: при гидратации цемента, высвобождается свободный Ca(OH)_2 . Несвязанный Ca(OH)_2 не способствует созданию прочного камня, растворяется либо вымывается водой, что приводит к ослаблению цементного камня. В присутствии пуццолана кремнезем соединяется со свободным Ca(OH)_2 , образуя стабильное цементированное соединение очень прочной структуры. Кроме того, снижение содержания свободного Ca(OH)_2 добавляет цементному камню способность противостоять агрессии сульфатсодержащих и иных коррозирующих жидкостей.

Пуццоланы делятся на два типа:

- природные:

- вулканическая пыль;
- диатомит (кизельгур). В качестве пуццолановой добавки обычно используется диатомит в виде тонкодисперсного порошка с такими же размерами, как и портландцементный порошок. Он имеет большую удельную поверхность и высокую водопотребность, при этом не увеличивается вязкость раствора, и прочность камня значительно повышается. Основной недостаток этого реагента – его высокая стоимость.

- искусственные:

- зольная пыль (летучая зола, зола уноса). Удельная поверхность зольной пыли приблизительно такая же, как и у портландцемента. Основным компонентом зольной пыли является стекловидный композит, состоящий из кремнезема и глинозема с добавками оксида железа, извести, щелочи и окиси магния. Присутствуют также кварц, муллит, гематит и магнетит.

К пуццолановым добавкам относится также кремнезем. При цементировании скважин используются следующие формы кремнезема:

- микрокремнезем – конденсированная кварцевая пыль, побочный продукт производства кремния, ферросилиция и других кремнийсодержащих продуктов. Микрокремнезем применяется в виде стеклянных аморфных частиц размером 0,1–0,2 мкм, что в 50–100 раз мельче частиц портландцементного порошка, удельная поверхность 15 000–25 000 м²/кг. Микрокремнезем не имеет в своем составе посторонних примесей, поэтому он чрезвычайно химически активен. Высокая степень активности позволяет использовать микрокремнезем в растворах

низкой плотности и добиваться высоких показателей прочности цементного камня, улучшать контроль водоотдачи раствора за счет снижения проницаемости цементной корки. Высокая удельная поверхность микрокремнезема увеличивает водопотребление при приготовлении прокачиваемых растворов, поэтому растворы с малой плотностью, ниже $1,32 \text{ г/см}^3$, можно приготовить, имея при этом очень низкий коэффициент водоотделения или не иметь его вовсе. Рекомендуемая концентрация микрокремнезема в растворе 15–25 %;

- кварцевая мука (средний размер частиц 15 мкм);
- кварцевый песок (средний размер частиц 100 мкм).

3.11.6. ОБЛЕГЧАЮЩИЕ ДОБАВКИ

Облегчающие добавки снижают плотность цементного раствора за счет низкой собственной плотности по отношению к портландцементу. Эти добавки химически инертны по отношению к портландцементу, то есть они не вступают с ним в реакцию. К облегчающим добавкам относят:

- вспученный перлит – это измельченное вулканическое стекло, которое увеличивается в объеме при нагреве до точки начального плавления. Чтобы предотвратить выпадение частиц перлита из раствора, в него добавляют небольшое количество бентонита (2–4 %). Внутри вспученного перлита есть открытые и закрытые поры. Под действием гидростатического давления в скважине открытые поры заполняются водой, а закрытые поры разрушаются. За счет этого перлит становится тяжелее. Чтобы получить на забое в скважине раствор со вспученным перлитом требуемой плотности, нужно приготовить на поверхности раствор с меньшей плотностью;

- гильсонит – это по природе своей асфальтит (битум), имеет вид черных угловатых частиц размером до 0,6 см. Часто используется для предотвращения потерь циркуляции. Температура размягчения 196°C . Поэтому не рекомендуется использовать в скважинах, с температурой выше 150°C ;

- угольная пыль, как наполнитель, похож на гильсонит – крупнодисперсный материал, используемый для предотвращения потерь циркуляции. Но, в отличие от гильсонита, имеет точку плавления 540°C , поэтому может использоваться в высокотемпературных скважинах;

- микросферы – это газонаполненные маленькие шарики. Обычно применяют микросферы двух видов: стеклянные и керамические. Существенно ограничивает применение микросфер их неспособность противостоять высокому гидростатическому давлению, из-за этого они не могут применяться в глубоких скважинах. Широкий спектр стеклянных микросфер позволяет снижать плотность цементного раствора до требуемого значения. Некоторые образцы стеклянных микросфер могут выдерживать давление до 35–70 МПа. Керамические микросферы дешевле стеклянных. Они производятся из зольной пыли, поэтому их оболочка состоит из алюмосиликатов. Внутри таких микросфер находится угле-

кислый газ и азот. Керамические микросферы тяжелее стеклянных. Их допустимое давление составляет 30 МПа. Очень важно проследить, чтобы микросферы не отделялись от цемента в процессе перемешивания. Микросферы обязательно должны быть равномерно введены в состав сухой смеси с цементом и ни в коем случае не вводиться самостоятельно в воду затворения;

- азот. Пеноцемент является системой, в которой азот вводится непосредственно в цементный раствор для достижения низкой плотности. Пеноцемент требует использования специально разработанного исходного цемента, чтобы создать однородную систему с высокой прочностью на сжатие и низкой проницаемостью.

3.11.7. УТЯЖЕЛИТЕЛИ

Когда требуется раствор с повышенной плотностью, добавляются специальные материалы с высокой плотностью. Утяжеляющие добавки должны удовлетворять нижеприведенным критериям:

- размер частиц должен соответствовать размерам частиц портландцемента. Частицы большого размера будут оседать в растворе, частицы меньшего размера будут увеличивать вязкость раствора;
- водоцементное отношение должно быть сравнительно малым;
- утяжеляющая добавка должна быть инертна к цементу и совместимой с другими добавками.

Основными утяжеляющими добавками для цементных растворов являются титанистый железняк (ильменит), гематит и барит.

Титанистый железняк (ильменит) FeTiO_3 – черный гранулярный материал плотностью 4450 кг/м³. Размер частиц достаточно крупный, поэтому вязкость раствора должна быть аккуратно скорректирована для предотвращения осаждения. С применением ильменита можно приготовить растворы плотностью до 2400 кг/м³.

Гематит Fe_2O_3 очень эффективный утяжелитель плотностью 4950 кг/м³. Представляет собой красные кристаллические гранулы. При высокой концентрации в растворе, из-за тонкодисперсного состава частиц, вместе с гематитом вводится дисперсант для снижения вязкости раствора. С применением гематита можно приготовить растворы плотностью 2280–2640 кг/м³.

Барит BaSO_4 – порошок белого цвета, широко распространенный на нефтяных месторождениях. Он менее эффективен по сравнению с ильменитом и гематитом. Хотя его плотность 4330 кг/м³, он требует использования воды для увлажнения, и тем самым его эффективность как утяжелителя значительно снижается. Прочность камня при этом также снижается. Можно готовить растворы с плотностью до 2300 кг/м³.

3.11.8. РЕАГЕНТЫ ДЛЯ БОРЬБЫ С ПОГЛОЩЕНИЕМ

Потери циркуляции раствора – это одна из серьезных проблем, которые решаются в процессе бурения и цементирования скважины. По-

глощения обычно происходят в интервалах пористых и кавернозных пород.

Для предотвращения потерь циркуляции при цементировании применяют инертные к портландцементу наполнители, такие как гильсонит, угольная пыль, целлофановые хлопья. Они образуют каркасную структуру, предотвращающую уход раствора в пласт.

В случае если зона осложнения очень велика, то эти добавки становятся не эффективными. Тогда используют тиксотропный цементный раствор. Когда такие растворы попадают в пласт, они больше не подвергаются сдвиговому воздействию, следовательно, в силу своих физических свойств, они гелируются и становятся устойчивыми, а зона осложнения блокируется.

3.11.9. СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ ДОБАВКИ

Для предотвращения попадания и облегчения удаления воздуха из цементного раствора используют пеногасители. Применяют два вида пеногасителей – полиглицерольные эфиры и силиконы. Их добавляют в раствор в очень малых концентрациях, порядка 0,1 % по объему жидкости затворения.

Полиглицерольный эфир самый дешевый, и поэтому наиболее часто используемый. Его вводят в жидкость затворения в самом начале процесса замешивания цементного раствора, тогда он более эффективен. Как показывает практика, в случае ввода его в готовый цементный раствор, пена не разрушается.

Силиконы – кремнийорганические соединения очень эффективные пеногасители. Они представляют собой раствор тонкодисперсного кремнезема в полидиметилсилоксане. Также существует 10–30 % раствор силикона в эмульсии типа нефть в воде.

Для предотвращения влияния на цементный камень внешних нагрузок, возникающих в течение технологических процессов строительства скважины, в цементный раствор на стадии приготовления вводят специальные упрочняющие добавки. Такие материалы передают локализованные нагрузки более равномерно через матрицу цементного камня. Такими добавками могут служить нейлоновое волокно длиной до 25 мм, измельченная резина, латексная добавка. Нейлонового волокна добавляют 0,15–0,5 %, измельченной резины – до 5 %.

В цементный раствор могут быть введены также радиоактивные изотопы. Их применяют для определения положения раствора после цементирования. Их вводят в первую закачиваемую пакку цементного раствора, чтобы определить место, до которого поднялся раствор в колонном пространстве. Для этого применяют йод I_{53}^{131} с периодом полураспада 8,1 дня или иридий Ir_{77}^{102} с периодом полураспада 74 дня.

Литература

1. Крылов В.И., Кривобородов Ю.Р., Ключев В.А. Классификация и методы испытаний тампонажных цементов: Учебное пособие. – М.: ГУП «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2002. – 34 с.
2. Шаманов С.А. Бурение и заканчивание горизонтальных скважин. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2001. – 190 с.
3. *Ryen Caenn, Henry C.H. Darley, George R. Gray.* Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, Sixth Edition. – Burlington: Gulf professional publishing, 2011. – 701 p.
4. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика/Избр. Труды. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
5. Басарыгин Ю.М., Булатов А.И., Дадыка В.И. Материалы и реагенты для ремонтно-изоляционных работ в нефтяных и газовых скважинах. – М.: Недра, 2004.
6. Ахмадеев Р.Г., Данюшевский В.С. Химия промысловых и тампонажных жидкостей. – М.: Недра, 1981.
7. Муслимов Р.Х., Шапошников Д.А. Коллоидная химия в процессах извлечения нефти из пласта. – Казань, 2006
8. Ибрагимов Г.З., Сорокин В.А., Хисамутдинов Н.И. Химические реагенты для добычи нефти: Справочник. – М.: Недра, 1989. – 160 с.
9. *Cementing Services and Products Catalog*, Schlumberger, 2007.

4

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ГАЗА. ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ РАЗРЫВ ПЛАСТА

В течение всей жизни скважины призабойная зона пласта (ПЗП) подвергается воздействию различных загрязняющих веществ. Такие загрязняющие вещества из-за различающихся механизмов действия вызывают разнообразные типы повреждения ПЗП, сильно ограничивающие добычу пластового флюида (ниже планируемой). Видами повреждений могут быть: миграция пластовых частиц; набухание глин; проникновение в пласт твердой фазы при бурении, цементеже и глушении; выпадение осадков; образование эмульсий и водяных блоков; химическая адсорбция ПАВ и полимеров и изменение смачиваемости поверхности, и т.д.

Для того, чтобы нивелировать негативный эффект повреждающих пласт химических веществ и восстановить добычу пластового флюида до должного уровня, применяют различные методы интенсификации нефтедобычи.

Интенсификация нефтедобычи – это химический или механический метод увеличения дебита добывающих и приемистости нагнетательных скважин.

Различают три способа интенсификации нефтедобычи: очистку ствола скважины от различных отложений; стимуляцию матрицы пласта; гидравлический разрыв пласта (ГРП).

Очистка ствола скважины от различных отложений (соли, парафины, асфальтены, смешанные отложения) может производиться как механическими, так и химическими методами. К механическим методам относится применение различных скребков и направленных высоконапорных струй промывочной жидкости. К химическим методам относится обработка отложений разнообразными технологическими жидкостями, при которой фильтрация таких жидкостей в пласт не происходит.

Стимуляция матрицы пласта подразумевает под собой закачку кислот, щелочей и других активных жидкостей в пласт при давлениях, не превышающих давления разрыва пласта.

Гидроразрыв представляет собой закачку технологической жидкости в пласт под высоким давлением, превышающим давление разрыва пласта. Различают кислотный и проппантный ГРП.

Таким образом, использование отдельных методов интенсификации или их комбинирование приводит к увеличению экономической эффективности работы скважины (дебита, рентабельной жизни) и количеству задействованных запасов углеводородов, а также удалению загрязнений пласта.

Как видно из рис. 4.1, 70 % от суммарного количества всех проблем вызывающих снижение добычи, сосредоточено на расстоянии 1–1,5 м от ствола скважины. Как раз эта зона и является основной целью большинства методов интенсификации нефтедобычи.

ГРП представляет собой механический метод воздействия на продуктивный пласт, при котором жидкость закачивается при скоростях, вызывающих разрыв пласта и образование высокопроводимой трещины. Трещина зарождается и распространяется в самых слабых точках породы с минимальной механической прочностью, перпендикулярно минимальному напряжению.

При гидроразрыве происходит:

- преодоление загрязненной прискваженной зоны, облегчение притока пластового флюида в скважину;
- изменение режима фильтрации пласта (на расстоянии от нескольких метров до сотен метров от скважины);
- подключение разобщенных залежей (добыча из линзовидных залежей), подключение природной сетки трещин;
- обеспечение добычи из слоистых пластов.

Для лучшего понимания процесса трещину, создаваемую при ГРП, можно образно сравнить с высокоскоростным шоссе. Изначально, когда существует только природная пористость коллектора, нефть продвигается по порам как автомобиль, едущий по узкой однополосной дороге. Количество машин, которые могут заехать, а потом продвигаться по такой дороге – ограничено. В случае проведения ГРП, однополосная дорога трансформируется в широкое шоссе с множеством въездов, на

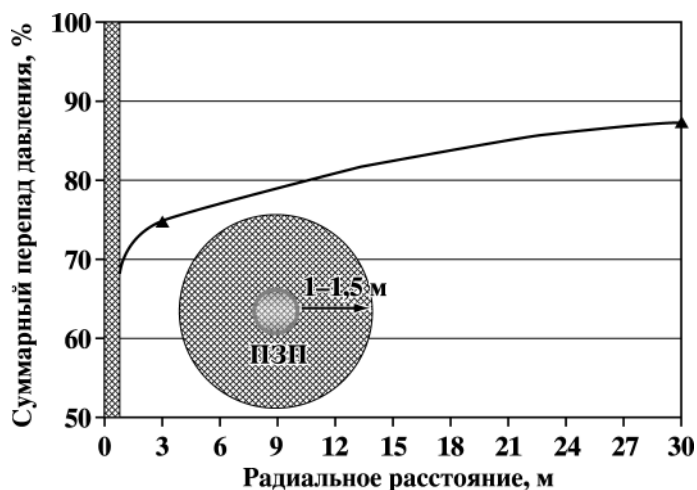


Рис. 4.1. Накопленный перепад давления между скважиной и пластом на расстоянии от ствола скважины

которое может попасть большое количество машин, а потом беспрепятственно передвигаться по такому шоссе.

Для инициирования и распространения трещины ГРП, а также для транспортировки расклинивающего материала (проппанта), предотвращающего трещину от схлопывания и остающегося в ней после проведения ГРП, применяются специальные технологические жидкости и добавки, придающие этим жидкостям заданные технологические свойства.

4.1. ЖИДКОСТИ ГРП

Основные применяемые технологические жидкости ГРП принято делить на:

- полимерсодержащие жидкости на водной основе;
- жидкости на нефтяной основе;
- многофазные и вспененные жидкости (пены на основе N_2 и CO_2 , а также их бинарные смеси);
- эмульсии;
- бесполимерные жидкости ГРП на водной основе (растворы вязкоупругих поверхностно-активных веществ (ВУПАВ));
- кислотные системы.

Жидкости ГРП должны обладать следующими параметрами:

- совместимостью с пластовой породой и флюидами, для предотвращения образования осадков и эмульсий с последующим снижением плановой проводимости трещины ГРП;
- достаточной вязкостью для транспортировки проппанта, контроля «чистого давления» в трещине, характеризующего схлопываемость трещины, и получения планируемой геометрии трещины;
- низкими потерями давления на трение, снижающими нагрузку на наземное оборудование ГРП;
- контролируемыми утечками жидкости в пласт, влияющими также на получение требуемой геометрии трещины.

Основным параметром жидкости ГРП является ее вязкость. **Вязкость** (μ) – это свойство жидкости оказывать сопротивление перемещению одной ее частицы относительно другой. Любая жидкость, подвергнутая внешнему воздействию, реагирует изменением скорости течения отдельных слоев. Степень изменения скорости течения отдельных слоев жидкости пропорциональна расстоянию, пройденному этим слоем жидкости. Скорость, с которой смежные слои жидкости перемещаются друг относительно друга, называется скоростью сдвига и выражается в обратных секундах. Жидкость с большей вязкостью будет характеризоваться более низкой скоростью сдвига для одинакового приложенного напряжения сдвига (прилагаемое усилие для движения одного слоя жидкости относительно другого с определенной скоростью). Все перечисленные зависимости отображены на рис. 4.2.

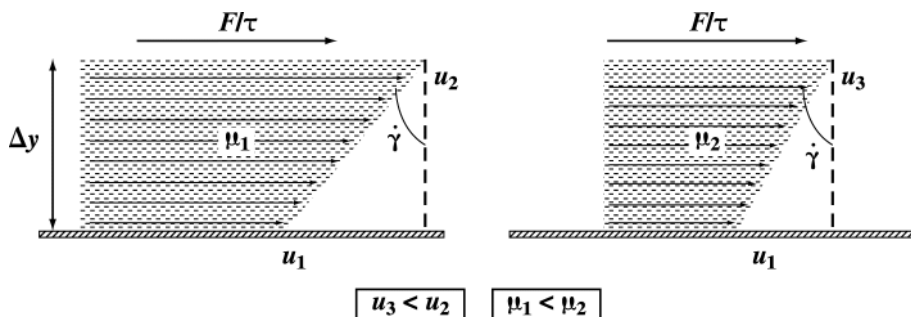


Рис. 4.2. Графический смысл определения «вязкости»:

F – сила; τ – напряжение сдвига; μ – вязкость жидкости; u_1, u_2 – линейная скорость движения жидкости 1 на разном расстоянии Δy от поверхности; u_1, u_3 – то же для жидкости 2; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига

Вязкость является постоянной для ньютоновских жидкостей и не зависит от скорости сдвига. Жидкости, имеющие нелинейную зависимость вязкости от скорости сдвига, зачастую подчиняются степенному закону (к таким жидкостям также относятся жидкости ГРП) (рис. 4.3).

Помимо вязкости к реологическим параметрам жидкости ГРП относятся индекс консистенции (K') и коэффициент неньютоновского поведения (n'). Показатель неньютоновского поведения – это показатель степени функции, отображающей зависимость касательного напряжения сдвига от градиента скорости сдвига при течении жидкости. Индекс консистенции в свою очередь характеризует такое касательное напряжение сдвига, необходимое для придания жидкости минимальной скорости сдвига. Вязкость и другие реологические параметры могут быть рассчитаны из уравнений (4.1)–(4.3), при наличии необходимых известных данных:

$$\mu = \tau / \dot{\gamma}; \quad (4.1)$$

$$\tau = K' \dot{\gamma}^{n'}; \quad (4.2)$$



Рис. 4.3. Реологические модели поведения различных жидкостей

$$\mu = K \cdot \dot{\gamma}^{(n'-1)}, \quad (4.3)$$

где μ – кажущаяся вязкость, мПа·с [сП]; K' – индекс консистентности, Па·с n' ; n' – коэффициент неньютоновского поведения; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с $^{-1}$; τ – напряжение сдвига [Па или мПа].

Для управления реологическими параметрами и поведением жидкостей ГРП был определен ряд зависимостей этих параметров от влияния внешних факторов:

- при увеличении температуры вязкость жидкости снижается;
- при увеличении напряжения сдвига увеличивается скорость сдвига, а вязкость жидкости при этом уменьшается;
- при увеличении количества добавленного в жидкость структурообразующего вещества вязкость увеличивается;
- добавление специальных деструкторов жидкости ГРП приводит к регулируемому снижению вязкости;
- смешение жидкости гидроразрыва с пластовыми флюидами может приводить как к повышению, так и к понижению вязкости конечной смеси;
- под действием различных факторов, снижающих вязкость, значение коэффициента n' повышается, а значение коэффициента K' снижается.

4.1.1. ЖИДКОСТИ ГРП НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

Для создания технологических жидкостей ГРП на водной основе (гели ГРП) в качестве структурообразователей могут применяться различные полимеры, представленные в табл. 4.1.

При добавлении структурообразователя (гелеобразователя) в воду происходит образование водородных связей между функциональными группами полимера и молекулами воды (рис. 4.4). Степень присоединения полимером молекул воды во времени называется степенью гидратации полимера.

Для увеличения вязкости полимерного раствора возможно введение специальных сшивающих агентов.

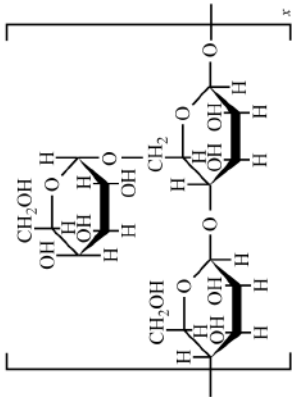
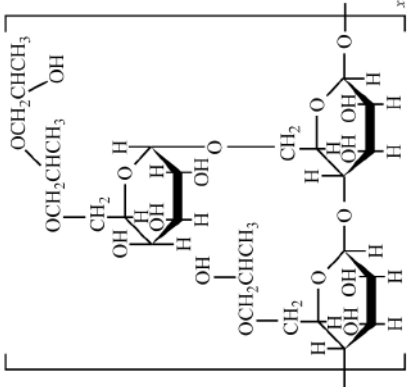
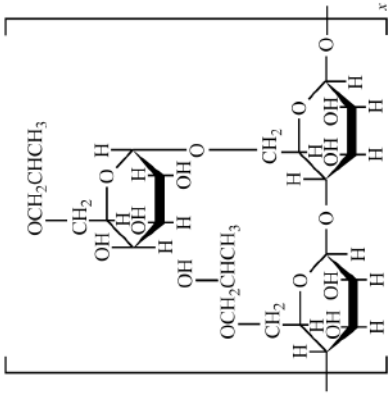
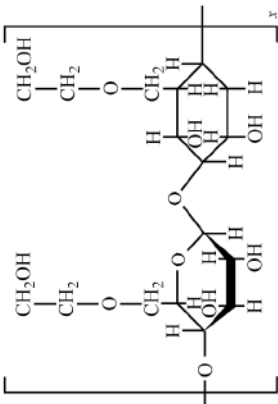
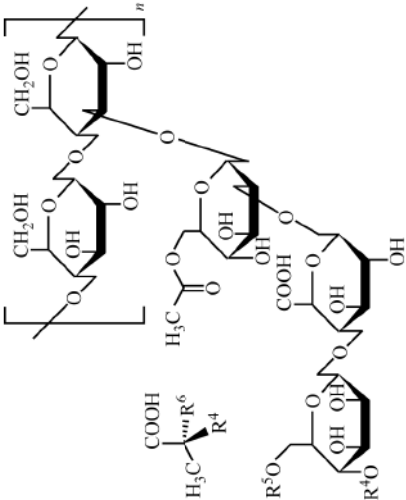
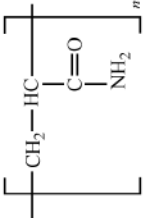
Например, для увеличения вязкости водных растворов полимеров гуарового класса применяются сшивающие агенты следующих типов:

- борсодержащие или боратные сшиватели:
 - борная кислота;
 - природно встречающиеся и синтезированные соли борной кислоты;
 - борсодержащие минералы, представляющие собой смесь оксидов бора и щелочных и щелочноземельных металлов;
- органометаллические сшиватели:
 - комплексы циркония;
 - комплексы титана.

Сшивка – это химико-физическая реакция между полимером и сшивающим агентом, при которой происходит объединение отдельных

Таблица 4.1

Типы полимеров, применяемых для создания жидкостей ГРП на водной основе

Гуаровая камедь	Гидроксипропилгуар	Карбоксиметилгидроксипропилгуар
		
Гидроксиэтилцеллюлоза	Ксантановая смола	Полиакриламид
		

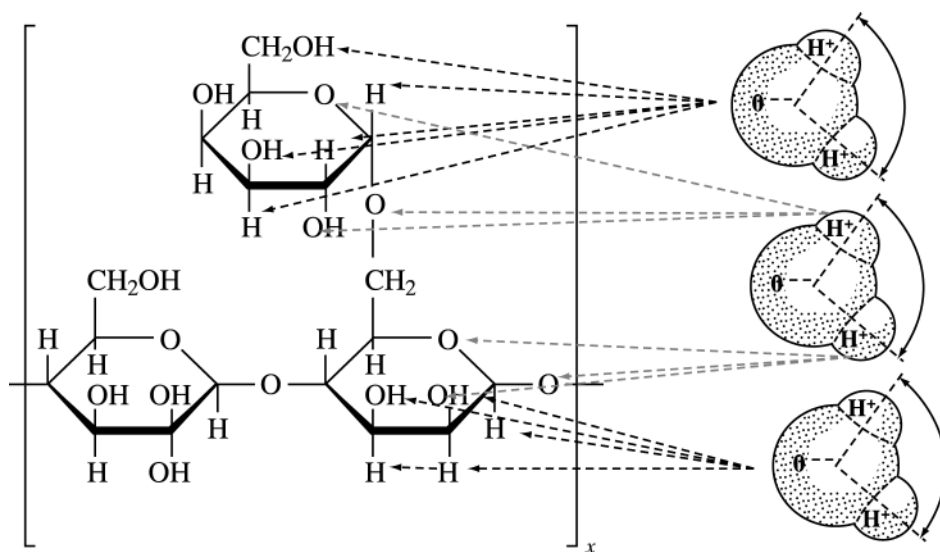


Рис. 4.4. Процесс гидратации молекулы полисахарида

молекул в крупные мультимолекулярные системы (рис. 4.5). Одним из наиболее важных параметров процесса сшивки в случае жидкости ГРП является скорость сшивки, определяющая скорость изменения реологических и технологических параметров системы.

На скорость сшивки могут оказывать влияние следующие факторы:

- температура жидкости;
- pH базовой жидкости;
- концентрация реагентов – гелеобразователя и сшивателя;
- тип применяемого сшивающего агента;



Рис. 4.5. Процесс сшивки полимерного гелирующего агента соединениями бора

- присутствие ионов и лиганд, способных образовывать комплекс со сшивателем.

Сшивка полимеров различными видами сшивающих агентов позволяет получать жидкости ГРП с уникальными характеристиками. Так например, гели, полученные из растворов гуаровой камеди сшивкой боратыми сшивателями характеризуются следующими особенностями:

- регулируемой скоростью сшивки;
- возможностью контролировать вязкость геля в течение времени (малая вязкость жидкости разрыва при закачке по трубам НКТ, высокая вязкость при движении с расклинивающим материалом по трещине, вязкость основы геля при извлечении из скважины);
- восстанавливаемостью образующихся связей сшиватель–полимер, разрушаемых под действием напряжения сдвига или pH.

В то же время, раствор гуаровой камеди, сшитый органометаллическими сшивателями, имеет следующие особенности:

- стабильность при высоких температурах (до 200 °С);
- сильное влияние на скорость сшивки температуры и pH жидкости–основы;
- связи сшиватель–полимер являются химическими и безвозвратно разрушаемыми под воздействием напряжения сдвига.

Жидкости ГРП на водной основе вне зависимости от применяемого полимера и типа сшивающего агента обладают рядом общих достоинств и недостатков.

К достоинствам можно отнести:

- низкую стоимость;
- высокую температурную стабильность;
- высокие технологические характеристики (малая фильтрация в пласт, высокая способность транспортировать расклинивающий материал, контролируемое разрушение);
- экологичность применения таких систем.

Основными недостатками жидкостей ГРП на водной основе являются:

- существенное ограничение их применения в водочувствительных пластах и газовых скважинах;
- кольматация полимером стенки трещины и, таким образом, снижение эффективности от операции ГРП.

4.1.2. ЖИДКОСТИ ГРП НА УГЛЕВОДОРОДНОЙ ОСНОВЕ

Следующим типом жидкостей, применяемых для гидравлического разрыва пласта, являются жидкости на нефтяной основе. Эти жидкости применяются главным образом в водочувствительных пластах, а также в пластах с высокой пластовой температурой (до 150 °С). Также эти жидкости характеризуются меньшим загрязнением пласта, особенно по сравнению с водными полимерными жидкостями.

Однако углеводородные жидкости ГРП не лишены и недостатков, к которым относятся:

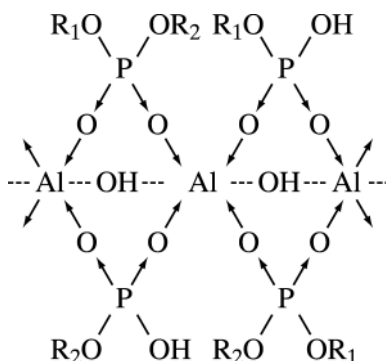


Рис. 4.6. Пример алюминиевого комплекса органических фосфорных эфиров

- высокая стоимость основы жидкости ГРП;
- сложность приготовления таких систем в технологическом плане;
- высокая пожаровзрывоопасность;
- экологическая опасность применения этих жидкостей для окружающей среды.

Самой первой системой для ГРП на углеводородной основе служила товарная нефть, однако такая жидкость разрыва обладала неудовлетворительными технологическими параметрами.

На данном этапе развития процесса применяют гелированные углеводороды – нефть, дизельное топливо, стабильный газовый конденсат и другие. В таких углеводородных системах гелирование происходит, например, при помощи реагентов на основе органических солей ортофосфорных эфиров и трехвалентных металлов (алюминий, железо). Растворяющиеся в углеводородах алюминиевые соли органических ортофосфорных эфиров образуют ассоциированные комплексы, придающие такой жидкости высокую вязкость. Изображение подобного комплекса можно видеть на рис. 4.6.

Разрушение же гелированной системы может происходить при разбавлении ее нефтью в пласте и/или замещением солей трехвалентных металлов на щелочные и щелочноземельные металлы.

4.1.3. ПЕННЫЕ ЖИДКОСТИ ГРП

Еще одним типом технологической жидкости, применяемой для ГРП, являются пены. Пены представляют собой дисперсные системы с газовой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. В качестве жидкой фазы могут применяться линейные и сшитые гели, а также различные углеводороды и спирты. В качестве газовой фазы обычно используются азот, углекислый газ или их смеси. Для получения стабильной пены, помимо жидкой и газовой фаз, в систему должно быть введено специальное пенообразующее ПАВ (пенообразователь). Наибо-

лее распространенными жидкостями, используемыми для производства пен, являются водные растворы полимеров – линейные и сшитые гели. Линейные гели увеличивают вязкость пен, снижают утечку жидкости в пласт, повышают способность транспортировки проппанта. Пены на основе сшитых гелей обладают большей вязкостью, чем на основе линейных гелей, также придают пене способность удерживать повышенное количество газа в своей структуре, обеспечивают более высокое гидростатическое давление столба жидкости при закачке пены в скважину и позволяют обеспечить транспортировку более высокой концентрации проппанта. Пены на углеводородной основе являются достаточно дорогими системами и требуют применения специальных фторуглеродных ПАВ. Вспененные спирты обычно применяются только при обработках газовых скважин во избежание снижения проницаемости коллектора.

Одной из основных характеристик пенной жидкости, влияющей на ее реологические свойства, является газосодержание. **Газосодержание** характеризует количество газа, содержащегося в пене, и может варьироваться от 1 до 95 % в зависимости от поставленных задач. Как правило, жидкости ГРП содержат от 50 до 85 % газовой фазы. Это связано с несколькими факторами: увеличение количества газовой фазы до определенного предела увеличивает вязкость пены; большее количество газа обеспечивает лучшую очистку трещины гидроразрыва после обработки и уменьшает время освоения скважины; превышение критического содержания газовой фазы может приводить к снижению стабильности пены.

Кроме газосодержания на реологические свойства пены могут оказывать влияние и другие факторы:

- состав жидкой фазы;
- химические добавки;
- технология приготовления пены (текстура пены, которая подразумевает под собой размер пузырьков и распределение размеров пузырьков по фракциям);
- температура базовой жидкости, которая должна варьироваться в строго определенных пределах для достижения оптимальных вязкостных характеристик.

Помимо реологических характеристик для пены очень важна ее стабильность. Потеря стабильности пены может приводить к снижению ее реологических характеристик или разрушению.

Стабильность и текстура главным образом помогают контролировать фильтрационные свойства пены, чем она стабильнее и структурированнее, тем меньше утечек пенной жидкости происходит в пласт, создавая заданную геометрию трещины.

Фильтрационные свойства пены контролируются как за счет двухфазного поведения системы, так и за счет образования фильтрационной полимерной корки. Пены обладают повышенным сопротивлением течению, помогающему контролировать утечки за счет блокировки пор газосодержащими пузырьками, не давая жидкой фазе фильтроваться в

заблокированные поры породы. Контроль утечек может быть недостаточным в случае, когда размер поровых каналов больше размера пузырьков (при проницаемости более 30 мД). В свою очередь жидкая фаза также помогает контролировать утечки путем образования фильтрационной полимерной корки в процессе фильтрации полимерсодержащей жидкости в пласт. Полимерная корка образуется на породе, создавая непроницаемый барьер жидкости ГРП.

На стабильность пены влияют следующие факторы:

- тип применяемого пенообразующего ПАВ;
- концентрация пенообразователя;
- газосодержание;
- тип базовой жидкости (в случае водной полимерсодержащей жидкости – тип и концентрация используемого полимера);
- химические добавки;
- технология приготовления пены.

Выбор пенообразователя обусловлен главным образом типом пенной жидкости ГРП и совместимостью ее с пластовым флюидом. В качестве пенообразователей обычно используются производные алифатических аминокислот и производные алканоламинов. При использовании любого пенообразователя обязательным является выполнение всех предусмотренных лабораторных тестов на совместимость пенообразователя с другими добавками к жидкости ГРП (пеногасители, углеводородные добавки, спирты, взаимные растворители могут существенно замедлять образование и стабильность пен), также требуется проверка совместимости жидкости ГРП с пластовыми флюидами для предотвращения образования эмульсий, способных заблокировать приток нефти к скважине.

Пенные жидкости, как и другие жидкости ГРП, имеют свои преимущества и недостатки по сравнению с другими системами.

Преимущества:

- высокая эффективность применения пен в истощенных пластах, пластах с низким пластовым давлением, водочувствительных пластах и плотных газоносных пластах;
- обеспечение скважины дополнительной энергией для лучшей очистки пласта;
- низкие утечки жидкости ГРП в пласт;
- малое влияние жидкости разрыва на остаточную проводимость трещины ГРП;
- хорошие реологические показатели пенной жидкости при пониженной загрузке полимера в базовой водной жидкости.

Недостатки:

- сложность применения в технологическом плане, необходимость задействования дополнительного оборудования;
- низкое гидростатическое давление в случае использования азота для создания пены;
- высокие потери давления на трение в случае использования углекислого газа для создания пены.

4.1.4. ЭМУЛЬСИОННЫЕ ЖИДКОСТИ ГРП

Другим типом жидкостей, применяемых для гидроразрыва, являются эмульсии. Они представляют собой дисперсную систему, состоящую из двух несмешивающихся фаз – воды и нефти или нефтепродукта, стабилизированных ПАВ-эмульгатором. В качестве жидкостей ГРП обычно применяются прямые эмульсии, в которых дисперсионной средой является гелированная (линейная или сшитая) жидкость, а дисперсной фазой – углеводородная жидкость. Содержание водной и углеводородной фаз в эмульсии составляет соответственно 30–40 % и 60–70 %. Для проведения ГРП (в особенности кислотных ГРП) в водочувствительных пластах используют обратные эмульсии, где в качестве дисперсионной среды применяется вода и солевые растворы, кислота, а в качестве дисперсной фазы – товарная нефть. Содержание водной и углеводородной фаз в эмульсии составляет соответственно 50–80 % и 20–50 %.

Достоинствами эмульсионных жидкостей ГРП являются:

- высокая вязкость;
- хороший контроль утечек;
- высокая транспортирующая способность;
- меньшая степень загрязнения пласта в сравнении с водными жидкостями ГРП;

- высокая степень очистки трещины.

К недостаткам можно отнести:

- низкую стабильность при высоких температурах;
- высокую стоимость;
- сложность приготовления и применения в технологическом плане;
- высокую пожаровзрывоопасность;
- опасность для окружающей среды.

4.1.5. БЕСПОЛИМЕРНЫЕ ЖИДКОСТИ ГРП НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

Самым современным типом жидкости ГРП являются жидкости на водной основе, загущенные вязкоупругими ПАВ (ВУПАВ). Такие жидкости приготавливают путем смешения солевых растворов со специальными ПАВ. Принцип действия ВУПАВ основан на образовании палочкообразных мицелл (конгломератов молекул поверхностно-активных веществ) при достижении определенной концентрации ПАВ в солевом растворе (рис. 4.7). После образования палочкообразные мицеллы переплетаются, образуя подобие сетки, обеспечивающей увеличение вязкости жидкости ГРП, и как следствие, способности транспортировать расклинивающий материал.

В качестве ВУПАВ можно использовать длинноцепочечные катионные ПАВ-гидроксиэтилалкиламмоний хлорид, соли высших карбоновых кислот или их смеси, амфолитные ПАВ.

Применение ВУПАВ в качестве жидкости ГРП позволяет максимально очистить трещину и пласт после обработки от использованной

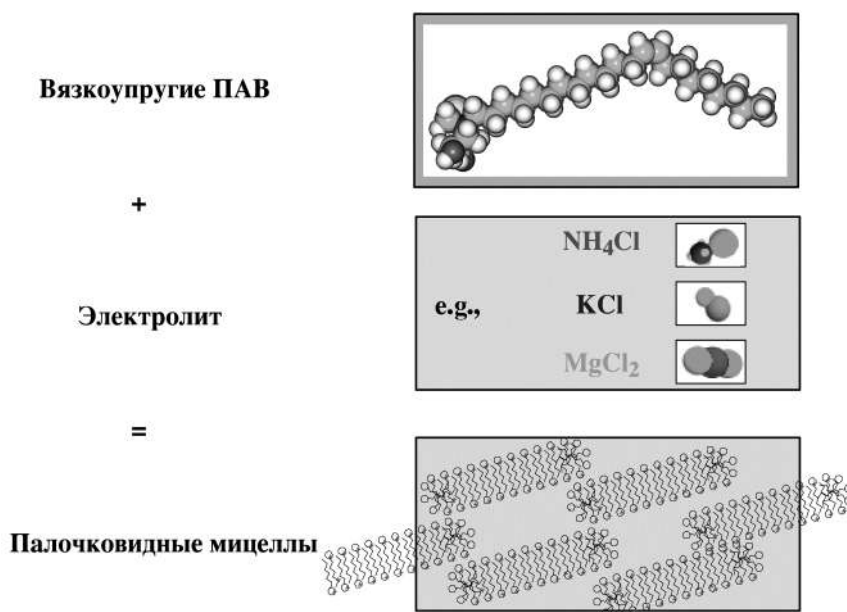


Рис. 4.7. Схема образования раствора ВУПАВ

технологической жидкости, кроме того, приготовление вязкоупругой системы очень просто в технологическом плане.

Недостатками жидкости ГРП с применением ВУПАВ являются:

- высокая стоимость ПАВ;
- отсутствие контроля утечек жидкости ГРП в пласт.

4.1.6. КИСЛОТНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ГРП

Все перечисленные жидкости: гели на водной и нефтяной основах, пены и эмульсии, жидкости на основе ВУПАВ – используются при проппантных ГРП в терригенных и плотных карбонатных коллекторах.

В случае проведения ГРП в карбонатном коллекторе использование закрепляющих трещину агентов может быть нецелесообразно ввиду возможности вдавливания расклинивающего материала в мягкую породу пласта и смыкания трещины. Следовательно, для проведения ГРП в таком карбонатном коллекторе единственно возможной жидкостью, которая может быть использована, является кислота. При воздействии кислоты на стенки трещины, происходит химическая реакция, приводящая к растворению породы пласта и предотвращению смыкания такой трещины после снятия избыточного давления, возникающего в процессе проведения ГРП.

Наглядно проследить принципиальные отличия между проппантным и кислотным ГРП можно на рис. 4.8.

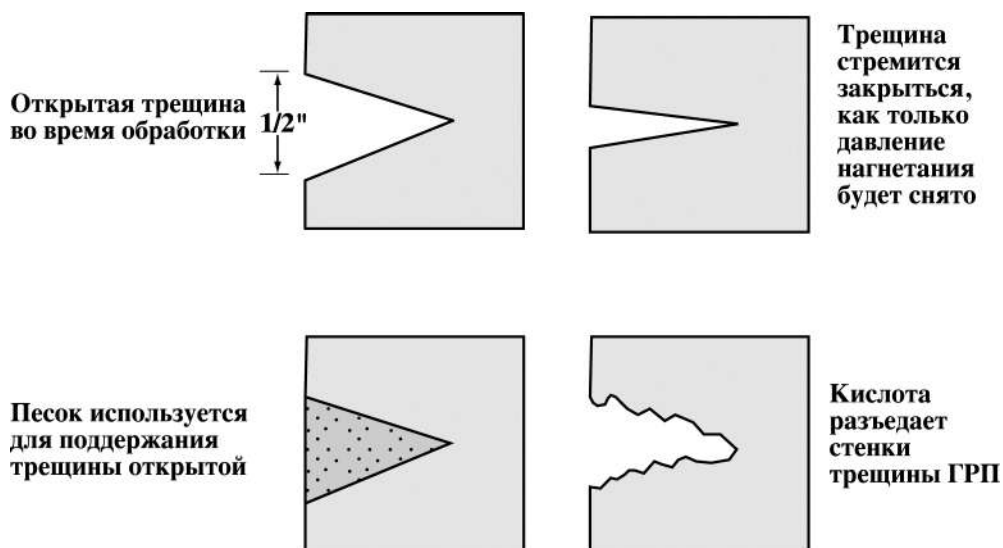


Рис. 4.8. Принципиальное отличие пропантного и кислотного ГРП

На практике для создания и обработки трещины ГРП применяются не только чистые кислоты, но и гелированные (загущенные), эмульгированные или вспененные кислоты. Могут также применяться технологии с циклической чередующейся последовательной закачкой кислоты и инертной к породе жидкости ГРП (водных гелей, пен или эмульсий). В качестве кислотных агентов при кислотных ГРП (КГРП) применяются растворы соляной либо органических кислот различной концентрации.

4.2. ДОБАВКИ К ЖИДКОСТЯМ ГРП

Современные жидкости разрыва являются комплексными системами, решающими множественные задачи. Для придания требуемых свойств и характеристик таким жидкостям применяют различные химические добавки, как индивидуального, так и комплексного действия. Не все химические вещества, входящие в жидкость ГРП, можно рассматривать как добавки. К добавкам не относятся базовые компоненты, без которых приготовление жидкости ГРП невозможно.

Компоненты базовых жидкостей:

- гелеобразователи;
- активаторы;
- сшиватели полимерных гелей;

- эмульгаторы;
- пенообразователи;
- полимеры;
- ВУПАВ;
- кислоты.

Добавки к жидкостям гидроразрыва:

- буферные агенты;
- бактерициды и биоциды;
- деструкторы;
- стабилизаторы глин;
- антифильтрационные добавки;
- понизители потерь давления на трение;
- температурные стабилизаторы;
- деэмульгаторы;
- пеногасители.

4.2.1. БУФЕРНЫЕ АГЕНТЫ

Обычно буферные агенты используются в жидкостях разрыва для регулирования и поддержания pH в необходимых рабочих пределах, а так же регулирования времени сшивки для определенных типов сшивателей в полимерсодержащих жидкостях на водной основе.

Типичными буферными агентами являются:

- бикарбонат натрия;
- фумаровая кислота;
- комбинация моно- и динатриевого фосфата;
- кальцинированная сода;
- ацетат натрия;
- натриевая или калиевая щелочь;
- комбинации вышеперечисленных веществ.

Другой и, возможно, более важной функцией буфера является способствование или инициация деструкции жидкости ГРП после проведения процесса (во время очистки трещины ГРП после проведения обработки). Некоторые разрушители могут функционировать в узком диапазоне физико-химических условий, в том числе и pH.

Буферные агенты в состоянии поддерживать pH жидкости в нужном интервале, даже если пластовая вода, проппант или порода стремятся изменить общий pH системы.

4.2.2. БАКТЕРИЦИДЫ И БИОЦИДЫ

Для исключения вероятности преждевременного разрушения жидкости ГРП бактериями и отходами их жизнедеятельности, а также для защиты продуктивного пласта от бактерий применяются биоциды и бактерициды.

Основными различием между этими понятиями является то, что бактерициды останавливают рост и размножение бактерий, а биоциды применяются для уничтожения бактерий и дезактивации энзимов (продуктов жизнедеятельности бактерий).

В качестве бактерицидов чаще всего применяются серосодержащие органические основания класса тиазолинов, а биоциды представлены четвертичными аммониевыми соединениями.

При использовании бактерицидов и биоцидов очень важна процедура ввода этих реагентов в жидкость ГРП. Хотя бы половина из запланированного количества этих добавок должно быть введена в емкость перед ее заполнением водой (биоциды и бактерициды не применяются в жидкостях на нефтяной основе). Такая методика добавления приведет к быстрому уничтожению бактерий в емкостях. Когда емкость заполнена водой, оставшийся биоцид/бактерицид должен быть добавлен с последующей выдержкой реагента в емкости в течение 6–8 ч до начала использования технологической жидкости.

4.2.3. ДЕСТРУКТОРЫ

Это добавки, которые способствуют контролируемому снижению вязкости жидкости разрыва и удалению ее из трещины ГРП. Все деструкторы вводятся в жидкости разрыва в процессе их приготовления. Различают деструкторы для водных и углеводородных жидкостей ГРП.

Деструкторами водных полимерсодержащих жидкостей являются энзимы, окислители и кислоты.

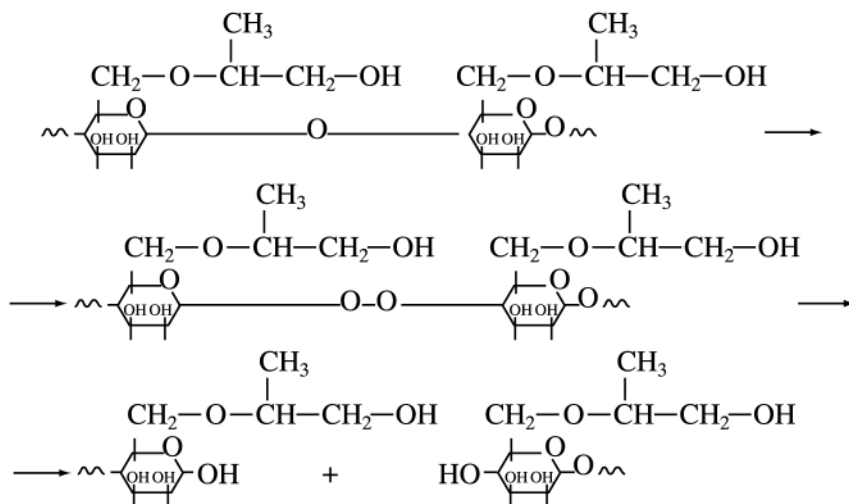
Энзимные деструкторы представляют собой сложные органические соединения, разрушающие полисахаридные звенья по гликозидной связи до простейших сахаров. Обычно ферментные деструкторы применяются при температурах до 60 °С и pH системы от 3 до 8. Примеры энзимных деструкторов: альфа-амилаза, амилоглюкозид, олигоглюкозид, инвертаза.

Следующим типом деструкторов являются деструкторы окислительного типа. Они функционируют в диапазоне pH от 3 до 14 и применяются при температурах от 20 до 150 °С. Для замедления процесса деструкции при высоких пластовых температурах, активная основа окислителя может заключаться в оболочку (капсулу), которая деформируется или растворяется в жидкости ГРП под действием высокой температуры, горного давления, времени. Окислительные деструкторы разрушают молекулярную структуру полимера до элементарных звеньев (рис. 4.9).

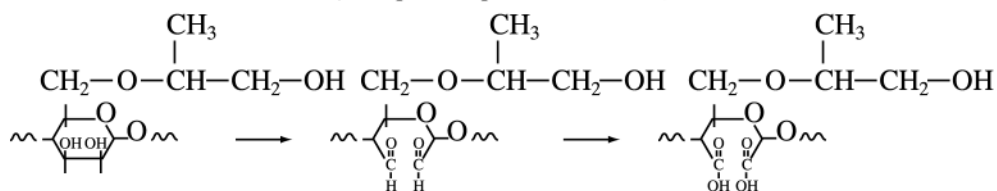
Деструкторы данного типа настолько сильные, что действуют на все углеводородные связи полимера. В качестве окислительных деструкторов применяют персульфаты, перхлораты, бихроматы, перманганаты и др.

Слабые органические кислоты или эфиры этих кислот тоже применяются для разрушения полимеров в случае повышенных пластовых температур (до 150 °С) (рис. 4.10, 4.11).

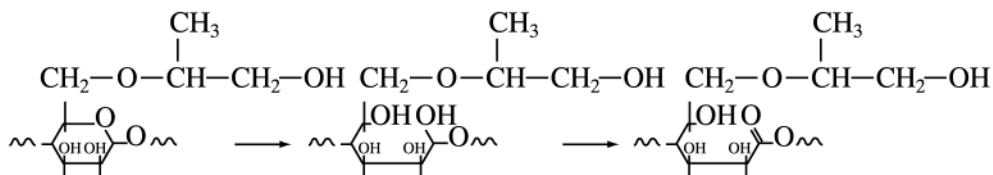
1) Разрыв гликозидной связи



2) Разрыв пиранового кольца



3) Разрыв пиранового кольца по кислородному мостику



4) Разрыв пиранового кольца между первым и вторым углеродными атомами

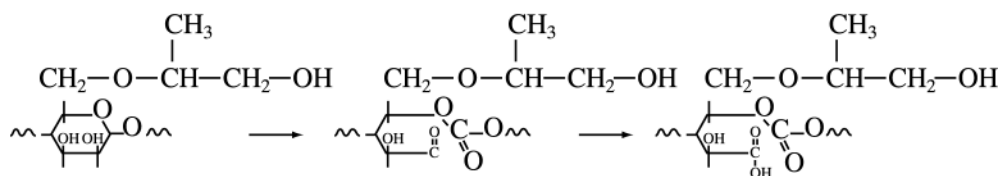


Рис. 4.9. Механизм деструкции полисахаридного геля перекисными деструкторами

Для наилучшего разрушения полисахаридных гелей допускается смешение различных типов деструкторов. Комбинирование различных типов деструкторов обеспечивает плавность протекания процесса де-

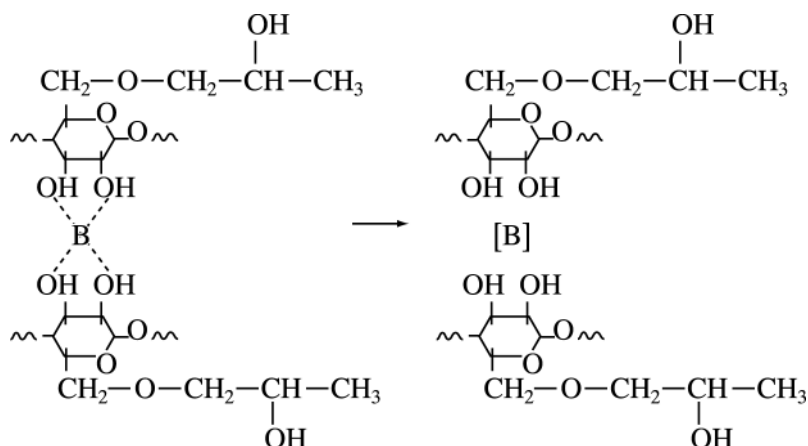


Рис. 4.10. Механизм разрыва комплексных связей сшитого геля деструкторами кислотного типа

струкции, исключая технологические риски, а также обеспечивают максимальную очистку пласта и трещины от закачанной жидкости разрыва.

Гелированные жидкости ГРП на углеводородной основе разрушаются при помощи деструкторов солевого типа, в качестве которых обычно выступают карбонаты одновалентных металлов, оксиды щелочноземельных металлов. Механизм действия заключается в замещении ионов алюминия в комплексе сшитого геля на ионы одно- и двухвалентных металлов, например, натрия, кальция. Алюминий имеет координационное число 6, следовательно, 6 связей он может образовать (создать структуру), а натрий способен создать только одну связь, таким образом, алюминий, замещаясь на натрий, приводит к разрушению сшитой структуры геля до линейной (рис. 4.12).

Жидкости на основе ВУПАВ разрушаются по мере их контакта с пластовыми флюидами (нефть, пластовые воды), которые фактически и являются их деструкторами.

Все тесты на деструкцию жидкостей ГРП должны быть проведены до их применения. Недоработки с выбором концентрации разрушителей на ранней стадии ГРП понижают стабильность жидкости и могут выз-

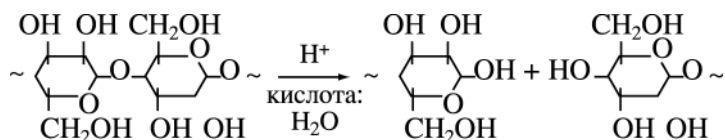


Рис. 4.11. Механизм деструкции полисахарида кислотными деструкторами

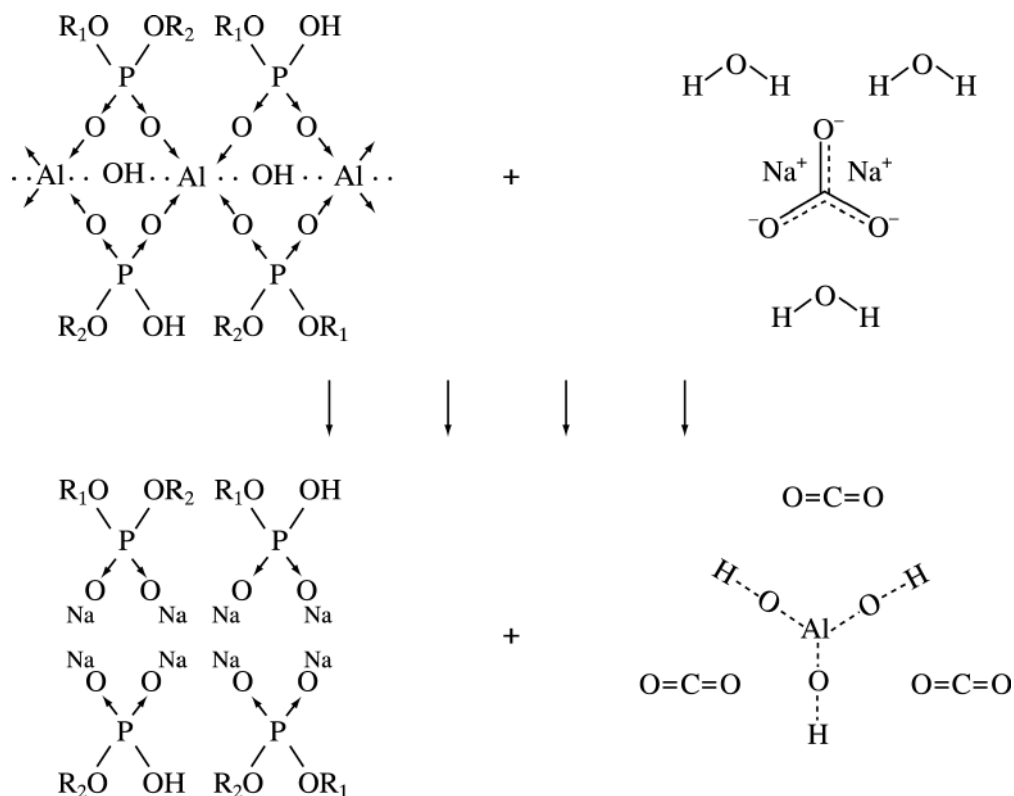


Рис. 4.12. Механизм деструкции углеводородного геля

вать ее преждевременное разрушение, или наоборот могут привести к недостаточному разрушению и блокированию трещины технологической жидкостью.

4.2.4. СТАБИЛИЗАТОРЫ ГЛИН

Многочисленные исследования показывают, что глины, присутствующие в продуктивных пластах, могут понижать эффективность обработок. Процентное содержание присутствующих глин может быть не столь важным фактором в сравнении с типом и местоположением глин. Фильтрация жидкостей разрыва на водной основе в пласт может вызвать набухание глин и их миграцию через поровую систему породы пласта. Оба этих явления приводят к закупорке поровых каналов породы, тем самым серьезно снижая проницаемость пласта. Предотвратить набухание и миграцию представляется возможным при помощи агентов-стабилизаторов глин. Общераспространенными агентами-стабилизаторами глин для жидкостей ГРП на водной основе являются соединения калия или аммония (чаще всего хлориды) и ПАВ-четвертичные

аммониевые соединения. Стабилизаторы глин взаимодействуют с реакционными центрами глины и не дают возможности молекулам воды вступить с ними в контакт.

4.2.5. ПОНИЗИТЕЛИ ФИЛЬТРАТООТДАЧИ

Для придания трещине ГРП необходимой спроектированной геометрии, нужен четкий контроль утечек жидкости в пласт в процессе обработки. Особенно это актуально в пластах с высокой проницаемостью, в которых контроль утечек практически невозможно осуществлять только путем создания фильтрационной корки (полимерной, эмульсионной, пенной) на поверхности породы. В таких пластах для решения упомянутых проблем применяются специальные агенты, которые механически закупоривают поровые каналы и не позволяют жидкости интенсивно фильтроваться в пласт. Наиболее распространенными понизителями фильтраотоотдачи являются тонко измельченные частицы окиси кремния, нефтерастворимые смолы и набухающие резины, создающие непроницаемую корку на всем протяжении трещины ГРП, при этом понизители фильтраотоотдачи практически не проникают в матрицу пласта.

4.2.6. ПОНИЗИТЕЛИ ТРЕНИЯ

Помимо функций по транспортировке пропанта и созданию необходимой геометрии трещины, управление вязкостью позволяет уменьшить потери давления на трение в насосно-компрессорных трубах (НКТ), по которым происходит закачка жидкости ГРП в скважину. Изменение режима течения жидкости с турбулентного потока на ламинарный позволяет передать на забой дополнительную гидравлическую мощность, повышая, таким образом, эффективность операции и снижая ее себестоимость, особенно когда речь идет о закачке технологической жидкости с высокой скоростью или через НКТ малого диаметра (особенно через гибкие трубы). В случае закачек с высокой скоростью потока, жидкости двигаются в турбулентном режиме, число Рейнольдса, от которого зависят потери давления на трение при движении по трубам, имеет высокие значения.

Подавление турбулентности может достигаться путем введения в жидкость ГРП различных добавок, в том числе полимеров. Для водных жидкостей таким полимером может служить полиакриламид, а для жидкостей на углеводородной основе – сополимер акрилонитрила и метилакрилата.

4.2.7. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ

Температурная стабильность жидкости разрыва – способность жидкости сохранять требуемые технологические параметры при пластовой

температуре в течение времени, необходимого для проведения процесса ГРП, – является результатом многих факторов. Например, температурная стабильность полимерсодержащей жидкости разрыва зависит от стабильности базовой цепи полимера, поддержания определенного pH системы, составом воды – основы геля, наличием и концентрацией деструктора.

Полимеры различного строения имеют разную температурную стабильность. Например, гидроксипропилгуар, за счет наличия в его элементарном звене гидроксипропильной группы, более термостабилен, чем химически немодифицированный гуар.

Характерный рабочий диапазон pH для многих сшитых полимерсодержащих жидкостей разрыва составляет 8–10. Высокие значения pH достигаются путем ограничения ионов водорода в жидкости буферными соединениями.

Еще одним механизмом работы температурных стабилизаторов в жидкостях на водной основе является удаление свободного кислорода из системы путем окислительно-восстановительной реакции со стабилизатором, что помогает снизить скорость окислительной деструкции полимера. Температурным стабилизатором такого типа являются восстановители – тиосоли (тиосульфат натрия), метанол.

Для гелированной жидкости на углеводородной основе температурная стабильность зависит, прежде всего, от применяемого углеводорода – содержания в нем асфальтенов, смол, примесей воды.

4.2.8. ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ

При неправильном подборе базовых жидкостей для гидроразрыва и добавок к ним, в пласте после проведения ГРП могут образоваться эмульсии. Вязкость эмульсий может варьировать от нескольких сантипуаз до нескольких тысяч. Если эмульсия образуется вблизи ствола скважины, может произойти полное блокирование добычи пластового флюида. Добавка деэмульгаторов в жидкость ГРП (особенно это актуально для жидкостей на водной основе) призвана предотвращать образование таких эмульсий и обеспечивать максимальную очистку трещины. В качестве деэмульгаторов выступают различные ПАВ, примерами которых могут являться оксиалкилированные спирты, производные аминоспиртов и др.

4.2.9. ПЕНОГАСИТЕЛИ

Пеногасители препятствуют способности других поверхностно-активных веществ образовывать пену в процессе подготовки и производства технологической жидкости, тем самым облегчая процесс подготовки и проведения ГРП. Пеногасителями могут быть как поверхностно-активные вещества, так и различные другие соединения (кремнийорганические соединения типа силоксанов, пропиленгликоли, спирты, углеводороды и др.).

4.3. РАСКЛИНИВАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ И ПРОППАНТЫ

Как уже говорилось выше, после проведения ГРП в терригенном коллекторе трещина должна оставаться открытой для обеспечения доступа углеводородов в скважину. С этой целью применяют различные закрепляющие агенты, которые набивают собой трещину и поддерживают ее открытой в течение длительного времени.

Закрепляющие агенты различают по следующим признакам:

- происхождение:
 - природные пески;
 - синтетические закрепляющие агенты – проппанты;
- размер:
 - от 100 меш;
 - до 8 меш;
- прочность:
 - выдерживающих давление от 40 МПа;
 - до 100 МПа;
- наличие или отсутствие специальных покрытий (например, проппант, покрытый полимером для плотного закрепления внутри трещины).

Первым и наиболее широко используемым материалом для закрепления трещин являлись пески, плотность которых составляет приблизительно $2,65 \text{ г/см}^3$. Пески обычно используются при гидроразрыве пластов, в которых напряжение сжатия не превышает 40 МПа.

В ходе развития технологического процесса ГРП появилась необходимость в расклинивающих агентах, способных выдерживать большие горные давления и большие напряжения сжатия. На настоящий момент разработано большое количество таких агентов – проппантов, различающихся в первую очередь по прочностным характеристикам. Среднепрочными являются керамические проппанты плотностью $2,7\text{--}3,3 \text{ г/см}^3$, используемые при напряжении сжатия до 69 МПа. Сверхпрочные проппанты, такие как спеченный боксит и окись циркония, используются при напряжении сжатия до 100 МПа, плотность этих материалов составляет $3,2\text{--}3,8 \text{ г/см}^3$. Использование сверхпрочных проппантов ограничивается, в первую очередь, их высокой стоимостью.

Прочность является основным критерием при подборе проппантов для конкретных пластовых условий с целью обеспечения длительной проводимости трещины на глубине залегания пласта. В глубоких скважинах минимальное напряжение – горизонтальное, поэтому образуются преимущественно вертикальные трещины. С глубиной максимальное вертикальное напряжение возрастает приблизительно на 19 МПа/1000 м.

Поэтому различные проппанты имеют следующие области применения по глубине залегания пласта:

- кварцевые пески – до 2500 м;
- проппанты средней прочности – до 3500 м;
- проппанты высокой прочности – свыше 3500 м.

Кроме того, проппанты различаются фракционным составом, основная фракция, указываемая в маркировке, должна оставаться между ситами, имеющими ячейки определенного размера (например, фракция 16/20 имеет размеры 0,85–1,18 мм или остается на сите с размером ячейки 20 меш, но проходит через сито 16 меш). Выбор нужного размера зерен определяется целым комплексом факторов. Чем крупнее гранулы, тем большей проницаемостью обладает проппантная пачка в трещине. Однако использование зерен крупной фракции сопряжено с дополнительными проблемами при переносе проппанта вдоль трещины. Прочность проппанта снижается с увеличением размеров гранул. Кроме того, в слабосцементированных коллекторах предпочтительнее использование проппанта более мелкой фракции, так как за счет выноса из пласта мелкодисперсных частиц упаковка закрепляющего материала постепенно засоряется и ее проницаемость снижается.

Плотность упаковки в трещине, ее фильтрационные сопротивления и степень разрушения гранул под действием горного давления зависят еще от нескольких важных показателей: от округлости и сферичности гранул, стойкости к кислотам и минерализованной воде, использование специальных полимерных оболочек на проппанте.

4.4. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ ГРП

Для проверки пригодности базовой жидкости (воды или нефти) к использованию в качестве основ жидкостей ГРП, а также для исследования основных показателей самих жидкостей ГРП (гелей, эмульсий и т.д.) и проппантов, необходимо всегда проводить набор лабораторных исследований, гарантирующих максимальный эффект от обработки и минимизацию рисков в процессе обработки.

В случае, если базовой жидкостью является вода, проводятся следующие тесты:

- измерение температуры жидкости. Производится термометром. В полимерсодержащих жидкостях температура влияет на скорость гидратации полимера и на его последующую сшивку. В случае недостаточной температуры, полимер может в малой степени гидратироваться в воде (раствор полимера не обладает необходимой вязкостью), а время сшивки такого водного раствора полимера может быть сильно замедлено, что может негативно сказаться на песконесущей способности жидкости ГРП. В случае высокой температуры воды полимер может разрушаться, а процесс сшивки будет происходить за очень короткое время, что приведет к увеличению потерь давления на трение. В бесполимерных и углеводсодержащих жидкостях температура также влияет на конечное качество жидкости ГРП и всегда должна находиться в оптимальных пределах для конкретного типа жидкости;

- измерение рН базовой жидкости и самой жидкости ГРП. Значение рН важно только для водосодержащих жидкостей ГРП. В полимерсодержащих жидкостях на водной основе значение водородного показателя влияет на скорость гидратации полимера (например, для полимеров гуарового класса рН базовой жидкости рекомендуется держать в диапазоне от 4–5 до 8–9), а также на образование и температурную стабильность сшитого геля;

- плотность базовой жидкости является общим показателем, характеризующим качественные свойства этой жидкости;

- содержание ионов солей в воде влияет на качество жидкостей ГРП, так как ионы могут вступать в химические реакции с компонентами жидкости ГРП и приводить к ухудшению качества таких жидкостей. Содержание всех ионов определяется при помощи титрования. Для полимерсодержащих жидкостей ионы железа оказывают влияние главным образом на стабильность сшитого геля, железо способно образовывать комплексные связи с полимером по аналогии с бором, цирконием, титаном, хромом. Однако комплексные связи полимер–железо слабее, чем образуемые с принятыми в мировой практике ионами-сшивателями. Таким образом, гель, частично сшитый при помощи ионов железа, не будет обладать необходимыми технологическими параметрами. Бикарбонаты, растворенные в воде, при их большой концентрации способны замедлять скорость гидратации полисахарида и влиять на качество сшитого геля за счет своих буферных свойств. Содержание ионов солей жесткости в воде может приводить к ухудшению стабильности сшитого геля (при высоких рН > 9,5), так как при нагревании при большом содержании в воде таких ионов, они будут образовывать малорастворимые гидроксиды и удалять их из воды, перетягивая на себя значительную часть гидроксид-ионов, таким образом, уменьшая рН геля и приводя к снижению стабильности сшитого геля.

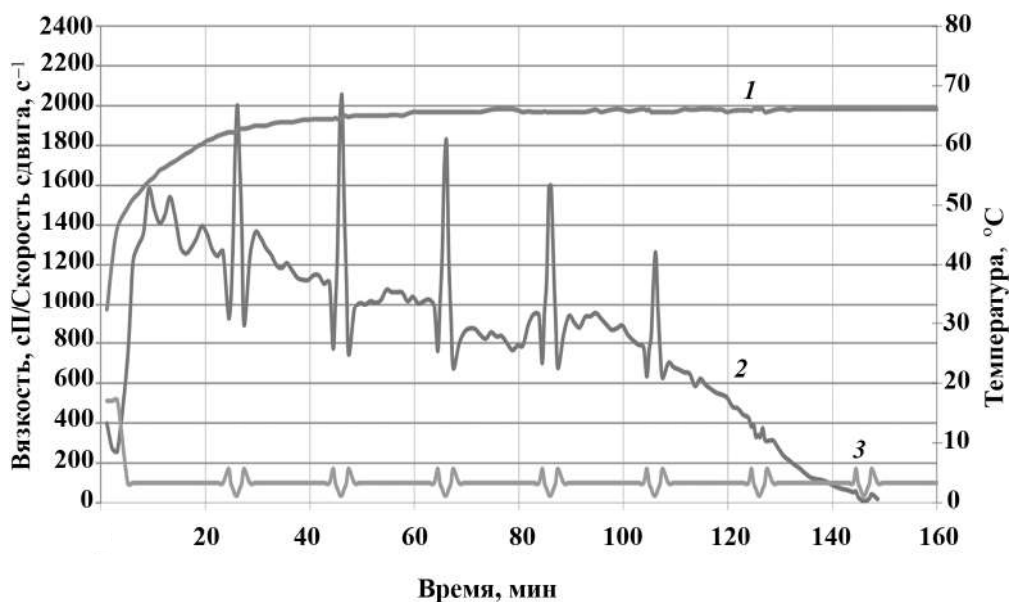
Жидкости ГРП обычно готовят при помощи следующего лабораторного оборудования: перемешивание – производят при помощи электрических мешалок либо специализированных блендеров. (В некоторых случаях допускается ручное перемешивание.) Нагрев жидкости до заданной температуры осуществляется при помощи водяных бань различной модификации.

Для определения основных технологических параметров жидкостей ГРП (вязкости, коэффициента неньютоновского поведения, индекса консистенции, фильтрационных характеристик) применяют ротационные вискозиметры различных конструкций и модификаций, а также фильтр-прессы. В зависимости от сложности конструкции вискозиметра он способен измерять вязкость при различных температурах и напряжениях сдвига, осуществляя контроль параметров технологических жидкостей. В случае необходимости определения реологических параметров при высокой пластовой температуре могут применяться приборы (рис. 4.13), способные использовать давление инертного газа для предотвращения вскипания исследуемых жидкостей и проведения экспериментов при заданных повышенных температурах (рис. 4.14).



Рис. 4.13. Вискозиметр высокого давления и температуры OFITE 1100

Рис. 4.14. Кривая падения вязкости во времени при постоянной температуре:
1 – температура; 2 – вязкость; 3 – скорость сдвига



Вискозиметры более сложного строения позволяют осуществлять анализ влияния напряжения сдвига, продолжительности сдвига и температуры на изменение параметров жидкости ГРП и являются незаменимым инструментом при оптимизации жидкости для дизайна ГРП.

Для анализа средне- и высоковязких систем (сшитого полисахаридного геля) необходимо поместить требуемый объем геля в специальный герметичный стакан и закрепить этот стакан в приборе. В случае повышенных температур подать давление в прибор из газового баллона. Задать параметры тестирования (скорость сдвига и температуру нагрева). Снимать показания вязкости на панели прибора или на мониторе специального компьютера. В зависимости от модели вискозиметров, способных анализировать высоковязкие системы, задание параметров тестирования и снятие значений тестирования может осуществляться различными методами в соответствии с инструкцией к прибору.

Как правило, вискозиметры более сложного устройства применяются в стационарных лабораториях для анализа параметров сшитых высоковязких гелей, а более простые приборы (рис. 4.15), отличаясь своими малыми габаритными размерами, могут применяться как в стационарных, так и в полевых лабораториях для анализа линейных гелей и маловязких жидкостей ГРП.

Для анализа вязкости маловязкой системы (линейного геля, эмульсии) необходимо поместить требуемый объем жидкости в стакан. Установить стакан на прибор и поднять его до погружения вращающегося сосуда (боба) и стационарного противовеса (коаксиального цилиндра Куэтта) в жидкость до нанесенной на боб отметки. Следующим шагом будет выбор необходимой для анализа скорости сдвига (например, для растворов гуарового полимера – линейных гелей – обычно используют скорость вращения, равную 300 об/мин, эквивалентную скорости сдвига 511 с^{-1}). Показания вязкости снимают по шкале прибора. На основании полученных данных может быть построен график зависимости вязкости состава от температуры или скорости сдвига. Одна из таких зависимостей представлена на рис. 4.16.

Для анализа сшитого геля необходимо поместить требуемый объем геля в специальный герметичный стакан и закрепить этот стакан в приборе. В случае повышенных температур подать давление в прибор из газового баллона. Задать параметры тестирования (скорость сдвига и температуру нагрева). Снимать показания вязкости на панели прибора или на мониторе специального компьютера. В зависимости от модели вискозиметров, способных анализировать высоковязкие системы, задание параметров тестирования и снятие значений тестирования может осуществляться различными методами в соответствии с инструкцией к прибору.

Другим прибором, являющимся незаменимым при определении параметров жидкости ГРП и оптимизации дизайна ГРП, является фильтр-пресс высокого давления и температуры (рис. 4.17). Он позволяет определить фильтрационные свойства жидкости, такие как коэффициент мгновенных утечек (S_p) и коэффициент образования фильтрационной корки (C_w), которые характеризуют утечки жидкости в пласт и образование антифильтрационной корки при проведении ГРП (рис. 4.18).

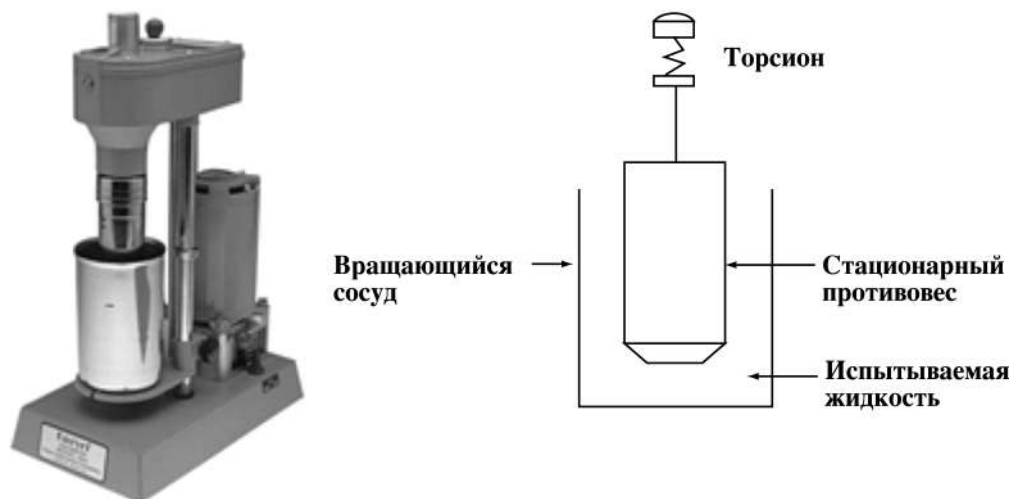


Рис. 4.15. Вискозиметр FANN 35



Рис. 4.16. Зависимость вязкости водных растворов гуарового полимера от температуры при различных нагрузках, фунт на 1000 галлонов

Этапы проведения анализа на фильтр-прессе являются следующими: в фильтр-пресс закладывается фильтрующая диафрагма (в соответствии с выбранной методикой), либо фильтровальная бумага, либо эталонный керн, либо натуральный керн). Затем помещается требуемый объем исследуемой жидкости. Система термостатируется до заданной (обычно пластовой) температуры, создается требуемый перепад давления (согласно стандарту API он составляет 6,8 МПа). Через капилляр фильтр-пресса, находящегося под фильтрующей диафрагмой, начинает просачиваться фильтрат. Замеряется объем выделившегося фильтрата через определенные промежутки времени. После этого строится график зависимости объема выделившегося фильтрата и корня квадратного из времени, по которому определяются основные параметры, характеризующие исследуемую жидкость.

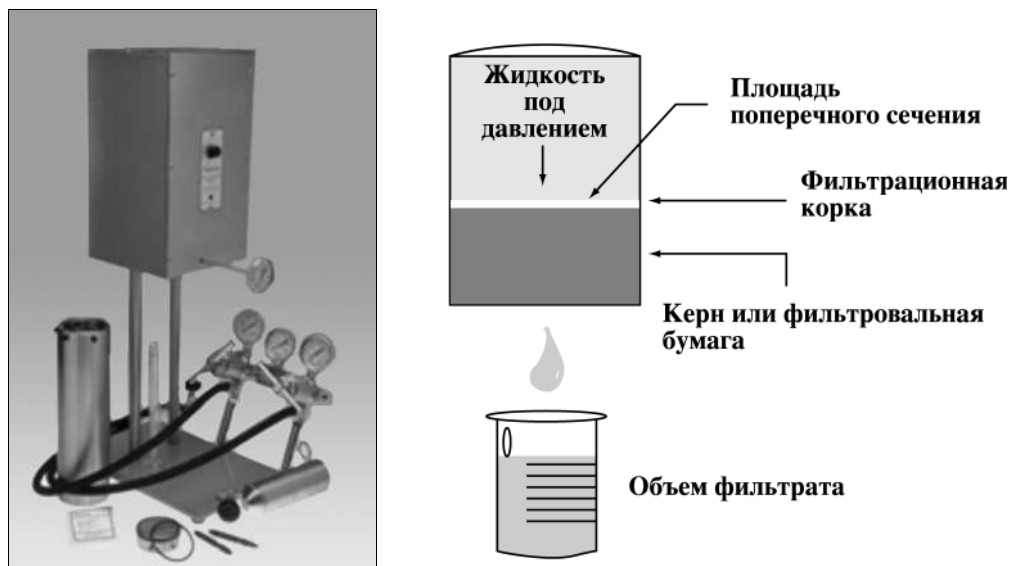


Рис. 4.17. Фильтр-пресс высокого давления и температуры FANN PPA500

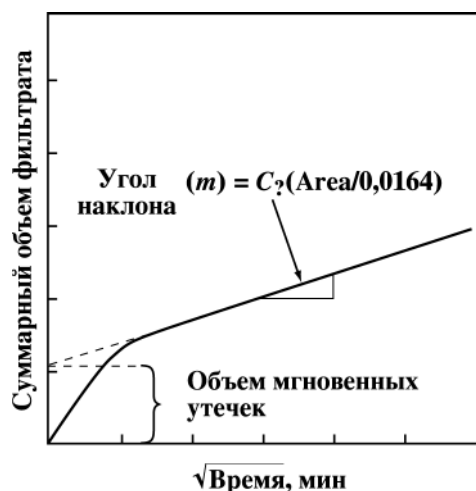


Рис. 4.18. Зависимость накопленного объема фильтрата технологической жидкости от квадратного корня времени

Важным параметром успешного проведения процесса ГРП является качество проппанта. На данный момент разработаны и приняты мировые стандарты по анализу качества расклинивающих материалов (например API 19D, ISO 13503 605-2006, ГОСТ Р 51761), в которых подробно описаны методология тестирования.

Для определения качества проппанта используется разнообразное оборудование. Для параметров округлости и сферичности, влияющих на характер размещения проппанта в трещине ГРП, обычно используют микроскоп либо другое увеличивающее устройство для определения формы частиц проппанта. Поместить проппант под объектив микроско-

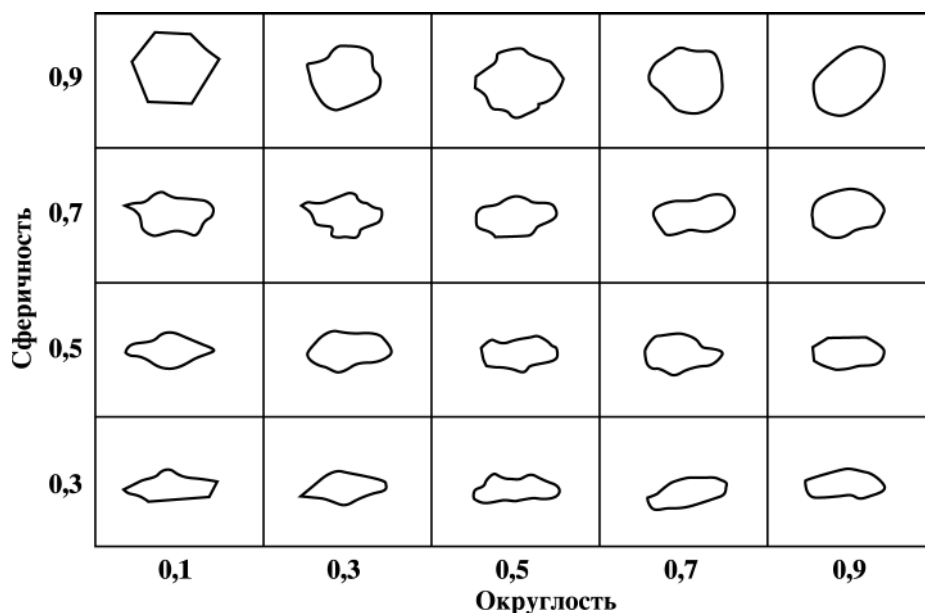


Рис. 4.19. Таблица определения округлости и сферичности Крумбейна и Шлосса

па и, глядя в окуляр, навести резкость до появления четких очертаний зерен проппанта. Затем при помощи таблицы (рис. 4.19), разработанной Крумбейном и Шлоссом, определяют форму частиц.

Для установления размера частиц проппанта используются специальные сита с заданным размером ячеек (обычно размерность задается в меш – количество отверстий на 1 линейный дюйм). Просеивание допускается либо ручным, либо механическим способом. Сита из набора ставятся в ряд, начиная с сита с наибольшим размером ячеек (вверху) и заканчивая ситом с наименьшим размером ячеек (внизу). Снизу комплект сит закрывается глухой крышкой, предотвращающей высыпание проппанта из системы. Затем сита устанавливаются либо в специальное вибрационное устройство, либо держатся в руках (в зависимости от выбранной методики). На верхнее сито засыпается навеска исследуемого проппанта, система закрывается глухой крышкой сверху и начинает производиться интенсивное встряхивание в течение заданного промежутка времени. Разделившись на фракции, оставшийся на ситах гранулы взвешивается и определяется его принадлежность к тому или иному размеру.

Для выявления прочности проппанта используются специальные ячейки высокой прочности, устанавливающиеся в пресс с регулируемым давлением нажатия. В таких ячейках проппант подвергается воздействию давления, а после снятия нагрузки определяется количество разрушенного проппанта и, таким образом, его сопротивление раздавливанию. Для проведения испытания навеска проппанта закладывается в

ячейку, разравнивается по уровню и закрывается специальным цилиндром, при помощи которого будет осуществляться воздействие давления на проппант. Затем ячейка вставляется в пресс. Пресс запускается на заданную нагрузку и время. После снятия нагрузки, частично разрушенный проппант переносится на систему вибросита, где определяется размер частиц проппанта по фракциям. После испытания значения ситового анализа после нагрузки сравниваются со значениями ситового анализа до нагрузки, определяется степень разрушения проппанта и составляется заключение о его пригодности для ГРП.

Наиболее сложным методом анализа проппанта и жидкости ГРП является тест с использованием фильтрационной ячейки высокой температуры и давления. Такая фильтрационная ячейка позволяет охарактеризовать фильтрационные свойства жидкости, позволяет определить начальную и остаточную проницаемость породы коллектора, а также начальную и остаточную проницаемость и проводимость трещины ГРП, давая возможность оценить негативное влияние технологической жидкости на пласт и трещину ГРП.

При тестировании сперва в ячейку закладывается тестируемый проппант, затем ячейка изолируется. Температура системы при помощи нагревательных элементов доводится до пластовой и производится фильтрация исследуемой жидкости через проппантную набивку. Жидкость фильтруется под давлением газа или вытесняющей жидкости, создаваемым специальными насосами. Фильтрационная установка позволяет создавать противодействие, имитирующее сопротивление пластовой жидкости, а также боковое давление на систему, имитирующее давление горных пород. По изменению давления в процессе прокачки технологических флюидов через систему определяется их влияние на набивку. Аналогичные фильтрационные исследования могут проводиться с кернами. Тогда будет оцениваться влияние технологических жидкостей на породу коллектора.

В случае использования в качестве основы жидкости гидроразрыва углеводородсодержащих жидкостей рекомендуется проводить ряд дополнительных исследований – определять:

- количественное содержание воды в углеводороде;
- давление насыщенных паров;
- температуру вспышки в открытом тигле.

Определение количественного содержания воды в углеводородных жидкостях необходимо в связи с отрицательным влиянием воды на качество получаемых гелей, так как ее повышенное содержание (> 1,0 % масс.) приводит к снижению качества реологических характеристик углеводородных гелей и понижению их термической стабильности.

Для установления количества воды в нефтепродукте используется метод Дина–Старка (рис. 4.20). Данный метод основан на азеотропном отделении воды от нефтепродуктов. Нефтепродукт смешивают со специальным органическим растворителем (в объемах, предусмотренных методикой), образуя с водой азеотропную смесь (кипящую при определенной температуре и имеющую постоянный состав при кипе-

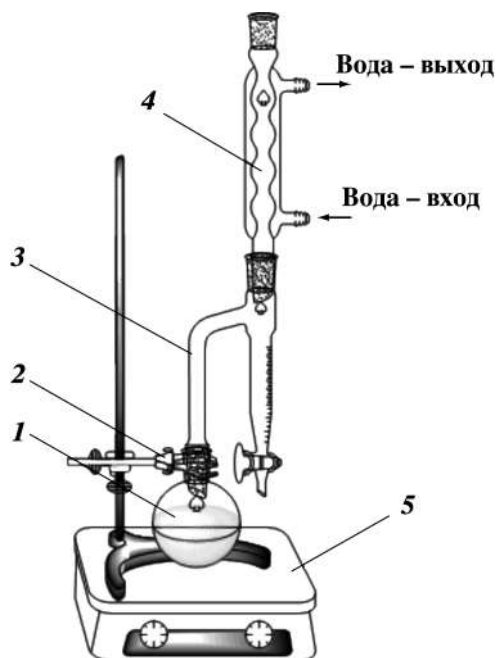


Рис. 4.20. Установка для определения содержания воды в углеводородных жидкостях:

1 – дистилляционная колба; 2 – лапка; 3 – приемник-ловушка; 4 – холодильник; 5 – нагревающий элемент

нии), в дистилляционной колбе. Затем смесь нагревают до кипения (азеотроп будет являться низкокипящим компонентом), и происходит отгонка азеотропа. После отгонки пары конденсируются в водяном холодильнике и стекают в делительную воронку. В делительной воронке происходит разделение воды и растворителя. После того, как объем делительной воронки перестанет изменяться, вычисляют количество образовавшейся воды.

Определение давления насыщенных паров по методу Рейда (рис. 4.21), а также определение температуры вспышки углеводородных жидкостей в закрытом или открытом тигле, позволяют проводить оценку нефтепродуктов, предполагаемых для приготовления жидкости ГРП, с точки зрения их взрывопожаробезопасности.

Прибор Рейда состоит из металлической цилиндрической воздушной камеры и металлической цилиндрической бензиновой камеры, в которую наливают нефть или нефтепродукт. Соотношение объемов камер 4:1 (воздушная:бензиновая), они соединяются при помощи резьбы. К верхнему доньшку воздушной камеры привинчивают манометр. После того как бомба собрана, ее интенсивно встряхивают несколько раз. Показание значения манометра и будет давлением насыщенных паров нефтепродукта при температуре окружающей среды (методики проведения исследования могут иметь определенные отличия). Определение давления насыщенных паров (упругости паров) нефтей и нефтепродуктов необходимо для оценки возможности применения данной жидкости для приготовления жидкости для ГРП с точки зрения ее взрывопожаробезопасности. Из мирового опыта применения нефти и нефтепродуктов в качестве основы для приготовления жидкости разрыва принято, что этот показатель не должен превышать 1,5 psi (77,6 мм рт.ст.).

Значение температуры вспышки получают следующим образом: в цилиндрический резервуар заливают определенный объем углеводородной жидкости, предназначенной для исследования. Этот цилиндрический резервуар помещают в нагревательный прибор, обеспечивающий нагрев пробы жидкости. По мере нагрева пробы жидкости специаль-



Рис. 4.21. Бомба Рейда для определения давления насыщенных паров углеводородных жидкостей



Рис. 4.22. Прибор для определения температуры вспышки в открытом тигле углеводородных жидкостей

ной горелкой проводят над поверхностью исследуемой пробы. Если паров достаточно для воспламенения, они вспыхивают, при этом засекают значение температуры на термометре, опущенном в пробу жидкости. Если вспышки не произошло, продолжают нагревание пробы. Температура вспышки исследуемой жидкости в закрытом тигле будет ниже, чем в открытом тигле (рис. 4.22), поэтому следует обратить особое внимание на метод, которым производится измерение температуры вспышки.

Значение температуры вспышки углеводородных жидкостей должно быть известно для определения возможности их использования для приготовления жидкостей разрыва с точки зрения взрывопожаробезопасности.

Из мирового опыта применения нефти и нефтепродуктов в качестве основы для приготовления жидкости разрыва принято, что их температура вспышки в закрытом тигле не должна быть ниже 28 °С.

Проведение всех необходимых лабораторных тестов жидкостей ГРП и проппантов является очень важным, так как несоблюдение норм и требований может не только приводить к снижению качества проводимого гидравлического разрыва пласта, но и подвергать неоправданному риску технологический персонал на месте работ.

Литература

1. Глуценко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия. Т. 2. Объемные и поверхностно-активные свойства жидкостей. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 552 с.
2. Глуценко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия. Том 1: Растворы электролитов. – М.: Интерконтакт Наука, 2009. – 542 с.

3. *Глущенко В.Н., Силин М.А.* Нефтепромысловая химия. Т. 3: Призабойная зона пласта и техногенные факторы ее состояния. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 654 с.
4. *Глущенко В.Н., Орлов Г.А., Силин М.А.* Технологические процессы вскрытия пластов и добычи нефти с использованием обратных эмульсий. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – 360 с.
5. *Malcolm A. Kelland.* Production chemicals for the oil and gas industry. – Boston: CRC press, 2009. – 411 p.
6. *Johannes Karl Fink.* Oil Field Chemicals. – Burlington: Gulf Professional Publishing, 2003. – 495 p.
7. *Шадыхамедов С.А.* Справочное пособие для операторов по химической обработке скважин. – Пермь: Электронные издательские системы, 2005. – 322 с.
8. *Michael J. Economides, Kenneth G. Nolte.* Reservoir Stimulation, 3rd Edition. – Texas: Schlumberger, 2000. – 416 p.
9. *Майкл Экономидис, Роналд Олайни, Питер Валько.* Унифицированный дизайн гидроразрыва пласта. Наведение мостов между теорией и практикой. – М.: Петроальянс Сервисис Компани Лимитед, 2004. – 194 с.

5

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ГАЗА. КИСЛОТНЫЕ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ СКВАЖИНЫ

На протяжении всего существования скважины, с момента ее бурения до момента ремонтов в процессе добычи, призабойная зона пласта (ПЗП) – зона, находящаяся в непосредственной близости к забою скважины, является самым загрязненным участком продуктивного пласта. Загрязнения образуются в результате воздействия бурового раствора при бурении, фильтрации цементного раствора при цементировании, жидкостей глушения во время проведения различных ремонтных операций, связанных с остановкой скважины, при перфорировании скважины. Кроме того, загрязнения образуются в процессе добычи пластового флюида (отложение солей и асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО)), в результате закачки жидкостей для поддержания пластового давления (ППД), а также жидкостей для интенсификации скважины (жидкости гидравлического разрыва пласта (ГРП), жидкости для кислотных обработок и т.д.).

Существует логарифмическая зависимость перепада давления, вызванного загрязнениями пласта, от радиального расстояния (удаления в глубь пласта от ствола скважины). Чем дальше расположено загрязнение от ствола скважины, тем меньшее сопротивление оказывается добываемому пластовому флюиду, и тем слабее такое загрязнение будет влиять на добычу пластового флюида по данной скважине в целом.

Кислотная обработка представляет собой химический метод воздействия на продуктивный пласт, при котором кислотный состав закачивается в продуктивную зону при давлениях, не вызывающих разрыва этого пласта. Кислотное воздействие может характеризоваться либо очисткой порового пространства породы от привнесенных загрязнений, как в случае обработки терригенного коллектора или песчаника, либо же образованием сетки высокопроводимых каналов-червоточин, как в случае обработки карбонатного коллектора. В зависимости от типа пород, на которые будет производиться воздействие, будут различаться методы воздействия и цели, достижение которых поставлено.

При обработках песчаных коллекторов основными целями являются: растворение и диспергирование загрязнений, а также восстановление начальной проницаемости продуктивного пласта. При обработке песчаников очень сложно растворить скелет (матрицу) породы, состоящий, главным образом, из оксида кремния, поэтому максимальный эффект от таких обработок достигается в основном за счет растворения и последующего диспергирования загрязнений, попавших в поровое пространство таких коллекторов вследствие различных скважинных операций.

В случае же обработки карбонатных коллекторов основными целями являются: увеличение проточных каналов и трещин, диспергирование загрязнений путем растворения окружающих пород и создание новых высокопроводимых каналов. Карбонаты кальция и магния, из которых в основном состоят карбонатные коллекторы, характеризуются достаточно высокой реакционной активностью при взаимодействии с кислотой, поэтому эффект от таких обработок достигается как раз за счет растворения матрицы породы и образования новых каналов, проходящих сквозь ПЗП в глубь пласта.

Для простоты и полноты понимания кислотных обработок можно прибегнуть к образному сравнению. Проточные каналы в пласте будут выступать в качестве автодороги. Нефть, текущую по пласту, можно представить потоком автомобилей, проезжающих по этой дороге. На каком-то участке дороги произошел затор в результате аварии. Передвижение машин сильно ограничилось из-за блокирования части дорожного полотна. Автомобилям приходится ехать очень медленно до момента удаления с проезжей части помех движению. После удаления последствий аварии движение полностью восстанавливается. Так и в результате кислотной обработки терригенного коллектора удаляются пластовые загрязнения, тормозящие добычу нефти, что в конечном счете приводит к восстановлению дебита нефти по данному пласту.

Кислотную обработку в карбонатах можно также сравнить с дорогой. При данном сравнении происходит расширение дорожного полотна. До определенного момента машины движутся по узкой ограниченной начальным проектом дороге. Пропускная способность такой дороги ограничена, но в результате расширения увеличивается количество полос на этой дороге и, как следствие, возрастает пропускная способность. В результате кислотной обработки карбонатных коллекторов расширяются уже существующие проточные каналы в пласте, а также создаются новые, обуславливающие увеличение дебита скважины.

Кислотные обработки в песчаных и карбонатных коллекторах разнятся не только целями, которые необходимо достичь, но и методами достижения этих целей. Так, различающаяся минералогия этих коллекторов подразумевает использование различных технологических жидкостей для их стимуляции, накладывает свои ограничения, связанные с различным химизмом протекающих реакций, кинетикой этих реакций и факторов, влияющих на реакции, а также технологическим исполнением методов достижения поставленных задач.

5.1. КИСЛОТНЫЕ ОБРАБОТКИ В ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРАХ

Песчаники или терригенные коллекторы могут включать в себя различные минералы, такие как кварц, полевые шпаты, кремнистые сланцы, слюды, различные типы глин, а также различные неалюмосиликатные материалы, такие как карбонаты, сульфаты и т.д. Осадочные породы, слагающие терригенный коллектор, состоят из песка (кварца) в составе матрицы и цементов различных типов (глинистый, иловый, карбонатный и др.). Фактический состав терригенных коллекторов очень изменчив. Кварца и других минералов может быть как очень много, так и очень мало.

Для воздействия на породы терригенного пласта обычно требуются комплексные подходы с применением кислот различных типов. Например, плавиковая кислота растворяет силикаты, кварц, полевые шпаты и глины, а соляная кислота может растворять основные и амфотерные оксиды, карбонаты и некоторые другие соли.

Сложный минералогический состав терригенных коллекторов, а также комплексные системы для их стимуляции будут обуславливать множество параллельных и последовательно протекающих реакций. Чем больше протекает химических реакций, тем сложнее их контролировать и тем сложнее проектировать кислотную обработку.

Реакция взаимодействия плавиковой кислоты с силикатной породой относится к реакциям, протекающим в кинетической области (рис. 5.1), т.е. к тем реакциям, на скорость которых особенное влияние будут оказывать температура, концентрация реагирующих веществ и площадь поверхности минералов. Перечисленные факторы будут влиять на количество активных столкновений молекул кислоты с породой. Чем больше активных столкновений молекул кислоты с породой, тем интенсивнее будет протекать химическая реакция.

Основными реакциями, протекающими в терригенных коллекторах под воздействием плавиковой кислоты, являются: взаимодействие с кварцем, глинами и полевыми шпатами. При взаимодействии плавиковой кислоты с кварцем образуется тетрафторид кремния, который впоследствии может приводить к образованию осадка гидроксида кремния и гексафторкремниевой кислоты, способной также образовывать нерастворимые соединения. При взаимодействии плавиковой кислоты с глинами и полевыми шпатами образуется широкий спектр химических соединений, в том числе фторидов и гидроксидов, которые являются плохо растворимыми, и тоже обуславливают нежелательное загрязнение пласта в процессе кислотной обработки. Помимо целевых реакций плавиковой кислоты с алюмосиликатной породой возможно протекание и побочных реакций, таких как, например, взаимодействие с карбонатами, приводящее к бесполезному расходованию кислоты и возникновению нерастворимых осадков фторидов кальция и магния.

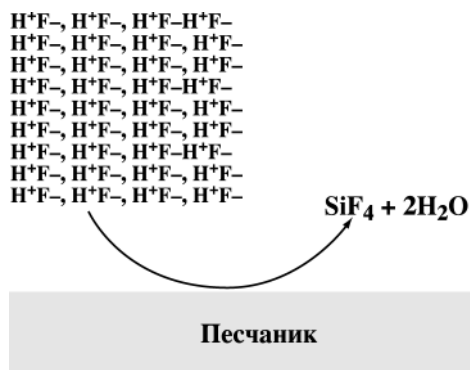
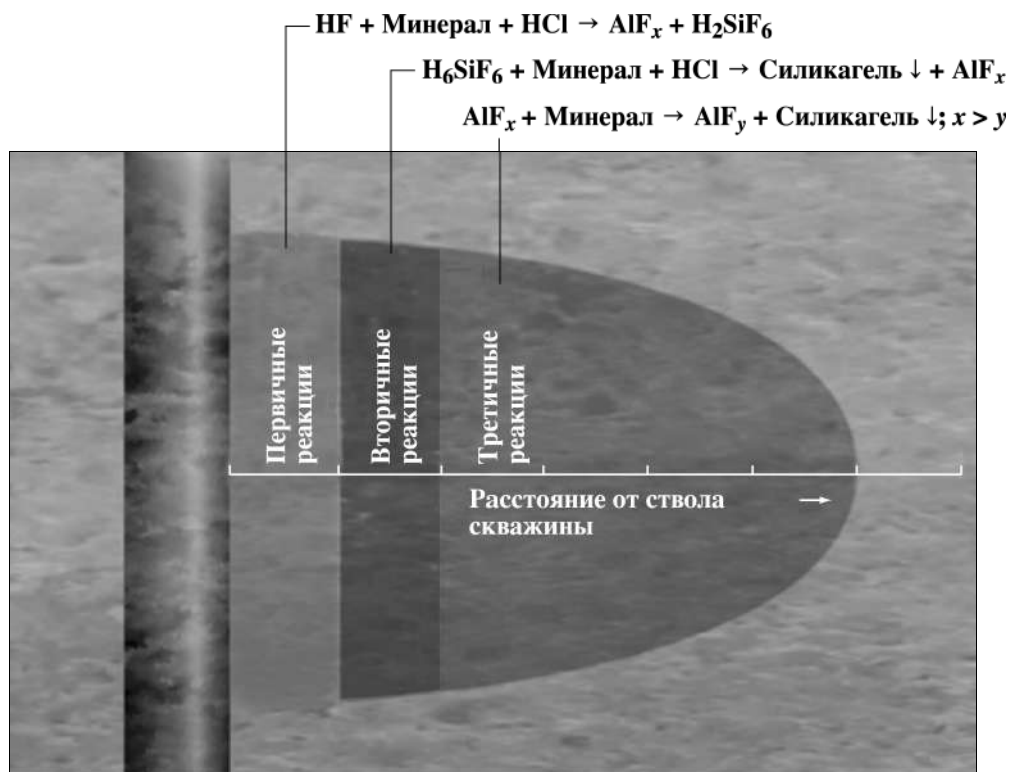


Рис. 5.1. Кинетика взаимодействия плавиковой кислоты с оксидом кремния. Скорость реакции является функцией: температуры, концентрации HF , площади поверхности породы

Рис. 5.2. Распределение фронта реакций по терригенному пласту при его обработке грязевой кислотой



Все реакции при обработках кислотой терригенных коллекторов в зависимости от момента их инициации (по мере реагирования/расходования кислоты и по мере продвижения кислоты в глубь пласта) можно подразделить на три группы: это первичные, вторичные и третичные (рис. 5.2).

Первичные реакции представляют собой взаимодействие свежей кислоты с породой и происходят в начальный момент времени взаимодействия. Вторичные реакции происходят по мере расходования свежей

кислоты (по мере повышения pH и образования продуктов первичных реакций) и представляют собой взаимодействие продуктов первичных реакций с породой пласта. Вторичные реакции протекают медленнее, чем первичные. Далее, по мере протекания вторичных реакций, начинают протекать третичные реакции, представляющие собой взаимодействие продуктов вторичных реакций с минералами пласта. Эти реакции медленнее, чем вторичные, и протекают только в случае полной нейтрализации базовых кислот. Таким образом, чем дольше кислота находится в пласте, тем больше отрицательных реакций сопровождает ее присутствие. Дольше всего в пласте будет находиться кислота, закачанная в самом начале обработки. Поэтому, в соответствии с кривой зависимости перепада давления в ПЗП от расстояния, необходимо отодвинуть эту кислоту как можно дальше в пласт, чтобы все осадки, образующиеся в результате многочисленных реакций, если их не удалось избежать, выпали бы за пределами призабойной зоны скважины. Наиболее типичными осадками, образующимися в поровом пространстве, могут быть: фториды кальция и магния, фторосиликаты натрия и калия, фтороалюминаты натрия и калия, коллоидный аморфный гидроксид кремния, фторид алюминия, гидроксиды алюминия и гидроксиды железа.

5.2. ЖИДКОСТИ ДЛЯ КИСЛОТНЫХ ОБРАБОТОК В ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРАХ

Как правило, кислотные обработки в песчаниках протекают по одной и той же схеме и заключаются в нескольких последовательно повторяющихся стадиях:

Стадия 1: предварительная промывка. Осуществляется соевым раствором хлорида аммония, ксилолом или толуолом. Служит для вытеснения воды, содержащей несовместимые с кислотой катионы (натрия, калия и кальция), как можно дальше от ствола скважины для предотвращения осадкообразования.

Стадия 2: промывка. Производится раствором соляной кислоты или органической кислотой. Предназначается для удаления карбоната кальция из матрицы пласта во избежание выпадения осадка фторида кальция.

Стадия 3: закачка основного кислотного состава. Обычно его роль играет либо грязевая кислота (смесь соляной и плавиковой кислот), либо глинокислота (смесь соляной, плавиковой и борной кислот), или же их заменители. Основной кислотный состав удаляет илы и глины (алюмосиликаты), загрязняющие пласт.

Стадия 4: закачка продавочной жидкости. Жидкость для продавки, в качестве которой обычно выступает нефть, вода или солевой раствор,

вытесняет отработавшую кислоту из ПЗП в глубь пласта, предотвращая выпадение осадков вблизи ствола скважины.

Особое внимание при обработках терригенных коллекторов следует уделять основному кислотному составу, так как он будет определять собой весь спектр реакций, которые будут протекать в пласте при воздействии.

Самой старой системой, используемой для обработок песчаников, является грязевая кислота. Грязевая кислота представляет собой смесь плавиковой и соляной кислот в различных соотношениях. Основное назначение плавиковой кислоты – растворение силикатных материалов породы, а соляной кислоты – поддержание pH кислотной системы на достаточно низком уровне во избежание выпадения нерастворимых осадков, хотя соляная кислота сама может растворять оксидные и другие минералы, содержащиеся в песчанике. Грязевая кислота является сильной и быстрореагирующей кислотой, поэтому она обладает повышенной реакционной активностью с породой в начальный период воздействия, т.е. вблизи ствола скважины. Из-за высокой реакционной активности грязевую кислоту рекомендуется использовать при умеренных температурах и невысоких рисках выпадения закупоривающих поры осадков.

Как уже говорилось ранее, плавиковая и соляная кислоты находятся в определенном соотношении в составе грязевой кислоты (табл. 5.1).

Такое соотношение подбирается в зависимости от температуры, проницаемости и минералогического состава коллектора следующим образом: повышение температуры, уменьшение проницаемости, а также увеличение количества глинистых минералов в составе коллектора увеличивает соотношение плавиковой и соляной кислот, при этом концентрация кислот должна снижаться. Данный факт объясняется тем, что возрастают риски нежелательного осадкообразования. В случае низких температур, высокой проницаемости и увеличения содержания кварца в составе матрицы коллектора, обработка может быть более агрессивной, для чего соотношение плавиковой и соляной кислот может быть понижено, а сами кислоты могут быть взяты в больших концентрациях.

Однако помимо образующихся в результате кислотных обработок осадков, блокирующих поры, может также происходить блокирование

Таблица 5.1

Типы полимеров, применяемых для создания жидкостей ГРП на водной основе

Температура	Проницаемость, мД			
	Песчаник, 200–500	Песчаник, до 10	Заглинизированный песчаник, 200–500	Заглинизированный песчаник, до 10
До 80 °С	HCl – 15 % HF – 5 %	HCl – 7,5 % HF – 2,5 %	HCl – 10 % HF – 3 %	HCl – 8 % HF – 1 %
Выше 80 °С	HCl – 12 % HF – 3 %	HCl – 7 % HF – 1,5 %	HCl – 6 % HF – 1 %	HCl – 3 % HF – 0,5 %

пор и поровых каналов нестабильными мигрирующими глинами. Некоторые пласты подвержены риску миграции глин в процессе агрессивных матричных обработок, приводящих к снижению добычи. Для решения данной проблемы применяются менее агрессивные составы для матричных обработок, а также обработки с применением так называемой глинокислоты, стабилизирующей пластовые глины.

Глинокислота образует особую пленку на поверхности породы, которая не дает частичкам глины отрываться от поверхности, подавляя способность миграции. Глинокислота, так же, как и грязевая кислота, реагирует с илами и глинами, однако за счет добавки борной кислоты и протекающих между ее компонентами реакций глинокислота реагирует медленнее, чем грязевая кислота. Также именно добавка борной кислоты приводит к образованию продуктов взаимодействия кислоты с породой – боросиликатов, создающих липкую пленку, предотвращающую миграцию глин. Глинокислоту выгодно применять только в случаях, когда необходима щадящая обработка коллектора, а также когда присутствует риск миграции частиц глины в результате обработки.

В случае необходимости проведения обработки в жестких пластовых условиях (высокая пластовая температура, повышенная тенденция к образованию эмульсий, проблема с миграцией глин и т.д.) или в пластах, где требуется щадящий режим обработки или существуют ограничения по технологическим параметрам оборудования (алюминиевые или хромированные трубы), в составе обычных грязевой и глинокислоты агрессивная соляная кислота может быть заменена на более мягкую органическую кислоту (муравьиную, уксусную). Органическая грязевая кислота (и глинокислота в том числе) менее коррозионно-активна в сравнении с обычным аналогом, ее скорость реакции приблизительно в 4 раза ниже, чем у обычной грязевой кислоты. Органические кислоты обладают также пониженной тенденцией к образованию эмульсий, нефтешламов и осадков.

Помимо органических (концентрированных) кислот в проблемных коллекторах могут применяться и самогенерирующиеся щадящие кислотные составы. Самогенерирующиеся составы отличаются от концентрированных кислот тем, что в них концентрация кислоты поддерживается постоянной в каждый отдельный момент времени, следовательно, кислота может проникать глубже без потери своей растворяющей способности, причем общая кислотная емкость (растворяющая способность) концентрированной кислоты и самогенерирующегося кислотного состава может быть одинаковой.

К наиболее простым самогенерирующимся системам относятся различные фториды и хлориды, которые при гидролизе дают соляную и плавиковую кислоты, генерирующиеся постепенно, по мере расходования кислот. К более сложным реагентам можно отнести смесовые составы на основе сульфокислот, фторида и хлорида аммония. При гидролизе таких соединений образуются определенные количества соляной и плавиковой кислот, а также аммониевые соли сульфокислот. За счет последующего гидролиза аммониевых солей сульфокислот образуются

сульфоокислоты, которые поддерживают низкое значение рН и препятствуют вторичному осадкообразованию. К преимуществам самогенерирующихся кислотных составов можно отнести: высокую проникающую способность; высокую эффективность в низкопроницаемых коллекторах; эффективность применения при повышенных температурах; контроль выпадения осадков; контроль образования нефтешламов и эмульсий.

В любом случае для эффективного применения того или иного кислотного состава в терригенном коллекторе следует всегда руководствоваться рядом минералогических факторов, таких как чувствительность пород к кислоте, характеризующаяся разукреплением пород, осадкообразованием и миграцией частиц; реакционность минералов, определяющаяся их химическим составом и площадью поверхности, и структурой пород (распределением глин и карбонатов в матрице пласта).

5.3. КИСЛОТНЫЕ ОБРАБОТКИ В КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРАХ

Карбонатные коллекторы могут подразделяться на несколько типов, обычно это кальцитные, доломитные или коллекторы смешанного типа с различным содержанием кальцита, доломита и других минералов. Помимо карбонатных минералов (кальцит, доломит, анкерит, сидерит, магнезит, стронцианит) в таких пластах могут содержаться сульфаты (ангидрит, гипс, барит), хлориды (калия и натрия) и другие минералы (оксиды, гидроксиды и т.д.). Однако в преобладающем большинстве случаев порода состоит из карбонатных материалов с преобладанием кальцита (карбоната кальция).

Отличительной особенностью обработок карбонатных коллекторов, в плане применяемых кислотных составов, является недопустимость применения фторсодержащих соединений, которые будут приводить к неизбежному образованию фторсодержащих осадков. Таким образом, для обработок карбонатных пластов применяются соляная, органические или другие, не содержащие ионов фтора, кислоты.

Реакция взаимодействия соляной кислоты с карбонатной породой относится к реакциям, протекающим в диффузионной области, т.е. к тем реакциям, на скорость которых особое влияние оказывают скорости подвода свежей кислоты и отвода продуктов реакции в объем кислоты (скорости массопереноса). Но такие факторы как температура, концентрация реагирующих веществ, минералогический состав и площадь поверхности минералов тоже будут значительно влиять на скорость этой реакции (рис. 5.3).

Всегда при кислотной обработке карбонатных коллекторов следует учитывать следующие факторы: глубину проникновения состава в

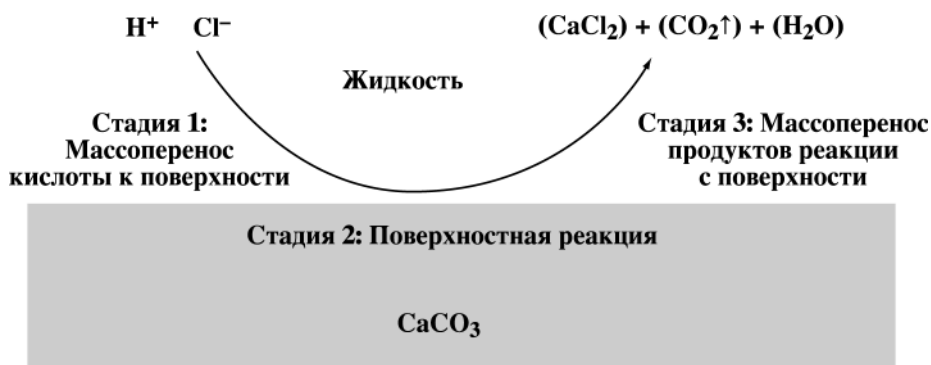


Рис. 5.3. Кинетика взаимодействия соляной кислоты с карбонатом кальция

пласт; реакцию активностью кислотного состава; скорость подвода кислоты и температуру; отклонение кислотного состава из высокопроницаемых зон в низкопроницаемые зоны.

5.3.1. ГЛУБИНА ПРОНИКНОВЕНИЯ

Глубина проникновения – это расстояние, на которое может пройти свежая неотработавшая кислота, влияющее на эффективность кислотной обработки. Чем глубже кислота проникает в пласт, тем длиннее каналы она может создать и тем более высоким будет дебит пластового флюида после проведенной обработки.

5.3.2. РЕАКЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ

Реакционная активность представляет собой растворяющую способность кислоты в единицу времени на единицу поверхности и определяется количеством свободных ионов водорода, способных вступать в химическую реакцию (табл. 5.2). У сильных кислот степень диссоциа-

Таблица 5.2

Типы полимеров, применяемых для создания жидкостей ГРП на водной основе

Концентрация кислоты, %	Скорость растворения мрамора, г/м ² ·с		
	НСООН	HSO ₃ NH ₂	HCl
5	0,2	0,7	4,5
10	0,5	1,5	7,6
15	0,6	1,8	9,6
20	0,7	2,0	10,4

ции очень высокая, следовательно, такие кислоты сразу могут мобилизовать весь свой потенциал, у слабых же кислот степень диссоциации гораздо ниже, и, как следствие, реакционная активность у таких кислот невелика.

Из табл. 5.2 при сравнении нескольких кислот, например, сильной – соляной, слабой – муравьиной и промежуточной по силе – сульфаминовой, видно, что при комнатной температуре, концентрации кислот 5 % масс. и времени проведения испытания 1 час, соляная кислота будет в 6 раз больше растворять карбонатов, чем сульфаминовая кислота и в 23 раза больше, чем муравьиная кислота.

5.3.3. СКОРОСТЬ ПОДВОДА КИСЛОТЫ И ТЕМПЕРАТУРА

Помимо реакционной активности кислоты, на создание оптимальных по длине и разветвленности каналов-червоточин при кислотной обработке карбонатов будут влиять скорость закачки кислоты в пласт и пластовая температура. Баланс скорости закачки и пластовой температуры призван оптимизировать процесс образования каналов после такой обработки. Чем выше температура, тем ближе к стволу скважины будет расходоваться вся кислота. Чем выше скорость закачки, тем глубже кислота сможет проникнуть, но, несмотря на это, максимальная скорость закачки не всегда является оптимальной для эффективного растворения породы и распространения кислоты внутри коллектора. Поэтому, прежде чем моделировать кислотную обработку на каком-либо месторождении, необходимо всегда проводить лабораторные испытания на натуральных образцах керна с этого месторождения для подбора оптимальных условий проведения операции.

5.3.4. ОТКЛОНЕНИЕ КИСЛОТЫ

При вскрытии больших толщин продуктивных коллекторов, как правило, наблюдается неоднородность по проницаемости отдельных пропластков. Вследствие этого при кислотной обработке такой зоны кислота будет стремиться проникнуть в пропластки с более высокой проницаемостью и оставить низкопроницаемые незатронутыми. Таким образом, эффективность кислотной обработки снижается. Во избежание подобных проблем, прибегают к закачке специальных отклоняющих агентов, в качестве которых в большинстве случаев выступают обычные водные полисахаридные гели, аналогичные применяемым в процессе гидравлического разрыва пласта. Отклоняющий агент проникает в первую очередь в высокопроницаемые части коллектора, закупоривает их и позволяет кислоте проникнуть в низкопроницаемые участки. Дальнейшая закачка кислоты дает возможность равномерно обрабатывать как низкопроницаемые, так и частично закупоренные гелем высокопроницаемые зоны коллектора.

5.4. ЖИДКОСТИ ДЛЯ КИСЛОТНЫХ ОБРАБОТОК В КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРАХ

Одним из первых кислотных агентов для обработки карбонатов была соляная кислота. Это очень сильная кислота, она применяется обычно в диапазоне концентраций 5–15 %. Из-за своей повышенной агрессивности (высокая коррозионная активность) и реакционной активности она используется в основном при низких и умеренных пластовых температурах. Ее применение также достаточно эффективно в высокопроницаемых коллекторах, где обеспечивается достаточно глубокое проникновение кислоты вглубь коллектора. В зависимости от своего назначения, соляная кислота может использоваться как основная жидкость для кислотной обработки, так и в качестве базовой жидкости для более сложных кислотных систем на ее основе.

5.4.1. ОБРАБОТКИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Соляная кислота по-разному реагирует с карбонатными минералами коллектора. Легче всего соляная кислота реагирует с кальцитом (CaCO_3) и стронцианитом (SrCO_3), гораздо медленнее с доломитом ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) и анкеритом ($\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$), сидерит (FeCO_3) и магнезит (MgCO_3) реагируют с соляной кислотой только при повышенных температурах. Ангидрит (CaSO_4) и гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), содержащиеся в карбонатных породах, растворяет только концентрированная соляная кислота (27,5–31 % HCl). Барит (BaSO_4) в HCl нерастворим даже при нагревании. Взаимодействие HCl с глинами и глинистыми компонентами пород протекает с растворением окислов щелочных и щелочноземельных металлов.

К преимуществам использования соляной кислоты можно отнести следующие: относительно невысокую стоимость и широкую доступность, а к недостаткам относят: высокую скорость реакции с породой при повышенных пластовых температурах, высокую скорость коррозии стали, образование осадков при контакте с пластовыми флюидами, вторичное осадкообразование и высокое межфазное натяжение кислотных составов на границе с углеводородной фазой, затрудняющее извлечение прореагировавшей соляной кислоты при отработке скважины.

Более щадящими методами кислотных воздействий на карбонаты считаются обработки слабыми кислотами (сульфаминовой, органическими), составами на основе солей и эфиров, а также эмульсионными жидкостями на основе кислот.

5.4.2. ОБРАБОТКИ СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Сульфаминовая кислота отличается пониженной реакционной активностью, может применяться в низкопроницаемых и чувствительных

к кислотной обработке коллекторах (присутствие глин и цеолитов), она также характеризуется низкой коррозионной активностью и низкой тенденцией к образованию осадков. Ограничением для использования сульфаминовой кислоты может стать повышенная пластовая температура (выше 60 °С) и проницаемость коллектора. При температуре выше указанной начинается гидролиз сульфаминовой кислоты, что может приводить к образованию гипса и выпадению его в осадок. Кроме того, применение сульфаминовой кислоты не очень эффективно в высокопроницаемых коллекторах, в которых предпочтительно применение более сильных кислот.

5.4.3. ОБРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

Органические кислоты обладают еще более низкой реакционной и коррозионной активностью, чем сульфаминовая кислота. Данный фактор позволяет применять их в низкопроницаемых коллекторах, коллекторах, чувствительных к воздействию соляной кислоты, а также при определенных технологических ограничениях (алюминиевые или хромированные эксплуатационные трубы, скважинное оборудование и т.д.). В отличие от сульфаминовой кислоты, которая может использоваться только при температурах до 60 °С, органические кислоты могут эффективно применяться до 180 °С. Кроме того, органические кислоты применяются для замедления соляной кислоты в совместных рецептурах. Недостатками органических кислот являются: их высокая стоимость, невысокая эффективность обработки при низких температурах и при обработках высокопроницаемых коллекторов.

5.4.4. ОБРАБОТКА КИСЛОТНЫМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕЙ

В таких системах могут применяться, например, хлориды алюминия и аммония. Эти соли обладают низкой реакционной и коррозионной активностью при высоких температурах за счет постепенного генерирования соляной кислоты в растворе, по мере ее расходования, а также низкой тенденцией к образованию осадков и эмульсий при взаимодействии с пластовыми флюидами. Недостатками являются: невысокая эффективность обработки при низких температурах, невысокая эффективность обработки в высокопроницаемых коллекторах, вероятность вторичного осадкообразования (для $AlCl_3$), исключено применение в системах, содержащих ионы фтора (для $AlCl_3$), сложность в подборе промоторов гидролиза для таких систем.

5.4.5. ОБРАБОТКА РАСТВОРАМИ ЭФИРОВ КИСЛОТ

Такие обработки получили распространение при очень высоких температурах (до 200 °С). Эфиры кислот гидролизуются с выделением

составляющих их кислот. Интенсивность процесса гидролиза в большей степени зависит от температуры, следовательно, генерация кислот протекает интенсивно только при повышенных температурах. Основными недостатками составов на основе эфиров являются их высокая стоимость и повышенная пожаро-взрывоопасность. Преодоление данных недостатков заключается в поиске более дешевых методов получения эфиров, а высокая пожаровзрывоопасность должна компенсироваться дополнительными мерами безопасности для технологического персонала и оборудования.

5.4.6. ОБРАБОТКА КИСЛОТНЫМИ ЭМУЛЬСИЯМИ

Одной из наиболее сложных систем, применяемых для матричных обработок карбонатных пластов, является кислотная эмульсия. Кислотная эмульсия сложна в приготовлении и применении, однако эти сложности нивелируются достоинствами такой системы. К достоинствам можно отнести более высокую вязкость, при сравнении с обычными кислотами, гарантирующую проникновение эмульсии вглубь коллектора (контроль утечек), а также сильное замедление скорости реакции кислоты с породой, так как отсутствует прямой контакт с породой (внешняя углеводородная фаза). Кислотная эмульсия является дисперсией двух фаз (углеводородной и кислотной), стабилизированную поверхностно-активными веществами. В качестве ПАВ-эмульгаторов чаще всего выступают маслорастворимые амиды и амины, способные стабилизировать такую обратную эмульсию. В качестве углеводородной фазы чаще всего берется дизельное топливо, однако можно применять и легкие нефти. Как правило, соотношение кислоты и углеводородной фазы составляет 70:30. Соляную кислоту можно брать в широком диапазоне – 5–28 %. Стабильность эмульсии является достаточной до 150 °C (рис. 5.4).

В любом случае для эффективного применения того или иного кислотного состава в карбонатном коллекторе следует всегда руководствоваться целью обработки (временем обработки, глубиной проникновения кислоты, силой кислоты), технологическими факторами (ограничениями оборудования), пластовыми характеристиками (температурой, трещиноватостью, загрязнением пласта), минералогией (чувствительностью/осадкообразованием, реакционностью/химическим составом).



Рис. 5.4. Распределение компонентов в кислотной эмульсии

5.5. ДОБАВКИ К ЖИДКОСТЯМ ДЛЯ КИСЛОТНЫХ ОБРАБОТОК

Современные рабочие составы для кислотных обработок (КО) являются многокомпонентными жидкостями. Придание им требуемых свойств и характеристик обеспечивается за счет различных химических добавок как индивидуального, так и комплексного действия.

Не все химические вещества, входящие в жидкость кислотной обработки, можно отнести к добавкам. Добавками не являются базовые компоненты, без которых приготовление кислотных составов невозможно.

Компонентами базовых жидкостей для КО являются:

- сам кислотный агент;
- эмульгатор (в случае эмульсионного состава);
- ингибитор коррозии.

К добавкам, в свою очередь, можно отнести:

- Различные виды ПАВ:
 - понизители межфазного натяжения;
 - смачивающие агенты;
 - суспендирующие агенты;
 - деэмульгаторы;
 - антишламовые агенты;
 - диспергирующие агенты;
 - отмывающие ПАВ;
 - пеногасители.
- Стабилизаторы железа:
 - хелатные соединения;
 - восстанавливающие агенты.
- Растворители асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО).
- Понизители трения.
- Стабилизаторы глин и др.

Большинство базовых компонентов и добавок являются поверхностно-активными веществами. ПАВ представляют собой органические соединения, имеющие амфифильное строение, т.е. их молекулы имеют в своем составе полярную часть – гидрофильный компонент (функциональные группы –ОН, –СООН, –SOOОН, –О– и т.п., или чаще их соли –ОНa, –COONa, –SOOONa и т.п.), а также неполярную (углеводородную) часть – гидрофобный компонент. Примеры используемых ПАВ: алкилсульфаты, амины, оксипропилированные спирты, органические аminosульфонаты и т.д. Поверхностно-активные вещества подразделяются на анионные (водорастворимая группа образует анион при растворении в воде), катионные (водорастворимая группа образует катион при растворении в воде), неионогенные (растворение в воде осуществляется за счет образования водородных связей, возникающих между атомами ПАВ, имеющими неподеленные электронные пары, и

молекулами воды) и амфолитные (ПАВ, которые в зависимости от pH среды проявляют либо катионные, либо анионные свойства).

ПАВ растворяются в кислоте или кислотном составе и придают им те или иные заданные технологические и рабочие характеристики.

5.5.1. ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

Коррозия – это самопроизвольное разрушение металлов в результате химического взаимодействия с кислотным составом. Причиной коррозии служит термодинамическая неустойчивость конструкционных материалов к воздействию веществ, находящихся в контактирующей с ними среде. Коррозия влечет за собой две основные проблемы: во-первых, ветшают и разрушаются все металлические скважинные конструкции, а во-вторых, кислотный состав насыщается ионами железа, которые впоследствии будут выпадать в виде нерастворимых осадков гидроксида железа.

В качестве ингибиторов кислотной коррозии могут выступать различные амины и алкилбензосульфونات. Такие ингибиторы адсорбируются на металле и формируют защитную пленку, препятствующую протеканию коррозионных процессов. Очень часто различные индивидуальные ПАВ (анионные и катионные) выступают в качестве ингибиторов, но также они могут комбинироваться для достижения лучшего защитного эффекта.

5.5.2. ПОНИЗИТЕЛИ МЕЖФАЗНОГО И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Межфазное натяжение – это мера работы, которую необходимо совершить, чтобы увеличить площадь поверхности между двумя несмешивающимися жидкостями на 1 см². Термин «поверхностное натяжение» применяется в случаях, когда речь идет о поверхности между газом и жидкостью или жидкостью и твердым телом. В чистой жидкости молекулы жидкой фазы окружены молекулами подобными себе, а силы взаимодействия между этими молекулами сбалансированы. Однако на поверхности раздела фаз силы, действующие на молекулы в двух несмешиваемых жидкостях, отличаются от сил, действующих на подобные молекулы в объеме чистой жидкости. Чем выше разница в этих силах взаимодействия, тем выше поверхностное натяжение. Высокое поверхностное/межфазное натяжение может понизить приток нефти или газа к скважине и повысить время очистки пласта от продуктов и жидкостей кислотной обработки. Высокое поверхностное натяжение может обусловить образование водяных блоков, которые заметно снижают добычу пластового флюида, уменьшая его подвижность в пласте. Межфазное/поверхностное натяжение на границе раздела кислоты и пластового флюида снижается при адсорбции на ней поверхностно-активных веществ, введенных заранее в кислоту, что приводит к быстрой и более полной очистке зоны обработки.

В качестве ПАВ, снижающих поверхностное натяжение, применяют полипропиленоксид (НПАВ), органические амины (КПАВ), сульфонол (ИПАВ) и др.

5.5.3. ГИДРОФОБИЗАТОРЫ (ИЗМЕНИТЕЛИ СМАЧИВАЕМОСТИ)

Смачиваемость – это способность породы смачиваться водой или нефтью. Нефть и вода представляют собой конкурирующие жидкости, которые стремятся заполнить поровое пространство породы. Важным фактором для кислотной обработки является то, какая жидкость смачивает данную породу. Когда поверхность породы полностью покрыта нефтью, это значит, что порода является смачиваемой нефтью, в противном случае – смачиваемой водой. ПАВ, адсорбируясь на породе, способно изменять смачиваемость этой породы, смещая баланс капиллярных сил в ту или иную сторону.

В пластовых условиях потоку не смачивающей жидкости идти легче через поровое пространство. Потоку нефти легче идти через смачиваемую водой поверхность. Однако в призабойной зоне пласта гидрофобность породы предпочтительнее, чем ее гидрофильность в связи с различными факторами (образование водяных блоков, конусный эффект и т.д.), поэтому для обработки ПЗП применяют гидрофобизирующие поверхность ПАВ. Такими веществами обычно являются четвертичные аммонийные основания, имидазолины, амины и т.д.

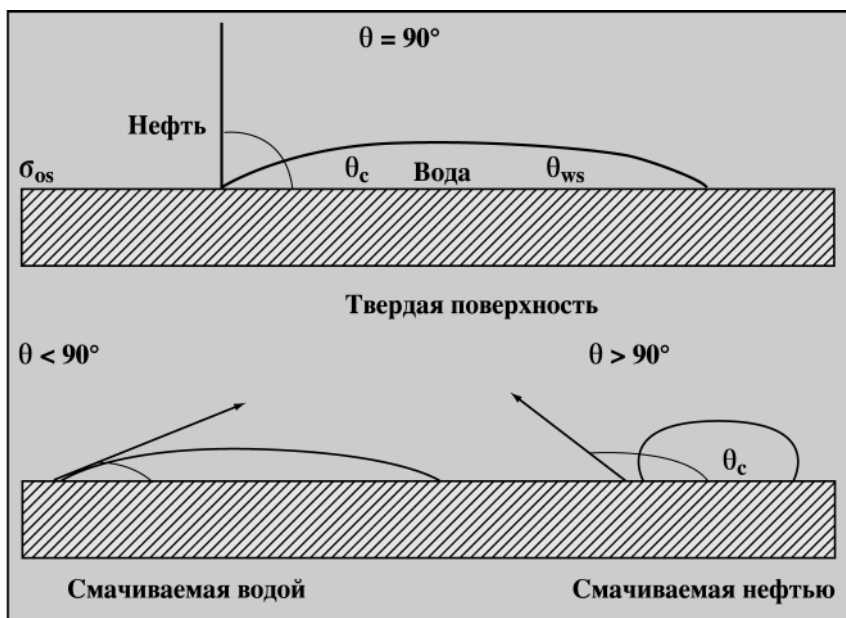


Рис. 5.5. Определение угла смачиваемости породы

5.5.4. СУСПЕНДИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

ПАВ могут также использоваться для удаления нерастворимых в кислоте глин, дестабилизировавшихся под воздействием агрессивной среды. Добавленное к кислотному составу поверхностно-активное вещество адсорбируется на частичках глины и держит их в суспендированном состоянии при помощи силы электростатического отталкивания. Если вовремя не удалить такие частички, они могут стабилизировать эмульсии или закупорить собой поровые каналы продуктивного пласта, что приведет к снижению проницаемости породы. Другой механизм суспендирования частичек глины при помощи ПАВ заключается в том, что отрицательный заряд, сконцентрированный на поверхности глин, компенсируется поверхностно-активным веществом катионного типа, которое адсорбируется на поверхности глины, в результате чего твердая частица изменяет свой тип смачиваемости и становится гидрофобной. До тех пор, пока частица сохраняет смачиваемость нефтью, она склонна оставаться в суспендированном состоянии в растворе кислоты, в противном случае будет происходить выпадение твердых частиц из раствора.

Сочетание обоих механизмов суспендирования твердой фазы в объеме придает системе наилучшие суспендирующие свойства.

5.5.5. ДИСПЕРГИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

Диспергируемость является свойством, обуславливающим разделение сильно ассоциируемых структур на их мельчайшие составляющие. Как правило, диспергируемость требует определенных затрат энергии. Если дисперсная фаза не способна активно контактировать с окружающей ее жидкой фазой, то энергия переноса будет очень значительной. Смачивающие ПАВ, которые смачивают дисперсную твердую фазу жидкой фазой, в значительной степени улучшают диспергируемость. Как только агрегация частиц была нарушена, могут применяться различные ПАВ для поддержания этих частиц в диспергированном состоянии и предотвращения их повторного слипания.

Сравнительно новым методом удаления органических отложений является совместное использование диспергирующих ПАВ в сочетании с органическими растворителями. Введенные ПАВ проникают в органические отложения и отщепляют частицы друг от друга, затем, воздействуя на увеличившуюся площадь поверхности, растворители эффективно растворяют такие органические частицы.

Диспергирующие ПАВ применяются в концентрации от 1 % масс. до 10 % масс. Концентрация зависит от типа отложений, их прочности, способности к адгезии данных отложений и от температуры среды. Чаще всего в качестве диспергирующих реагентов применяются фосфорные эфиры полиспиртов.

5.5.6. ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ

В случае если эмульсия образовалась в пласте и не является частью технологического процесса, то она нежелательна. Обычно такие эмульсии формируются при смешении закачиваемой кислоты с залегающим пластовым флюидом. Образование эмульсий может происходить в пласте после проведения кислотной обработки в результате неправильного подбора базовых жидкостей и добавок к кислотным составам, несовместимых с пластовыми флюидами. Кроме того, эмульсии могут стабилизироваться природными эмульгаторами, содержащимися в большинстве нефтей, в качестве которых выступают асфальтеновые соединения, нафтеновые кислоты и механические примеси, взвешенные в нефти.

Вязкость эмульсий может варьировать от нескольких сантипуаз до нескольких тысяч сантипуаз. Если эмульсия образуется вблизи ствола скважины, может произойти полное блокирование добычи пластового флюида. Добавка деэмульгаторов в кислоту должна предотвращать образование таких эмульсий и обеспечивать максимальную очистку коллектора после проведения обработки. Деэмульгаторы могут как предотвращать образование эмульсий, так и разрушать существующие эмульсии. Однако легче предотвратить образование эмульсии, чем пытаться ее разрушить. На разрушение образовавшихся эмульсий, как правило, требуется в несколько раз больше реагентов.

В качестве деэмульгаторов для кислот применяются различные ПАВ, такие как оксиалкилированные спирты, производные аминоспиртов и др.

5.5.7. АНТИШЛАМОВЫЕ АГЕНТЫ

Когда кислота контактирует с пластовой нефтью, нестабильные коллоидные материалы коагулируются и образуют кислотные нефтешламы на поверхности раздела нефть–кислота. Образующиеся в результате смешения кислоты и пластовой нефти кислотные нефтешламы состоят из асфальтенов, смол, асфальтеновых кислот и других высокомолекулярных углеводов.

Данное явление считается наиболее серьезной проблемой, когда используется минеральная кислота высокой концентрации (20 % масс. и выше). Снижение концентрации кислоты приводит к понижению вероятности образования кислотных нефтешламов, но как только нефтешлам сформировался, его становится очень сложно повторно растворить в нефти. В результате такие шламы аккумулируются на поверхности породы и снижают проницаемость пласта.

Образование нефтешламов может зависеть от следующих факторов: типа нефти; типа кислоты и ее концентрации; забойной температуры; концентрации ионов железа, содержащихся в кислоте.

Использование антишламовых добавок является эффективным методом предотвращения возникновения данной проблемы. Антишламовые агенты стабилизируют коллоидные асфальтеновые соединения, присутствующие в нефти, помимо этого они создают защитный слой на границе раздела кислота–нефть. В основном добавки этого класса состоят из алкилароматических сульфокислот в смеси с неионогенными ПАВ.

Тип антишламового агента, применяемого в каждом конкретном кислотном составе, обычно определяется наличием в рабочей кислоте других добавок.

5.5.8. ОТМЫВАЮЩИЕ ПАВ

По мере работы скважины на ее забое и в ПЗП могут формироваться загрязнения различной природы, образованные буровыми растворами, жидкостями закачивания, глушения и самой нефтедобычей. Для удаления таких загрязнений возможно применение специальных поверхностно-активных веществ, обеспечивающих отмыв остаточной нефти, АСПО, корки бурового раствора и т.д. (рис. 5.6). Действие моющих ПАВ сводится в основном не к растворению загрязнений, а к их отмыву и диспергированию.

В качестве отмывающих ПАВ обычно используются неионогенные (оксиэтилированные алкилфенолы) и анионные ПАВ (сульфированные оксиэтилированные алкилфенолы, карбоксилированные оксиэтилированные алкилфенолы, сульфированные алкилбензолы) и т.д.

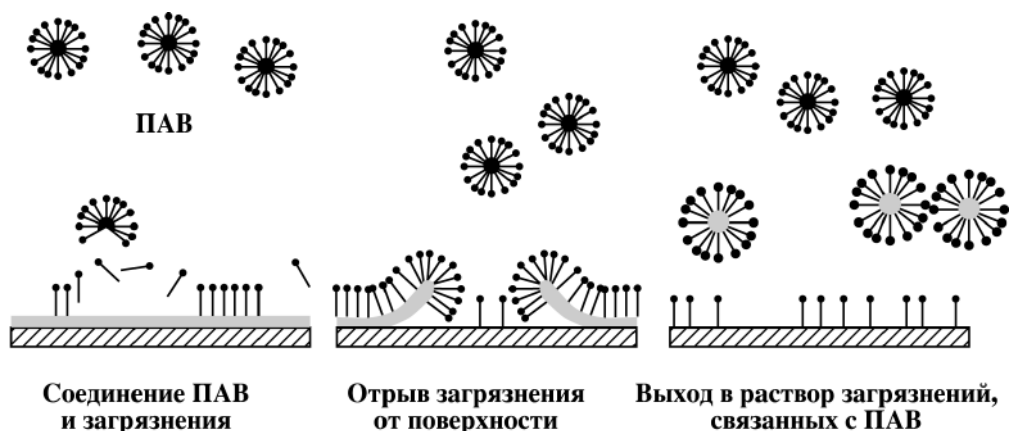


Рис. 5.6. Принцип действия отмывающего ПАВ

5.5.9. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

При любой кислотной обработке кислота неизбежно аккумулирует в себе ионы железа. Железо может попадать в кислоту как в результате коррозии и растворения коррозионных отложений металлических скважинных конструкций, так и в результате растворения железосодержащих минералов пласта. Повышение количества ионов железа в кислоте очень опасно, так как по достижении определенной концентрации в растворе и определенного значения рН кислоты (рост рН по мере расходования кислоты) возможно выпадение осадков гидроксида железа. При превышении значения $\text{pH} > 2$ начинается выпадение осадка гидроксида железа III. Выпадение гидроксида железа II не должно вызывать опасения, т.е. его осадки образуются при гораздо более высоком значении рН ($\text{pH} > 7$).

Существует два метода борьбы с выпадением гидроксида железа: применение комплексообразователей либо восстановителей. Комплексообразователи связывают ионы железа, делая их неактивными, т.е. неспособными вступать в химические реакции, в то время как восстановители за счет окислительно-восстановительной реакции переводят ионы железа III в ионы железа II, не способные к осадкообразованию при кислом рН.

В качестве комплексообразователей могут выступать этилендиаминтетрауксусная кислота и ее соли, нитрилтриуксусная кислота, оксиэтилендифосфоновая кислота и т.д., а в качестве восстановителей могут выступать аскорбиновая кислота и ее изомеры.

5.5.10. РАСТВОРИТЕЛИ АСПО

Помимо отмывающих ПАВ для растворения АСПО с забоя скважины и ПЗП могут применяться растворители АСПО. Выбор растворителя АСПО на каждом месторождении индивидуален и зависит от состава отложений, прочности осадка, способа эксплуатации скважин. Для увеличения эффективности удалителей АСПО также применяют составы, содержащие углеводородный растворитель и различные поверхностно-активные вещества. ПАВ, вводимые в составы, повышают поверхностную активность растворителей и эффект диспергирования АСПО.

В качестве наиболее эффективных растворителей могут использоваться ксилол, толуол, этилбензол, стирол, дизельное топливо или нефрасы.

5.5.11. ПОНИЗИТЕЛИ ТРЕНИЯ

Понижители трения используются в основном при кислотных обработках через колтюбинг. Они подавляют турбулентность жидкости (меняя поток жидкости с турбулентного на ламинарный) и позволяют уменьшить потери давления на трение в гибких насосно-компрессорных трубах (ГНКТ), по которым происходит закачка кислоты в скважину и

пласт. Это дает возможность передать на забой дополнительную гидравлическую мощность, повышая таким образом эффективность операции и снижая ее себестоимость, особенно когда идет закачка технологической жидкости с высокой скоростью вниз по ГНКТ малого диаметра. В этом случае низковязкие водные или углеводородные жидкости стремятся развивать высокую турбулентность, которая трансформируется в высокие сопротивления движению жидкости. Турбулентность может подавляться путем введения в технологическую жидкость различных полимеров. Чаще всего этим полимером является полиакриламид, добавляемый в низких концентрациях.

5.5.12. СТАБИЛИЗАТОРЫ ГЛИН

Многочисленные исследования показывают, что глины, присутствующие в продуктивных пластах, могут понижать эффективность обработки. Процентное содержание присутствующих глин может быть не столь важным фактором в сравнении с типом и местоположением глин. Фильтрация водной жидкости в пласт, особенно кислот, может вызвать набухание глин и их миграцию через поровую систему породы пласта. Оба этих явления приводят к закупорке поровых каналов породы, тем самым серьезно снижая проницаемость пласта. Предотвратить набухание и миграцию глин представляется возможным при помощи агентов-стабилизаторов глин. Общераспространенным агентом-стабилизатором глин является хлорид калия и четвертичные аммониевые соединения. В случае применения фторсодержащих кислот при кислотной обработке использование хлорида калия нежелательно, поэтому в данном случае предпочтительнее использовать четвертичные аммониевые соединения, хоть и в больших концентрациях. Стабилизаторы глин взаимодействуют с реакционными центрами глин и не дают возможности молекулам воды вступить в контакт с этими центрами.

5.5.13. ПЕНОГАСИТЕЛИ

Пеногасители препятствуют способности других ПАВ образовывать пену в процессе производства технологической жидкости, таким образом облегчая процесс подготовки и проведения кислотной обработки. Пеногасители предотвращают образование пены, но не разрушают ее. Пеногасителями могут являться кремнийорганические соединения типа силоксанов или пропиленгликоли.

5.6. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ КИСЛОТНЫХ ОБРАБОТОК

Для проверки пригодности воды, углеводородных жидкостей и кислот необходимо всегда проводить стандартизированный набор лабо-

раторных исследований, гарантирующих максимальный эффект от обработки и минимизацию рисков в процессе обработки.

Температуру кислотного состава можно определять термометрами различной конструкции. Температура влияет на реакционную активность кислоты и на коррозию металлов.

Другой важной характеристикой правильно приготовленной технологической жидкости для кислотной обработки является водородный показатель среды pH. В зависимости от величины pH могут изменяться направление и скорость протекания многих химических реакций, степень коррозионной агрессивности кислотного состава и другие показатели.

Чтобы определить концентрацию водородных ионов (pH), необходимо подвергать испытанию только водные растворы кислотных композиций.

Для определения показателя концентрации ионов водорода в технологической жидкости используют лабораторные pH-метр-милливольтметры. Для измерения pH испытуемый раствор наливают в специальный стакан и погружают в него электроды. Величину pH определяют по шкале прибора только после того, как показания примут установившиеся значения.

В случае невозможности использования pH-метра для установления водородного показателя среды и концентрации кислоты в растворе может применяться метод титрования.

Плотность кислотного состава является общим показателем качества для источника воды, самой кислоты и готового кислотного состава. Плотность определяется при помощи ареометра. Ареометр помещается в жидкость и по степени его погружения (по шкале) определяют значение плотности жидкости.

В набор базовых исследований водных жидкостей входит также определение различных ионов и солей. Используя специальные титрующие приборы и экспресс-методики, определяют содержание железа, бикарбонатов и солей жесткости в воде, предназначенной для приготовления кислотного состава. Избыточное содержание солей будет обуславливать выпадение осадков соединений железа при взаимодействии кислоты с породой. Содержание бикарбонатов и солей будет влиять на концентрацию целевой кислоты в растворе и образование нежелательных осадков при взаимодействии кислоты с упомянутыми солями, а также при взаимодействии кислоты с породой пласта.

Кислотные составы обычно приготавливают при помощи электрических мешалок либо специализированных блендеров. В некоторых случаях допускается ручное перемешивание. Нагрев жидкости до заданной температуры осуществляется при помощи водяных бань различной модификации.

Пригодности кислотных составов для матричных обработок определяют проводя ряд тестирований. При этом определяют:

- температурная стабильность;

- растворимость (карбонатной породы, кварца, бентонитовой глины);
- набухание глин;
- межфазное натяжение;
- коррозионная активность;
- совместимость с пластовыми флюидами;
- вторичное осадкообразование после нейтрализации кислоты;
- фильтрация через пористую среду при термобарических условиях пласта.

Температурная стабильность технологических жидкостей является одним из важнейших показателей, характеризующих рабочие температурные пределы применения таких жидкостей.

Выпадение осадков, выделение газов, разделение состава на составляющие фазы при нагреве кислотных композиций приводят к изменению начальных рабочих характеристик этих композиций, что недопустимо. Для определения температурной стабильности кислотную композицию нагревают и выдерживают в термощкафу при пластовой температуре в течение заданного времени. В случае выпадения осадка, разделения системы на фазы, помутнения или образования пленки на поверхности состава эксперимент прекращают.

Для определения реакционной активности кислотного состава по отношению к отдельным элементам породы проводятся тесты на растворение карбонатов, кварца и глины и фиксируется скорость их селективного растворения кислотой. Скорость растворения пород будет зависеть от состава применяемой кислотной композиции и типа пород, с которыми вступает в реакцию эта кислотная композиция.

Испытания проводят, используя мраморные кубики, кварцевые цилиндры, глину (в зависимости от типа испытания). Исследуемую породу известной массы помещают в лабораторный стакан, заливают исследуемым составом и ставят на заданное время в термощкаф с установленной пластовой температурой. По истечении заданного времени образец породы достают, промывают, сушат и измеряют потерю массы образца. При проведении исследований при температуре выше 95 °С, применяют толстостенные металлические бомбы.

Определение влияния кислотного состава на набухание глин также является одной из важнейших характеристик применимости кислотного состава. Под набухаемостью понимают способность глинистых пород увеличивать свой объем при контакте с водой или водными растворами. Процесс набухания сопровождается увеличением влажности, объема породы и возникновением давления набухания. Набухаемость глинистых пород является их важным свойством, которое необходимо учитывать при эксплуатации скважин.

Набухание глины определяют, помещая ее в специальную камеру, подсоединенную к измерительному прибору Мессура (индикатор часового типа), камера помещается в исследуемый кислотный состав и выдерживается заданное время. По изменению индикатора определяют набухание глины.

Для установления совместимости кислоты с пластовой водой, их тщательно перемешивают и оставляют при комнатной температуре на 24 часа. В ходе эксперимента визуально наблюдают, образуется осадок или нет. При выпадении осадков эксперимент прекращают. Взаимодействие кислотного состава с нефтью оценивается при их смешении, термостатировании и контроле разделения фаз и выпадения осадков по прошествии заданного времени. В случае полного разделения фаз и отсутствия осадка на сите, через которое пропускается данная смесь, делается заключение о том, что исследуемый кислотный состав полностью совместим с нефтью (по аналогии с результатами, представленными в табл. 5.3).

Следующим этапом исследований является измерение интенсивности вторичного осадкообразования. Оно определяется методом титрования. В качестве источников ионов железа использовался раствор хлорида железа. В пробирку помещают испытуемый кислотный состав и добавляют хлорид железа, затем пробирку встряхивают для получения однородного раствора. Из бюретки по чуть-чуть добавляют раствор гидроксида натрия, перемешивают и определяют pH среды. Титрование ведут до достижения значения pH 3–4 и визуально наблюдают появление осадка (бурый осадок говорит об образовании гидроокиси железа III). В случае отсутствия осадка увеличивают расход хлорного железа, а если образовался осадок, то расход хлорного железа уменьшают. За вторичное осадкообразование принимают максимальное количество хлорного железа, которое не выпало в осадок при pH равном 3–4. Опыты проводят при пластовой температуре.

Для определения межфазного натяжения на границе раздела кислота/углеводород используют стагмометр или более современный тензиометр. Тензиометр – это прибор для определения поверхностного натяжения по изменению формы капли исследуемого вещества в керосине при вращении ячейки прибора (керосин и исследуемая жидкость должны быть несмешивающимися).

Оценка коррозионной активности состава может проводиться в статических и динамических условиях. В обоих случаях исследуется воз-

Таблица 5.3

Совместимость кислотного состава с нефтью

		
Отсутствие негативных факторов	Нерастворимые осадки	Образование эмульсии

действие кислоты на стальные пластинки. Зачищенные пластинки измеренной массы помещают в кислотный состав и выдерживают определенное время. После испытания определяют потерю массы стальной пластины, которая не должна превышать допустимого значения ($0,02 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$). Для исследования коррозии в динамических условиях применяют специальный прибор с мешалкой, который создает постоянную циркуляцию кислоты в системе, а в случае испытаний в статических условиях стальные пластины помещают в простой лабораторный стакан, наполненный исследуемым кислотным составом, на определенное время.

Наиболее сложным методом анализа кислотных составов является тест с использованием фильтрационной ячейки высокой температуры и давления. Такая фильтрационная ячейка позволяет охарактеризовать фильтрационные и реакционные свойства жидкости, а также определить начальную и остаточную проницаемость породы коллектора, давая возможность оценить эффект воздействия технологической жидкости на пласт (эффект от матричной обработки). Данный анализ требует наличия специальной ячейки, в которую закладывается натуральный керн, с последующей герметизацией ячейки. Температура системы при помощи нагревательных элементов доводится до пластовой, и производится фильтрация исследуемой технологической жидкости через керновую модель. Жидкость фильтруется под давлением газа или вытесняющей жидкости, создаваемым специальными насосами. Фильтрационная установка позволяет создавать противодействие, имитирующее сопротивление пластовой жидкости, а также боковое давление на систему, имитирующее давление горных пород. По изменению давления в процессе прокачки технологических жидкостей через систему определяется влияние кислотных составов на образец керна.

Для проведения тестирования углеводородных жидкостей применяют дополнительные приборы. Для оценки пожаровзрывобезопасности этих жидкостей используется бомба Рейда, которая позволяет определить давление насыщенных паров, а также аппараты различной конструкции для получения значения температуры вспышки. Все эти приборы аналогичны оборудованию для тестирования жидкостей ГРП и были подробно рассмотрены в разделе «Оборудование для тестирования жидкостей ГРП».

Литература

1. Глуценко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия. Т. 2: Объемные и поверхностно-активные свойства жидкостей. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 552 с.
2. Глуценко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия. Том 1: Растворы электролитов. – М.: Интерконтакт Наука, 2009. – 542 с.
3. Глуценко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия. Т. 3: Призабойная зона пласта и техногенные факторы ее состояния. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 654 с.

4. *Глуценко В.Н., Орлов Г.А., Силин М.А.* Технологические процессы вскрытия пластов и добычи нефти с использованием обратных эмульсий. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – 360 с.

5. *Leonard Kalfayan.* Production Enhancement with Acid Stimulation, 2nd Edition. – Tulsa: Penwellbooks, 2008. – 243 p.

6. *Глуценко В.Н., Силин М.А.* Нефтепромысловая химия. Том 4: Кислотная обработка скважин. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 704 с.

7. *Силин М.А., Магадова Л.А., Цыганков В.А., Мухин М.М., Давлетшина Л.Ф.* Кислотные обработки пластов и методики испытания кислотных составов: Учебное пособие. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2011. – 120 с.

8. *Malcolm A. Kelland.* Production chemicals for the oil and gas industry. – Boston: CRC press, 2009. – 411 p.

9. *Johannes Karl Fink.* Oil Field Chemicals. – Burlington: Gulf Professional Publishing, 2003. – 495 p.

10. *Шадыхамедов С.А.* Справочное пособие для операторов по химической обработке скважин. – Пермь: Электронные издательские системы, 2005. – 322 с.

11. *Michael J. Economides, Kenneth G. Nolte.* Reservoir Stimulation, 3rd Edition. – Texas: Schlumberger, 2000. – 416 p.

12. *Экономидес М.Д., Хилл А.Д., Экономидес К.Э.* Способы добычи нефти: Главы 1–16. – Уфа, 2005. – 143 с.

6

МЕТОДЫ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕГАЗООТДАЧИ ПЛАСТОВ

Методы повышения нефтеотдачи пласта (ПНП) – это методы которые позволяют получать дополнительный объем нефти по сравнению с базовыми вариантами (методами) разработки за тот же период времени, т.е. увеличить коэффициент извлечения нефти (КИН). КИН определяется для каждого объекта разработки, пласта, пропластка и месторождения, рассматривается показатель текущего и конечного нефтеизвлечения.

Текущий коэффициент извлечения нефти ($K_{\text{тек}}$) – это отношение количества накопленной добычи нефти на данном этапе (Q_t) к балансовым запасам месторождения (Q_6). По формуле академика Крылова:

$$K_{\text{тек}} = Q_t / Q_6. \quad (6.1)$$

Конечный коэффициент извлечения нефти ($K_{\text{кон}}$) – это отношение количества добытой нефти за весь период разработки ($Q_{\text{кон}}$) к балансовым запасам месторождения (Q_6):

$$K_{\text{тек}} = Q_{\text{кон}} / Q_6. \quad (6.2)$$

Весь период разработки месторождения, когда идет добыча нефти, можно разделить на безводный и водный – более продолжительный интервал во времени, особенно для месторождений, характеризующихся высокой неоднородностью и разрабатываемых заводнением; или однородных, имеющих большие площади контакта с водой. Нефтеотдача, достигнутая за эти периоды, называется соответственно безводной и водной.

Нефтеотдача зависит от техники и технологии, используемой для добычи, а также вида используемой энергии. На самом начальном этапе развития нефтяной промышленности еще в XX веке в России лабораторно и практически доказывалось, что наибольшее значение нефтеотдачи достигается в условиях вытеснения нефти водой. Вода, за счет того, что ее вязкость ближе к вязкости нефти, по сравнению с газом обладает лучшей вытесняющей способностью и, как следствие, может способствовать большей добыче нефти, чем при вытеснении газом.

Большинство месторождений России разрабатывают заводнением. В нефтяную залежь через сеть нагнетательных скважин закачивают воду. Закачка воды восполняет потерю пластового давления, вызванного извлечением нефти через добывающие скважины. Таким образом, заводнение рассматривают как метод вытеснения нефти водой из пласта в режиме сохранения пластовой энергии при компенсации объема извлекаемой нефти объемом закачиваемой воды. При проектировании стремятся, чтобы коэффициент нефтеотдачи при заводнении был максимально возможным при сопоставлении с другими методами добычи.

Система разработки месторождения предполагает определение наличия или отсутствия воздействия на пласт, установление оптимального количества добывающих и нагнетательных скважин, схемы их размещения на площади залежи, времени, порядка ввода в действие и режим работы всего комплекса оборудования. При выборе системы разработки руководствуются разными показателями: геологическим представлением о месторождении, свойствами насыщающих его флюидов, наличием инфраструктуры и др.

Основной целью всех манипуляций на месторождении является получение максимального КИН. Экспериментально его определяют как произведение величин: коэффициента нефтевытеснения $K_{\text{выт}}$ и коэффициента охвата $K_{\text{охв}}$ эксплуатируемого объекта применяемой системой воздействия:

$$\text{КИН} = K_{\text{выт}} \cdot K_{\text{охв}}. \quad (6.3)$$

Коэффициент нефтевытеснения ($K_{\text{выт}}$) зависит от механизма извлечения нефти из пласта и определяется как отношение количества нефти, вытесненной при длительной интенсивной промывке порового пространства коллектора ($V_{\text{выт}}$), в которое проник рабочий агент, к начальному количеству нефти в этом же объеме ($V_{\text{нач}}$):

$$K_{\text{выт}} = V_{\text{выт}} / V_{\text{нач}}. \quad (6.4)$$

Коэффициент нефтевытеснения определяется в лабораторных условиях, с использованием образца керна, модели нефти конкретной залежи и вытесняющего агента. В настоящее время отработана методика определения коэффициента нефтевытеснения для заводнения, тогда как для вариантов использования газовой репрессии его определение проблематично.

Стандартная методика определения коэффициента нефтевытеснения при заводнении состоит в следующем: специально подготовленный образец керна, полученный на конкретной скважине, помещают в фильтрационную установку. Сначала определяют проницаемость модели пласта по газу (азот), далее модель вакуумируют и заполняют водой. Определяют проницаемость керна по воде, в который затем закачивают модель нефти.

Модель нефти – это жидкость, вязкость которой равна вязкости нефти при начальных пластовых условиях. Очень редко в подобных

экспериментах используют газированную нефть. В большинстве случаев в дегазированную нефть залежи для снижения ее вязкости добавляют бензин, керосин или какой-либо растворитель. Закачку нефти в модель пласта осуществляют до прекращения выхода из модели воды. Таким образом, воссоздают начальные пластовые условия.

Для определения коэффициента вытеснения в модель пласта начинают закачивать какой-либо вытесняющий агент. Закачка продолжается до прекращения выхода из модели нефти. Отношение количества вытесненной нефти к количеству нефти, которое в начале эксперимента было закачено в модель, равно коэффициенту вытеснения.

Проблема определения коэффициента вытеснения может возникнуть из-за невозможности (или больших трудностей) получения качественного кернового материала из скважины в процессе бурения. В первую очередь, разрушаются слабосцементированные наиболее проницаемые части пласта. Из залежи с трещинно-поровым типом коллектора в очень редких случаях выносится образец целостного керна с соответствующей трещиноватостью. В подавляющем большинстве случаев из подобных залежей выносится керн, состоящий из отдельных кусочков, этот керн разломан по трещинам. Также на качество выносимого керна влияет раствор, используемый при бурении.

В целом можно отметить, что коэффициент вытеснения зависит от физических свойств пласта, его микронеоднородности и характеристик процесса вытеснения нефти из пористой среды, и в масштабах месторождения определяется объемом извлеченной нефти при заводнении из пластов, вовлеченных в разработку.

Коэффициент охвата ($K_{\text{охв}}$) пласта процессом вытеснения – это отношение суммы объема пластов, охваченных процессом вытеснения нефти, к общему объему коллекторов, содержащих нефть. Охваченной процессом вытеснения считают ту часть эксплуатационного объекта, где в результате поступления в пласты нагнетаемой воды не происходит снижения пластового давления, благодаря чему скважины эксплуатируются с устойчивыми дебитами.

В РФ широкое распространение получили способы определения коэффициента охвата пластов процессом вытеснения, разработанные во ВНИИ им. А.П. Крылова, СибНИИНП и Гипровостокнефти.

Коэффициент охвата пластов воздействием при заводнении, как и при других методах разработки, определяется степенью макронеоднородности пласта, системой разработки и условиями эксплуатации скважин. Макронеоднородное строение пластов – наиболее существенная причина неполной отдачи нефти пластом. Неоднородностью строения, свойств и состава пород объясняется появление зон, не промываемых водой и слабо дренируемых газом.

На практике для более детального учета влияния различных факторов на коэффициент охвата его разделяют на коэффициент охвата по вертикали (по толщине пласта) и коэффициент охвата по горизонтали (по площади).

При определении КИН, даже в самом благоприятном случае, когда вода прошла через 70 % объема залежи ($K_{\text{охв}} = 0,7$), и там, где прошла, вытеснила 70 % нефти ($K_{\text{выт}} = 0,7$), конечный КИН будет не выше 50 %:

$$\text{КИН} = K_{\text{выт}} \cdot K_{\text{охв}} = 0,7 \cdot 0,7 = 0,49.$$

Причины неполного извлечения нефти при заводнении можно разделить на две группы.

Первая группа связана с капиллярно-пористой структурой породы-коллектора, с огромной суммарной поверхностью контакта нефти с породой. На поверхности породы всегда остается пленка нефти, не поддающаяся вытеснению водой. Объем пленочной нефти может составлять 10–20 % объема всей нефти в залежи. Кроме того, примерно 10 % нефти остается в пласте в виде капель, застрявших в сужениях капиллярных пор и трещин породы. Вытеснению капель препятствует градиент капиллярного давления, который в сотни и тысячи раз превышает реально достижимые градиенты давления вытеснения нефти водой. Поэтому максимальный коэффициент вытеснения нефти водой $K_{\text{выт}}$ обычно не превышает 0,7, а зачастую и ниже. Таким образом, первая группа причин на молекулярном уровне связана с негативным проявлением поверхностных сил на границе раздела фаз нефть–вода–порода.

Вторая группа причин неполного извлечения нефти связана с геолого-физической неоднородностью залежи и проявляется в неполном охвате залежи заводнением, когда коэффициент охвата пласта $K_{\text{охв}}$ меньше 1.

Нефть, оставшуюся в залежи после заводнения, называют остаточной. По данным экспертных оценок, остаточные запасы классифицируются следующим образом:

- нефть, остающаяся в слабопроницаемых пропластках и участках, не охваченных водой – 27 %;
- нефть в застойных зонах однородных пластов – 19 %;
- нефть, остающаяся в линзах и у непроницаемых экранов, не вскрытых скважинами – 24 %;
- капиллярно-удержанная и пленочная нефть – 30 %.

В результате нефть, которая не охвачена процессом заводнения вследствие неоднородности залежи, составляет около 70 % всех остаточных запасов, представляя основной резерв для увеличения нефтеотдачи. Для извлечения остаточной нефти чрезвычайно важен положительно зарекомендовавший себя системный подход к МУН, позволяющий организовать в определенном порядке и согласовать во времени различные типы воздействий на группы добывающих и нагнетательных скважин.

Большие резервы увеличения нефтеотдачи скрыты в использовании физико-химических методов воздействия на нефтяные пласты, в частности, путем введения в продуктивные пласты различного рода химических реагентов. Некоторые из методов увеличения нефтеотдачи – по-

верхностно-активные вещества, растворители, углекислый газ и другие – позволяют частично или полностью устранить негативное влияние капиллярных сил. Другие изменяют реологические свойства и структуру фильтрационных потоков пластовых флюидов, снижают гидродинамическую анизотропию пласта (полимерные растворы, гели, эмульсии, пены).

Основной вывод, следующий из практики применения всевозможных МУН на месторождениях, состоит в том, что наиболее успешными оказались МУН, повышающие охват пласта закачиваемой водой. Связано это с тем, что на многих месторождениях препятствием к достижению проектных показателей является прогрессирующее обводнение добываемой нефти (обводненность больше 70 %) уже на ранней стадии разработки из-за низкого коэффициента охвата. При этом в промытых водой высокопроницаемых зонах пласта коэффициент вытеснения нефти водой близок к максимально достижимому ($K_{\text{выт}} \sim 0,6-0,7$), и вытеснение нефти водой близко к поршневому. МУН, повышающие только $K_{\text{выт}}$, оказались малоуспешными в промысловых условиях (например, закачка низкоконцентрированных растворов поверхностно-активных веществ и полимеров). В то же время МУН, повышающие $K_{\text{охв}}$ или оба коэффициента вместе, дали положительный технологический и экономический эффект вне зависимости от конкретного механизма воздействия.

6.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МУН

В соответствии с принятой в настоящее время в РФ классификацией, современные методы увеличения нефтеотдачи пластов подразделяются на пять групп: гидродинамические, газовые, тепловые, химические, физические. Иногда четвертая и пятая группы методов объединяются общим названием «физико-химические» методы. Также вводится еще одна группа – микробиологического воздействия на пласт, которую часто объединяют с химическими.

К группе гидродинамических методов (waterflooding management) относятся мероприятия, в основе которых лежат вторичные методы воздействия на пласт на основе поддержания пластового давления закачкой воды:

- форсированный отбор жидкости;
- вовлечение в разработку недренируемых запасов;
- барьерное заводнение на газонефтяных залежах;
- нестационарное (циклическое) заводнение.

К группе газовых методов (gas methods) относится модификация вторичных методов воздействия на пласт закачкой различных газов:

- воздействие на пласт углеводородным газом (в том числе ШФЛУ);

- воздействие на пласт двуокисью углерода (в том числе выхлопным газом);
- воздействие на пласт азотом;
- закачка в пласт воздуха;
- водогазовое воздействие.

К группе тепловых методов (thermal methods) относятся, помимо классических методов, перечисленных ниже, и такие некоммерческие технологии, как резистивный нагрев током низкой частоты, индукционный и диэлектрический нагрев в поле высокой частоты, а также нагрев микроволнами в поле сверхвысокой частоты. Наибольшее распространение, особенно в США, получили следующие технологии:

- непрерывная закачка пара в пласт;
- внутрипластовое горение (сухое, влажное и сверхвлажное);
- вытеснение нефти горячей водой;
- пароциклические обработки скважин.

К группе физических методов (physical methods) относятся различные технологии на основе воздействия на пласт различными волнами:

- электромагнитное воздействие;
- волновое воздействие на пласт;
- гидравлический разрыв пласта;
- бурение горизонтальных скважин.

К группе химических методов (chemical methods) относятся технологии, предусматривающие закачку в пласт агентов, обладающих высокой поверхностной активностью, и предназначенные для повышения коэффициента вытеснения и коэффициента охвата:

- вытеснение нефти водными растворами ПАВ (включая пенные системы);
- вытеснение нефти растворами полимеров и другими загущающими агентами – полиакриламид (ПАА), метилцеллюлоза и другие виды полимеров, а также модификации их применения с наполнителями типа вязкоупругих систем (ВУС), сшитых полимерных систем (СПС), полимерно-дисперсных систем (ПДС) и др.;
- вытеснение нефти щелочными растворами, в том числе раствором тринатрийфосфата и др.;
- вытеснение нефти композициями химических реагентов, в том числе мицеллярными растворами и др.;
- микробиологическое воздействие (закачка биополимеров, воздействие продуктов жизнедеятельности естественной пластовой микрофлоры – ПАВ, газа, кислоты, воздействие продуктов жизнедеятельности интродуцированной пластовой микрофлоры).

На сегодняшний день в мире наибольшее распространение получили методы теплового воздействия на пласт и закачки газа. Гидродинамические методы применяются в основном на месторождениях (РФ и страны, входившие в СССР), где изначально вводилась система поддержания пластового давления (ППД). Химические методы в основном применяются в Китае, РФ и некоторых других странах. В Китае одновременно идет несколько десятков проектов полимерного заводнения.

Среди химических методов ПНП наибольшее распространение получили технологии экранирования промытых водой пропластков с применением сшитого полимерного состава. Технология СПС основана на способности водных растворов частично гидролизованного ПАА к образованию пространственно-сшитых структур (гелей) при взаимодействии с ионами поливалентных металлов. СПС формирует в промытых водой высокопроницаемых пропластках нефтяного пласта гелевые экраны, тормозящие фильтрацию закачиваемой воды. Для сшивки полимеров в сетчатую гелевую структуру используются ионы поливалентных металлов (Cr, Fe, Zr и т.п.), причем наиболее часто применяют ацетат или квасцы хрома. Также в качестве сшивателя могут использоваться другие агенты. Для изоляции трещин в терригенных пластах предлагается использовать частично гидролизированный ПАА с фенолоформальдегидным сшивателем.

Одной из модификаций СПС на основе ПАА является реагент Темпоскрин. Он представляет собой полиакриламид, подвергнутый предварительной радиационной обработке, которая существенно изменяет реологические свойства водного раствора полимера. Темпоскрин ограничено набухает в воде, его растворы имеют вязкопластичные свойства и практически не разрушаются в пластовых условиях. Аналогом Темпоскрину является Ритин и другие составы. Ограниченной набухаемостью также характеризуются водонабухающие полимеры (суперабсорбенты), такие как АК-639, используемые для выравнивания профиля приемистости нагнетательных скважин.

Главными задачами, которые решаются при проведении работ по выравниванию профиля приемистости нагнетательных скважин, являются выравнивание фронта вытеснения, подключение низкопроницаемых пропластков в разработку и вытеснение нефти из них. В данном случае эту технологию можно считать МУН, но при условии образования большого экрана в высокопроницаемой зоне и переключения закачки воды в низкопроницаемый коллектор на большом расстоянии от нагнетательной скважины. И очевидным является требование, чтобы в добывающих скважинах работали те же пласты, в которые производится закачка воды в нагнетательную скважину.

Во всех химических технологиях большое значение имеют состав и качество воды, применяемой для приготовления раствора, совместимость ее с реагентами, а также затраты на подготовку воды. Большое влияние на успешность проекта применения химических МУН имеет и совместимость реагентов с насыщающими пласт флюидами (нефть, пластовая вода и газ) и породами коллектора. Поэтому необходимо предусматривать контролируемость процессов их взаимодействия. Например, ПАВ при контакте с пластовой водой не должно выпадать в осадок. Необходимо также вести постоянный мониторинг изменения свойств пластовых флюидов в процессе разработки месторождения.

Перед проведением работ на скважинах все технологии проходят стадию лабораторного изучения и опытно-промышленного внедрения.

В последнее время в мире прослеживается явно возросший интерес к химическим видам технологий, в большинстве случаев это связано с развитием химической промышленности и высокими ценами на нефть.

6.2. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

Полимерное заводнение относится к одному из методов, при котором охват пласта заводнением повышается за счет снижения подвижности (повышения вязкости) вытесняющего агента при растворении в воде высокомолекулярного химического реагента – полимера. Происходит также повышение фильтрационного сопротивления в результате адсорбции полимера на поверхности пористой среды. Эти эффекты вызывают перераспределение потоков в пласте и, как следствие, – повышение нефтеотдачи пласта.

Полимер представляет собой вещество с высокой молекулярной массой порядка 10^4 – 10^7 . В международной практике для повышения вязкости воды применяются различные органические полимеры как природного, так и синтетического происхождения.

Известные в настоящее время водорастворимые полимеры могут быть разделены на четыре группы:

- природные биополимеры растительного происхождения и продукты жизнедеятельности микроорганизмов (т.е. нейтральные незаряженные полисахариды);
- модифицированные биополимеры, имеющие боковую синтетическую цепь;
- поливинилсахариды (с сахаридными фрагментами в боковой цепи);
- синтетические полимеры.

Наиболее широко из полисахаридов растительного происхождения применяются целлюлоза, крахмал, хитин, лигнин, пектин, гуаровая смола и их производные.

Представителями полисахаридов ферментативного происхождения являются ксантан, декстран, склероглюкан и др.

Синтетические водорастворимые полимеры могут представлять собой нейтральные гомополимеры (полиэтиленоксид, полиакриламид, поли-N-винилпирролидон), гомополимеры с кислотными группами в боковых цепях (полиакриловая и полиметакриловая кислоты, полистиролсульфонат), а также сополимерные продукты, наиболее известными представителями которых являются сополимер акриламида с акриловой кислотой и(или) акрилатом натрия. Соплимерные продукты могут быть получены также гидролизом полиакриламида (ГПАА) или полиакрилонитрила (ГИПАН).

С увеличением молекулярной массы соединения происходят качественные его трансформации с приобретением новых свойств, например, высокой эластичности, которая сильно зависит от структуры макромолекул.

Макромолекулы полимера могут либо свертываться, образуя глобулы и статистические клубки, либо выпрямляться и укладываться в ориентированные структуры – пачки. При взаимодействии высокомолекулярных веществ с растворителем происходит увеличение объема полимера в определенный временной отрезок, этот процесс называют набуханием.

В настоящее время сложились представления о структуре дисперсий полимеров как о взаимном расположении молекул растворителя и полимера, а также конформации макромолекул. В очень разбавленных дисперсиях могут находиться изолированные макромолекулы более или менее свернутой или спиральной конформации, в той или иной степени набухшие в растворителе.

6.3. АДсорбция ПОЛИМЕРОВ НА ПОРОДЕ

Адсорбция – поглощение вещества из газообразной среды или раствора поверхностным слоем жидкости или твердого тела, т.е. процесс концентрирования вещества из объема фаз на границе их раздела.

Во многих случаях адсорбция полимеров и адсорбция малых молекул существенно различаются. Это различие возникает из-за большого числа конформаций, которые может принимать макромолекула как в объеме раствора, так и на границе раздела фаз. Для гибких полимеров уменьшение энтропии, приходящееся на молекулу при адсорбции, больше, чем для малых молекул или жестких полимерных цепей; в то же время уменьшение энергии при адсорбции макромолекулы гораздо больше благодаря многим возможным способам ориентации цепи по отношению к поверхности адсорбента. В адсорбированной линейной макромолекуле различают три типа последовательно располагающихся фрагментов: сегменты, контактирующие с поверхностью, петли и хвосты (рис. 6.1).

В настоящее время сформулирован ряд качественных закономерностей, которым, по-видимому, подчиняется большинство адсорбирующихся полимерных систем.

- Многие полимеры адсорбируются из дисперсии на поверхностях различной природы.
- Характер изотерм адсорбции полимеров отражает высокое сродство их к поверхности.
- Степень адсорбции увеличивается с ростом молекулярной массы полимера. Влияние температуры на адсорбцию незначительно или отсутствует.



Рис. 6.1. Молекулы адсорбированного полимера

• Провести десорбцию макромолекул разбавлением дисперсии трудно или вообще невозможно, но адсорбированные макромолекулы могут замещаться молекулами других находящихся в дисперсной системе полимеров или низкомолекулярных веществ.

• Адсорбция полимеров – процесс более медленный, чем адсорбция низкомолекулярных веществ, особенно при достаточно широком молекулярно-массовом распределении.

Высокомолекулярные полиакриламиды и полиэтиленоксиды наиболее часто используются в качестве регуляторов подвижности воды, закачиваемой в пласт.

Полиэтиленоксиды хорошо растворимы в воде, вязкость их растворов в минерализованных водах не снижается, однако полимеры в значительной степени подвержены механической и окислительной деструкции и практически не обладают «фактором сопротивления» при течении в пористой среде, что существенно снижает эффективность их применения для повышения нефтеотдачи пластов. На рис. 6.2 представлена химическая формула полиэтиленоксида.

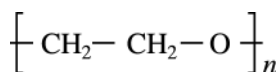


Рис. 6.2. Молекула полиэтиленоксида

6.4. ПОЛИМЕРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ТЕХНОЛОГИИ ПНП

В технологиях повышения нефтеотдачи пласта наибольшее распространение получил высокомолекулярный полиакриламид (ПАА), химическая формула которого представлена на рис. 6.3.

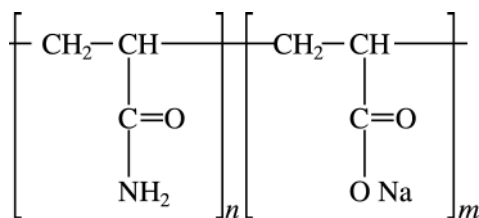


Рис. 6.3. Гидролизованный полиакриламид

Классическое заводнение с применением ПАА заключается в растворении сухого порошка в концентрации нескольких сотых долей процента и закачка готового раствора в объеме нескольких десятков поровых объемов через систему нагнетательных скважин.

Поровый объем оценивают относительным объемом всех пор (пустот), заключенных в породах между минеральными частицами или их агрегатами, называют его общей пористостью P и выражают формулой:

$$P = [V_{\text{п}} / (V_0 + V_{\text{п}})] 100 \%, \quad (6.5)$$

где $V_{\text{п}}$ – объем пор, м³; V_0 – объем минерального скелета, м³.

Важнейшей особенностью растворов полиакриламида является тот факт, что их подвижность в пористой среде значительно ниже подвижности, рассчитанной по вязкости, измеренной стандартными методами. Это явление, называемое в литературе «фактором сопротивления», связано с неньютоновским характером течения растворов полимеров, а также с адсорбцией и механическим удерживанием полимеров в пористой среде. «Фактор сопротивления» R рассчитывают по формуле

$$R = (k_{\text{в}} / \mu_{\text{в}}) / (k_{\text{х.р}} / \mu_{\text{х.р}}), \quad (6.6)$$

где $k_{\text{в}}$ и $k_{\text{х.р}}$ проницаемость пористой среды по воде и раствору полимера; $\mu_{\text{в}}$ и $\mu_{\text{х.р}}$ подвижность воды и раствора полимера.

Величина «фактора сопротивления» показывает, во сколько раз кажущаяся вязкость при фильтрации в пористой среде выше вязкости, замеренной на вискозиметре. Кроме того, специфическим свойством полиакриламида является способность проявлять «остаточный фактор сопротивления» (формула 6.7), выражающийся в снижении подвижности воды, закачиваемой вслед за раствором полиакриламида:

$$R_{\text{ост}} = (k_{\text{в}} / \mu_{\text{в}}) / (k'_{\text{в}} / \mu'_{\text{в}}), \quad (6.7)$$

где $k_{\text{в}}$ и $k'_{\text{в}}$ – проницаемость пористой среды по воде до и после закачки полимера; $\mu_{\text{в}}$ и $\mu'_{\text{в}}$ – подвижность воды до и после закачки полимера.

Рациональное применение загустителей должно учитывать комплекс гидродинамических, физико-химических и реологических факторов, в том числе сорбционные процессы, происходящие при движении растворов в пористой среде.

Для заводнения предпочитают выбирать полимер, для которого соотношение среднего диаметра поры и среднего эквивалентного диаметра полимерного клубка находится в интервале от 3 до 10, т.е. в реальных условиях явления сорбции сопровождаются динамическим и необратимым механическим захватом полимера.

Немаловажной проблемой является также потеря полимерными растворами вязкости в пластовых условиях, так называемая деградация полимерных растворов. Снижение вязкости растворов полимера может происходить по многим причинам, связанным как с непосредственным уменьшением молекулярной массы полимера за счет деструкции (разрыва) макромолекулы, так и за счет изменения конформации макромолекул, уплотнения макромолекулярных клубков, адсорбции полимера на породе.

В сухом виде полиакриламид разлагается при температуре выше 120 °С с выделением азота и образованием сшитого полимера. Однако при температуре выше 105 °С и значительных механических воздействиях (что может происходить при сушке и измельчении полиакриламида, интенсивном перемешивании в процессе приготовления растворов ПАА, под действием повышенных напряжений в насосе и в элементах с повышенным местным сопротивлением – пористом пространстве пласта) в строении макромолекул происходят необратимые изменения, приводящие к ухудшению эксплуатационных свойств полимера.

Наиболее склонен к механической деструкции частично гидролизованный полиакриламид вследствие рыхлости макромолекулярного клубка, обусловленной ионизацией макромолекулы в растворе и наличием одноименных зарядов, приводящих к взаимному отталкиванию и разворачиванию фрагментов макромолекул. Для повышения устойчивости к механической деструкции частично гидролизованного ПАА некоторые исследователи рекомендуют «подсаливание» его водных растворов солью щелочного металла, что приводит к подавлению диссоциации полиэлектролита, уплотнению и уменьшению размеров макромолекулярного клубка, повышению его способности к обратной упругой деформации и снижению вероятности механического разрушения полимера.

Повышенное содержание солей щелочно-земельных металлов приводит не только к чрезмерному сжиманию и уплотнению макромолекул частично гидролизованного ПАА (на 10–30 % больше, чем в случае солей щелочных металлов), но и к сшивке макромолекул (особенно с высокой – более 40 % – степенью гидролиза), выпадению осадка и, как следствие, ухудшению вязкостных свойств растворов полимера без разрушения самой макромолекулы. Присутствие солей щелочных металлов, например хлорида натрия, ингибирует образование комплексов «полимер–двухвалентный катион» и выпадение их в осадок.

Степень гидролиза ПАА в пласте может существенно возрасти с повышением температуры. При температуре 50 °С гидролиз ПАА идет столь медленно, что его растворы остаются стабильными в течение длительного времени независимо от состава и содержания растворенных

солей. При температурах более 70 °С процесс гидролиза амидных групп идет весьма интенсивно и применение ПАА допустимо при содержании ионов Ca^{2+} не более 200 ppm.

Деструкция ПАА может быть также химической, вследствие взаимодействия кислорода воздуха с полимерными молекулами, осложненного присутствием химически активных примесей в техническом ПАА и солей металлов переменной валентности (в частности, железа) в пластовой воде, приводящим к развитию радикальных окислительно-восстановительных реакций, способствующих разрушению (деструкции) полимера с уменьшением молекулярной массы. Присутствие ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} приводит, кроме того, к частичной сшивке ПАА с образованием высокомолекулярных структур и выпадению их в осадок, что также способствует потере вязкостных свойств закачиваемых полимерных растворов.

Достаточно сложной проблемой является отрицательное влияние сероводорода (при концентрации более 0,9 мг/л) на реологические характеристики водных растворов полиакриламида. Механизм этого воздействия пока неясен, но резкое ухудшение вязкостных свойств водных растворов ПАА в присутствии сероводорода не вызывает сомнений.

Повышение температуры в пластовых условиях ускоряет гидролиз ПАА, взаимодействие его с растворенным кислородом и другими агрессивными компонентами растворов и способствует процессам деструкции ПАА и ухудшению вязкостных свойств его растворов в пластовых условиях. Глубокое обескислороживание растворов ПАА дает значительный положительный эффект в плане стабилизации их вязкостных свойств.

Микробиологическая деструкция полимерных молекул может происходить под действием аэробных бактерий, которые развиваются в пласте при закачке их с водой.

Для стабилизации водных растворов ПАА можно использовать антиоксиданты различного типа, деактиваторы металлов, бактерициды.

Полимер чувствителен не только к минерализации воды, но и к неоднородности пластов. В пласты, имеющие пропластки с проницаемостью более 2 мкм², закачка раствора полимера может оказаться неэффективной, так как остаточный фактор сопротивления с ростом проницаемости уменьшается по экспоненциальному закону.

Однако чистое полимерное заводнение с применением ПАА имеет ряд недостатков. Так, технологии применения ПАА для повышения нефтеотдачи пласта требуют закачки большого объема раствора (порядка 20–40 % порового объема) при высокой цене на реагент; раствор полиакриламида подвержен термодеструкции при пластовой температуре выше 70 °С. Метод имеет низкую эффективность применения на поздней стадии разработки месторождений при обводненности более 70 %. После образования в коллекторе обширных промытых зон потребуются большой объем закачки, но даже это мало влияет на подключение малопроницаемых пропластков. При наличии так называемых «суперколлекторов», пропластков с проницаемостью более чем 1,5–

Таблица 6.1

Основные производители ПАА

Страна и фирма-производитель	Марка полиакриламида	Страна и фирма-производитель	Марка полиакриламида
Япония, Mitsubishi Rayon Co	RDA – 1004	Япония, Mitsui S	Accotrol – S622 Accotrol – 623
Япония, DKS	DKS – ORT – TA – 1 DKS – ORT – 803 DKS – ORT – 404B DKS – ORT – 40NT	США, Kern – Tron Англия, Allied Colloids Cmech Co Франция, CECA	FP – 9130 DP9 – 8177 Prochinor RAN – 8
Япония, Sanyo Co	CS – 131	Франция, SNF	SNF 125 SNF 132

2,0 мкм², эффективность полимерного заводнения еще больше снижается.

В табл. 6.1 представлены основные производители ПАА и марки полимеров, применяемые в мире при ПНП. В последнее время на рынке появляются представители Китая, которые с каждым годом все больше и больше наращивают объемы производства.

В РФ нашла широкое применение технология закачки эфиров целлюлозы, разработанная специалистами ТатНИПИнефть. Промышленные эксперименты по ее применению проводятся с 1979 г. Преимуществом метода с применением гидроксиэтилцеллюлозы (ГОЭЦ) является то, что ГОЭЦ, используемая без «сшивателей», значительно снижает подвижность закачиваемой воды, причем с повышением минерализации воды, в отличие от полиакриламида, наблюдается рост вязкости водных дисперсий ГОЭЦ. Особенно это различие проявляется в условиях высокой минерализации пластовых вод, что характерно для пластов Ромашкинского месторождения.

Из всех микробных полисахаридов, используемых в нефтедобыче, наибольшей суммой требуемых технологических качеств обладает ксан-

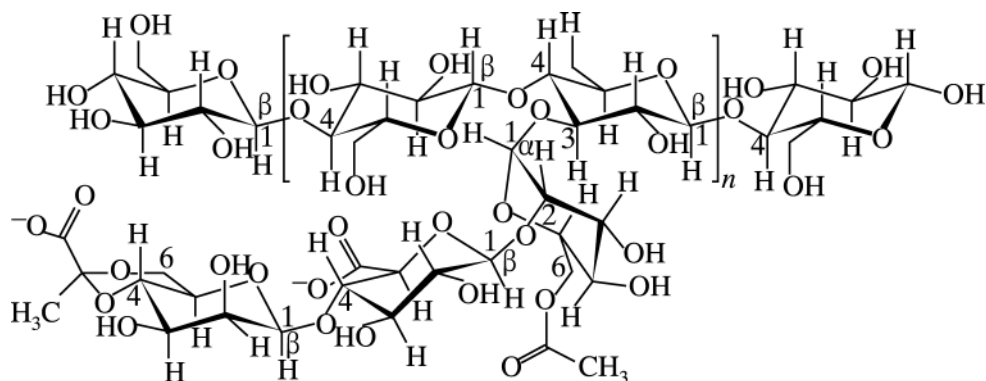


Рис. 6.4. Структурная формула ксантана

тан – экзополисахарид бактерий *Xanthomonas campestris*. Основная цепь ксантана состоит из 1–4-глюкопиранозы. Каждый второй остаток глюкопиранозы несет трисахаридную боковую цепь. Боковая цепь содержит два остатка маннозы и остаток глюкоуроновой кислоты. Одна молекула маннопиранозы ацелирована, а маннопираноза, находящаяся в конце боковой цепи, включает пировиноградную кислоту. Схематичная структура ксантана представлена на рис. 6.4.

Особенностью ксантановых растворов, как и всех полимерных, является их высокая вязкость при малых концентрациях исходного реагента, которая сохраняется и при высокой минерализации среды. Раствор устойчив к механической деструкции, воздействию кислот и высокой температуры. Растворы ксантана образуют тиксотропные структуры с очень высокой вязкостью в состоянии покоя, и способны образовывать устойчивые гелевые структуры при концентрациях от 0,05 % масс.

6.5. ПРИМЕНЕНИЕ ПАВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

Под ПАВ понимают химические соединения, способные, вследствие положительной адсорбции, изменять фазовые и энергетические взаимодействия на различных поверхностях раздела фаз: жидкость–газ, жидкость–твердое тело, жидкость–жидкость, газ–твердое тело. Поверхностная активность, которую в определенных условиях могут проявлять многие органические соединения, обусловлена как химическим строением, в частности, дифильностью (наличие гидрофобной и гидрофильной частей, в том числе за счет полярности и поляризуемости) их молекул, так и внешними условиями: характером среды и контактирующих фаз, концентрацией ПАВ, температурой.

ПАВ – поверхностно-активное вещество – представляют собой, как правило, дифильную молекулу, состоящую из гидрофобной и гидрофильной частей.

В качестве гидрофобного фрагмента ПАВ выступают углеводородные составляющие, такие как:

- углеводородные радикалы парафинового ряда и их производные $[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-}]$;
- углеводородные радикалы олефинового ряда и их производные $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-CH=CH-(CH}_2)_m\text{-CH}_2\text{-}]$. Радикал может содержать одну, две или три ненасыщенные связи;
- алкилароматические углеводородные радикалы и их производные: $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}]$ алкилбензолы, $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C}_6\text{H}_4\text{O-}]$ алкилфенолы.

Заместители в бензольном кольце могут быть как линейными, так и разветвленными. Это могут быть моно- или дизамещенные алкилбензолы (алкилфенолы).

В качестве гидрофильных фрагментов чаще всего выступают:

- карбоксилатная группа $[-\text{COOMe}]$ (Me – металл, H, амин);
- сульфонатная группа $[-\text{SO}_3\text{Me}]$;
- сульфатная группа $[-\text{OSO}_3\text{Me}]$;
- этоксильная группа $[-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_n\text{H}]$, присоединенная по OH-группе к спирту, кислоте, амину, амиду, тиоспирту;
- сульфэтоксилатная группа $[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-SO}_3\text{Me}]$;
- четвертичные аммониевые группы (соли или основания), включая азот гетероциклических соединений, $[\text{N}^+(\text{R})_4\text{X}^-]$ (X – галоид или гидроксил);
- группировки сульфония и сульфоксония: $[-\text{S}(\text{R}')(\text{R}')^+]\text{X}^-$ и $[-\text{S}(\text{O})\text{R}'\text{R}''^+]\text{X}^-$;
- группировка оксида амина $[-\text{N}(\text{R})_2 \rightarrow \text{O}]$;
- алкилоламидная группа $[-\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$;
- бетаиновые группы $[-\text{R}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}-]$.

Классификация водорастворимых ПАВ, принятая на III Международном конгрессе по ПАВ и рекомендованная Международной организацией по стандартизации (ISO), основана на рассмотрении химической природы молекул и включает 4 основных класса ПАВ:

- Ионогенные ПАВ, в том числе:
 - анионоактивные;
 - катионоактивные;
 - амфотерные (амфолитные).
- Неионогенные ПАВ.

6.5.1. АНИОНОАКТИВНЫЕ ПАВ

Анионоактивные ПАВ (АПАВ) – это такие ПАВ, действие которых определяется анионами, получающимися при диссоциации ПАВ в воде. В состав молекулы АПАВ входит одна или несколько полярных групп $[-\text{COOH}(\text{Me})$, $-\text{OSO}_3\text{H}(\text{Me})$, $-\text{SO}_3\text{H}(\text{Me})$, где Me – одно-, двух- или трехвалентный металл либо органическое основание]. Гидрофобная часть молекулы представлена предельными или непредельными цепями или же алкилароматическими радикалами. Представители этого класса ПАВ:

- производные карбоновых кислот $[\text{RCOOMe}]$;
- первичные и вторичные алкилсульфаты $[\text{RCH}_2\text{OSO}_3\text{Me}]$, $[\text{R}'\text{R}''\text{CHOSO}_3\text{Me}]$;
- алкилсульфонаты $[\text{RSO}_3\text{Me}]$:
 - алкилбензолсульфонаты $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Me}]$;
 - альфа-олефинсульфонаты $[\text{R-CH=CH-(CH}_2)_n\text{-SO}_3\text{Me}]$.
- Сульфэтоксилаты спиртов (сульфаты оксиэтилированных спиртов) общей формулы $[\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{SO}_3\text{Me}]$;
- карбоксиэтоксилаты спиртов $[\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_2\text{H}_4\text{COOR}]$;
- сульфэтоксилаты карбоновых кислот $[\text{RCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{SO}_3\text{Me}]$;
- сульфэтоксилаты оксиэтилированных алкилфенолов $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{O} \times (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{SO}_3\text{Me}]$.

- Азотсодержащие ПАВ:
 - амидосульфонаты $[RCON R'R''-SO_3Me]$;
 - амиды сульфокарбоновых кислот $[RR'NOC-R''-SO_3Me]$;
 - амидосульфаты $[RCON R'R''-OSO_3Me]$.

6.5.2. КАТИОНОАКТИВНЫЕ ПАВ

Катионоактивные ПАВ (КПАВ) – это такие ПАВ, действие которых определяется поверхностно-активными катионами, получающимися при диссоциации ПАВ в воде. Представители этого класса ПАВ:

- моно- и бисчетвертичные аммониевые соединения алифатической структуры $[[RNR'R''R''']^+X^-]$, $[[R_2R'-(CH_2)_n-NR''_2R''']^+_2X^-]$;
- моно- и бисчетвертичные аммониевые соединения со смешанной алифатической и ароматической структурой $[[RR'_2NC_6H_4NR'_2R]_2^+X^-]$;
- четвертичные азотистые соединения с атомом азота в гетероциклическом кольце (производные пиридина, хинолина, имидазолина, имидазола, пиперидина, морфолина и др.);
- оксиды аминов $[R R'R''NO]$;
- полимерные ПАВ в основном типа поливинилпиридинийгалогенидов.

6.5.3. АМФОТЕРНЫЕ ПАВ

Амфотерные (амфолитные) ПАВ – это такие ПАВ, которые ведут себя как анионоактивные ПАВ в щелочной среде и как катионные ПАВ – в кислой. Представители этого класса ПАВ:

- алкиламинокарбоновые кислоты $[RNH(CH_2)_nCOOH]$;
- алкиламинофенилкарбоновые кислоты $[RNHC_6H_4COOH]$;
- алкилбетаины:
 - С-Алкилбетаины $(CH_3)N-CH(R)COO^-$;
 - N-Алкилбетаины $RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$;
 - сульфитбетаины $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_2^-$;
 - сульфабетаины $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2OSO_3^-$;
 - оксиэтилированные бетаины $[RN^+[(C_2H_4O)_xH][(C_2H_4O)_yH] \times CH_2COO^-]$;
- Производные алкилимидазолинов (рис. 6.5).

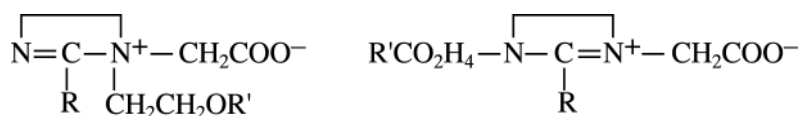


Рис. 6.5. Структурная формула алкилимидазолинов

6.5.4. НЕИОНОГЕННЫЕ ПАВ

Неионогенные ПАВ (НПАВ) – хорошо растворяются в воде, но не диссоциируют на ионы. Растворимость их обусловлена образованием водородных связей между молекулами воды и кислородом полиэтиленгликолевого фрагмента молекулы. Представители этого класса ПАВ:

- полиоксиэтилированные спирты $[RR'CHO(C_2H_4O)_nH]$;
 - полиоксиэтилированные алкилфенолы $[RC_6H_4O(C_2H_4O)_nH]$;
 - полиоксиэтилированные продукты:
 - на основе аминов $[RNH(C_2H_4O)_nH]$;
 - на основе амидов $[RCONH(C_2H_4O)_nH]$;
 - на основе имидазолинов $[R(C_3N_2H_4)(C_2H_4O)_nH]$;
 - на основе меркаптанов $[RS(C_2H_4O)_nH]$.
 - Проксанола (пюроники) – блоксополимеры этилен- и пропиленоксида $[H(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_y(C_2H_4O)_zH]$;
 - проксамин (тетроники) – блоксополимеры этилен- и пропиленоксидов, получаемые на основе этилендиамина $[H(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_y \times (C_2H_4O)_zHNCH_2CH_2NH(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_y(C_2H_4O)_zH]$;
- Сорбитаны (снаны) и сорбитали (твины) (рис. 6.6).

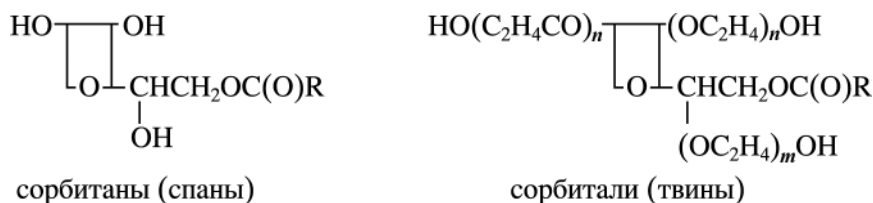


Рис. 6.6. Структурная формула сорбитанов и сорбиталей

6.5.5. КЛАССИФИКАЦИЯ ПАВ ПО ГЛБ

По растворимости в воде и углеводородных средах, ПАВ подразделяют на три группы: водо-, водомасло- и маслорастворимые. Характер растворимости ПАВ определяется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) (табл. 6.2).

6.5.6. ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ ПАВ

Наиболее широкое применение в технологии повышения нефтеотдачи нашли неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ). Этот вид ПАВ насчитывает более 50 веществ различных групп. Среди них наибольшее распространение получили оксиэтилированные изонилфенолы типа ОП-10, АФ9-4, АФ9-6, АФ9-10, АФ9-12.

Таблица 6.2

Общая классификация поверхностно-активных веществ

Показатель	Водорастворимые ПАВ		Водомаслорастворимые ПАВ	Маслорастворимые ПАВ	
	группа 1	группа 2	группа 3	группа 4	группа 5
Мицеллярная характеристика	Неполноценные ПАВ, образуют в воде истинные растворы	Полноценные ПАВ, образуют в воде мицеллярные растворы	Полноценные ПАВ, образуют в воде и маслах мицеллярные растворы или эмульсии	Полноценные ПАВ, образуют в маслах мицеллярные растворы	Неполноценные ПАВ, образуют в маслах истинные растворы
ГЛБ	> 15	10–15	8–10	< 8	–
ККМ	> 7 г/л	0,1–7 г/л	< 0,2 г/л (вода) 0,001–0,1 г/л (масло)	0,001–0,8 %	> 0,2 %
Основное назначение	Смачиватели	Моющие, стабилизаторы	Эмульгаторы, ингибиторы коррозии	Ингибиторы коррозии и др. присадки	Присадки к нефтепродуктам

Учитывая строение молекул ПАВ и многоплановый механизм взаимодействия их водных дисперсий с пластовыми флюидами и поверхностью породы, эффективность применения ПАВ при заводнении месторождений определяется следующими факторами:

- добавка ПАВ в воду снижает межфазное натяжение воды на границе с нефтью. При низком межфазном натяжении капли нефти легко деформируются и фильтруются через сужения пор, что увеличивает скорость их перемещения в пласте. К тому же, при концентрации ПАВ выше ККМ, низкое значение межфазного натяжения на границе мицелла–нефть может способствовать солюбилизации нефтяных компонентов в объеме мицелл ПАВ. Солюбилизация углеводородов в таких структурах происходит с помощью «реакций» перераспределения водородных связей О–Н...О без существенных изменений свободной энергии системы. Поэтому увеличение поверхности среды может происходить без существенных затрат свободной энергии – путем роста концентрации солюбилизированных компонентов нефти в пластинчатом мицеллярном слое, разделяющем водную дисперсию и нефть;

- добавка ПАВ в воду уменьшает краевые углы смачивания за счет снижения поверхностного натяжения, т.е. увеличивает смачиваемость породы водой. Гидрофилизация в совокупности со снижением межфазного натяжения приводит к сильному ослаблению адгезионных взаимодействий нефти с поверхностью породы. Особенно сильно этот фактор проявляется при введении композиционных смесей ПАВ;

- водные дисперсии ПАВ проявляют моющее действие по отношению к нефти, покрывающей поверхность породы тонкой пленкой, способствуя разрыву пленки нефти. Адсорбируясь на поверхности раздела нефти с водой и вытесняя активные компоненты нефти, создающие на поверхности раздела адсорбционные слои с высокой прочностью, ПАВ

облегчают деформацию менисков в порах–капиллярах пласта. Все это увеличивает глубину и скорость капиллярного впитывания воды в нефтенасыщенную породу;

- под действием ПАВ интенсивнее происходит диспергирование нефти в воде, причем ПАВ стабилизируют образующуюся дисперсию. Размеры нефтяных капель уменьшаются. Вероятность их коалесценции и прилипания к твердой поверхности снижается. Это ведет к значительному повышению относительной фазовой проницаемости пористой среды для нефти и воды;

- лучшее вытеснение нефти водой, содержащей ПАВ, связано также с сильным влиянием ПАВ на реологические свойства нефти. Введение ПАВ в нефть приводит к изолированию микрокристаллов парафинов и разрушению пространственной структуры, образуемой ими, а также к внедрению ПАВ в ассоциаты асфальтосмолистых веществ, следствием чего является снижение степени агрегирования асфальтосмолистых веществ в растворе низкомолекулярных углеводов и, в конечном счете, уменьшение вязкости нефти.

6.5.7. АДСОРБЦИЯ ПАВ НА ПОРОДЕ

Под адсорбцией ПАВ понимают процесс перехода растворенного вещества из объемной фазы в поверхностный слой, связанный с изменением поверхностной энергии слоя. Значение адсорбции определяет избыток массы (молекул) адсорбированного вещества на единицу поверхности слоя по сравнению с объемом. Слой, образованный на поверхности раздела раствора ПАВ с другой средой (воздухом, жидкостью или твердым телом), состоящий из адсорбированных молекул ПАВ и характеризующийся повышенной концентрацией по сравнению с их концентрацией в объемах обеих фаз, называется адсорбционным.

Молекулы ПАВ в силу своей дифильности стремятся адсорбироваться на поверхности раздела фаз. В пластовых же условиях одной из наиболее важных поверхностей раздела будет поверхность вода – порода. В зависимости от природы поверхности и ее взаимодействия с адсорбируемым веществом (адсорбатом) адсорбенты подразделяются на два типа (рис. 6.7).

Те из них, на поверхности которых находятся ионогенные центры или полярные молекулярные группы (например, гидроксильная или карбонильная), относятся к полярным, или гидрофильным, поскольку имеют высокое сродство к воде. К этому типу адсорбентов относятся силикаты, неорганические оксиды, гидроксиды, а также слаборастворимые соли, поверхностные свойства которых зависят от расположения отдельных ионов на кристаллических гранях, т.е. все основные минералы, составляющие нефтяной коллектор.

К неполярным, или гидрофобным, адсорбентам обычно относят углеродсодержащие материалы и полимеры, породу с адсорбированной на ней нефтью. Их иногда относят к типу адсорбентов с низкой энергией адсорбции или «неспецифических» адсорбентов, так как они взаимо-



Рис. 6.7. Распределение ПАВ при закачке в пласт

действуют с адсорбацией в результате образования ван-дер-ваальсовых дисперсионных сил, а не более специфических и в общем случае более сильных дипольных или электростатических сил.

Рассматривая адсорбцию неионогенных ПАВ, важно помнить, что полиоксиэтиленовая цепь фактически является небольшой полимерной молекулой и что в водной дисперсии (а также и на поверхности) возможны различные конформации ее, например, полностью растянутая, спиральная, изогнутая или статистический клубок.

Адсорбцию неионогенных ПАВ относят к физической, а не к химической адсорбции. От многих других растворимых ПАВ неионогенные ПАВ отличаются тем, что малые изменения концентрации, температуры или молекулярной структуры адсорбата могут существенно влиять на адсорбцию. Это обусловлено взаимодействиями молекул ПАВ между собой и с молекулами растворителя, вызывающими агрегацию растворенного вещества в объеме раствора и ведущими к изменению ориентации молекул неионогенных ПАВ, адсорбированных из водной дисперсии.

После адсорбции ПАВ могут происходить два процесса переноса. Во-первых, возможна поверхностная диффузия (распределение адсорбата на поверхности), которая играет важную роль при достижении адсорбционного равновесия в пористых твердых телах. Во-вторых, возможна диффузия ПАВ в твердое тело, которая наблюдалась при адсорбции неионогенных ПАВ на некоторых полимерных адсорбентах.

В пласте присутствуют как полярные (кварц, карбонаты, силикаты, глины), так и неполярные (нефтенасыщенная порода) адсорбенты. Так, исследованиями было установлено, что с увеличением pH адсорбция оксиэтилированных алкилфенолов на кварце уменьшается, что вызвано изменением поверхности кварца. С увеличением pH выше значения, соответствующего точке нулевого заряда ($\text{pH} = 2$), силанольные группы на поверхности кварца постепенно превращаются в силикатанионы. Если принять, что неионогенное ПАВ адсорбируется в результате образования водородных связей между полиоксиэтиленовой цепью и силанольной группой поверхности кварца, то понижение адсорбции с увеличением pH можно объяснить тем, что степень покрытия поверхности гидроксильными группами по достижении насыщения при pH 9 примерно втрое меньше степени покрытия поверхности при pH 3,5.

Адсорбцию неионогенных ПАВ на силикатах, особенно на внутренних поверхностях набухающих глин типа монтмориллонита, можно представить в виде ступенчатого профиля. Первая ступень соответствует монослою горизонтально расположенных молекул адсорбата, полностью «распластанных» в межплоскостных щелях силиката; вторая ступень соответствует бислою молекул адсорбата, лежащих параллельно поверхности слоев силиката.

Исследования по адсорбции неионогенных ПАВ на поверхности карбонатных пород подтвердили полислойное строение адсорбированной фазы. По-видимому, притяжение между полярной поверхностью и диполями полиоксиэтиленовой цепи достаточно для присоединения неионогенного ПАВ к этой поверхности в основном полиоксиэтиленовой цепью в плоской конфигурации, соответствующей растянутой конфигурации, что позволяет адсорбироваться второму слою, который экранирует углеводородные цепи от водной дисперсии.

Известно, что на адсорбцию ионогенных ПАВ, в отличие от неионогенных, сильно влияют электрические взаимодействия в области двойного электрического слоя. В соответствии с моделью двойного электрического слоя адсорбцию ионов ПАВ можно рассматривать как особый случай специфической адсорбции ионов.

В отличие от адсорбции неионогенных ПАВ в случае адсорбции ионных поверхностно-активных веществ взаимодействия адсорбата и адсорбента описываются совокупностью следующих составляющих: электрические и специфические (или неэлектрические) взаимодействия.

Электрические взаимодействия складываются из кулоновских и дипольных. Кулоновские взаимодействия характеризуют собственно контактирование ионов ПАВ и заряженной поверхности. Дипольный член обусловлен обменными процессами между ионами ПАВ в объеме дисперсии и в адсорбированном состоянии, сопровождающимися десорбцией молекул воды.

Неэлектрические взаимодействия включают в себя химические взаимодействия (например, образование водородной или ковалентной связи), а также связанные с ними или отдельные сольватационные вклады.

Если расположить минералы в порядке увеличения адсорбции всех классов ПАВ на их поверхности, то можно получить ряд следующего вида: ПАВ сильно адсорбируются на глинистых частицах и весьма мало на кварцевом песке. Карбонатные породы – доломит и известняк – занимают промежуточное положение между глинами и кварцевым песком.

Снизить потери ПАВ за счет адсорбции на породе пласта возможно при использовании смеси ПАВ или применении перед их закачкой так называемых «жертвенных» реагентов для подавления адсорбционной активности породы пласта.

Следует иметь в виду, что адсорбция ПАВ на гидрофобных участках поверхности пор, которые могут существовать в результате хемосорбции некоторых компонентов нефти, способствует отделению нефти от поверхности. На гидрофильных участках поверхности пор адсорбция ПАВ, наоборот, приводит к гидрофобизации поверхности, непроизводительным потерям ПАВ и способствует прилипанию капель нефти к этим участкам.

Таким образом, для гидрофобных поверхностей ПАВ должны проявлять высокую поверхностную активность на границе раздела сред нефть–вода и вода–порода и ограниченную адсорбцию на гидрофильных участках поверхности пор.

6.5.8. СМАЧИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПАВ

Смачивающую способность ПАВ общепринято оценивать значением краевого угла избирательного смачивания. Однако более строгим критерием смачивающей способности ПАВ является энергия взаимодействия нефти с поверхностью породы, определяемая как работа адгезии нефти. Чем меньше краевой угол избирательной смачиваемости, тем выше работа адгезии нефти и, следовательно, лучше смачивающая способность ПАВ.

Изменение смачиваемости зависит от химического состава породы, первоначального состояния поверхности и от гидрофильно-липофильного баланса ПАВ. По характеристике смачиваемости карбонатные породы более гидрофобны, чем терригенные, что связано с ионным типом связей в кристаллической решетке, способствующих активному взаимодействию полярных компонентов нефти с породой и ее гидрофобизации. При этом углы смачивания данных пород достигают 140–150°. Изменение смачиваемости твердой поверхности с гидрофобной на гидрофильную для карбонатных пород способствует улучшению отрыва пленок и капель нефти, увеличению их подвижности, активизации капиллярного впитывания.

При достаточно продолжительном контакте водных растворов НПАВ с нефтью в нее переходит из водной фазы значительная часть НПАВ (приблизительно 50 % НПАВ по отношению к начальному содержанию их в воде). В пластах с повышенной температурой Самотлорского и Узеньского месторождений в нефтяную фазу переходит до

90–95 % НПАВ, так как с повышением температуры их сродство к воде уменьшается.

Так как при вытеснении нефти растворами ПАВ последние могут диффундировать в значительных количествах в нефть, ПАВ адсорбируются асфальтенами нефти. Дисперсность асфальтенов меняется, в результате изменяются реологические свойства нефти. Контактируя в пористой среде с нефтью, ПАВ (НПАВ) способны переходить в нефть и существенно изменять ее свойства.

Хорошо известно, что в состав нефти входят углеводороды – парафины и различные комплексные соединения, такие как смолы, асфальтены, оказывающие сильное влияние на вязкость нефти. Более того, нефть, содержащая значительное количество асфальтенов, имеет непостоянную вязкость. При большом количестве парафинов в нефти ее вязкость тоже оказывается переменной, зависящей от скорости сдвига. Эти особенности реологических свойств нефти обусловлены коллоидным состоянием диспергированных в ней парафинов или асфальтенов. Течение таких жидкостей не подчиняется закону Ньютона, и их принято называть аномальными.

Установлено, что аномалии вязкости нефти уменьшают нефтеотдачу пластов, способствуют образованию застойных зон и зон малоподвижной нефти, где фактические градиенты пластового давления оказываются меньшими или сравнимыми с градиентами динамического давления сдвига.

После контакта нефтей с водными растворами ПАВ происходит существенное улучшение реологических и фильтрационных характеристик нефти, в определенных условиях вплоть до полного исчезновения аномалий вязкости. Разрушение структуры нефти облегчает продвижение капель нефти через поры пласта, что способствует возрастанию нефтеотдачи, т.е. ПАВ, используемые для улучшения нефтевытесняющей способности воды, должны обладать способностью ослаблять структурно-механические свойства нефтей.

Для повышения нефтеотдачи пластов применяют смеси АПАВ и НПАВ, что позволяет снизить негативные свойства отдельных поверхностно-активных веществ. Однако необходимо иметь в виду, что смеси АПАВ и НПАВ проявляют сложное фазовое поведение, так как эти вещества в смесях ведут себя не как единое целое, а как самостоятельные компоненты. Такие смеси должны иметь преимущества перед АПАВ, проявляющиеся в большей устойчивости при повышенной минерализации и меньшем влиянии температуры на фазовое поведение таких смесей, так как с повышением температуры растворимость АПАВ повышается, а НПАВ понижается.

Различные исследования, проводимые со смесями ПАВ, позволили установить, что:

- НПАВ с широким молекулярно-массовым распределением (ММР) и индивидуальные НПАВ в значительных количествах переходят в углеводородную фазу как из водных растворов с низкой минерализацией, так и из среднефазных микроэмульсий;

- для оксиэтилированных изононилфенолов с высокой степенью оксиэтилирования характерно фракционирование полимергомологов;
- низкомолекулярные полимергомологи (с низкой степенью оксиэтилирования) переходят в углеводородную фазу в относительно больших количествах, чем высокомолекулярные;
- добавка АПАВ не влияет на переход компонентов НПАВ в углеводородную фазу;
- смесь АПАВ и НПАВ не может рассматриваться как один псевдокомпонент при представлении фазового поведения системы;
- АПАВ и НПАВ имеют различие в характере распределения между фазами, причем АПАВ типа сульфонатов обладают значительными преимуществами перед НПАВ;
- показано также, что НПАВ с невысокой степенью оксиэтилирования и достаточно узким ММР не распределяются между водной и углеводородной фазой.

Очевидно, что необходимо применять в первую очередь ПАВ, сильно увеличивающие коэффициент нефтевытеснения и темпы разработки залежи и вместе с тем уменьшающие количество добываемой с нефтью воды. Расход ПАВ при этом должен быть наименьшим. Величина его определяется, главным образом, адсорбцией ПАВ на породе и возможностью последующей десорбции их водой, закачиваемой вслед за оторочкой раствора ПАВ.

Исходя из механизма вытеснения ПАВ, главными требованиями, которым должны удовлетворять ПАВ, являются высокая поверхностная активность на границе нефть–вода и возможно низкая адсорбция на поверхности породы пласта. При подборе ПАВ для заводнения приходится учитывать минералогический состав пород пласта, химический состав пластовой и нагнетаемой воды, пластовую температуру и степень истощения залежей. В таких условиях возможно применение только неионогенных ПАВ (или иногда их смесей с ионогенными), совместимых с пластовыми водами любой минерализации и химического состава.

Применение анионоактивных ПАВ может оказаться возможным лишь на поздней стадии заводнения, когда в пласте за счет нагнетаемой с поверхности воды достаточно снижена минерализация воды в поровом пространстве.

Еще проблематичней возможность применения при заводнении катионных поверхностно-активных веществ, для которых характерна исключительно высокая адсорбция породами пластов, плохая совместимость с пластовыми водами и высокая токсичность.

При выборе ПАВ для заводнения пластов к ним предъявляются следующие требования:

- полная растворимость при концентрации до 1 % в пластовой и закачиваемой в пласты воде;
- высокая поверхностная активность на границе раздела нефть–вода;
- низкая адсорбция на породах пласта;

- высокая нефтewытесняющая способность при низких концентрациях в воде;
- большая скорость и глубина впитывания в нефтенасыщенную породу;
- высокая скорость диффузии;
- ослабление реологических свойств нефти;
- низкая коррозионная активность;
- низкая температура застывания товарных форм;
- низкие пожароопасные свойства и токсичность товарных продуктов;
- совместимость с пластовыми водами при пластовых температурах.

Месторождения, где нефти в пластовых условиях структурированы в незначительной степени, целесообразно применять малорастворимые (растворяющиеся в нефти) ПАВ.

Начало применения ПАВ в нефтепромысловой практике относится к 50-м годам XX века. За прошедшие годы сложился широкий спектр ПАВ, применяемых для увеличения нефтewытеснения:

- сульфонолы;
- сульфоэтоксилаты;
- алкилсульфонаты;
- оксиэтилированные алкилфенолы.

И если указанные ПАВ вначале использовались индивидуально, то в настоящее время преобладает применение композиций ПАВ с синергическим эффектом совместного действия АПАВ и НПАВ, таких как композиция «Сепавет» фирмы BASF, маслорастворимых и водорастворимых ПАВ – «Нефтенол», технология «СНО АН МФК», композиция СНПХ-95 ОАО «НИИНефтепромхим» и др.

В настоящее время существует два подхода к применению ПАВ в технологиях ПНП:

- закачка больших объемов слабоконцентрированных дисперсий ПАВ (0,05–0,1 % масс. (технология БашНИПИнефть);
- закачка оторочек высококонцентрированных дисперсий ПАВ до 10,0 % масс. не более 0,03–0,1 объема пор (технология ТатНИПИнефть).

Первый подход был применен в самом начале внедрения ПАВ в нефтепромысловой практике на Арланском месторождении (Башкирия). Однако промысловые испытания показали эффективность существенно ниже предполагаемой, поскольку, по причине значительной неоднородности пластов по проницаемости, весь объем закачанной дисперсии ОП-10 прошел по промытым пропласткам с большей проницаемостью.

В то же время при применении оторочек ПАВ при первичном вытеснении, когда обводненность не превышает 70 %, эффективность повышается, поскольку молекулы ПАВ получают возможность диффундировать и в более низкопроницаемые участки, вытесняя из них нефть. Однако из-за высокой подвижности оторочки, увеличения охвата пласта не происходит, и эффективность также остается невысокой.

Применение ПАВ возможно в виде углеводородных дисперсий в связи с дифильным их строением. Вообще, введение их в пласт возможно как в виде водной дисперсии, так и в углеводородной. Применение углеводородной дисперсии ПАВ, т.е. обратной дисперсии, имеет ряд преимуществ как технологического, так и эксплуатационного характера. Основное же достоинство этого способа заключается в повышенной вязкости углеводородной дисперсии ПАВ по сравнению с водной дисперсией, поскольку вязкость углеводородной дисперсионной среды, определяющая вязкость системы в целом, в ряде случаев гораздо выше, чем вязкость воды, даже пластовой.

По своей природе класс маслорастворимых неионогенных ПАВ имеет слабую гидрофильную водорастворимую часть, а потому при достаточно высоких концентрациях мицеллы таких ПАВ в большей степени стремятся к агрегированию, чем мицеллы водорастворимых НПАВ.

При закачке в пласт оторочка маслорастворимого НПАВ за счет высокой вязкости будет выравнивать фронт заводнения, повышая коэффициент охвата, и в то же время за счет высокой поверхностной активности будет способствовать десорбции пленочной нефти с поверхности породы и снижению капиллярных эффектов с высвобождением капиллярно-удержанной нефти. Дополнительно, по причине чрезвычайно высокой интенсивности перемешивания оторочки и вытесняемой нефти в пористой среде за счет процесса сольubilизации, будет образовываться дисперсия типа «нефть в воде», препятствуя повторной адсорбции нефти на поверхности породы. Эта дисперсия при коллоидном «растворении» нефти будет сначала повышать вязкость, а затем происходит инверсия фаз, и вязкость снижается, в то время как увеличение водосодержания в дисперсии будет приводить к увеличению вязкости, т.е. к увеличению коэффициента охвата.

6.6. ПРИМЕНЕНИЕ ЩЕЛОЧЕЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

При описании физико-химических методов повышения нефтеотдачи пластов под термином «щелочное заводнение» подразумевают закачку в пласт реагентов, растворы которых имеют щелочную реакцию. К таким реагентам, используемым в нефтяной промышленности, относятся гидроксид натрия NaOH (каустическая сода); углекислый натрий Na_2CO_3 (кальцинированная сода); гидроксид аммония NH_4OH (раствор аммиака); фосфорнокислый натрий Na_3PO_4 (тринатрийфосфат); кремнекислый натрий $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Na}_2\text{O}$ (жидкое стекло, силикат натрия).

Концентрация указанных реагентов в растворах, используемых при щелочном заводнении, составляет, как правило, 0,05–5 %. Однако в отдельных случаях она может достигать 25–30 %. В водных раство-

рах все эти вещества значительно отличаются по физико-химическому взаимодействию с пластовой и закачиваемой водами, породой пласта и нефтью.

Наиболее сильную щелочную реакцию имеют растворы гидроксида натрия и силиката натрия. Даже очень низкая концентрация их в растворе позволяет достигнуть высоких значений pH (более 12). Именно эти продукты могут быть рекомендованы в качестве основных реагентов для повышения нефтеотдачи пластов. Оба реагента активно взаимодействуют с кислотными компонентами нефтей, ионами жесткости, содержащимися в пластовой и закачиваемой водах, породой коллектора. Экспериментальные и теоретические исследования последних лет позволяют отдать предпочтение силикату натрия или смеси его с гидроксидом натрия. Уровень снижения межфазного натяжения этих растворов с нефтями практически одинаков. В то же время имеется различие в степени хроматографического переноса ионов силиката и гидроксида, в снижении адсорбции ПАВ, образующихся в результате взаимодействия щелочных реагентов с нефтью. Силикаты и их смеси с другими реагентами имеют более низкую адсорбцию на керне. Широкое использование силикаты натрия нашли при применении щелочного заводнения с внутрипластовым осадкообразованием. Этот процесс, направленный на увеличение охвата пластов воздействием, проводится путем попеременной закачки растворов силиката натрия и хлорида кальция.

Растворы карбоната натрия имеют слабую щелочную реакцию и используются для предварительной промывки пласта при применении различных систем на основе композиций ПАВ. Карбонат натрия может применяться как самостоятельный агент на объектах с очень активными нефтями. Необходимо отметить, что закачка этого реагента в пласт для создания предоторочки и смягчения пластовой воды позволяет удалить только ионы кальция, в то время как ионы магния остаются в растворе.

Гидроксид аммония – хорошо смачивающий агент. При взаимодействии с высокоактивными нефтями гидроксид аммония образует поверхностно-активные соли и способствует диспергированию высоковязких нефтей в водной фазе. Раствор аммиака может использоваться в сочетании с ПАВ для снижения адсорбции последнего в пористой среде. Применение раствора аммиака предупреждает выпадение в пласте гидроксидов солей жесткости благодаря высоким значениям pH раствора (9–10).

Закачка тринатрийфосфата обуславливает улучшение смачиваемости породы раствором и увеличение охвата пластов воздействием за счет образования в пласте суспензий малорастворимых ортофосфатов кальция и магния. Оседая в пористой среде, эти соли частично закупоривают поры пласта.

Наряду с тринатрийфосфатом, для увеличения нефтеотдачи пластов может использоваться триполифосфат натрия ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). Раствор этой соли способен образовывать растворимые комплексы с ионами кальция и магния. Кроме того, эти растворы оказывают значительное

дефлокулирующее действие на глинистые минералы и способствуют образованию эмульсий. Триполифосфат натрия – лучший реагент для подготовки пласта.

Применение метода щелочного воздействия основано на взаимодействии щелочи с пластовыми и закачиваемыми жидкостями и породой пласта, в результате которого происходит изменение поверхностных характеристик системы «нефть–водная фаза–порода», а следовательно, и условий вытеснения нефти водой. Основными факторами, определяющими повышение нефтеотдачи при щелочном воздействии, являются:

- снижение межфазного натяжения;
- эмульгирование нефти;
- изменение смачиваемости породы.

В основе перечисленных выше факторов лежит реакция нейтрализации кислотных компонентов нефти с образованием солей щелочных металлов, являющихся поверхностно-активными веществами. Образование ПАВ сопровождается адсорбционно-десорбционными процессами на границе раздела фаз и массопереносом продуктов взаимодействия в водную и нефтяную фазы. Роль каждого фактора в механизме вытеснения нефти определяется кинетикой взаимодействия щелочи с пластовыми жидкостями и породой конкретного месторождения, условиями его разработки, характеристикой пласта, а образующиеся ПАВ зависят от типа нефтей.

Первая классификация нефтей по степени активности их взаимодействия со щелочью, осуществленная В.Т. Малышеком, была основана на содержании органических кислот в нефти и соответствующем ему снижении межфазного натяжения. В целом с разделением нефтей на четыре группы, как это определено в данной классификации, следует согласиться. Однако классификация нефтей только по содержанию в них органических кислот недостаточна.

Исследования, проведенные в 60-х – начале 70-х годов в СССР и за рубежом, показали, что определяющим критерием выбора объектов для применения метода служит уровень снижения межфазного натяжения на границе раздела раствора щелочи с нефтью. Определение же содержания органических кислот в нефтях служит ориентировочной оценкой.

Итак, для практического применения рекомендована классификация нефтей по их поверхностно-активным свойствам на границе с раствором щелочи. Замер межфазного натяжения проводится в широком диапазоне концентраций щелочи. По показаниям замера находят оптимальную концентрацию щелочи в растворе и соответствующее ей максимальное снижение межфазного натяжения.

Метод щелочного заводнения и его модификации применимы в определенных условиях, которым соответствуют далеко не все нефтяные пласты. Объем дополнительно добытой нефти за счет этого метода зависит от соблюдения условий наиболее эффективного его применения. На основании лабораторных и промысловых исследований могут

быть сформулированы основные условия (критерии) эффективного применения щелочного заводнения. Эти критерии условно делятся на две группы: общие для всех модификаций метода – первая группа критериев и частные для каждой модификации метода – вторая группа критериев.

6.6.1. ОБЩИЕ КРИТЕРИИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

Заводнение внутриконтурное. Закачивать раствор щелочи в нагнетательные скважины, находящиеся за контуром нефтеносности, нежелательно, так как может произойти нейтрализация щелочи при взаимодействии с солями кальция и магния в пластовой воде. Кроме того, велика вероятность непроизводительного расхода щелочи из-за оттока основного ее объема в водонасыщенную зону пласта. Иногда допустима закачка раствора щелочи в нефтяную залежь с подошвенной водой. В этом случае при взаимодействии растворов щелочей с пластовыми водами произойдет выпадение осадка, за счет чего будет постоянно уменьшаться проницаемость части пласта, занятой подошвенными водами, и, следовательно, будет повышаться эффективность разработки месторождения в целом.

Стадия разработки месторождения перед началом применения метода – любая для месторождений с особо активными и активными нефтями и в основном начальная – для месторождений с малоактивными нефтями. Наилучшие результаты можно получить при использовании метода с самого начала разработки месторождения. Остаточные запасы нефти в пласте перед началом применения метода должны составлять 40 % порового объема. Оба условия должны удовлетворяться одновременно.

Система разработки – площадная и рядная (трех-, пятирядная, блоковая и т.д.). Наилучшие условия применения метода – это активные системы разработки (площадная система разработки с ее разновидностями – очаговым и избирательным заводнением). Плотность сетки скважин может быть любой.

Характеристика пласта. Порода пласта может быть любой. Однако наилучшие условия для вытеснения нефти достигаются на песчаниках с содержанием глинистого цемента не более 15–20 %. Внедрение метода на месторождениях с карбонатным коллектором возможно, хотя для обоснования его необходимо проведение широких лабораторных и промысловых исследований в каждом конкретном случае.

Проницаемость пласта не должна быть менее $0,1 \text{ мкм}^2$. В определенных условиях (наличие глинистого цемента в породе не более 5 % и др.) возможно применение метода для пласта с проницаемостью до $0,03 \text{ мкм}^2$. Окончательно нижний предел проницаемости месторождения устанавливается из соображений сохранения приемлемых темпов закачки раствора щелочи и отбора жидкости в этот период. Щелочное заводнение применяется на тех месторождениях, где успешно используется обычное заводнение.

Повышенное содержание глины в породе пласта отрицательно влияет на щелочное заводнение. Вследствие ионного обмена между глиной и раствором щелочи происходит нейтрализация раствора щелочи путем замены ионов натрия на ионы водорода. Кроме того, данный процесс сопровождается набуханием глины, что является причиной снижения проницаемости пласта, а следовательно, и приемистости скважин. Применение метода щелочного заводнения в породах пластов с содержанием глины более 25–30 % неэффективно.

Неоднородность пласта (послойная и зональная неоднородности, трещиноватость пласта и другие) отрицательно сказывается на эффективности щелочного заводнения, если щелочь или продукты ее взаимодействия с водой и пластом не оказывают влияния на выравнивание профилей приемистости и нефтеотдачи. Если же проявляется механизм осадкообразования или эмульгирования нефти, то эффективность вытеснения нефти повышается за счет улучшения охвата пласта заводнением.

Величина оторочки раствора щелочи принимается равной 15–50 % объема пор пласта и зависит в основном от степени неоднородности пласта. С увеличением степени неоднородности пласта размер оторочки раствора щелочи растет. Окончательно объем оторочки и концентрация раствора щелочи определяются при составлении проекта проведения технико-экономических исследований.

Пластовая температура ограничений на применение метода не накладывает. Щелочные растворы не теряют своей вытесняющей способности при любых пластовых температурах. Например, каустическая сода не разлагается при температурах до 500 °С и выше.

6.6.2. ЧАСТНЫЕ КРИТЕРИИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

Состав и свойства нефти. Активность взаимодействия со щелочными растворами. Осуществление процесса «чисто» щелочного заводнения возможно при условии активного взаимодействия нефти с раствором щелочи, что обусловлено наличием в нефти компонентов кислотного характера. Процесс щелочного заводнения возможен с особо активными нефтями, межфазное натяжение которых на границе раздела со щелочным раствором оптимальной концентрации понижается до 0,01 мН/м и ниже. При разработке месторождений с малоактивными нефтями при снижении межфазного натяжения на границе раздела со щелочными растворами до 3–0,1 мН/м рекомендуется применять различные модификации щелочного заводнения:

- метод внутрипластового осадкообразования;
- термощелочное заводнение;
- газощелочное заводнение;
- комбинированное воздействие растворами щелочей, ПАВ, полимеров и др.

Вязкость нефти. Щелочное заводнение – усовершенствованный вид обычного заводнения. Вследствие этого процесс должен быть, в первую очередь, применен на месторождениях с нефтями вязкостью до

50 мПа·с. Однако лабораторные исследования вытеснения нефти щелочными растворами показали, что этот метод эффективен и при разработке месторождений с более вязкими нефтями (до 100 мПа·с и выше).

Качество воды. Приготовление щелочного раствора возможно лишь в воде с содержанием солей жесткости не более 4 мг-экв/л. При большей жесткости воды необходимо ее смягчение во избежание непроизводительного расхода щелочи и существенного ухудшения свойств щелочного раствора, а также возможного забивания водоводов продуктами взаимодействия щелочи с солями жесткости. Минерализация пластовых вод не должна превышать 20 %.

Внутрискважинное оборудование должно быть в исправном состоянии. Возможные утечки через обсадные трубы, плохое качество цементирования и освоения скважин могут свести на нет усилия по реализации метода и привести к попаданию щелочи в пластовые воды.

При рассмотрении взаимодействия щелочи с нефтью, пластовой водой и породой пласта условно выделяют шесть зон фильтрации флюидов от добывающей скважины к нагнетательной (рис. 6.8).

1 зона. В первой зоне в окрестности добывающих скважин происходит фильтрация только активной нефти с начальным содержанием кислотных компонентов.

2 зона. Во второй зоне фильтруются активная нефть с начальным содержанием кислотных компонентов и смесь закачиваемой и пластовой воды. Пластовая вода частично обеднена солями жесткости.

3 зона. В третьей зоне фильтруются нефть, пластовая и закачиваемая воды и раствор щелочи. Активная нефть взаимодействует со щелочью с образованием ПАВ в самом пласте. При сверхнизких значениях межфазного натяжения на границах фаз «нефть–раствор щелочи» образуется эмульсия. В зависимости от температуры и содержания солей жесткости в этой зоне могут образоваться эмульсии типа «нефть в воде» или «вода в нефти». При взаимодействии щелочей с солями жесткости в пласте выпадают в осадок гидроксиды кальция, магния и железа. В этой же зоне происходит интенсивное растворение силикатов из песчаника пласта и ионный обмен, сопровождающийся сильным набуханием пластовой глины. Улучшение смачиваемости породы пласта раствором щелочи и затем водой также обуславливает увеличение нефтеотдачи пласта, что отражено в формуле, приведенной ниже:

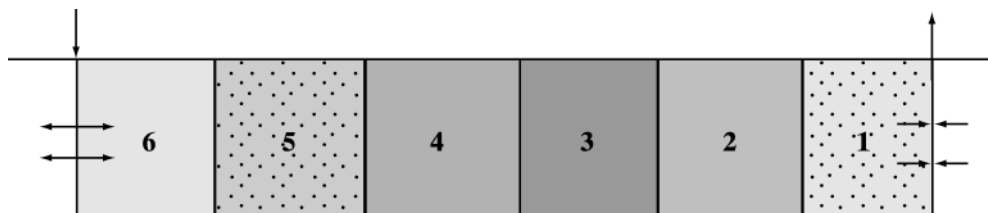
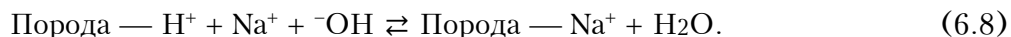


Рис. 6.8. Зоны вытеснения нефти из пласта растворами щелочей

4 зона. В этой зоне фильтруются неактивная нефть, опресненная вода и раствор щелочи. Продолжается растворение силикатов породы пласта, ионный обмен с возможным набуханием глинистого цемента, а также улучшение смачиваемости породы пласта.

5 зона. Здесь фильтруются неактивная нефть и пресная вода.

6 зона. Происходит фильтрация закачиваемой пресной воды как проталкивающего агента оторочки раствора щелочи. В принципе, после закачки оторочки пресной воды количеством 0,2–0,4 объема пор пласта можно перейти на закачку соленых сточных вод.

6.6.3. МОДИФИКАЦИИ ЩЕЛОЧНОГО ЗАВОДНЕНИЯ

Метод вытеснения нефти раствором каустической соды предназначен для вытеснения высокоактивных нефтей. Применение этого реагента позволяет в определенных условиях увеличить коэффициенты охвата и вытеснения. Увеличение коэффициента вытеснения нефти обусловлено резким снижением межфазного натяжения на границе фаз «нефть–раствор щелочи», а коэффициента охвата – образованием в пласте эмульсии.

Метод может применяться на любой стадии разработки месторождения. Однако наилучшие результаты достигаются при использовании метода на ранней стадии разработки, когда, наряду с ростом коэффициента вытеснения нефти за счет ее эмульгирования, происходит и увеличение охвата пласта таковым воздействием.

Концентрация раствора каустической соды принимается из условия достижения минимальной величины межфазного натяжения на границе фаз «нефть–раствор щелочи» с учетом расхода щелочи на адсорбцию в породе пласта и на взаимодействие с солями в пластовой воде. Для различных условий эта концентрация может изменяться весьма широко (от 0,05 до 1–2 %).

Раствор каустической соды приготавливают на пресной воде с содержанием солей кальция и магния не более 0,12 моль/л. Использование морской и сточной пластовой вод возможно только после их опреснения или осаждения химическими реагентами солей кальция и магния.

Размер оторочки в пласте принимают равным 10–25 % объема пор дренируемого скважинами пласта.

Метод вытеснения нефти раствором каустической соды с поваренной солью применим в основном для разработки месторождений со сверхактивными нефтями.

Наличие в воде поваренной соли (NaCl) ведет к существенному снижению минимальной концентрации каустической соды, необходимой для понижения межфазного натяжения на границе фаз «нефть–раствор каустической соды» до требуемого уровня (0,01 мН/м и ниже). При наличии в воде поваренной соли в количестве 2,2 мг/л минимальную концентрацию каустической соды можно снижать в 10 раз. Размер ото-

рочки раствора каустической соды и поваренной соли также принимается равным 10–25 % объема пор пласта в зависимости от степени его неоднородности.

Метод вытеснения нефти раствором каустической соды с силикатом натрия целесообразен для разработки месторождений с активными или малоактивными нефтями. В данном случае необходимо увеличить эмульгирование нефти на фронте вытеснения. Силикат натрия – хорошее эмульгирующее вещество. Применение раствора каустической соды с силикатом натрия позволяет увеличить нефтеотдачу пласта (особенно неоднородного) в основном за счет роста охвата пласта воздействием высоковязкой устойчивой эмульсией. Концентрация раствора может колебаться по силикату натрия от 0,05 до 2 %, а по каустической соде – от 0,05 до 0,5 %. Размер оторочки раствора может составлять 10–25 % порового объема пласта.

Метод применения щелочных растворов в сочетании с водорастворимыми полимерами – одно из перспективных направлений улучшения метода щелочного заводнения. Применение растворов щелочей и полимеров приводит практически к синергетическому эффекту. Взаимодействие щелочи с кислотными компонентами в нефти снижает межфазное натяжение на границе «нефть–раствор щелочи». При этом происходит эмульгирование нефти (в зависимости от ее активности) и улучшение смачиваемости породы, т.е. гидрофилизация системы. Кроме того, добавка щелочи улучшает фильтрационные свойства полимера. С увеличением pH раствора резко уменьшается адсорбция полимера, а сам полимер, как известно, позволяет увеличить охват пласта воздействием данного метода.

Закачка смеси раствора щелочи (NaOH) и полимера приводит к значительно большему снижению подвижности для пластовой воды, чем при закачке растворов полимера и щелочи в отдельности. Это явление объясняется тем, что в процессе фильтрации смеси раствора полимера и щелочи в модели пласта, кроме адсорбции полимера, происходит образование осадка (гидроокисей кальция и магния). Кроме того, предполагается, что молекулы полимера связывают отдельные частицы осадка в более плотные агрегаты. Образование осадка без полимера слабо снижает проницаемость пористой среды для воды.

Метод применения щелочных растворов в сочетании с поверхностно-активными веществами применяют для разрушения адсорбционных слоев на границе раздела системы «порода–вода–нефть», состоящих из асфальтенов, смол, парафинов и других соединений. Эти слои препятствуют вытеснению нефти вытесняющими агентами. Щелочи способны деструктурировать межфазные пленки, разрушая водородные связи между компонентами нефти. Кроме того, сочетание щелочного воздействия с закачкой поверхностно-активных веществ основано на возможности достижения низкого межфазного натяжения на границе водного раствора с малоактивной нефтью. Добавление ПАВ позволяет снизить концентрацию щелочи и одновременно сохранить межфазное натяжение на ее границе с нефтью на минимальном уровне. Необходи-

мый эффект применения смеси щелочи и ПАВ получается как с неионогенными, так и с анионоактивными ПАВ.

Известно, что области применения заводнения с ПАВ и полимерами ограничены минерализацией пластовых вод и адсорбцией химического реагента породой. Закачка предоторочки из раствора щелочи позволяет существенно снизить минерализацию пластовых вод в результате выпадения в осадок солей двухвалентных металлов, а также уменьшить адсорбцию ПАВ и полимера на породе пласта. Закачка предоторочки из триполифосфата и силиката натрия дает возможность нейтрализовать адсорбционно-активные центры породы, снизить расход основного химического реагента и увеличить нефтеотдачу.

Применение водного раствора тринатрийфосфата для повышения нефтеотдачи пластов основано на улучшении им нефтевымывающих и нефтевытесняющих свойств. Тринатрийфосфат улучшает смачиваемость породы водой. Раствор тринатрийфосфата обладает некоторой поверхностной активностью по отношению даже к неактивным нефтям. Межфазное натяжение на границе «раствор тринатрийфосфата–девонская нефть» снижается до 3–5 мН/м. Кроме того, в зоне вытеснения происходит увеличение кажущейся вязкости вытесняющего агента вследствие образования суспензии малорастворимых солей при контакте тринатрийфосфата с пластовой водой. Это приводит к некоторой закупорке обводненных каналов продуктами взаимодействия тринатрийфосфата с солями жесткости в пластовой или связанной воде. Тринатрийфосфат нетоксичен, негорюч. Его использование не требует каких-либо специальных мероприятий по охране окружающей среды. Для приготовления рабочего раствора не нужно специального сложного оборудования. Раствор тринатрийфосфата обычно нагнетается в пласты по схеме «разовой» закачки с устья скважины.

Газощелочное заводнение при одновременной или периодической закачке в пласт смеси газа и растворов щелочи вызывает в пласте сложные процессы. При закачке углеводородных газов в пласте происходит снижение охвата воздействием вследствие возникновения вязкостной неустойчивости. Закачка же растворов щелочей, особенно на месторождениях с активными нефтями, обуславливает образование в пласте высоковязких эмульсий типа «вода в нефти» и «нефть в воде». Следовательно, совместная закачка растворов щелочей с углеводородными газами приводит к снижению или устранению вредного влияния вязкостной неустойчивости газа за счет образования в пласте эмульсий и пены. При этом увеличивается охват пласта воздействием смеси газа и щелочи и, кроме того, наличие щелочи в смеси приводит к росту коэффициента вытеснения нефти. В конечном счете, происходит увеличение общей нефтеотдачи пласта. Данный метод прост в реализации. Компоненты смеси газа и раствора щелочи могут закачиваться в пласт одновременно компрессорами и насосами или дробными оторочками газа и раствора щелочи с таким расчетом, чтобы соблюдалась величина среднего относительного газосодержания. Оторочка смеси газа и раствора щелочи затем продвигается по пласту вначале пресной водой, а

затем пластовой. Следует учитывать, что в качестве газа в данной модификации метода щелочного заводнения **неприемлем углекислый газ**, поскольку он ведет к нейтрализации щелочи.

Щелочное заводнение с осадкообразованием предназначено для выравнивания проницаемости пласта за счет направленного осадкообразования в его высокопроницаемых участках. Известно, что эффективность заводнения на многих объектах снижается вследствие низкого охвата пластов воздействием. Основная часть закачиваемой воды на этих объектах движется в пласте по высокопроницаемым зонам. Образование зон высокой проводимости в пласте связано, как правило, с трещиноватостью и присуще в той или иной степени пластам всех месторождений. Уменьшение длины трещин и снижение их проводимости возможны за счет внутрипластового осадкообразования. Применение для этой цели модификаций щелочного воздействия направлено как на повышение охвата пласта воздействием, так и на увеличение коэффициента вытеснения в результате взаимодействия щелочи с нефтью и породой пласта.

В настоящее время для внутрипластового осадкообразования используются технологии, основанные на взаимодействии силикатов щелочного металла с солью двухвалентного металла и едкого натра или кальцинированной соды с поливалентными металлами. Технология применения щелочно-силикатного заводнения заключается в попеременной закачке оторочек раствора силиката щелочного металла, имеющего соотношение $M_2O/SiO_2 = 1$ и выше (где М – атом щелочного металла), и раствора соли двухвалентного металла (например, $CaCl_2$), разделенных оторочкой пресной воды. В качестве силиката щелочного металла может использоваться ортосиликат, метасиликат натрия или калия, которые при взаимодействии с хлоридом кальция образуют гелеобразный осадок. Одновременно растворы этих силикатов при концентрации их в растворе около 1 % имеют значение рН, близкое к 13.

Место осаждения образующихся осадков определяется размерами пор пласта и скоростью течения в них жидкости. Известно, что скорость течения жидкости в порах малого размера больше, чем в связанных с ними крупных порах. Поэтому образовавшиеся агрегаты потоком жидкости выносятся из пор малого размера в большие и, оседая там, закрепляются на поверхности, т.е. осуществляется «снежная коагуляция». В результате такой коагуляции образуются крупные агрегаты, которые способны закупорить поры большого размера. Исходя из механизма образования осадка, очевидно, что большую роль в эффективности закупорки пор играет прекращение фильтрации жидкости в пласте. Во время остановок осадок оседает не только в крупных порах, но и в мелких, а следовательно, закупорка пласта происходит более интенсивно.

Термощелочное заводнение заключается в его комбинации с закачкой теплоносителя. Закачка пара и горячей воды находит в последнее время все более широкое применение на месторождениях с высоковязкой нефтью и осуществляется как после заводнения холодной водой,

так и с начала разработки. Однако наличие вязкостной неустойчивости обуславливает преждевременное обводнение скважин и относительно низкий коэффициент текущей и конечной нефтеотдачи. Весьма желательно в этих условиях применение метода, сочетающего в себе свойства, направленные как на увеличение охвата воздействием путем создания дополнительных фильтрационных сопротивлений на промытых водой направлениях, так и на улучшение нефтеотмывающих свойств. Такой эффект может быть достигнут за счет внутрипластового эмульгирования.

Эмульгирование остаточной нефти увеличивает нефтеотмывающие свойства реагента и создает фильтрационные сопротивления в промытых зонах одновременно.

Как правило, высоковязкая тяжелая нефть содержит большее количество органических кислот, чем легкая и маловязкая. Это создает предпосылки для значительного снижения межфазного натяжения на границе «нефть–раствор щелочи».

Установлено, что предварительное нагнетание теплоносителей перед закачкой раствора щелочи позволяет:

- прогреть и вытеснить нефть из слабопроницаемых прослоев для создания начальной поверхности контакта щелочи с нефтью;
- вытеснить из пор более подвижную часть нефти, после чего в пласте формируется остаточная нефть, обогащенная полярными и кислотными компонентами;
- воздействовать на компоненты нефти, окисляя некоторые из них до образования кислот и веществ, стабилизирующих эмульсию (смолы, асфальтены);
- снизить минерализацию пластовых вод.

Применение щелочного воздействия в сочетании с нагнетанием пара на месторождения высоковязкой нефти препятствует прорыву пара за счет образования высоковязкой эмульсии, выравнивающей фронт вытеснения, и способствует увеличению нефтеотдачи даже трещиновато-пористого коллектора на 20–25 %.

Кроме того, при обосновании технологических параметров применения термощелочного заводнения необходимо учитывать, что с ростом температуры значительно увеличиваются потери щелочи на взаимодействие с породой, а поэтому оптимальную температуру процесса следует определять из соотношения факторов роста нефтеотдачи и потребления щелочи для конкретных пластовых условий.

Таким образом, термощелочное заводнение позволяет разрабатывать сложнопостроенные месторождения, разработка которых только тепловыми методами невозможна или неэффективна.

Литература

1. Галеев Р.Г. Повышение выработки трудноизвлекаемых запасов углеводородного сырья. – М.: КубК-а, 1997. – 532 с.

2. *Еремин Н.А., Золотухин А.Б., Назарова Л.Н., Черников О.А.* Выбор метода воздействия на нефтяную залежь. – М., 1995.
3. *Желтов Ю.П.* Разработка нефтяных месторождений. – М.: Недра, 1998. – 364 с.
4. *Кудинов В.И., Сучков Б.М.* Новые технологии повышения добычи нефти. – Самара. – Кн. изд-во, 1998. – 368 с.
5. *Методы извлечения остаточной нефти* // М.Л. Сургучев, А.Т. Горбунов, Д.П. Забродин и др. – М.: Недра, 1991. – 347 с.
6. *Маньшин В.Н., Швецов И.А.* Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи при заводнении. – Самара, 2002.
7. *Муслимов Р.Х., Шапошников Д.А.* Коллоидная химия в процессах извлечения нефти из пласта. – Казань, 2006.
8. *Муслимов Р.Х.* Современные методы повышения нефтеизвлечения, проектирование, оптимизация и оценка эффективности. – Казань, 2005.
9. *Персиянцев М.Н., Кабиров М.М., Ленченкова Л.Е.* Повышение нефтеотдачи неоднородных пластов. – Оренбург: Оренбургское книжное издательство, 1999. – С. 222.
10. *Разработка нефтяных месторождений с применением поверхностно-активных веществ* // Г.А. Бабалян, Б.И. Леви и др. – М.: Недра, 1983. – С. 216.
11. *Сургучев М.Л.* Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пласта. – М.: Недра, 1985. – 309 с.
12. *Сургучев М.Л., Швецов В.А.* Применение мицеллярных растворов для увеличения нефтеотдачи пластов. – М.: Недра, 1977. – 174 с.
13. *Увеличение нефтеотдачи на поздней стадии разработки месторождений (методы, теория, практика)* / Р.Р. Ибатуллин [и др.]. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2004. – 292 с.
14. *Хисамов Р.С., Газизов А.А., Газизов А.Ш.* Увеличение охвата продуктивных пластов воздействием. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. – 565 с.
15. *Ибатуллин Р.Р.* Технологические процессы разработки нефтяных месторождений. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2011. – 332 с.

7

ОГРАНИЧЕНИЕ ВОДОПРИТОКА В СКВАЖИНЫ

Одной из актуальных проблем в нефтяной промышленности в настоящее время является интенсивное обводнение продукции нефтяных скважин. Сегодня нефтяные компании в среднем добывают три тонны воды на каждую тонну нефти. Более 40 миллиардов долларов тратится ежегодно на подготовку и утилизацию попутно добываемой воды. Независимо от существующих механизмов обводнения скважин приводит к прогрессирующему снижению притока нефти. Значительная часть фонда добывающих скважин на месторождениях РФ сегодня требует проведения ремонтно-изоляционных работ (РИР).

Сложность решения задачи ограничения водопритоков в скважинах при разработке нефтяных и газовых месторождений усугубляется многообразием существующих механизмов обводнения скважин.

7.1. КЛАССИФИКАТОР РЕМОНТНЫХ РАБОТ В СКВАЖИНАХ

В соответствии с Руководящим документом РД153-39.0-088-01, принятым и введенным в действие с 01.11.2001 Приказом Министерства энергетики РФ от 22.10.2001 № 297 виды работ по капитальному ремонту скважин (ремонтно-изоляционные работы, Шифр КР1) подразделяют в следующие группы, представленные в табл. 7.1 [1].

7.2. ПЛАСТОВЫЕ ВОДЫ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Источниками преждевременного обводнения продукции добывающих скважин могут быть вода, вода реликтовая, т.е. пластовая вода данной нефтяной залежи, либо вода искусственно привнесенная, т.е. закачиваемая.

Таблица 7.1

Классификатор ремонтных работ в скважинах

Шифр	Виды работ по капитальному ремонту скважин	Технико-технологические требования к сдаче
КР 1	<i>Ремонтно-изоляционные работы</i>	
КР 1-1	Отключение отдельных интервалов и пропластков объекта эксплуатации	Выполнение запланированного объема работ. Прекращение притока флюидов. Прекращение или снижение обводненности продукции Выполнение запланированного объема работ. Отсутствие приемистости или притока в (из) отключенном (ого) пласте (а) Достижение цели ремонта, подтвержденное промыслово-геофизическими исследованиями. Прекращение или снижение обводненности продукции, межпластового перетока флюидов при сокращении или увеличении дебита нефти Отсутствие нефтегазоводопроявлений на поверхности и подтверждение наращивания цементного кольца в необходимом интервале промыслово-геофизическими исследованиями
КР 1-2	Отключение отдельных пластов	
КР 1-3	Восстановление герметичности цементного кольца	
КР 1-4	Наращивание цементного кольца за эксплуатационной, промежуточной колонной, кондуктором	

Геологические породы нефтяных залежей, а также породы их покровов содержат воду. Параметры эксплуатации залежей нефти (начальное пластовое давление, режим работы залежи в процессе добычи нефти и т.д.) зависят от гидрогеологических условий в которых она находится. Поэтому при проектировании разработки нефтяных месторождений, а также при для планирования мероприятий по ограничению водопритокров из скважин и увеличению нефтеотдачи пластов необходимо знать существующие механизмы обводнения продукции скважин.

Попутно добываемая пластовая вода может поступать в скважину из подошвенной части нефтяного пласта и из других водоносных горизонтов. В процессе добычи нефти вода может поступать в нефтяную залежь из законтурной части пласта, из водоносных пластов, а также из нагнетательных скважин.

Пластовые воды согласно положению относительно нефтеносных пластов классифицируют следующим образом:

- краевые или контурные;
- подошвенные;
- промежуточные;
- верхние (относительно данного горизонта);
- нижние (относительно данного горизонта);
- тектонические.

Положение пластовых вод относительно нефтяных горизонтов проиллюстрировано на рис. 7.1.

Контурные воды залегают в пониженных частях нефтеносных залежей. На водоплавающих залежах нефти контакт между нефтью и пластовой водой по вертикали расположен выше подошвы пласта, поэ-

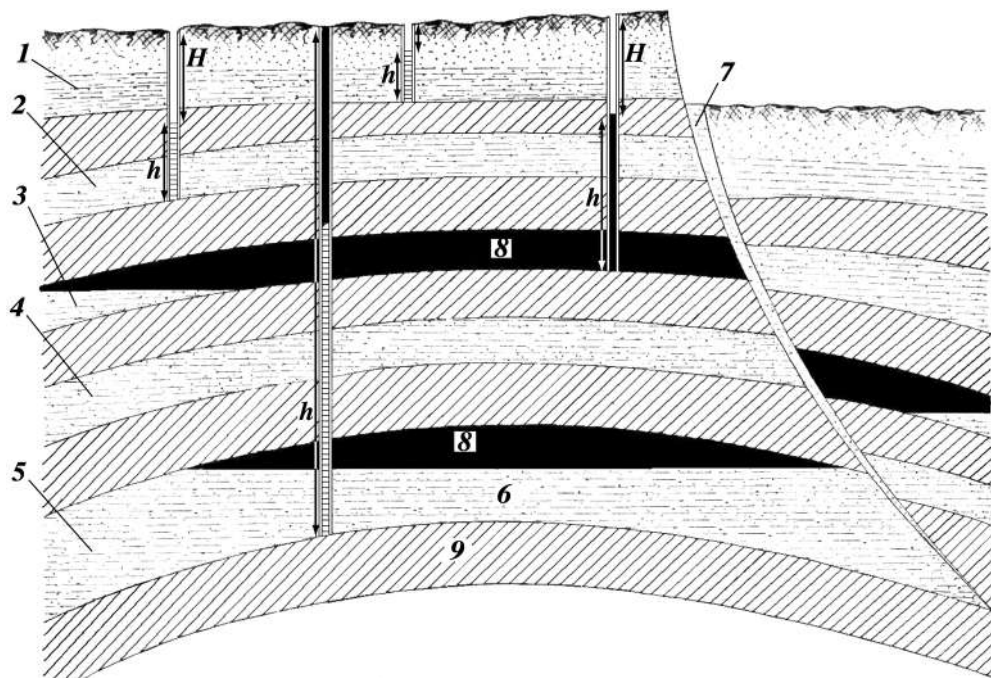


Рис. 7.1. Расположение пластовых вод в разрезе нефтяного месторождения относительно нефтяных горизонтов:

1 – вода со свободной поверхностью (ненапорная вода); 2 – вода верхняя относительно нефтеносного горизонта (верхняя напорная вода); 3 – краевая вода приконтурной зоны; 4 – вода нижняя относительно нефтяного горизонта (нижняя напорная вода); 5 – нефть; 9 – глины; H – глубина уровня; h – напор (высота, на которую может быть поднят 1 кг жидкости)

тому вода подстилает нефть на всем протяжении нефтяной залежи. Такая вода называется подошвенной. К промежуточным водам относятся воды пластов или пропластков, залегающих в разрезе скважин среди нефтеносных пластов.

Верхними называются воды водоносных пластов, залегающих выше эксплуатируемого нефтяного пласта, а нижними – воды пластов, залегающих ниже данного нефтеносного пласта.

Тектоническими называются воды, поступающие из пластов, содержащих высоконапорную воду по тектоническим трещинам.

Помимо классификации вод по положению относительно нефтяных горизонтов различают воды: свободную (гравитационную, капиллярную, сорбционно-замкнутую), физически связанную (стыковую, рыхлосвязанную, прочно связанную), парообразную, твердую в виде включений в минералах, химически связанную.

Свободная гравитационная вода находится в проницаемых пористых и трещиноватых породах в капельно-жидком состоянии, т.е. в свободной форме, передающей гидростатическое давление и передвига-

ющей под действием силы тяжести. Запасы этой воды в породах практически неисчерпаемы и именно она является основным объектом изучения.

Капиллярная вода пронизывает поры и трещины пород, имеющие размеры капилляров. Капиллярная вода подчиняется менисковым силам и только при сплошном насыщении может передавать гидростатическое давление.

Сорбционно-замкнутая вода представляет собой свободную воду, изолированную от основной массы воды перемычками, заполненными стыковыми (или связанными водами).

Физически связанная вода удерживается на поверхности минеральных частиц силами молекулярного сцепления и имеет форму тончайших пленок толщиной до нескольких сотен диаметров молекулы воды.

Химически связанная вода подразделяется на цеолитную (содержащуюся в минералах в непостоянном количестве), кристаллизационную (входящую в состав минералов в постоянных количествах), конституционную (входящую в состав кристаллической решетки и способную к выделению только при полном разрушении минералов).

Кроме того, выделяют еще искусственно вводимые в нефтяной пласт воды, нагнетаемые с поверхности при законтурном или внутриконтурном заводнении через систему нагнетательных скважин в целях поддержания и восстановления пластового давления [2].

Воды нефтяных месторождений могут различаться по своим физическим и химическим свойствам. По характеристикам воды можно судить о механизме поступления ее в скважину. От свойств поступающей в скважину воды зависит применимость того или иного химического реагента для ограничения водопритока в скважину.

По составу пластовые воды нефтяных и газовых месторождений близки водам других пластов. Они представляют собой водные растворы, содержащие соли, ионы, коллоиды, газы и механические частицы. Специфика их состава объясняется, с одной стороны, условиями залегания в хорошо изолированных пластах, что приводит к глубокой метаморфизации вод, а с другой – взаимодействием с углеводородами, что обуславливает привнос в их состав ряда микрокомпонентов.

Под химическим составом воды понимают состав растворенных в ней веществ, исключая растворенные газы. В водах найдено более 50 химических элементов, хотя значительным распространением из них пользуются немногие.

Главными в природных водах являются шесть ионов, содержащих восемь элементов. Среди них три аниона – хлор (Cl^-), сульфат (SO_4^{2-}) и гидрокарбонат (HCO_3^-) и три катиона – натрий (Na^+), кальций (Ca^{2+}) и магний (Mg^{2+}). Помимо этих главных ионов в водах значительно распространены карбонат-ион (CO_3^{2-}), калий (K^+) и железо (Fe^{2+} и Fe^{3+}). Остальные элементы встречаются в ничтожных количествах (микрокомпоненты). Из них наиболее известны бром (Br^-), иод (I^-), аммоний (NH_4^+), литий (Li^+), стронций (Sr^{2+}) и др.

Суммарное содержание в воде растворенных солей, ионов и коллоидов называется минерализацией воды. Она обычно выражается в г/100 г или г/л раствора. Минерализация пластовых вод нефтяных и газовых месторождений меняется в очень широких пределах – от пресных вод с содержанием солей менее 1 г/л до крепких рассолов с минерализацией 400 г/л и более. Обычно выделяют пресные воды – до 1 г/л, солоноватые – до 10 г/л, соленые – до 50 г/л и рассолы – более 50 г/л. Минерализация и химический состав вод определяют все их физико-химические свойства в поверхностных условиях (плотность, вязкость, электропроводность, реакция среды и др.).

Применение методов ограничения водопритока, основанных на взаимодействии реагента с пластовыми водами высокой минерализации будет осложнено в случае низкой минерализации пластовых вод. С другой стороны, в целях предупреждения преждевременного отверждения реагента перед ним в водонасыщенный пласт обычно закачивают оторочку пресной воды.

Газосодержание подземных вод обычно не превышает $1,5\text{--}2,0\text{ м}^3/\text{м}^3$, во многих случаях оно составляет $0,2\text{--}0,5\text{ м}^3/\text{м}^3$. В составе водорастворенного газа обычно преобладает метан, затем следует азот, двуокись углерода, гомологи метана, гелий и аргон. В некоторых случаях доминирующее положение занимают азот или углекислота. При углекислотном составе газа в связи с очень высокой растворимостью двуокиси углерода в воде газосодержание подземных вод аномально возрастает, достигая иногда $10\text{--}20\text{ м}^3/\text{м}^3$ и более. Максимально возможное газосодержание определяется растворимостью газа в воде, которая зависит от давления, температуры, минерализации воды и состава газа.

Плотность воды в пластовых условиях зависит главным образом от ее минерализации, пластовых давления и температуры. Как правило, величины плотности воды в пластовых условиях отличается от ее значений в поверхностных условиях не более чем на 20 %. В большинстве случаев вода в пласте менее плотная, чем на поверхности, поскольку пластовая температура обычно намного выше стандартной температуры $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако в условиях пониженных пластовых температур, например, в зоне развития вечной мерзлоты, плотность воды в пластах может быть равна или даже несколько больше плотности воды в поверхностных условиях.

Вязкость подземных вод зависит в первую очередь от температуры, а также от минерализации и химического состава воды. Газосодержание и давление оказывают гораздо меньшее влияние. В большинстве случаев вязкость пластовых вод нефтяных и газовых месторождений составляет $(0,2\text{--}1,5)\text{ мПа}\cdot\text{с}$.

Сжимаемость пластовой воды несколько изменяется в различных интервалах давления, но в основном зависит от минерализации, химического состава, пластовой температуры и газосодержания. Коэффициент сжимаемости вод нефтяных и газовых месторождений обычно лежит в пределах $(3\div 5) 10^{-4}\text{ мПа}^{-1}$. Эта величина в целом небольшая (вода – плохо сжимаемая жидкость). Поскольку в недрах существуют вы-

сокие пластовые давления, в ряде случаев со сжимаемостью воды приходится считаться.

Определение температуры воды различных горизонтов на разных глубинах имеет весьма важное практическое значение. По температуре воды можно судить о глубине притока, так как с глубиной температура вод систематически возрастает. С увеличением температуры вода расширяется. Это явление характеризуется коэффициентом термического расширения (изменение единицы объема тела при повышении его температуры на 1 °С).

Тип и свойства пластовой воды оказывают значительное влияние на применимость различных методов и реагентов для ограничения водопритока.

7.3. ПРИЧИНЫ ОПЕРЕЖАЮЩЕГО ОБВОДНЕНИЯ ДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИН

Высокие темпы добычи нефти на нефтяных месторождениях при использовании заводнения приводят к опережающему, по отношению к темпу выработки запасов, обводнению продукции скважин. При этом, наряду с закономерным обводнением продукции скважин, связанным с ростом водонасыщенности продуктивного пласта, значительная часть скважин обводняется преждевременно из-за прорыва вод по высокопроницаемым пропласткам эксплуатируемого объекта, из-за нарушения герметичности заколонного пространства в интервале продуктивных пластов, из-за подтягивания конусов подошвенной воды (рис. 7.2), либо из-за нарушения герметичности эксплуатационной колонны или забоя в скважине.

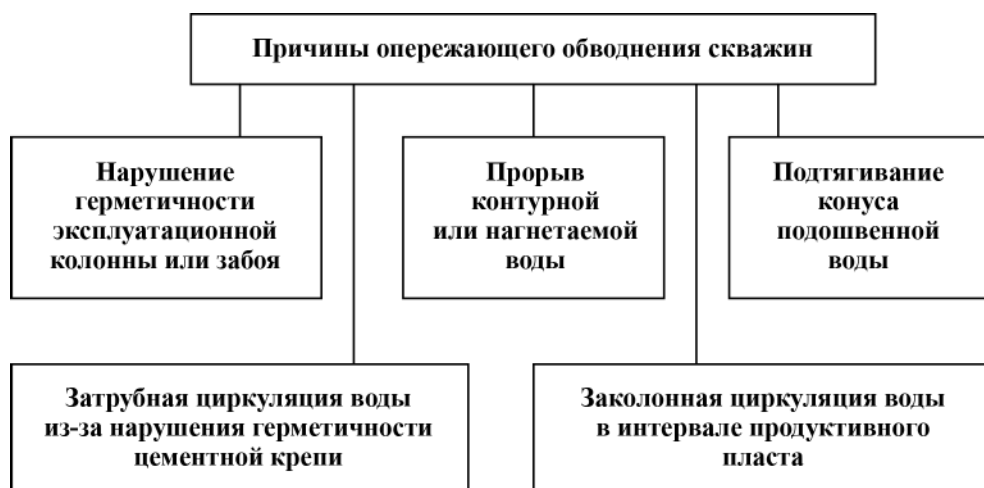


Рис. 7.2. Основные причины опережающего обводнения добывающих скважин

Содержание попутно добываемой воды (ПДВ) в скважинной продукции часто увеличивается из-за остановки и глушения скважин для проведения в них ремонтов. Вода, скопившаяся на забое во время простоев скважины, поступает в призабойную зону пласта (ПЗП), причем радиус ее проникновения может достигать нескольких метров. В зимнее время глушение скважины холодной жидкостью существенно снижает температуру в ПЗП и ухудшает фильтрационные свойства пласта вследствие отложения высокомолекулярных углеводородных соединений. Кроме того, скважины нередко простаивают из-за отключения электричества, ремонта станков-качалок, устьевого оборудования и нефтепроводов. Более того, высокообводненные скважины могут подвергаться самоглушению «собственной» попутной водой с такими же отрицательными последствиями. Все это приводит к увеличению времени освоения скважин и к снижению их дебитов.

Нарушение герметичности эксплуатационной колонны (ЭК), из-за ослабления резьбовых соединений, коррозионного разрушения, «прожога» электрическим током, механического повреждения труб при ремонтных работах и других нарушений крепи скважины выше продуктивного интервала перфорации, приводит к преждевременному обводнению продукции скважины верхними водами. Попадание их в скважину, с одной стороны, приводит к росту энергетических затрат при подъеме продукции из скважины, с другой стороны эта вода, проникая в продуктивный пласт, снижает фазовую проницаемость пласта для нефти. В связи с этим ограничение водопритоков в скважине необходимо начинать уже в процессе ее строительства путем обеспечения надежной крепи и качественного разобщения продуктивных пластов.

Нарушения герметичности эксплуатационных колонн устраняются с помощью установки перекрывающих устройств, замены обсадных труб, а также заливочных работ с применением специальных герметиков.

При низком качестве разобщения пластов из-за нарушения герметичности цементного камня или контакта его с обсадными трубами, либо со стенкой скважины, к вышеописанным негативным факторам добавляются заколонные перетоки жидкостей между пластами, которые приводят не только к снижению производительности добывающей скважины по нефти, но и отражаются на конечной нефтеотдаче пластов. Нередко приток воды в скважину из-за заколонных перетоков в несколько раз превышает приток жидкости из продуктивного пласта. Традиционно для восстановления разрушенного цементного камня применяются заливка цементным раствором, однако данное мероприятие недостаточно эффективно при малой толщине глинистой перемычки между продуктивным и обводняющим пластами. В связи с этим для этих целей более перспективно применение материалов типа полиуретанов, синтетических смол или кремнийорганических соединений (АКОР, состав 119-296Т).

Еще одной возможной причиной поступления избыточной воды в скважину является подтягивание конусов подошвенной воды. Создаю-

щаяся вокруг ствола скважины воронка депрессии способствует поступлению к отверстиям перфорации воды с нижних неперфорированных водонасыщенных интервалов пласта, в то время как на удалении от скважины общее положение ВНК остается значительно ниже. При форсировании отбора жидкости из таких скважин конус водонасыщенности поднимается выше и может полностью перекрыть приток нефти из пласта.

Особенно легко конус водонасыщенности создается в однородных по проницаемости монолитных пластах и при большей разности вязкостей нефти и пластовой воды. Повышенная анизотропия пласта, когда его проницаемость по наслоению значительно выше проницаемости перпендикулярно ему, и разность вязкости нефти и пластовой воды затрудняют образование конусов подошвенной воды, а наличие даже незначительной по мощности глинистой перемычки между продуктивным и обводняющим пластами может предотвратить возникновение конуса воды.

Таким образом, возможность образования конусов воды в значительной степени зависит от свойств нефти и воды в пластовых условиях, степени анизотропии пласта, наличия или отсутствия прослоев непроницаемых пород в разрезе продуктивного пласта и депрессии на пласт. Наиболее эффективным способом борьбы с поступлением в скважину воды из-за конусообразования является создание непроницаемого экрана в области водонефтяного контакта (ВНК). Для этого могут применяться разнообразные полимерные, полимердисперсные, полимергелевые, волокнисто-дисперсные системы, позволяющие создать достаточно протяженный экран для продвижения воды. Для увеличения прочности изолирующего экрана вблизи ствола скважины этот экран обычно докрепляется отверждающимися материалами – цемент, АКОР и т.п. Размеры экрана определяются толщиной пласта, шириной зоны перфорации, величиной депрессии на пласт и пр.

Как уже отмечалось, для поддержания дебитов скважин на высоком уровне на залежах нефти вводится система заводнения путем нагнетания в нефтяные пласты воды под высоким давлением. Это в свою очередь приводит к убыстрению обводнения продукции скважин вследствие прорыва к ним фронта нагнетаемой воды, а также подъема ВНК.

Нередко продуктивный пласт представляет собой чередование пропластков с различной проницаемостью. В проницаемостно неоднородном пласте основная масса закачиваемой воды движется по промытым высокопроницаемым пропласткам или по трещинам, не оказывая существенного влияния на выработку низкопроницаемых пропластков. Таким образом, в пласте образуются отдельные целики нефти. Часть целиков является подвижной, но по мере дальнейшей разработки возрастает доля неподвижных целиков. Предельное состояние пласта можно охарактеризовать существованием нефти только в виде неподвижных целиков, определяющих величину конечной нефтеотдачи. Существенную роль в длительности каждого этапа разработки залежи нефти игра-

ет гидрофильность поверхности пород и начальная водонасыщенность пласта.

Для преодоления негативных последствий прорыва закачиваемой воды по высокопроницаемым пропласткам или трещинам, как правило, применяются два подхода. Первый основан на закачке в нагнетательные скважины составов, образующих в пластовых условиях нерастворимую систему (осадок, гель), препятствующую движению воды по промытым пропласткам или трещинам. При закачке в пласт подобные составы в первую очередь поступают в наиболее проницаемые интервалы, подвергая их наибольшему тампонированию. Это приводит к перераспределению фильтрационных потоков в пласте и вовлечению в разработку ранее слабодренлируемых зон пласта. Подобные технологии называют потокоотклоняющими. В них могут использоваться различные химические материалы – полимерные композиции как в чистом виде, так и с наполнителями, волокнисто-дисперсные системы, жидкое стекло, вязкие нефти, нефтекислотные системы, кремнийорганические продукты и другие.

Другой подход основан на закачке селективных осадко- или гелеобразующих составов в ПЗП добывающих скважин для тампонирующего обводнения пропластков и изоляции притока из них воды. Такие работы эффективны при условии расчлененного пласта, либо при его высокой проницаемостной анизотропии. В монолитных пластах такие работы не эффективны, поскольку блокирующие гелевые оторочки в таких условиях легко обходятся водой.

Также существует метод гидрофобизации пород ПЗП скважин закачкой в них реагентов – гидрофобизаторов. Это приводит к снижению фазовой проницаемости ПЗП для воды, в ней образуется своего рода гидрофобная мембрана, хорошо пропускающая нефть и замедляющая поступление воды.

Наиболее эффективно блокируется продвижение закачиваемой воды по промытым пропласткам при комбинированном применении обоих подходов – комплексным воздействием одновременно на нагнетательные и добывающие скважины.

7.4. МЕТОДЫ ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИТОКА ВОДЫ В СКВАЖИНУ

Сущность любой ремонтно-изоляционной работы в добывающей скважине с применением водоизолирующего материала сводится к перекрытию путей притока в нее воды избирательным воздействием на источник обводнения: на смежные пласты и пропластки-обводнители, обводненные зоны в продуктивном объекте, а также на пути водопритоков в виде трещин в коллекторе и других каналов в заколонном про-

странстве. Для этой цели разработаны различные методы с применением водоизолирующих материалов и технических средств.

Борьба с водопритоками включает в себя как профилактические методы, направленные на предупреждение водопритоков, так и технологии их ликвидации. Профилактика водопритоков может проводиться как на стадии бурения, так и при эксплуатации скважин.

Методы предупреждения водопритока подразделяются на химические и технологические. Химические методы предполагают соответствие используемого тампонажного раствора минералогическому составу пород для надежного сцепления раствора с породой, а также обязательное использование буферных составов перед закачиванием тампонажного раствора [1].

К технологическим способам предупреждения обводнения скважин относятся:

- качественное и надежное разобщение продуктивных пластов в процессе строительства скважины;
- выбор оптимальной депрессии на пласт при освоении и эксплуатации скважин;
- выбор оптимальной скорости продвижения фронта вытеснения нефти водой, соответствующей скорости капиллярной пропитки водой пород коллектора;
- подбор режима работы скважины (отбора жидкости) с учетом достижения малой подвижности поверхности водонефтяного контакта в радиусе глубокой депрессионной воронки;

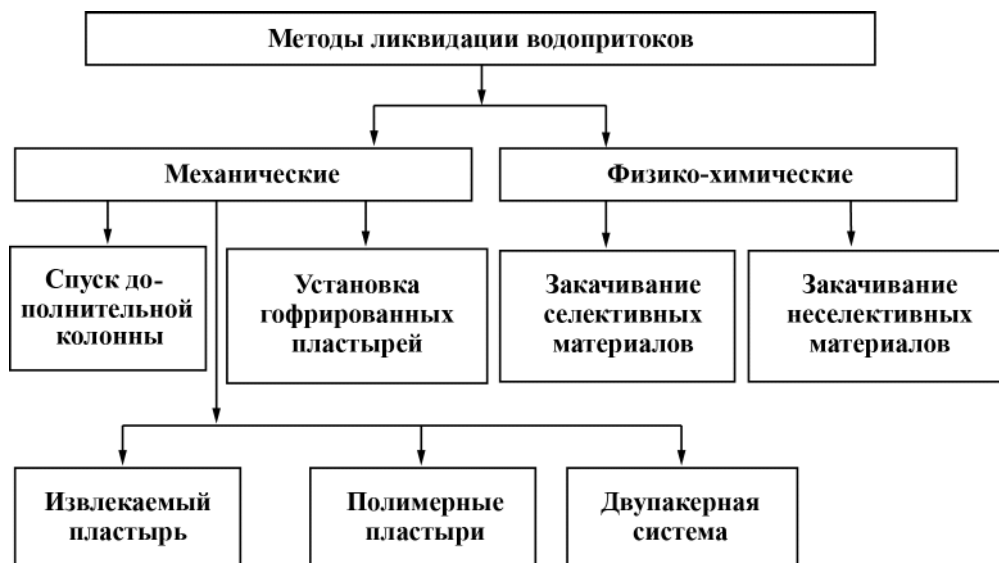


Рис. 7.3. Методы ликвидации притока вод в нефтяную скважину

- выравнивание профиля приемистости нагнетательных скважин путем применения тонкодисперсных наполнителей и полимерных составов;

- изменение реологических свойств закачиваемой воды путем применения полимерного заводнения;

- форсированный отбор жидкости из пласта.

Существует множество классификаций методов ограничения водопритока. В общем смысле эти методы делятся на механические и физико-химические. К первым относятся спуск дополнительной ЭК, установка гофрированных, извлекаемых и полимерных пластырей, использование двухпакерной системы.

Физико-химические способы изоляции водопритоков основаны на применении специальных реагентов и составов, которые закупоривают пути притока воды к скважине. В зависимости от механизма и особенностей образования закупоривающего вещества способы изоляции разделяют на селективные и неселективные (селективные и неселективные материалы) (рис. 7.3).

7.4.1. НЕСЕЛЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКА

Ограничение притока воды носит неселективный характер, если для этой цели используется материал, который, независимо от насыщенности среды нефтью или водой, образует экран, не разрушающийся в пластовых условиях в течение длительного времени. Неселективные материалы практически в одинаковой степени тампонируют (изолируют) как водонасыщенные, так и нефтенасыщенные пласты. Основные требования при неселективных методах изоляции – точное выделение обрабатываемого обводненного интервала и исключение снижения проницаемости продуктивной нефтенасыщенной части пласта. Эффект изоляции водопритоков незначителен, возможно снижение добычи нефти.

По химической природе неселективные реагенты для изоляции воды и ликвидации заколонных перетоков можно разделить на неорганические и органические материалы. Основными неорганическими материалами являются цемент, образующий в пластовых условиях вследствие гидратации твердую малопроницаемую массу, сохраняющую длительное время свои механические свойства, пеноцементы, дисперсии неорганических веществ (глина, мел, сера и др.), составы на основе силикатов, включающие гелеобразователь и другие добавки. К материалам на основе органических соединений относятся полимерцементные растворы, мономеров акриламида, смолы и пр.

По механизму образования водоизолирующей массы неселективные реагенты для изоляции воды и ликвидации заколонных перетоков подразделяются на:

- отверждающиеся (отверждении самого закаченного состава в полном объеме):
 - цементы – цементная суспензия, чаще на водной основе;
 - синтетические смолы – фенолформальдегидная, мочевино-меламино-формальдегидная, эпоксидная, акриловая;
- осадкообразующие (образование водоизолирующей массы в результате взаимодействия закачиваемых реагентов):
 - образуют осадок в результате взаимодействия закачиваемых реагентов (водные растворы солей железа, алюминия, едкого натра);
 - создают гели за счет реакции между первичными и вторичными аминами – гелеобразующие реагенты типа полисахаридов (крахмал) и протеинов (белки), водорастворимые соли кремниевой кислоты.

7.4.2. СЕЛЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКА

Ограничение притока воды носит селективный характер, когда используют материалы, избирательно снижающие проницаемость обводненных зон (селективные методы изоляции). Материал закачивают во всю перфорированную часть пласта; образуются осадки, гели или отверждающиеся вещества, которые увеличивают фильтрационные сопротивления только в водонасыщенной части пласта. Селективное воздействие химпродуктов основывается на различии физико-химических свойств пластовых жидкостей (нефти и воды), и физико-геологических особенностях строения продуктивного объекта.

По химической природе селективные реагенты для изоляции воды и ликвидации заколонных перетоков делятся на три группы. Первую группу составляют составы на основе органических материалов: полимеры акрилового ряда; полиэтиленоксиды; эфиры целлюлозы; микробные полисахариды; органические формальдегидные смолы.

Во вторую группу входят составы на основе элементоорганических соединений: кремнийорганические; металлоорганические.

Третья группа представлена реагентами на основе неорганических материалов и включает в составы на основе силикатов, солей алюминия и цементные растворы на углеводородной основе.

По типу взаимодействия реагентов выделяют три группы селективных методов, основанных на взаимодействии реагентов [3]:

- с пластовыми водами;
- с нефтью;
- с породой.

По типу действия выделяют отверждающиеся, гелеобразующие, осадкообразующие селективные реагенты, а также гидрофобизаторы и пенные системы.

Как правило, любой материал не может обладать абсолютной селективностью (избирательностью). Селективность материала (реагента, состава) зависит от следующих факторов:

способности вступать в реакцию с водой с образованием закупоривающего вещества (осадка, геля, твердого вещества);

способности вступать в реакцию с солями, содержащимися в воде, с образованием закупоривающего вещества (осадка, геля, твердого вещества);

неспособности реагента к взаимодействию с нефтью с образованием закупоривающего вещества или стойкой водонефтяной эмульсии;

способности к адсорбции на поверхности водонасыщенных пород, в том числе гидрофобизации порового пространства;

способности к образованию эмульсий и пен, неустойчивых в углеводородах;

гидрофильности состава, которая способствует преимущественной фильтрации в водонасыщенные, более проницаемые интервалы пласта;

отсутствия адгезии закупоривающего вещества с нефтенасыщенными породами пласта;

способности дисперсных материалов к набуханию (увеличению объема) в воде и уменьшению объема или растворению в нефти.

К реагентам, применяемым для образования экрана, предъявляются ряд требований, которые можно сформулировать следующим образом:

- для создания экранов большой протяженности реагенты должны хорошо фильтроваться в пласт, поэтому они должны иметь низкую вязкость;

- образованный в пласте экран должен быть способным сдерживать напор пластовых вод, следовательно, закупоривающее вещество должно максимально снизить проницаемость каналов, обладать высокой адгезией к стенкам каналов;

- сроки превращения хорошо фильтрующихся маловязких реагентов в высоковязкие в пластовых условиях должны быть достаточными для обеспечения закачки их в пласт в необходимом количестве и на заданное расстояние;

- образованный экран не должен разрушаться со временем, но одновременно перекрытые каналы не должны быть безвозвратно потеряны. В случае необходимости экранированный интервал должен быть возвращен в процесс фильтрации.

Можно выделить следующий комплекс мероприятий для повышения качества водоизоляционных работ:

- технические и геофизические исследования для определения причин и интервала обводнения;

- определение свойств пластовых вод и нефтей, тип пород коллектора, коллекторские свойства пород, значение пластовой температуры и давления;

- оценка состояния скважины и наличие специального оборудования для проведения водоизоляционных работ;

- проверка наличия качественных тампонажных материалов;

- оценка экономической целесообразности использования той или иной технологии.

7.5. НЕСЕЛЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИТОКА ПЛАСТОВЫХ ВОД

Существует множество технологий и материалов для предупреждения и предотвращения водопритокков. Скважина требует индивидуальной технологии и применения материалов, конкретно приемлемых для характера и условий, места и технологического (эксплуатационного) периода, путей и объемов движения вод. Во многих случаях современные технологии ограничения водопритокков могут привести к значительному снижению затрат и увеличению добычи нефти.

Ограничение притока воды носит неселективный характер, если используется для этой цели материал, который, независимо от насыщенности среды нефтью, газом или водой, образует экран, не разрушающийся в течение длительного времени в пластовых условиях. Неселективные материалы практически в одинаковой степени закупоривают (изолируют) как водонасыщенные, так и нефтенасыщенные пласты. Основное требование при неселективных методах изоляции – точное выделение обрабатываемого обводненного интервала и исключение снижения проницаемости продуктивной нефтенасыщенной части пласта.

По химической природе неселективные реагенты для изоляции воды и ликвидации заколонных перетоков можно разделить на неорганические и органические материалы. Основными неорганическими материалами являются цемент, образующий в пластовых условиях вследствие гидратации твердую малопроницаемую массу, сохраняющую длительное время свои механические свойства, пеноцементы, дисперсии неорганических веществ (глина, мел, сера и др.), составы на основе силикатов, включающие гелеобразователь и другие добавки.

К материалам на основе органических соединений относятся полимерцементные растворы и растворы фенолформальдегидных смол или мономеров акриламида, составы на основе кремнийорганических соединений, включающие воду и другие гелеобразователи [1].

По механизму образования водоизолирующей массы существуют следующие неселективные реагенты для изоляции воды и ликвидации заколонных перетоков.

- Отверждающиеся (отверждение самого закачанного состава в полном объеме):

- цементы – цементная суспензия, чаще на водной основе;
- синтетические смолы – фенолформальдегидная, мочевино-меламино-формальдегидная, эпоксидная, акриловая.

- Осадкообразующие (образование водоизолирующей массы в результате взаимодействия закачиваемых реагентов):

- образуют осадок в результате взаимодействия закачиваемых реагентов (водные растворы солей железа, алюминия, едкого натра);
- создают гели за счет реакции между первичными и вторичными

аминами – гелеобразующие реагенты типа полисахаридов (крахмал) и протеинов (белки), водорастворимые соли кремниевой кислоты.

7.5.1. ОТВЕРЖДАЮЩИЕСЯ ВОДОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Тампонажные цементные растворы. Использование тампонажного цементного раствора – это типичный случай неселективной изоляции: цемент и вода взаимодействуют друг с другом, смесь затвердевает, и образуется цементный камень. Несмотря на появление новых материалов, основным для изоляции водопритока остается тампонажный цемент.

В зависимости от конкретного назначения применяют разнообразные активные добавки, наполнители различной природы, качества, размера зерен или пластин, глобул и т.д., а также химические реагенты: замедлители, ускорители, пластификаторы, понизители водоотдачи, используют цементы различной тонины помола и т.д.

Методы цементирования сводятся к задавливанию цементной суспензии в пути водопритоков по заливочным трубам с пакерующим устройством и без него. Для нагнетания суспензии используются как эксплуатационный фильтр, так и специальные отверстия, создаваемые в интервале источника обводнения. Излишняя часть суспензии вымывается или разбуривается, нефтенасыщенная часть пласта повторно вскрывается перфорацией. Более подробно цементные составы будут изучены в спецкурсе.

Составы на основе синтетических смол. В нефтепромысловой практике применяются множество отверждающихся реагентов на основе синтетических смол – фенолоформальдегидные (ТСД-9, ТС-10, БР-1, БР-12, СФ-282, ФР-50А, ФРЭС, СФК-3, ГТМ-3, СФМ-3012), резорциноформальдегидные и мочевиноформальдегидные (МФ-17, крепитель «М»), ацетоноформальдегидные (АЦФ-3), конденсированные амины (толуилендиаминовая смола ТДА); эпоксидные полимеры (ТЭГ-1, АРЭФС) и т.д. Смолы вступают в реакции полимеризации, поликонденсации с образованием сплошной полимерной массы с пространственной структурой, они отверждаются в присутствии таких отвердителей, как формалин, уротропин, органические и минеральные кислоты, независимо от свойств жидкой среды пласта [2].

Наиболее широко в нефтепромысловой практике применяются фенолформальдегидные смолы ТСД-9, ТС-10, жидкие фенолформальдегидные смолы СФЖ-3012, ВР-1, ГТМ-3, резорциноформальдегидные и мочевиноформальдегидные смолы, отверждающиеся в присутствии таких отвердителей, как формалин, уротропин, органические и минеральные кислоты, независимо от свойств жидкой среды пласта.

7.5.2. ОСАДКООБРАЗУЮЩИЕ ВОДОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К методам, основанным на образовании водоизолирующей массы в результате взаимодействия закачиваемых реагентов, относится метод

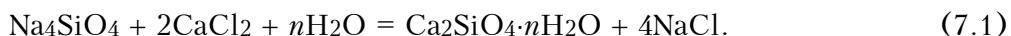
нагнетания в пласт готовой смеси жидкого стекла (Na_2SiO_3). Принцип работы состава заключается в последовательной закачке силиката натрия, который проникает, за счет высокой вязкости, в высокопроницаемые пропластки, соляная кислота взаимодействуя с силикатом натрия образует нерастворимый кремнезоль, а попадая в низкопроницаемые пропластки – увеличивает их проницаемость. Сюда же относятся методы, основанные на последовательном закачивании в пласт нескольких реагентов, образующих осадок в результате химического взаимодействия между собой. Для этих целей применяют SO_2 и H_2S , MgCl_2 в сочетании с NaOH , NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [3].

Водоизолирующие составы на основе жидкого стекла. Концентрированные растворы силиката натрия и калия – растворимое (жидкое) стекло в виде технического продукта содержат смесь силикатов различной степени полимеризации: ортосиликат $\text{Na}_4\text{SiO}_4(2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$, метасиликат $\text{Na}_4\text{SiO}_3(\text{Na}_2\text{SiO}_2)$ и дисиликат $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{O}_5(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)$.

Коллоидные кремнеземы представляют собой дисперсные системы с содержанием двуокиси кремния в количестве 20–40 % (вес.) и размером частиц от 7 до 200 нм. Водные растворы силикатов натрия (калия) имеют $\text{pH} = 10,5\text{--}12,0$. Если под действием внешних условий или в результате введения специальных веществ pH снижается, то образуется кремниевая кислота, которая затем полимеризуется. Щелочная конденсация приводит к образованию больших молекул поликремниевых кислот, являющихся неорганическими полимерами. Наиболее энергично полимеризация идет при $\text{pH} = 5,5\text{--}7,5$. Эффективный катализатор полимеризации – кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 [4].

Известно применение жидкого стекла для изоляции водопритоков и закрепления грунтов методом силикатизации. Для этого в закрепляемый грунт, поглощающие пласты или высокопроницаемые горизонты последовательно закачивают раствор силиката натрия (реже калия) и раствор хлорида кальция или другой соли.

При смешении растворов протекает следующая реакция:



Выпадающий в осадок тонкодисперсный гидросиликат кальция хорошо закупоривает поры и трещины в породе, скрепляет ее частицы между собой. При избытке силиката натрия образуется также гель поликремниевой кислоты, выпадению которого способствует добавление к раствору инициатора полимеризации, например кремнефторида натрия.

Находят применение гелеобразующие составы на основе жидкого стекла и раствора аммиачной селитры. Раствор силиката натрия (20–40 %) с раствором аммиачной селитры (3–7 %) перемешивают в воде до получения однородного раствора. Реакция идет медленно, что позволяет закачивать готовый раствор, а после него закачивают воду в объеме, не менее чем в два раза превышающем объем оторочки.

Для увеличения эффекта изоляции в растворы жидкого стекла вводят некоторые структурообразующие реагенты (лигносульфонаты,

гипан, гивпан, смолы), наполнители (например, глину), различные ПАВ, которые улучшают прочность, структуру геля, увеличивают проникающую способность состава, воздействуют на свойства пород пласта.

Существует большое число технологий проведения ремонтно-изоляционных работ (РИР) с использованием жидкого стекла, где отвердителями являются растворы кислот, солей и других химических соединений. Однако многие технологии имеют определенные ограничения, так как при работе с раствором жидкого стекла трудно подобрать отвердитель, который удовлетворяет следующим требованиям: доступная цена, малая вязкость, растворимость в воде, низкая токсичность, регулируемое время отверждения состава с данным отвердителем. Например, неорганические отвердители (фторосиликаты лития и аммония), хорошо растворимые в воде, при контакте с жидким стеклом приводят к быстрой коагуляции кремниевой кислоты из раствора жидкого стекла, поэтому регулировать сроки образования тампонажного камня очень сложно. При использовании в качестве отвердителя жидкого стекла кремнефтористого натрия, имеющего малую растворимость (7,6 мг/л), сроки образования тампонажного камня можно регулировать, полученный при этом тампонажный камень обладает не только высокими прочностными характеристиками, но и хорошей адгезией к породам, слагающим нефтяной пласт.

Неселективные методы водоизоляции, особенно цементирование, находят большое распространение на производстве в виду их низкой стоимости. Технологии применяются в сочетании с техническими средствами, например с пакерами, которыми выделяют необходимую зону обработки, предотвращая попадания реагента в нефтенасыщенную часть. Пакеры, как и другие технические средства водоизоляции, применяют как самостоятельные технологии, так и в сочетании с реагентами.

7.6. СЕЛЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИТОКА ПЛАСТОВЫХ ВОД

Селективные методы ограничения притока вод в скважины основываются на закачивании в пласт реагентов, избирательно снижающих проницаемость обводненных зон. Как правило, любой материал не может обладать абсолютной селективностью (избирательностью). Материал закачивают во всю перфорированную часть пласта; образуются осадки, гели или отверждающиеся вещества, которые увеличивают фильтрационные сопротивления только в водонасыщенной части пласта. Селективное воздействие химпродуктов основывается на различии физико-химических свойств пластовых жидкостей (нефти и воды), и физико-геологических особенностях строения продуктивного объекта.

Селективность материала (реагента, состава) зависит от следующих факторов:

- способности вступать в реакцию с водой с образованием закупоривающего вещества (осадка, геля, твердого вещества);
- способности вступать в реакцию с солями, содержащимися в воде, с образованием закупоривающего вещества (осадка, геля, твердого вещества);
- неспособности реагента к взаимодействию с нефтью с образованием закупоривающего вещества или стойкой водонефтяной эмульсии;
- способности к адсорбции на поверхности водонасыщенных пород, в том числе гидрофобизации порового пространства;
- способности к образованию эмульсий и пен, неустойчивых в углеводородах;
- гидрофильности состава, которая способствует преимущественной фильтрации в водонасыщенные, более проницаемые интервалы пласта;
- отсутствия адгезии закупоривающего вещества с нефтенасыщенными породами пласта;
- способности дисперсных материалов к набуханию (увеличению объема) в воде и уменьшению объема или растворению в нефти.

Классификация селективных составов для ограничения водопритока представлена на рис. 7.4.

По химической природе реагенты для изоляции воды и ликвидации заколонных перетоков делятся на три группы. Первую группу составляют составы на основе органических материалов: полимеры акрилового ряда; полиэтиленоксиды; эфиры целлюлозы; микробные полисахариды; органические формальдегидные смолы.

Во вторую группу входят составы на основе элементоорганических соединений: кремнийорганические, металлоорганические.

Третья группа представлена реагентами на основе неорганических материалов и включает составы на основе силикатов, солей алюминия и цементные растворы на углеводородной основе.

По типу взаимодействия реагентов выделяют три группы селективных методов, основанных на взаимодействии реагентов:



Рис. 7.4. Классификация селективных методов изоляции притока воды

- с пластовыми водами;
- с нефтью;
- с породой.

По типу действия выделяют отверждающиеся, гелеобразующие, осадкообразующие селективные реагенты, а также гидрофобизаторы и пенные системы.

7.6.1. ОТВЕРЖДАЮЩИЕСЯ РЕАГЕНТЫ

Отверждающиеся реагенты после попадания в пласт образуют водоизолирующую массу, растворимую в нефти и нерастворимую в воде. Можно выделить следующие материалы: составы на основе полиуретановых полимеров, кремнийорганические соединения, безводные тампонажные растворы на углеводородной основе.

Применение селективных водоизолирующих составов на основе полиуретановых полимеров наиболее эффективно для борьбы с заколонными перетоками жидкости. Многие работы наших исследователей посвящены изучению водоизолирующих свойств уретанового формополимера УФП-50, представляющего собой 50 % ацетоновый раствор сополимера толуилендиизоцианата с полиоксипропиленгликолем и содержащего 5–6 % концевых изоцианатных групп. Реагент обладает высокой чувствительностью к воде, при контакте с которой он отверждается менее чем через час и превращается в плотную каучукообразную массу. При смешении с нефтью, содержащей небольшое количество воды, реагент приобретает вязкоупругие свойства через 1 сутки, с переходом в каучукообразную массу – через 5 суток.

Фактором, ограничивающим широкое применение полиуретанов, является температура: уретановые смолы могут применяться для обработки пласта с температурой 90–150 °С. Высокая скорость конденсации полиуретанов в присутствии воды препятствуют закачке больших объемов реагента в пласт и созданию водоизолирующего экрана необходимого размера.

С целью замедления сроков отверждения и расширения температурного диапазона применения (ниже 90 °С) реагентов предлагается использовать композицию на основе полиуретанового клея КИП-Д и зеленого масла. Основным компонентом клея является формополимер на основе сложного полиэфира и дифенилметандиизоцианата. Введение зеленого масла в композицию замедляет сроки ее отверждения в 2–3 раза, что позволяет закачивать необходимые объемы водоизолирующего реагента в пласт.

Кремнийорганические соединения. Для изоляции притока пластовых вод применяют селективные материалы на основе кремнийорганических соединений (КОС). В технологиях увеличения нефтеотдачи и ограничения водопитока используется целый ряд кремнийорганических реагентов: эфиры ортокремниевой кислоты, олигоорганосилокси-(хлор)силоксаны, гликолевые эфиры кремнийорганических соединений, олигоорганосилоксаны, металлоорганосилоксаны и другие, а также

их комбинации с ПАА, карбоксиметилцеллюлозой, соляной кислотой, хроматами калия и натрия, ПАВ. В пластовых условиях при контакте с водой эти соединения вступают в реакцию гидролитической поликонденсации, образуя высокомолекулярный резиноподобный органосилоксановый полимер типа эластомера, обладающий высокими адгезионными характеристиками к породе, гидрофобной активностью, высокими селективными свойствами.

Составы группы АКОР, включают кремнийорганический эфир (этилсиликат, смолка этилсиликатов и др.) и кристаллогидраты солей металлов IV–VIII групп, в основном $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Высокая дифильность составов АКОР придает им селективность. АКОР был разработан во ВНИИКРнефть и широко применяется при водоизоляционных работах с 1986 г. до сегодняшнего времени. Эти составы претерпели изменения от моментально отверждающихся хлорсиланов с уменьшенным содержанием активного хлора на основе кремнийорганических эфиров (АКОР-1, 2), до водонаполненных композиций, много- и однокомпонентных (АКОР-4, АКОР-5, АКОР-Б100, АКОР-БН).

В ПО «Сургутнефтегаз» разработана и внедрена технологическая схема применения КОС, исключая применение любых буферных жидкостей. Задача была решена путем придания водорастворимости (сродства к воде) алкоксипроизводных КОС без потери способности к гидролитической поликонденсации и других ценных свойств КОС. Водорастворимые кремнийорганические тампонажные составы получили наименование ВТС. Механизм селективного действия составов ВТС обусловлен существенным различием в фазовой проницаемости при фильтрации в нефтегазонасыщенные горные породы, которые обеспечивают преимущественное поступление водоизолирующего реагента в водонасыщенную зону пласта. Кроме этого, при фильтрации воды в нефтенасыщенной зоне пласта образуется стойкая водонефтяная эмульсия, обладающая высоким градиентом сдвига. Такой временно блокирующий нефтенасыщенную зону экран препятствует поступлению реагента в нефтенасыщенную зону пласта и перераспределяет поток ВТС преимущественно в промытую водонасыщенную зону, где эмульсия отсутствует.

ВТС-1 представляет собой смесь этилсиликата с гликолем, содержащим 20 % раствор соляной кислоты. При температурах 40–70 °С время отверждения состава колеблется от 16 до 350 мин. Этилсиликат представляет собой смесь тетраэтоксисилана и линейных олигомеров.

В зависимости от степени полимеризации (n) и, следовательно, от содержания кремния (в пересчете на SiO_2) выпускают разные марки этилсиликата: этилсиликат-32 (30–40 % SiO_2), этилсиликат-40 (38–42 % SiO_2) и этилсиликат-50 (до 50 % SiO_2).

ВТС-2 представляет собой смесь этилсиликата, продукта 119-204 и полигликоля. При температурах 40–70 °С время отверждения состава колеблется от 16 до 315 мин.

Олигоорганосилоксаны [(органогидридсилоксаны (ГКЖ-10, ГКЖ-11), олигометилсилоксаны (ПМС-100, ПМС-200 и др.), олигоэтилси-

локсаны (ПЭС), олигоорганосилоксаны с атомом галогена в органическом радикале и др.)] нередко вводят в состав композиций для ограничения водопритока для попутной гидрофобизации пород пласта. Подробно их воздействие будет рассмотрено в разделе гидрофобизаторы.

Полифенилэтоксисилоксаны (ПФЭС) относятся к классу этоксипроизводных кремнийорганических соединений (техническое наименование модификатор 113-63 или 113-65). В присутствии воды они гидролизуются с образованием нерастворимого фенилсилоксанового полимера, который обладает высокой гидрофобной активностью. ПФЭС хорошо растворяются в дизельном топливе, нефти, керосине. Образующийся при гидролизе полимер имеет повышенную адгезию к стеклу, цементному камню, горным породам.

Цементные растворы на углеводородной основе. Известны способы изоляции, включающие использование цементных тампонажных растворов на углеводородной (УВ) основе, состоящих из цемента, нефтепродукта (нефть, дизельное топливо, керосин и т.д.). При отсутствии контакта с водой состав сохраняет подвижность и стабильность. В процессе проникновения в водопроводящие каналы раствор быстро густеет и, выделяя дисперсионную среду, вступает во взаимодействие с водой, создавая прочный гидрофобный цементный камень, устойчивый к действию агрессивных сред, что очень важно при производстве работ в добывающих скважинах [5].

7.6.2. ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ

Гелеобразующие реагенты используются для образования пространственных гелеобразных систем с неорганической или органической твердой фазой высокой степени дисперсности с водной или неводной дисперсионной средой. В настоящее время эти реагенты наиболее широко применяются для ОВП. Кроме того, они могут использоваться для выравнивания профиля приемистости.

Ограничение водопритоков в скважину с помощью гелеобразующих реагентов заключается в том, что в воде растворяется высокомолекулярный химический реагент – полимер, создающий в пластовых условиях сплошную массу с трехмерной пространственной структурой. Ограничение притока воды в скважины происходит вследствие заполнения водным раствором полимеров наиболее крупных пор и каналов и изменения тем самым фильтрационных свойств пласта. В пористой среде в результате молекулярной диффузии ионов пластовой воды полимерный раствор превращается в структурированную массу, закупоривающую водопроводящие каналы.

Наиболее изученными и освоенными отечественной промышленностью способами селективной изоляции и ограничения притока пластовых вод в скважины являются способы, основанные на использовании водорастворимых полимеров акрилового ряда, которые также нашли применение за рубежом. В основном применяют гидролизированный полиакрилонитрил (гипан) и полиакриламид (ПАА).

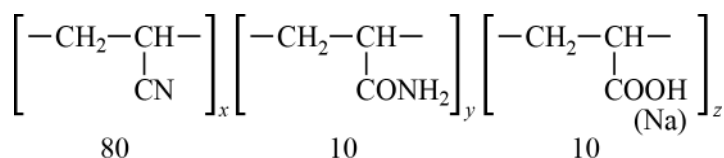


Рис. 7.5. Структурная формула гипана

Гипан (гидролизированный полиакрилонитрил). Реагент, представляет собой линейный сополимер, содержащий 63–80 % акрилата натрия, 10–27 % акриламида, и 1–10 % акрилонитрила с молекулярной массой $6 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^5$ (рис. 7.5).

Вследствие наличия ионогенных групп ($-\text{COONa}$, $-\text{CONH}_2$) он проявляет полиэлектролитные свойства. Согласно техническим условиям гипан выпускается промышленностью в виде водного раствора (10–18)%-ной концентрации. Применение гипана возможно только при высокой минерализации пластовой воды. При концентрации солей менее 160 г/л эффективность изоляции гипаном резко падает. Объемные и поверхностные свойства гипана изменяются с колебаниями температуры: при температуре выше 70 °С они проявляются наиболее сильно, что является следствием улучшения термодинамических свойств воды как растворителя и начала разрушения водородных связей, обуславливающих межмолекулярное взаимодействие. Вязкость раствора резко снижается, его адсорбируемость падает, при этом начинает увеличиваться скорость структурирования, но структурированный гипан имеет вид рыхлого геля и обладает неудовлетворительными структурно-механическими свойствами. Эти факторы и ограничивают верхний температурный предел применения гипана в качестве водоизолирующего материала. В ряде работ для изоляции гипаном слабоминерализованных вод предлагается дополнительно использовать гелеобразователи, например, предварительно закачивать в пласт 30%-ный раствор хлористого кальция и затем раствор гипана и хлористого кальция. Закачка в пласт электролита повышенной концентрации улучшает структурообразование гипана и способствует упрочнению коагулянта. Однако продолжительность полученного эффекта низка, так как после освоения скважины коагулянт промывается все новыми порциями низкоминерализованной пластовой воды и разрушается.

Полиакриламид (ПАА). Аналогом гипана по химической природе и назначению является полиакриламид, который может использоваться в чистом виде или в виде частично гидролизованного продукта (степень гидролиза может достигать 30 %).

Применение растворов ПАА в качестве водоизолирующего агента основано на особенности полиакриламида селективно влиять на проницаемость пористых сред для нефти и воды. После обработки пористой среды раствором частично гидролизованного полиакриламида проницаемость ее для воды снижается в несколько раз без существенного уменьшения для углеводородов.

Ввиду высокой молекулярной массы (от 2 до 20 млн), сильного межмолекулярного взаимодействия с участием амидных групп и наличия редко сшитых макромолекулярных участков ПАА имеет ограниченную растворимость в воде, сильно проявляет склонность к молекулярной ассоциации, обладает высокой вязкостью и проявляет характерные псевдопластичные свойства. С повышением температуры растворимость ПАА заметно улучшается. Он термостоек до 130 °С. Выше этой температуры происходит термическая деструкция полиакриламида. Явление структурирования для полиакриламида не характерно, что связано со слабой ионизирующей способностью амидных групп. Приготовление растворов ПАА в промышленных условиях вызывает технологические затруднения, особенно в зимнее время, так как при отрицательных температурах растворы ПАА застывают.

Сшитые полимерные системы. Чистое полимерное заводнение с применением ПАА и гипана имеет ограничения при применении по температуре пласта и минерализации пластовых вод. Поэтому для надежной изоляции водопроводящих зон пласта используют различные модификации полимерного заводнения. Разработан метод воздействия на пласт сшитыми полимерными системами (СПС).

Сущность метода с применением СПС заключается в следующем: к раствору полиакриламида добавляют небольшое количество (сотые доли процента) сшивающего агента, под действием которого происходит структурирование («сшивка») макромолекул полимера в пористой среде с образованием геля в зонах высокой проницаемости пласта или трещинах, куда в основном проникает СПС при закачке в скважину.

Для приготовления СПС могут быть использованы ПАА, полисахариды, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), поливиниловый спирт. Желательно, чтобы молекулярная масса полимера была не ниже $0,1 \cdot 10^6$. Верхний предел молекулярной массы не лимитируется, важно сохранить растворимость полимера. Предпочтение отдается ПАА молекулярной массой более 2 млн. Концентрация полимера в растворе подбирается в зависимости от его молекулярной массы, свойств пласта и желаемой подвижности образующегося геля. Она может находиться в пределах от 0,2 до 0,8 %. Увеличение концентрации полимера до 1 % технически затруднено, раствор плохо перекачивается техникой из-за высокой вязкости. В качестве сшивающего компонента чаще всего используется ацетат хрома.

Полимердисперсные и полимергелевые композиции. В начале 80-х годов XX века в НПО «Союзнефтеотдача» для ограничения водопритока в нефтяные скважины были разработаны полимердисперсные системы (ПДС).

Принцип действия ПДС основан на повышении фильтрационного сопротивления обводненных зон пласта образующимися полиминеральными комплексами. Основной компонент системы ПДС – неионогенные полимеры с флокулирующими свойствами и дисперсные частицы глины. Причиной флокуляции является адсорбция макромолекул или ассоциатов макромолекул на нескольких твердых частицах и образование

мостиков, связывающих частицы. Глина в этом случае выступает в роли наполнителя, что приводит к снижению количества закачиваемого полимера при сохранении размеров образующегося гелевого экрана.

При взаимодействии глинистых частиц размером 2–6 мкм с полиакриламидом образуются глинополимерные комплексы размером 10–150 мкм. Этого достаточно для заполнения наиболее крупных пор и микротрещин не только песчаника, но и карбонатных отложений.

Дальнейшие научно-исследовательские работы велись в направлении разработки модифицированных различными химическими реагентами ПДС. Приведем примеры модифицированных систем ПДС с введением дополнительных реагентов: ПДС-ПАВ, ПДС с хлористым кальцием, ПДС с карбонатом натрия, ПДС-СТА (стабилизированный тощий адсорбент), ПДС-алюмохлорид и т.п.

Полимергелевые системы – еще одна разновидность химических композиций для ограничения водопитока, основанных на использовании в качестве основного компонента полимеров. Достоинством полимергелевых систем является то, что основной ингредиент гелевых систем – это вода, находящаяся после сшивки полимера в связанном состоянии и занимающая промежутки пространственной структуры, образованной макромолекулами полимера. Благодаря этому стоимость водоизолирующих растворов невелика, несмотря на высокую стоимость полимера.

Как правило, полимергелевые системы готовят на основе полиакриламида, гипана, реже карбоксиметилцеллюлозы.

Основными примерами таких систем являются вязко-упругая система (ВУС), гелеобразующий состав (ГОС), реагент «Темпоскрин», композиции на основе простых эфиров целлюлозы, полиэтиленоксидов.

ВУС – тампонажный состав, разработанный во ВНИИнефть и состоящий из смеси 1 % водного раствора ПАА, 2 % водного раствора гексарезорциновой смолы (ГРС) и формалина 40%-ной концентрации в соотношении объемов соответственно (1:0,1:0,02). Такой состав закачивается в интервал установки изолирующего экрана с образованием в пласте гелеобразной массы. В последующем состав упростили, используя вместо ГРС формальдегидную или резорцино-формальдегидную смолу. Позже были испытаны ВУС-2, включающий водный раствор ПАА и хром-калиевые квасцы (ХКК), а также ВУС-3, состоящий из ПАА, смолы ТСД-9 или СА-28, формалина и воды (рис. 7.6).

Иной разновидностью вязкоупругих систем является состав, разработанный «Гипровостокнефть» и представляющий собой водный раствор высокомолекулярного гидролизованного полиакриламида и сшивателя – ацетата хрома.

ГОС (гелеобразующий состав) – тампонажный состав, разработанный во ВНИИКрнефти на основе ПАА и КМЦ и включающий в себя водный раствор ПАА, лигносульфат и бихромат калия. В результате окислительно-восстановительной реакции лигносульфатов с бихроматом образуются ионы трехвалентного хрома, которые, сшивая макромолекулы КМЦ и ПАА, переводят исходный раствор в гель. На начало

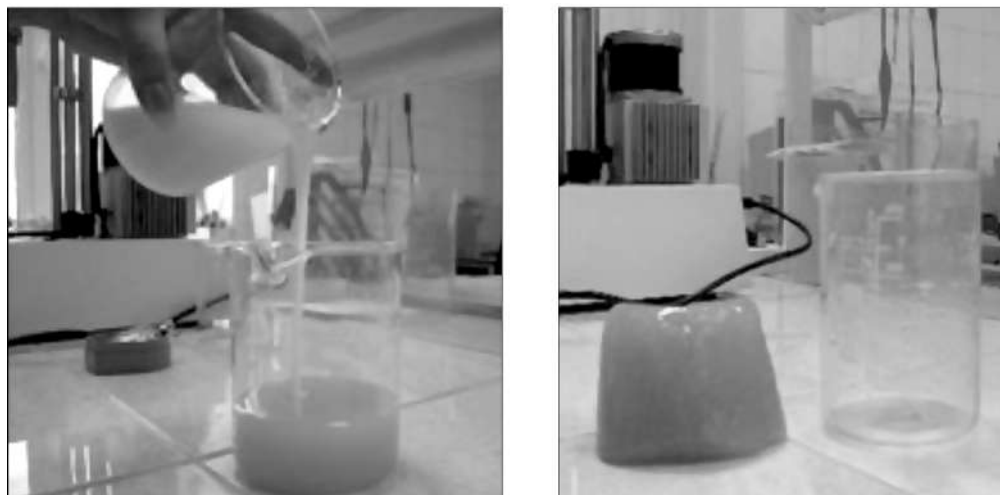


Рис. 7.6. ВУС, разработанные во ВНИИнефть

гелеобразования влияют концентрация реагентов, температура и pH среды.

Другим вариантом этого тампонажного состава является композиция на основе гипана, гелеобразователя, кислот и воды. В качестве гелеобразователя использован карбамидный олигомер, содержащий свыше 30 % метанольных групп по сухому веществу.

Реагент «Темпоскрин» представляет собой порошкообразный сшитый полиакриламид, минерализованную воду, водную глинистую систему с содержанием глины 1,0–30,0 % и водный раствор неионогенного поверхностно-активного вещества.

Особенностью «Темпоскрина» и подобных ему систем является предварительная обработка полиакриламида γ -облучением, что приводит к формированию «сетчатого» полимера, характеризующегося регулируемой кинетикой гелеобразования, однородностью и непрерывностью геля, плавно регулируемые реологическими свойствами.

Благодаря дисперсной структуре геля «Темпоскрин», состоящего из множества мелких гелевых частиц размером 0,2–4 мм, он обладает высокой подвижностью и проникающей способностью по отношению к трещинам и крупным порам. Данные свойства сопоставимы с аналогичными показателями для жидкостей. Однако гель не проникает в низкопроницаемые и гидрофобные участки пласта, поскольку размеры гелевых, к тому же гидрофильных частиц, больше размеров пор таких пород. Этим объясняются селективные свойства «Темпоскрина».

Термотропные полимерные составы. В ИХН СО РАН разработаны термотропные полимерные гелеобразующие композиции МЕТКА и РОМКА на основе метилцеллюлозы. Такие композиции могут применяться для увеличения охвата пласта и ограничения водопритока.

Термотропные гелеобразующие системы в поверхностных условиях являются маловязкими водными растворами, в пластовых условиях превращаются в гели. Фактором, вызывающим гелеобразование, является тепловая энергия пласта. Температура гелеобразования зависит от типа полимера, его концентрации, содержания и вида солей, добавок модификаторов, водородных связей и гидрофобных взаимодействий (типа карбамида). Время гелеобразования – от нескольких минут до нескольких суток в интервале температур 40–200 °С.

Главная особенность метода в том, что растворы маловязкие при низких температурах, при высоких – превращаются в гели. Это объясняется тем, что зависимость вязкости растворов эфиров целлюлозы в интервале температур 20–100 °С имеет экстремальный характер: при нагревании вначале происходит снижение вязкости, а при дальнейшем нагревании вязкость увеличивается, происходит образование геля. Процесс обратим и многократен.

Гели устойчивы при температурах до 200–250 °С и могут использоваться как эффективное средство ограничения водопитока в скважины.

Сополимеры метакриловой кислоты: метас, комета, МАК-ДЭА и другие в основном нашли применение в различных полимердисперсных и полимергелевых композициях.

МАК-ДЭА (сополимер метакриловой кислоты с диэтаноламиновой солью). Как и ГИПАН, этот сополимер взаимодействует с электролитами в динамических и статических условиях, под действием ионов поливалентных металлов он превращается в структурированную массу. Отличительной особенностью водоизоляционных технологий на основе применения МАК-ДЭА, являются требования к минерализации воды. Для образования экрана на основе МАК-ДЭА требуется меньше солей, хотя сохраняется чувствительность полимера к температурным условиям пласта.

В последнее время получили широкое распространение технологии водоизоляции на основе биополимеров – природных полисахаридных биополимеров, ксантановых смол.

Более высокая, по сравнению с полиакриламидом, стоимость микробных полисахаридов не снизила экономическую эффективность при применении новых полимеров вследствие более высокой технологической эффективности их использования. Преимущества технологий, основанных на применении биополимеров по сравнению с полиакриламидами заключаются в следующем:

- биополимеры устойчивы до температур в 160 °С в агрессивных средах;
- биополимеры хорошо растворяются в пресной, морской воде и в насыщенных рассолах;
- биополимеры не чувствительны к загрязнению растворенными ионами;
- биополимеры эффективны в широком диапазоне pH (3–12);
- биополимеры полностью разлагаются под действием кислотных реагентов;

- биополимеры существенно повышают вязкость растворов при малых концентрациях;
- биополимеры стабилизируют эмульсии и суспензии.

Водопоглощающие тампонажные составы. Водопоглощающие тампонажные составы (ВТС) представляю собой материал на основе водонабухающих полимеров на углеводородной основе. Изолирующие свойства ВТС сопряжены с их способностью поглощать воду или водные растворы и удерживать их в своей структуре даже при определенных градиентах давлений. При этом происходит увеличение объема частиц полимера, за счет чего последние удерживаются в объеме пор и блокируют их. Соответственно при попадании ВТС в водонасыщенную часть пласта происходит замещение углеводородной основы водой и интенсивное набухание полимерных частиц.

Методы селективной изоляции основаны на образовании водоизолирующей массы, растворимой в нефти и нерастворимой в водной среде, с использованием таких материалов, как нафталин, парафин, растворенные в анилине, крезоле, ацетоне, спирте и другие перенасыщенные растворы твердых углеводов в растворителях. Применяются вязкие нефти, эмульсии и другие нефтепродукты, нефтерастворимые смолы и латексы типа СКД-1.

Селективная изоляция парафином осуществляется путем предварительного подогрева пласта или нагнетанием его в пласт в расплавленном виде. При охлаждении в водонасыщенной части парафин выпадает в осадок, а в нефтенасыщенной – он растворим. Могут применяться термопластичные полимеры – полиолефины, изменяющие свое физическое состояние под воздействием пластовой температуры. Наиболее доступны из них полиэтилен низкого давления (ПНД) и побочные продукты его производства, слабо растворяющиеся в воде, но растворяющиеся в углеводородной жидкости (керосине, бензине, нефти). Из перечисленных реагентов промышленно внедрены только нефтерастворимые латексы и ПНД при ограничении водопритоков в скважины, т.е. при решении частных задач повышения охвата пласта заводнением в призабойных зонах пласта [3].

Еще одной дисперсной системой для ограничения водопритока является состав на основе резиновой крошки. Подобные составы предназначены для блокирования крупных промытых зон пласта, перераспределения фильтрационных потоков и увеличения зоны охвата пласта заводнением. Преимуществом является дешевизна исходных реагентов, являющихся отходами резинотехнической и нефтеперерабатывающей промышленности. Составы применимы в довольно широких температурных границах окружающей среды и пласта, а также в различных геологических условиях. Кроме того, одновременно при этом происходит утилизация отходов, и тем самым решаются экологические проблемы.

Пример применения составов: резиновую крошку смешивают с моторными отработанными маслами, например маслами моторными отработанными (ММО), маслами промышленными отработанными (МИО)

или смесью нефтепродуктов отработанных (СНО), регламентированных ГОСТом 21046-86 и нефтью. Выдерживание и перемешивание данной смеси в течение 1–1,5 сут приводит к некоторому набуханию резиновой крошки и к тому, что она приобретает эластичные свойства. Перед закачиванием в пласт смесь интенсивно перемешивается и затем нагнетается в нагнетательную скважину. Состав продавливается в пласт водой и изолирует крупные каналы водопритока. В порах пласта происходит дополнительное набухание резиновой крошки до максимума, и вокруг обводненной зоны образуется упругое кольцо.

Другие подходы предусматривают закачку суспензии резиновой крошки совместно с серной кислотой, полимерными растворами, жидким стеклом, водной суспензией серного шлама и т.п.

Волокнисто-дисперсные системы (ВДС). Основная цель применения ВДС – выравнивание проницаемостной неоднородности коллектора путем увеличения фильтрационного сопротивления промытых водой высокопроницаемых интервалов. Методы основаны на использовании двух дисперсных материалов: древесной муки и глинопорошка. Основным компонентом, обуславливающим проявление эффекта перераспределения сложившихся фильтрационных потоков, является древесная мука, которая представляет собой продукт сухого измельчения (размола) древесины. В зависимости от марки она содержит частицы диаметром от нескольких до сотен микрон. Они имеют высокоразвитую поверхность и пористость, образованную за счет пустот межволоконных пространств. На их поверхности расположены тончайшие волокнистые ответвления (фибриллы), которые придают древесной муке способность структурироваться с другими дисперсными частицами за счет сил физического взаимодействия.

Вследствие наличия большого объема межволоконных пространств – пустот, энергично впитывающих воду, древесная мука способна к набуханию, в основном внутреннему, и развивает значительное давление набухания, проявляя эффект расклинивающего действия, что особенно важно в условиях пористых сред. Благодаря указанным свойствам древесная мука в поровом пространстве промытых водой зон пласта в контакте с глиной или поверхностью пор породы образует волокнисто-дисперсную структурированную систему, способную существенно увеличить фильтрационное сопротивление высокопроницаемых интервалов коллектора. Следует отметить достаточную седиментационную устойчивость суспензии, что позволяет частицам древесной муки проникать глубоко в пласт. ВДС обладает агрегативной устойчивостью в условиях больших скоростей дренирования, способствуя, таким образом, сохранению эффекта в течение продолжительного времени. Она термостабильна, устойчива к действию пластовой микрофлоры.

Помимо изменения направления фильтрационных потоков, на основе применения этой технологии можно решать и задачу ограничения притока закачиваемых вод в добывающие скважины. На основе ВДС разработана технология, базирующаяся на создании протяженного водоизолирующего экрана из ВДС с последующим его закреплением по-

лимерной дисперсно-наполненной системой (ПДНС) на основе полиакриламида, хромового сшивателя и наполнителя – древесной муки и воды. Вследствие того, что время набухания древесной муки в воде меньше или сопоставимо с временем гелеобразования, полученная пространственно-сшитая сетка из макромолекул полиакриламида лишена внутренних перенапряжений в своей структуре и обладает повышенными структурно-механическими свойствами [2].

7.6.3. ОСАДКООБРАЗУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ

Применение осадкообразующих реагентов в пластовых условиях приводит к выпадению нерастворимого осадка в водонасыщенных зонах. Эти реагенты образуются в результате взаимодействия между собой, с солями пластовой воды или непосредственно с пластовой водой. Классификация их представлена на рис. 7.7.

Неорганические соединения типа FeSO_4 , M_2SiO_3 (M – одновалентный щелочной металл) реагируя между собой в водной среде образуют гидрат закиси железа и силикагель.

Для изоляции водопритоков с образованием осадков в результате химической обменной реакции с солями пластовых вод используют гидроксиды поливалентных и щелочноземельных металлов, растворы сложных эфиров, мыла высокомолекулярных кислот.



Рис. 7.7. Классификация селективных осадкообразующих реагентов

Третий тип образования осадков происходит в результате гидролиза при взаимодействии материалов с водой, а не с содержащимися в ней солями. К числу реагентов, которые применяются для образования осадка в водонасыщенных зонах при реакции гидролиза относятся соли некоторых металлов, сложные эфиры, органические силикаты, канифольное мыло, изоциануровая кислота.

Водоизолирующие составы на основе жидкого стекла. При закачке жидкого стекла в пласт происходит выпадение нерастворимого осадка, что снижает проницаемость высокопроницаемых зон пласта. Особенно эффективны они в условиях глубокозалегающих высокотемпературных коллекторов трещинного, порового и трещинно-порового типа. Особенностью растворов силиката натрия является способность последнего взаимодействовать с ионами поливалентных металлов и образовывать гелеобразные системы и твердый тампонажный материал. Жидкое стекло коагулирует в обводненной зоне пласта вследствие диффузии ионов кальция и магния из пластовой воды и закупоривает проводящие каналы. В нефтенасыщенных зонах коагуляции жидкого стекла не происходит, так как отсутствует источник ионов кальция и магния.

Для обеспечения возможности закачки в пласт запланированного объема изолирующего состава перед жидким стеклом желательно нагнать буферную жидкость, представляющую собой водный раствор карбоната натрия. Карбонат натрия, образуя с ионами кальция и магния нерастворимые соединения, выводит их из пластовой воды, в результате чего нагнетаемое за ним жидкое стекло достигает в нескоагулированном состоянии заданную глубину проникновения в пласт. В процессе выдержки в пласте жидкое стекло коагулирует в обводненной зоне вследствие диффузии ионов кальция и магния из пластовой воды и закупоривает проводящие каналы. В нефтенасыщенных зонах коагуляции жидкого стекла не происходит, так как отсутствует источник ионов кальция и магния. После пуска скважины в эксплуатацию жидкое стекло удаляется из нефтенасыщенных зон.

Составы на основе солей алюминия. На данный момент в нефтяной промышленности известно несколько вариантов технологий, основанных на получении геля амфотерного гидроксида алюминия «in situ» – непосредственно в пласте. За основу технологии применения водоизолирующих алюмохлоридных составов БашНИПИнефть предложил взять реакцию между хлоридом алюминия и щелочью. В результате образуется осадок в виде различных коагуляционных структур, представленный гидролизованной в воде солью алюминия и обладающий высокими адсорбционными и адгезивными, но низкими реологическими характеристиками.

В ИХН СО РАН были разработаны и изучены гелеобразующие системы, предназначенные для использования на месторождениях с высокими пластовой температурой и неоднородностью. Технология базируется на способности системы соль алюминия–карбамид–вода–ПАВ непосредственно в пласте за счет его тепловой энергии генерировать неорганический гель, стойкий к разрушению, в результате реакции раз-

ложения карбамида на углекислый газ и аммиак, который постепенно повышает рН среды. В итоге, когда достигается значение рН 3,8–4,2, практически мгновенно во всем объеме раствора соли алюминия переходят в гелеобразное состояние. Присутствие ПАВ в растворе усиливает смачивание породы нефтяного коллектора и оказывает пластифицирующее действие на гель. Время гелеобразования зависит от температуры пласта и соотношения компонентов. В гелеобразующих составах используются как чистый хлористый алюминий, так и его отходы, содержащие до 20 % $AlCl_3$.

Принцип внутрипластового гелеобразования использован для создания гелеобразующих систем ГАЛКА и ГАЛКА-ПАВ. В 2000 г. ИХН СО РАН совместно с ОАО «АУРАТ» и ЗАО «Химеко-ГАНГ» организовано производство твердой товарной формы композиции ГАЛКА – ГАЛКА-термогель для температур в пласте 20–320 °С. Основными отличительными особенностями композиций ГАЛКА-термогель являются: регулируемая температура гелеобразования, гомогенность и низкая вязкость водных растворов, твердая товарная форма, низкие температуры застывания растворов.

Используют также другой класс алюмосодержащих соединений, способных к гелеобразованию – алюмосиликаты (например цеолит). Композиции на основе алюмосиликатов достаточно перспективны, поскольку алюмосиликаты способны образовывать агрегативные структуры; кроме того, цеолиты широко используются во многих технологических процессах и довольно доступны. Так, можно использовать отработанные катализаторы на основе цеолитов.

Гелеобразование цеолита связано с его растворимостью только в области высоких или низких рН. В слабощелочной, нейтральной и кислой среде цеолит выпадает в осадок, причем конкретные границы рН различаются для конкретного типа цеолита и условий осаждения (например, температуры). Происходит конденсационное образование коллоида. Они отличаются высокой дисперсностью (а значит, развитой поверхностью), прочность структуры очень высока.

Возможно применение для закачки в нефтяной пласт высококонцентрированных или слабых водных растворов сернокислого алюминия. При взаимодействии сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ с пластовой водой в пористой среде выпадают кристаллы гидроксида алюминия $Al(OH)_3$, образуется вязкая масса, которая закупоривает промытые водой каналы, а непромытые нефтенасыщенные зоны подключаются к разработке. Интенсивность выпадения кристаллов гидроксида алюминия и вязкость формируемой среды зависят от концентрации сульфата алюминия в воде, кислотности композиции, температуры, времени старения раствора.

7.6.4. ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОФОБИЗАТОРОВ

Гидрофобизаторы представляют собой ПАВ, аэрированные жидкости, полиорганосилоксаны и другие химические гидрофобные продук-

ты. Их действие основано на гидрофобизации поверхностных пород ПЗП, что ведет к снижению фазовой проницаемости пород для воды и, следовательно, к повышению фильтрационного сопротивления для ее движения.

Первоначально для этих целей применялись композиции катионо-активных ПАВ на основе неполярных (бензин, ШФЛУ, нефть и др.) и полярных (вода, водный раствор соляной кислоты и др.) жидкостей. Недостатком указанной технологии является непродолжительность эффекта обработки вследствие быстрого восстановления первоначальной блокады рыхлосвязанной воды в призабойной зоне, так как КПАВ оказывают слабый гидрофобизирующий эффект на поверхность породы [6].

Помимо КПАВ для гидрофобизации призабойных зон применяются кремнийорганические продукты как в чистом виде, так и в сочетании с ПАВ и полимерами.

Практический интерес для изоляции водопритокков представляют гидролизующиеся полифункциональные кремнийорганические соединения, которые, содержат связи Si–O и Si–C. Большинство используемых кремнийорганических продуктов имеют в цепи молекул силоксановую связь Si–O и называются полиорганосилоксанами. Молекулы полиорганосилоксанов имеют линейную, циклическую, разветвленную или «сшитую» структуру, которая в значительной мере определяет свойства соединений.

Многочисленными исследованиями установлена способность полисилоксанов сорбироваться на силикатсодержащих породах, слагающих нефтяной пласт, и образовывать на их поверхности тончайшее гидрофобное покрытие. Полисилоксаны обладают рядом физико-химических свойств, обеспечивающих их эффективное использование при добыче нефти:

- низкое поверхностное натяжение; хорошую растекаемость и смачиваемость поверхности нефтью, гидрофобное воздействие на породу;
- термостабильность в диапазоне температур от –40 до 200 °С;
- отсутствие коррозионного воздействия;
- химическая инертность, исключая экологические проблемы.

Отечественной промышленностью выпускается ряд олигоорганосилоксанов, различных по строению и свойствам: олигометилсилоксаны (ПМС), олигоэтилсилоксаны (ПЭС), олигометилфенилсилоксаны (ПФМС), олигоорганосилоксаны с атомом галогена в органическом радикале и органогидридсилоксаны (ГКЖ).

7.6.5. ПЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Пенные системы образуются в результате взаимодействия химических реагентов, что позволяет блокировать пути продвижения воды вследствие прилипания к поверхности водопроводящих каналов пузырьков газа и образования пленок из коллоидно-дисперсных соедине-

ний. Наибольший эффект от применения пенных систем достигается в газовых скважинах.

Механизм изоляции вод при применении пенных систем заключается в следующем:

- очистке ПЗП в результате диспергирования колюматирующих пласт глинистых веществ, парафина, асфальтосмолистых веществ и дальнейшем их удалении в процессе освоения скважин за счет солюбилизирующего действия (коллоидного растворения) образовавшимися мицеллами в пенной системе. Главным результатом этого является приобщение к разработке малопроницаемых пропластков;
- блокировании путей продвижения воды в результате прилипания к поверхности водопроводящих каналов пузырьков газа и образования пленок из коллоидно-дисперсных соединений;
- изоляции высокопроницаемых зон продуктивного пласта, являющихся главным источником обводнения.

Применяются двух- и многокомпонентные пенные системы. Области эффективного применения пенных систем являются: низкое и среднее пластовое давление, неограниченная обводненность скважины, четко выраженная неоднородность пропластков, наличие глинистой корки на стенках скважины, наличие в терригенных породах глинистого цемента.

7.6.6. ОГРАНИЧЕНИЕ ВОДОПРИТОКОВ ОБРАТНЫМИ ЭМУЛЬСИЯМИ

К методам селективной изоляции водонасыщенных интервалов реагентами, взаимодействующими с нефтями, относятся эмульсии – как обратные, так и прямые. Обычные обратные эмульсии, состоящие из углеводорода, воды и эмульгатора, представляют собой термодинамически нестабильные системы и через определенный интервал времени разлагаются на составляющие фазы. Вместе с тем, имеющийся в России промысловый опыт их применения для указанных целей свидетельствует о достижении положительных результатов.

На фронте вытеснения инвертная эмульсия солюбилизирует остаточную нефть, образует зону с повышенным содержанием нефти, а на контакте с водой образует высоковязкую систему, закупоривающую высокопроницаемые пропластки. Адсорбирующиеся на породе некоторые компоненты инвертной эмульсии гидрофобизируют ее, тем самым фазовая составляющая по воде снижается в водонасыщенной части пласта, что уменьшает количество добываемой воды. Инвертная эмульсия более мягкая система, поэтому велика вероятность ее выноса из пласта. Материал применяется в терригенных и карбонатных коллекторах при температуре пласта не выше 100 °С.

Селективные методы являются более перспективным направлением и все шире применяются при ремонтах скважин с целью изоляции водопритока. Несмотря на высокую стоимость, сложность и многокомпонентность этих технологий, снижаются затраты на работы, связанные с освоением скважин после ремонта. Основное направление развития се-

лективных методов в настоящее время связано со снижением стоимости технологий, с сокращением многокомпонентности рецептур и применением дешевого и доступного сырья.

7.7. ТЕСТИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКА

Каждый материал для ОВП проходит проверку по определенным параметрам. Так, отверждающие составы тестируются на эффективную вязкость, время схватывания (период прокачиваемости), прочность при сжатии на изгиб, адгезионную прочность, коэффициент расширения/усадки. Для гелеобразующих составов важна проверка на такие параметры, как эффективная вязкость, время гелеобразования (сшивания), предельное/статическое напряжение сдвига, остаточный фактор сопротивления, объем геля относительно объема геланта.

Полученные в ходе тестирования свойства материалов позволяют максимально точно подобрать их для проведения РИР на той или иной скважине.

Основным критерием выбора реагентов для водоизоляционных работ выступает показатель приемистости. Так, при приемистости менее $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}\cdot\text{МПа}$ следует осуществить операции по ее увеличению – например, кислотным воздействием. При приемистости скважины $0,6\text{--}1,6 \text{ м}^3/\text{ч}\cdot\text{МПа}$ проводится обработка фильтрующимися осадкогелеобразующими составами (ОГС) типа ВУС, ГОС, АКОР, гипан + жидкое стекло, силикагель, кремнийорганическая эмульсия. При приемистости $1,6\text{--}2,1 \text{ м}^3/\text{ч}\cdot\text{МПа}$ используют в качестве последнего цикла закачки ОГС состав «Эском» или системы типа АКОР, силикат-гель, продукт 119-20 ВТС. При приемистости более $2,1 \text{ м}^3/\text{ч}\cdot\text{МПа}$ предусматривается докрепление фильтрующегося материала цементным раствором на углеводородной или водной основе или составом «Эском» (гипан «Комета» + смола ТЭГ, ДЭГ).

Литература

1. Басарыгин Ю.М., Булатов А.И., Дадька В.И. Материалы и реагенты для ремонтно-изоляционных работ в нефтяных и газовых скважинах. – М.: Недра, 2004.
2. Демахин С.А., Демахин А.Г. Селективные методы изоляции водопритока в нефтяные скважины. – Саратов, 2003.
3. Газизов А.Ш., Газизов А.А. Повышение эффективности разработки нефтяных месторождений на основе ограничения движения вод в пластах. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999.
4. Ахмадеев Р.Г., Данюшевский В.С. Химия промысловых и тампонажных жидкостей. – М.: Недра, 1981.

5. *Муслимов Р.Х., Шапошников Д.А.* Коллоидная химия в процессах извлечения нефти из пласта. – Казань, 2006
6. *Муслимов Р.Х.* Современные методы повышения нефтеизвлечения, проектирование, оптимизация и оценка эффективности. – Казань, 2005.
7. *Юркин Н.И.* Физико-химические основы нефтеизвлечения. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005
8. *Маньрин В.Н., Швецов И.А.* Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи при заводнении. – Самара, 2002.
9. *Ибрагимов Г.З., Сорокин В.А., Хисамутдинов Н.И.* Химические реагенты для добычи нефти: Справочник. – М.: Недра, 1989. – 160 с.
10. *Сургучев М.Л.* Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. – М.: Недра, 1985. – 308 с.
11. *Cementing Services and Products Catalog*, Schlumberger, 2007.

8

ОСЛОЖНЕНИЯ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ СКВАЖИН

При добыче нефти одной из проблем, вызывающих осложнения в работе скважин, нефтепромыслового оборудования и трубопроводных коммуникаций, являются асфальтеносмолопарафиновые отложения (АСПО), выделяющиеся из добываемых углеводородных пластовых флюидов.

Следствием образования АСПО является:

- ухудшение фильтрационных характеристик ПЗП;
- уменьшение полезного сечения труб;
- увеличение расхода электроэнергии;
- повышенный износ оборудования;
- снижение добычи нефти;
- накопление стойких промежуточных слоев водонефтяных эмульсий;
- загрязнение окружающей среды.

8.1. РЕАГЕНТЫ ДЛЯ БОРЬБЫ С АСФАЛЬТЕНОСМОЛОПАРАФИНОВЫМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ

8.1.1. СОСТАВ И СВОЙСТВА АСПО

Асфальтеносмолопарафиновые отложения представляют собой сложную углеводородную смесь, состоящую из парафинов и церезинов, асфальтеносмолистых веществ (АСВ) нефти, воды и механических примесей неорганического характера [1].

Парафины и церезины – углеводороды метанового ряда от $C_{16}H_{34}$ до $C_{64}H_{130}$ ($t_{пл} = 40 \div 70$ °С; $MM = 360 \div 450$; $\rho = 860 \div 940$ кг/м³) – в пластовых условиях находятся в нефти в растворенном состоянии. В зависимости от содержания парафинов нефти классифицируют следующим образом:

- малопарафинистые – менее 1,5 % масс.;
- парафинистые – от 1,5 до 6 % масс.;
- высокопарафинистые – более 6 % масс.

Парафины и церезины не растворяются в воде, а также в водных растворах минеральных оснований и кислот, но растворяются в углеводородах всех классов и полярных неэлектролитах.

С ростом концентрации парафина в растворе увеличивается и интенсивность его кристаллизации.

При большом содержании парафина даже незначительное охлаждение раствора ниже температуры кристаллизации ($T_{кр}$) парафина (на 1–3 %) вызывает его кристаллизацию в объеме. А при незначительном содержании парафина необходимо глубокое переохлаждение (на 7–20 %).

При кристаллизации парафина из нефти существенное значение имеют его концентрация, температура плавления парафина, температура насыщения нефти парафином, часто именуемая температурой начала кристаллизации парафина, газовый фактор нефти, давление насыщения нефти газом, температурный градиент на контакте нефтяного потока с поверхностью нефтепромыслового оборудования, концентрация в нефти смол и асфальтенов, общее давление в системе, обводненность нефти, содержание механических примесей, скорость потока, материал стенок нефтепромыслового оборудования (гидрофильность, степень шероховатости, диэлектрическая проницаемость) и ряд других менее значимых факторов [2].

Поскольку нефть является многокомпонентной системой, то несомненно, что существует влияние природных ПАВ (смол, асфальтенов и других соединений) на температуру насыщения нефти и углеводородных растворов парафином, форму и дисперсность образующихся при этом кристаллов, а также структурно-механические свойства парафин-содержащих нефтей.

Присутствие смол в парафинистых продуктах затрудняет процесс кристаллообразования твердых углеводородов и способствует образованию мелкокристаллической структуры парафинов. С увеличением соотношения $(C_m + A) / P$ в составе нефти $T_{нк}$ парафина снижается. Однако АСВ в агрегированном состоянии являются дополнительными интенсивными центрами кристаллизации парафина [3, 12].

Смолы – твердые или высоковязкие липкие жидкости, растворимые в углеводородах нефти, представляют собой высокомолекулярные гетероциклические полидисперсные бесструктурные соединения нефти (конденсированная ароматика, нафтенy и гетероциклы), которые можно разделить на узкие фракции однотипных соединений, с молекулярной массой $MM = 450 \div 1500$, плотностью 990–1080 кг/м³, с содержанием 3–12 % гетероатомов (O, N, S). При низких концентрациях они полностью растворяются в углеводородах, эфире, хлороформе, а при высоких концентрациях образуют межмолекулярные ассоциаты подобно мицеллам коллоидных ПАВ, при нагреве на воздухе до 100–150 °С превращаются во вторичные асфальтены. Смолы нераство-

римы в этилацетате, кислотах и щелочах. Кислотное число смол до 39,0 мг КОН/г.

Асфальтены – твердые порошкообразные полициклические соединения (конденсированная ароматика, нафтеновые циклы, мостиковые соединения, металлопорфириновые комплексы), содержащие гетероатомы (O, N, S), склонны к ассоциации с образованием надмолекулярных структур; $MM = 1200 \div 3000$; $\rho \sim 1100 \text{ кг/м}^3$. Они являются наиболее тугоплавкой и малорастворимой частью отложений тяжелых компонентов нефти. Характерной особенностью асфальтеновых фракций является отсутствие точки плавления, они лишь размягчаются с повышением температуры. Полное растворение асфальтенов с размерами молекул порядка 1 нм происходит только при их низких концентрациях (до десятых долей процента) в сероуглероде, хлорпроизводных (CCl_4 , $CHCl_3$), нафталине, 1,4-диоксане, диэтиловом эфире, спиртобензольных смесях и других соединениях. Однако даже в разбавленных холодных растворах или с увеличением концентрации асфальтеновые молекулы ассоциируют между собой с образованием более сложных коллоидно-дисперсных агрегатов с повышенной молекулярной массой или даже выделяются в отдельную фазу, что затрудняет точное определение их индивидуального молекулярного строения и размеров.

Карбены – коксообразные продукты конденсации, растворимые в сероуглероде и пиридине.

Карбониды – нерастворимые коксообразные продукты конденсации.

Механические примеси – коллоидно-диспергированные вещества – минеральные соли, глины, оксиды, продукты коррозии.

По содержанию асфальтеносмолистых веществ (АСВ) нефти делятся следующим образом:

- малосмолистые (< 10 %);
- смолистые (10–20 %);
- высокосмолистые (> 20 %).

Асфальтены не являются индивидуальными компонентами, а образуют ассоциативные комбинации, в центре которых локализованы стабильные свободные радикалы. Свойства АСВ определяются не элементарным составом, а прежде всего, степенью межмолекулярного взаимодействия компонентов [12].

Схема разделения АСПО основана на различной растворимости и адсорбционной способности отдельных компонентов. Для исследования состава и структуры АСПО используют экстракционный, хроматографический, термический, спектральный, электрохимический и другие методы (рис. 8.1) [3].

В рамках одного нефтедобывающего региона и даже отдельного месторождения компонентный состав АСПО изменяется в широких пределах. Знание состава АСПО имеет практическое значение для определения оптимальных методов борьбы с ними, в частности для выбора химических реагентов. Этот выбор часто осуществляют исходя из

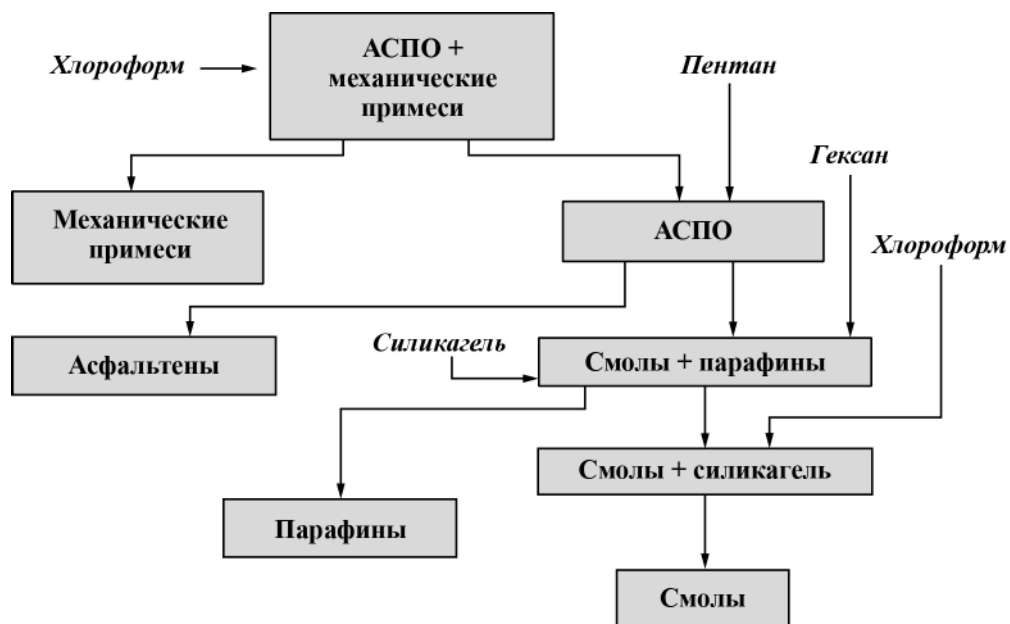


Рис. 8.1. Схема разделения АСПО

Таблица 8.1

Классификация АСПО

Группа (тип) АСПО	Подгруппа АСПО	$P/(C_m+A)$	Содержание механических примесей, %
Асфальтеновая (А)	А1	$< 0,9$	$< 0,2$
	А2	$< 0,9$	$0,2 \div 0,5$
	А3	$< 0,9$	$> 0,5$
Смешанная (С)	С1	$0,9 \div 1,1$	$< 0,2$
	С2	$0,9 \div 1,1$	$0,2 \div 0,5$
	С3	$0,9 \div 1,1$	$> 0,5$
Парафиновая (П)	П1	$> 1,1$	$< 0,2$
	П2	$> 1,1$	$0,2 \div 0,5$
	П3	$> 1,1$	$> 0,5$

типа АСПО. В основу этой классификации положено отношение содержания парафинов к сумме смол и асфальтенов с учетом содержания механических примесей (табл. 8.1) [4].

8.1.2. ПРИЧИНЫ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АСПО

На интенсивность образования АСПО существенно влияют следующие факторы:

- снижение давления на забое скважины и связанное с этим нарушение гидродинамического равновесия газожидкостной системы;

- интенсивное газовыделение;
- уменьшение температуры в пласте и стволе скважины;
- изменение скорости движения газожидкостной смеси и отдельных ее компонентов;
- состав углеводородов в каждой фазе смеси;
- соотношение объема фаз;
- состояние поверхности труб.

Интенсивность образования АСПО зависит от преобладания одного или нескольких факторов, которые могут изменяться по времени и глубине скважины, поэтому количество и характер отложений не являются постоянными.

Влияние давления на забое и в стволе скважины. Когда забойное давление меньше давления насыщения нефти газом, равновесное состояние системы нарушается, вследствие чего увеличивается объем газовой фазы, а жидкая фаза становится нестабильной. Это способствует выделению из нее парафинов. Равновесное состояние может нарушаться как в пласте, так и в скважине, и выпадение парафина возможно как в пласте, так и в скважине, начиная от забоя.

При насосном способе эксплуатации давление на приеме насоса может быть меньше, чем давление насыщения нефти газом. Это может привести к выпадению парафина в приемной части насоса и на стенках эксплуатационной колонны. В колонне НКТ выше насоса можно выделить две зоны. Первая находится непосредственно над насосом: здесь давление резко возрастает и становится больше давления насыщения. Вероятность отложения в этой зоне минимальна. Вторая – зона снижения давления до давления насыщения и ниже, где начинается интенсивное выделение парафина.

В фонтанных скважинах при поддержании давления у башмака равным давлению насыщения выпадение парафина следует ожидать в колонне НКТ.

Основными промысловыми объектами, в которых наблюдается образование отложений парафина, являются скважинные насосы, НКТ, выкидные линии от скважин, резервуары промысловых сборных пунктов. Наиболее интенсивно парафин откладывается на внутренней поверхности подъемных труб скважин.

Характер распределения парафиновых отложений в трубах различного диаметра примерно одинаков. Толщина отложений постепенно увеличивается от места начала их образования на глубине 500–900 м и достигает максимума на глубине 50–200 м от устья скважины, затем уменьшается до толщины 1–2 мм в области устья.

При эксплуатации различных нефтяных месторождений глубина начала парафиноотложений меняется в широких пределах (400–1700 м).

Анализ состава АСПО, отобранных на различных глубинах скважин, показал, что на глубине более 1000 м содержится больше АСВ, чем парафинов.

Механические примеси (содержание не превышает 4–5 % масс.) на таких глубинах практически не участвуют в формировании отложений.

С уменьшением глубины наблюдаются снижение содержания асфальтеносмолистых веществ в АСПО, а также увеличение количества механических примесей и твердых парафинов.

Чем ближе к устью скважины, тем в составе АСПО больше церезинов и, соответственно, тем выше структурная прочность отложений.

На примере Ромашкинского месторождения, критическим дебитом, когда образование АСПО в скважине незначительно, является дебит выше 35 т/сут. Однако на некоторых скважинах с дебитом до 40 т/сут происходит интенсивная парафинизация. При дальнейшем увеличении дебита наблюдается срыв отложений с поверхности подземного оборудования скважин потоком газожидкостной смеси. С ростом дебита, с одной стороны, происходит интенсификация тепломассообмена потока поднимающейся жидкости с поверхностью труб. При этом жидкость охлаждается и парафинизация поверхности подземного оборудования скважин усиливается. С другой стороны, рост дебита и увеличение скорости потока обуславливают срыв отложений с поверхности труб.

Нет единого мнения об образовании АСПО при высокой обводненности продукции скважин.

На поздней стадии разработки месторождения при повышенной обводненности продукции и охлаждении продуктивных пластов происходят существенные изменения в механизме образования АСПО, составе и свойствах отложений [3]. На основе анализа и статистической обработки промыслового материала установлено, что чем больше обводненность, тем больше содержание смолистых и асфальтеновых компонентов. С увеличением массового содержания воды и нефти в составе отложений при увеличении обводненности изменяется консистенция отложений: они становятся более пластичными и мазеподобными с более плотной упаковкой. Процесс выпадения АСПО сдвигается вниз по скважине и наблюдается ближе к насосному оборудованию, в самом насосе и даже в призабойной зоне пласта. С учетом этого существенно должны меняться основные подходы в борьбе с отложениями промыслового парафина.

Процессы отложения парафинов в обводненных скважинах могут объясняться снижением пластовой температуры. При газоотделении в этих условиях усиливается турбулизация потока водонефтяной смеси, за счет чего обеспечивается лучший контакт кристаллов с поверхностью труб и увеличивается теплоотдача потока. Обводнение оказывает влияние на физико-химические свойства нефти – со временем повышаются плотность, вязкость и содержание высокомолекулярных компонентов, что способствует образованию АСПО.

Существует мнение, что обводнение ведет к образованию эмульсий, которые характеризуются сильно развитой поверхностью раздела фаз «нефть–вода–асфальтеносмолопарафиновые компоненты». Вязкость жидкости повышается, в связи с чем возможно образование жестких структур и их прилипание к поверхности труб.

Влияние температуры в пласте и стволе скважины. Нефть является сложной по химическому составу смесью компонентов, которые, в

зависимости от строения и внешних условий, могут находиться в разных агрегатных состояниях. Снижение температуры вызывает изменение агрегатного состояния компонентов, приводящее к образованию центров кристаллизации и росту кристаллов парафина.

Характер распределения температуры по стволу скважины существенно влияет на парафинообразование и зависит от следующих факторов:

- интенсивности передачи тепла от движущейся по стволу скважины жидкости окружающим породам. Теплопередача зависит от градиента температур жидкости и окружающих скважину пород и теплопроводности кольцевого пространства между подъемными трубами и эксплуатационной колонной;
- расширения газожидкостной смеси и ее охлаждения, вызванного работой газа по подъему жидкости.

Влияние газовыделения. На интенсивность образования парафиноотложений влияет процесс выделения газовых пузырьков в потоке смеси. Известно, что газовые пузырьки обладают способностью флотировать взвешенные частицы парафина. При контакте пузырька с поверхностью трубы частицы парафина соприкасаются со стенкой и откладываются на ней. В дальнейшем процесс отложения парафина нарастает вследствие гидрофобизации поверхности. На стенке трубы образуется слой из кристаллов парафина и пузырьков газа. Чем менее газонасыщен этот слой, тем большую плотность он имеет. Поэтому более плотные отложения образуются в нижней части подъемных труб, где пузырьки газа малы и большей силой прилипают к кристаллам парафина и стенкам трубы.

Влияние скорости движения газожидкостной смеси. Интенсивность образования АСПО во многом зависит от скорости течения жидкости. При ламинарном течении формирование АСПО происходит достаточно медленно. С ростом скорости (при турбулизации потока) интенсивность отложений вначале возрастает. Дальнейший рост скорости движения газожидкостной смеси ведет к уменьшению интенсивности отложения АСПО: большая скорость движения смеси позволяет удерживать кристаллы парафина во взвешенном состоянии и выносить их из скважины. Кроме того, движущийся поток срывает часть отложений со стенок труб, чем объясняется резкое уменьшение отложений в интервале 0–50 м от устья скважины. При больших скоростях движения поток смеси охлаждается медленнее, чем при малых, что также замедляет процесс образования АСПО.

Влияние шероховатости стенок труб. Состояние поверхности труб влияет на образование отложений. Микронеровности являются очагами вихреобразования, разрыва слоя, замедлителями скорости движения жидкости у стенки трубы. Это служит причиной образования центров кристаллизации отложений, прилипания кристаллов парафина к поверхности труб, блокирования их движения между выступами и впадинами поверхности. Когда значение шероховатости поверхности труб соизмеримо с размерами кристаллов парафина либо меньше их, процесс образования отложений затруднен.

8.1.3. МЕТОДЫ БОРЬБЫ С АСПО

В целях борьбы с АСПО предусматривают проведение работ по предупреждению образования отложений и их удалению.

Существуют различные активно применяемые в нефтедобывающей промышленности методы борьбы с АСПО (рис. 8.2, 8.3). Но из-за многообразия условий разработки месторождений и различия характеристик добываемой продукции часто требуется индивидуальный подход и даже разработка новых технологий.

Химические методы базируются на дозировании в добываемую продукцию химических соединений, уменьшающих, а иногда и полностью предотвращающих образование отложений. В основе действия ингибиторов парафиноотложения лежат адсорбционные процессы, происходящие на границе раздела между жидкой фазой и поверхностью металла трубы [5, 11, 13, 29].

Ингибиторы АСПО. Вещества, проявляющие свойства ингибиторов парафиноотложений:

- нефтерастворимые высокомолекулярные полимеры и сополимеры;
- высшие замещенные амины, алкилимидазолины;
- полиакриламид, силикаты и другие водорастворимые полимеры;
- оксиалкилированные алкилфенолы, спирты и амины;
- сульфидные, сульфоновые, фосфорсодержащие высокомолекулярные соединения.

Химические реагенты–ингибиторы АСПО по механизму действия подразделяют на смачивающие (гидрофилизаторы), модификаторы (депрессоры) и диспергаторы.

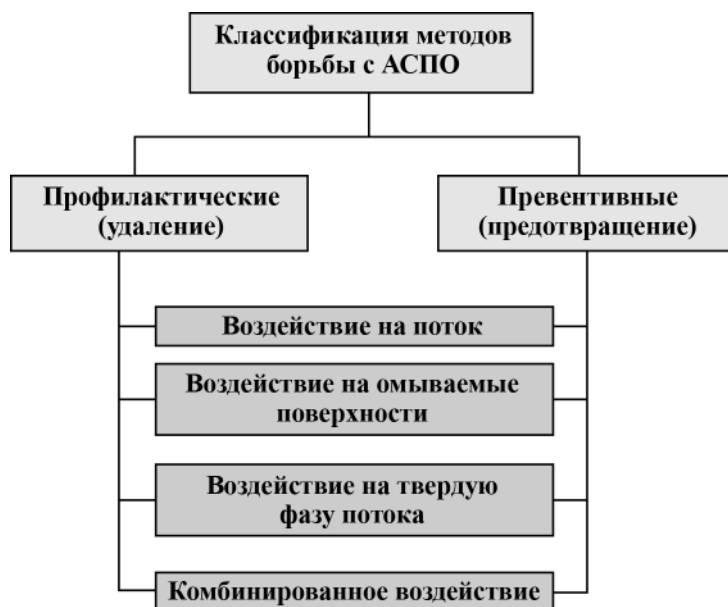


Рис. 8.2. Классификация методов борьбы с АСПО по типу воздействия на среду

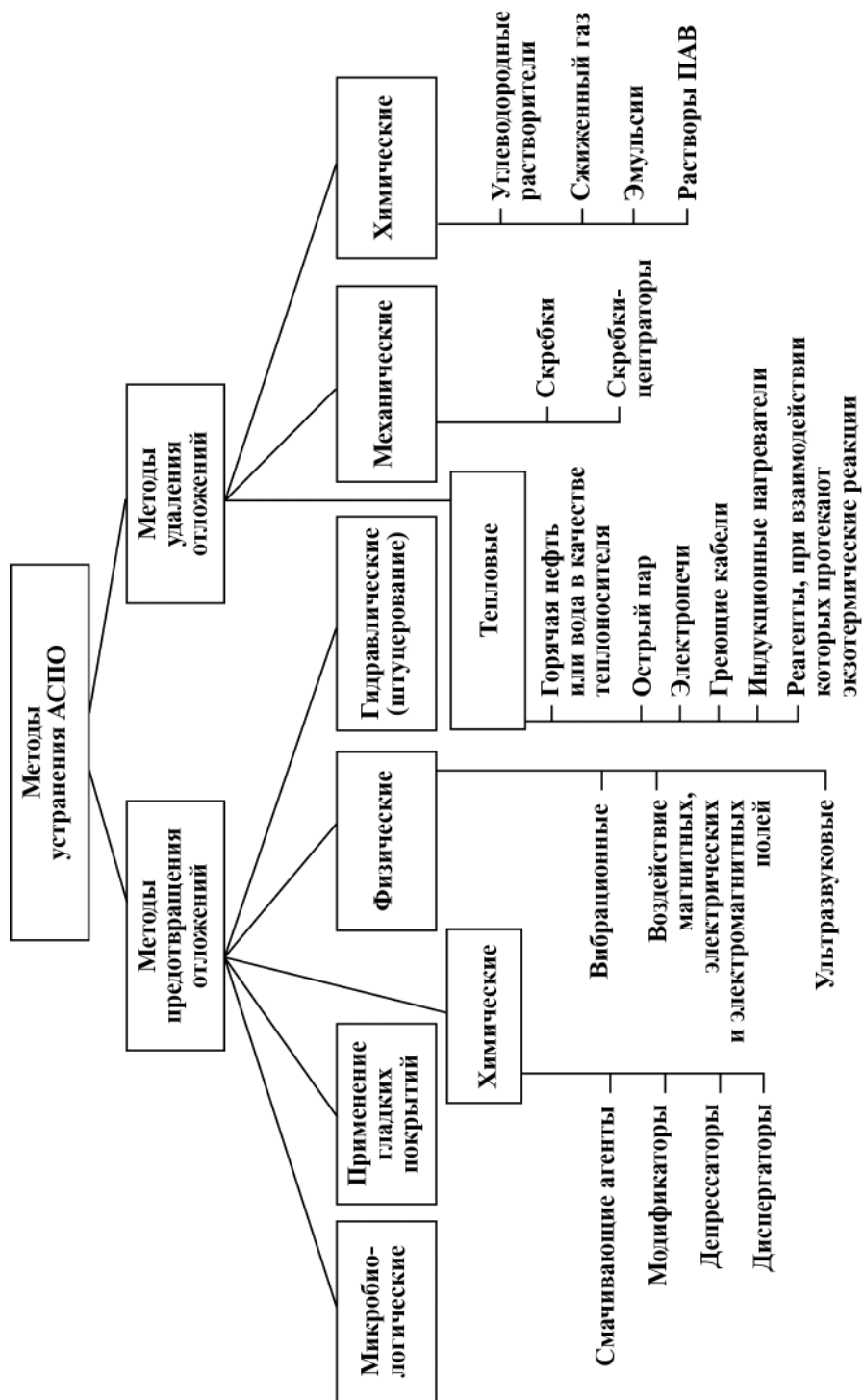


Рис. 8.3. Методы предотвращения и удаления АСПО

Смачивающие (гидрофилизирующие) реагенты образуют на поверхности металла гидрофильную пленку, препятствующую адгезии кристаллов парафина к трубам, что создает условия для выноса их потоком жидкости.

К ним относят полиакриламид (ПАА), кислые органические фосфаты, силикаты щелочных металлов, водные растворы синтетических полимерных ПАВ (например, E2846-1; E2846-11; РБИ-1; РБИ-2; Нол E-2846-1, Нол E-2846-II).

Достоинства ингибиторов гидрофилизирующего действия – возможность эффективной работы в условиях повышающейся обводненности, подача в месте начала выпадения АСПО независимо от текущего агрегатного состояния системы, водорастворимость, полифункциональность, низкие температуры застывания, доступность.

Недостатки – невозможность использования для защиты скважин в условиях добычи высокопарафинистых безводных нефтей.

Модификаторы (депрессоры) взаимодействуют с молекулами парафина, сокристаллизуясь или адсорбируясь на поверхности микророзродышей, препятствуя таким образом процессу укрупнения и агрегации кристаллов. Это способствует поддержанию кристаллов парафина во взвешенном состоянии в процессе их движения. Такими свойствами обладают атактический полипропилен с молекулярной массой 2000–3000, низкомолекулярный полиизобутилен с молекулярной массой 8000–12000, сополимеры этилена и винилацетата, тройной сополимер этилена с винилацетатом и винилпирролидоном (например, ДН-1, ВЭС-501, Азолят-7, С4160, С4117).

Достоинства модификаторов – изменение кристаллической структуры парафинов в момент возникновения и удерживание АСПО во взвешенном состоянии в потоке нефти на пути от забоя до НПЗ.

Недостатки модификаторов – наиболее существенный эффект наблюдается при температурах ввода в нефть выше температуры начала кристаллизации парафина.

Диспергаторы (реагенты многофазного детергентного действия) – химические реагенты, обладающие свойствами ПАВ, обеспечивающие образование тонкодисперсной системы, которую уносит поток нефти, что препятствует отложению кристаллов парафина на стенках труб. К ним относят: соли высших синтетических жирных кислот, силикатно-сульфонольные растворы, сульфатированный щелочной лигнин, растворы НПАВ и АПАВ (ХТ-48, ХТ-54, ХТ-61, ХТ-65, Коррексит-7815, Коррексит-7826, Коррексит-7833, Антипар S-30, Антипар Д-10, Пластол PL-11, Пластол PL-12, ИПС-1, ИПС-2, СНПХ-7000).

Достоинства диспергаторов – эффективное предотвращение АСПО в условиях скважин и трубопроводов, а также эффективная защита резервуаров от донных осадков.

Недостатки диспергаторов – необходимость доставки основной массы ингибитора в точку с температурой выше критической температуры насыщения нефти парафином (иногда это ПЗП), повышенные дозировки.

Эффективность ингибитора АСПО чаще всего определяется по методу «холодного стержня» как отношение разности количества отложений без ингибитора и с ингибитором к количеству отложений без ингибитора.

Кроме того могут использоваться методики «холодной пластины», «ротационного диска» и др.

Использование химических реагентов для предотвращения образования АСПО во многих случаях совмещают со следующими технологическими процессами:

- разрушения устойчивых нефтяных эмульсий;
- защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии;
- защиты от солеотложений;
- формирования оптимальных структур газожидкостного потока.

В результате применения ингибиторов АСПО наблюдаются следующие положительные моменты:

- увеличение межочистного периода в 3–5 раз;
- увеличение среднего объема добываемой жидкости в 2–3 раза;
- снижение вязкости нефтяной эмульсии, внутритрубная деэмульсация (для реагентов комплексного действия);
- защита оборудования от коррозии (для реагентов комплексного действия);

• улучшение реологических характеристик высокопарафинистых нефтей (снижение вязкости и температуры застывания);

- снижение рабочих давлений на нефтепроводах;
- увеличение пропускной способности нефтепроводов.

К ингибиторам АСПО предъявляются следующие требования:

- предотвращение отложений АСПО при дозировках до 100 г/т;
- устойчивость при хранении, транспортировке;
- сохранение ингибирующих свойств при температуре 70–80 °С;
- отсутствие влияния на качество нефти;
- отсутствие влияния на процессы подготовки нефти и нефтепереработки;

- умеренная токсичность и пожароопасность;
- технологичность;
- возможность производства отечественной промышленностью.

Технологии применения ингибиторов АСПО:

• непрерывная и периодическая подача ингибитора в затрубное пространство скважины наземными дозировочными насосами;

• непрерывная и периодическая подача ингибитора в наземное оборудование;

• периодическое задавливание ингибитора в ПЗП;

• подача во внутрискважинное оборудование глубинными дозаторами;

• ввод ингибитора в поток подаваемого газа в газлифтных скважинах.

Удалители АСПО. Применение удалителей и растворителей для ликвидации уже образовавшихся отложений является одним из наиболее

лее известных и распространенных интенсифицирующих методов в технологических процессах добычи, транспорта, хранения и переработки нефти. Однако и здесь проблема подбора удалителя и растворителя в конкретных условиях весьма далека от своего разрешения [6].

Для разрушения АСПО парафинового типа используют, как правило, растворители на углеводородной основе. Обычно в качестве удалителей и растворителей применяют реагенты местных производств, например, процесса подготовки нефти на промыслах термическими методами. Такие удалители пригодны для отмыва АСПО асфальтеновой структуры. Полнота удаления таких АСПО в значительной степени повышается при компаундировании растворителей с углеводородами – диспергаторами асфальтенов, например ароматическими углеводородами, циклическими ацеталами, поверхностно-активными веществами. Как правило, подбор удалителей АСПО осуществляют эмпирически. Это связано с недостатком информации о структуре и свойствах АСПО и с малой изученностью механизма взаимодействия нефтяных дисперсных систем с растворителями.

Классификацию используемых в настоящее время удалителей АСПО можно представить следующим образом [6–8].

- Индивидуальные растворители (бензол, толуол, ксилолы; диметилдиоксан; дихлорэтан, дихлорпропан; сероуглерод; четыреххлористый углерод).

- Растворители различных классов органических соединений природного характера (газоконденсат; газовый бензин; ШФЛУ; сжиженные углеводородные газы; легкая нефть).

- Смесь продуктов нефтепереработки и нефтехимии (толуольная фракция; керосиновая фракция, пироконденсат; уайт-спирит; этил- и бутилбензольная фракции; хлорированные углеводороды; альфа-олефиновая фракция, нефрас).

- Органические смеси с добавкой ПАВ (газовый бензин + ПАВ; ароматизированный бензин с пипериленовой фракцией + СЖК; ароматизированный конденсат с нефтью + АПАВ или НПАВ; димеры и тримеры изобутилена + НПАВ; изопарафины + АПАВ; СНПХ-7р-(3-14); СНПХ-9630-9633; бутилбензольная фракция + октадецилпропилендиамин).

- Органические композиции целенаправленного смешения химических и нефтехимических продуктов (керосин + ацетон; керосин + спирты и (или) кетоны; бензин + куб. остатки перхлорэтилена; этилбензольная фракция + четыреххлористый углерод; СНПХ – 7р-1,2).

- Удалители на водной основе и многокомпонентные смеси (МЛ-72 – смесь АПАВ и НПАВ); растворы оксиалкилированных продуктов; хлориды алюминия, магния, кальция со щелочью, эмульгатором и органическим растворителем; лигнин с водным раствором щелочи; смесь алифатических и ароматических углеводородов с простыми эфирами многоатомных спиртов).

Один из вариантов механизма действия удалителей АСПО представлен на рис. 8.4, где *а*, *б*, *в* – это стадии механизма действия.

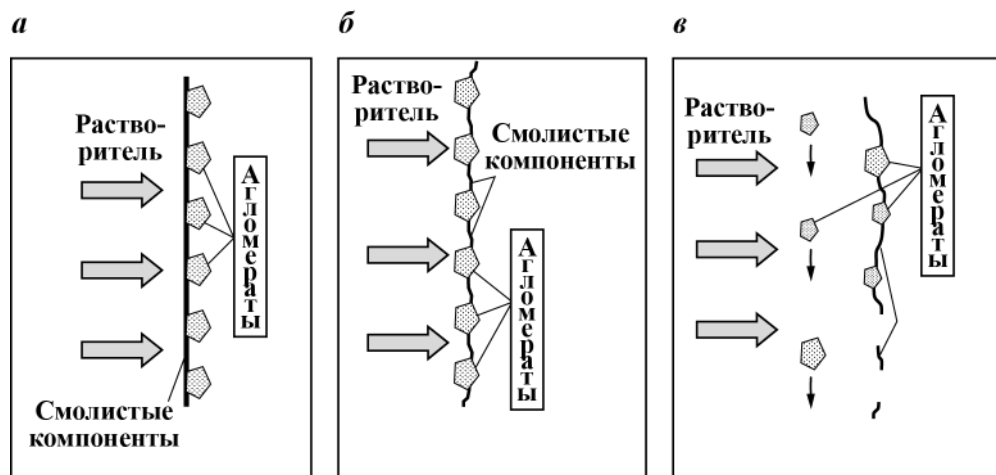


Рис. 8.4. Механизм действия удалителей АСПО

Достоинства диспергаторов на водной основе:

- эффективнее, чем растворители удаляют АСПО;
- проникают в отложения, изолируют молекулы парафинов, формируя вокруг них оболочку, которая ингибирует их рост;
- обработки по диспергированию более безопасны, поскольку вода является основным компонентом смеси;

обработки диспергаторами дешевле методов, основанных на других реагентах, поскольку 90 % используемого продукта составляет вода.

При дополнительном введении ПАВ в композиционные углеводородные растворители АСПО достигаются следующие положительные эффекты:

- адсорбционное и когезионное снижение прочности АСПО («расклинивающий эффект») за счет диффузии ПАВ;
- нейтрализация зарядов компонентов АСВ с переводом их в более растворимые формы;
- микроэмульгирование и диспергирование части АСПО, способствующее увеличению их общей удельной поверхности и облегчению срыва жидкостным потоком и ускоренному растворению;
- снижение степени коагуляции частиц АСПО за счет их модификации адсорбционно-сольватными слоями ПАВ;
- предотвращение образования стойких водонефтяных эмульсий насыщенного АСПО растворителя с пластовой водой;
- временное ингибирование процесса закрепления и формирования АСПО на гидрофилизированной металлической поверхности.

Новый подход к направленному подбору растворителей АСПО основан на углубленном изучении термодинамики взаимодействия асфальтенов с растворителями. Асфальтены являются самой высокоплавкой и малорастворимой частью АСПО, поэтому скорость удаления от-

ложений будет определяться стадией растворения асфальтенов. Асфальтены различного происхождения обладают чрезвычайно высокой способностью принимать и отдавать электроны (сверхэлектронодонорная и сверхэлектроноакцепторная способность, о чем свидетельствуют значения потенциалов ионизации (ПИ), и сродства к электронам (СЭ) [8, 9]. $ПИА = 4,9 \div 7,0$ эВ; $СЭА = 1,80 \div 3,0$ эВ.

По данным квантово-механических расчетов ЯМР-, ИК- и масс-спектрологии асфальтены содержат свободно-радикальные фрагменты с одним или несколькими неспаренными электронами и являются поликомпонентными макромолекулярными метастабильными системами, стабилизированными переносом заряда.

Растворимость различных АСВ определяется:

- средним ПИ растворителя;
- эффективным сродством к электрону АСВ;
- средней энергией кулоновского взаимодействия АСВ с растворителем.

Соответственно, чем разнообразнее типы взаимодействий в системе АСВ-растворитель, тем выше растворимость асфальтенов. Растворитель должен обеспечивать максимальное кулоновское взаимодействие при минимальном ПИ. Такому требованию отвечают углеводородные растворители в сочетании с полярными поликомпонентными ароматическими гетероатомными соединениями.

К кинетическим аспектам процесса растворения АСПО относится влияние проницаемости и смачиваемости пористой среды (В реальных условиях ПЗП растворитель взаимодействует с АСПО в пористой среде с высокой степенью водонасыщенности. При этом гидрофилизация поверхности порового пространства препятствует проникновению растворителя в мелкие поры).

Соответственно, максимальной эффективностью в процессе фильтрации в ПЗП будут обладать растворители, способные легко образовывать микроэмульсии с пластовой водой. Стабилизаторами микроэмульсий будут являться сами асфальтены, смолы и парафины.

Обобщенная схема направленного подбора растворителей АСВ с использованием лабораторных и инструментальных методов исследования в сочетании с компьютерной обработкой результатов представлена на рис. 8.5 [8].

Для оценки удалителей базового состава может быть использован комплекс показателей (каждый оценивается по системе баллов), который включает:

- степень изученности и подготовленности к применению (наличие сырьевой и производственной базы, полнота лабораторных и опытно-промышленных испытаний, наличие соответствующей технической документации);
- влияние состава на качество добываемой нефти и последующие процессы ее переработки;
- экологические свойства (биоразлагаемость, токсичность, простота нейтрализации при аварийных разливах и т.д.);



Рис. 8.5. Блок-схема выбора растворителя для удаления АСПО

- эффективность реагента (целевое и побочное действие);
- технологические показатели (многокомпонентность состава, воздействие на оборудование, агрегативная устойчивость и возможность применения в различных климатических условиях, товарная форма, способы хранения);
- капитальные затраты (базы для хранения, спец. оборудование для подачи реагента);
- экономические показатели (стоимость сырья и реагентов, удаленность производства от места потребления).

8.1.4. УТИЛИЗАЦИЯ НАКОПЛЕННЫХ АСПО

Одной из основных проблем нефтедобывающей отрасли является накопление нефтяных отходов, образующихся в процессе добычи и подготовки нефти как результат очистки технологического оборудования и НКТ, сбора ловушечных эмульсий и вывода стойких промежуточных слоев (дренажных эмульсий) из технологических аппаратов предварительного сброса пластовой воды, процессов глубокого обезвоживания и обессоливания нефти.

Это требует последующих мероприятий по захоронению АСПО на промыслах, что наносит вред окружающей среде.

Кроме того, безвозвратно теряется ценное нефтехимическое сырье: парафин, смолы, асфальтены и масла, из которых состоят АСПО.

Ежегодно на нефтяных месторождениях России накапливается 150–200 тыс. т не находящих применение отложений [11, 13, 14].

Их подвергают захоронению в болотах, отвалах, амбарах-накопителях и частично сжигают, что приводит к загрязнению окружающей среды, нарушает экологическое равновесие в природе и нецелесообразно с экономической точки зрения.

Нефтяные отложения от зачисток резервуаров и магистральных нефтепроводов, составляют 0,4–0,6 % масс. от перерабатываемого и транспортируемого количества нефти.

Существенный объем работ по удалению АСПО осуществляется бригадами по ремонту скважин в поверхностных условиях на устье скважин с использованием ППУ (паровая передвижная установка).

Основными направлениями рационального использования АСПО являются:

- выделение из АСПО твердых углеводородных компонентов (озокерит-сырец, церезин), асфальтеносмолистых веществ и раздельное использование полученных фракций (переработка на НПЗ);
- введение АСПО в состав битумных вяжущих композиций при дорожно-транспортном строительстве и в состав других гидроизоляционных покрытий;
- обработка АСПО непосредственно на промысле в целях вовлечения их в поток товарной нефти.

Последняя задача наиболее актуальна для нефтяных регионов и промыслов, удаленных от УППН и НПЗ. Вместе с тем она наиболее экономически выгодна, способствует полной утилизации органической части АСПО, не требует большого количества техники и материальных ресурсов.

Фирмой «Техасо» осуществлен вариант прогрева АСПО с нефтью для их обезвоживания на передвижной установке с последующим медленным введением этой гомогенной смеси в нефтесборный коллектор.

В то же время для утилизации получаемых при подземном ремонте скважин АСПО путем смешения их расплава с концентратом или нефтью и дозирования полученной смеси в линию питания установки подготовки нефти необходимо придать смеси нефти с АСПО ряд свойств, обеспечивающих улучшение ее реологических характеристик и исключение осложнений при дальнейшем транспорте и подготовке нефти за счет ингибирования повторного выпадения парафина и сосаждающихся тяжелых компонентов неуглеводородной природы, а также за счет предотвращения образования стойких ВНЭ и плотных структур промежуточных слоев [2].

ООО «ФЛЭК» совместно с ООО «ПермНИПИнефть» был проведен цикл работ по способу утилизации АСПО непосредственно на промысле с использованием передвижной механизированной установки [11].

С этой целью предложена комплексная добавка – углеводородный растворитель АСПО на ароматической основе, включающий ПАВ детергентно-диспергирующего действия, полярные неэлектролиты и регулятор рН (в качестве основного растворителя может использоваться нефть).

Введение комплексной добавки в нефть для растворения АСПО обеспечивает [11, 12]:

- максимальное снижение вязкости смеси при высоком содержании АСПО и минимальной температуре;
- снижение температуры застывания нефти для уменьшения энергетических расходов;
- ускорение растворимости АСПО при минимальной температуре, что обеспечивается низковязкими растворителями;
- максимальную глубину деэмульсации смеси для отделения балластной водной фазы и мехпримесей;
- предотвращение повторного осаждения АСПО на стенках трубопроводов при дозировке в них смеси.

В результате введения в нефть тугоплавких компонентов АСПО вязкость полученной смеси значительно возрастет, что может привести к полному структурированию массы потока с образованием неподвижной пробки. Вводимая в нефть при подготовке утилизируемых АСПО комплексная добавка должна способствовать снижению динамической вязкости растворов как за счет повышения растворяющей способности композиции добавлением легких фракций, так и за счет депрессорных свойств поверхностно-активных компонентов добавки по отношению к тугоплавким составляющим АСПО [13].

Для полного смешивания АСПО с нефтью необходимо как в передвижном устройстве, так и в стационарной установке предусмотреть одно-, двукратный подогрев нефти до температуры выше точки плавления парафиноотложений (~70 °С).

Дозировка АСПО в нефть может быть осуществлена как разово, так и в течение 4–6 ч, что позволит наиболее полно насытить смесь утилизируемыми компонентами.

При постоянной циркуляции смеси в передвижном устройстве дозировка осуществляется по мере извлечения АСПО из подземного оборудования методом пропарки.

В случае передвижного устройства полная подготовка нефтепарафиновой смеси возможна для небольших количеств утилизируемых АСПО (в пределах 600–700 кг) [13].

Обнаружив большее количество АСПО при подъеме оборудования в передвижном устройстве рекомендуется производить первичный сбор и обработку массы отложений добавкой с нефтью с последующей окончательной подготовкой на стационарной установке на УППН [14].

В независимости от свойств получаемых АСПО их концентрация в нефти во избежание дальнейших осложнений не должна превышать 20 % масс.

8.2. РЕАГЕНТЫ ДЛЯ БОРЬБЫ С КОРРОЗИЕЙ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ

Коррозия – разрушение металла в результате химического или электрохимического взаимодействия их с коррозионной средой.

Электрохимическая коррозия металлов представляет собой самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие электрохимического гетерогенного взаимодействия их с окружающей средой – электролитом (вода, водные растворы солей и кислот). Этот тип коррозии наиболее распространен.

Вода обуславливает электрохимический характер коррозии промышленного оборудования. С увеличением степени обводненности нефти и газа увеличивается и скорость коррозионного поражения металла.

Основной показатель интенсивности коррозионных процессов – скорость коррозии V , мм/год; г/м²·сут [15].

$V < 0,15$ мм/год – металл обладает высокой коррозионной стойкостью и пригоден для изготовления ответственных деталей оборудования.

$0,15$ мм/год $< V < 1,5$ мм/год – при отсутствии повышенных требований металлы этой группы могут использоваться для изготовления типового оборудования (емкости, трубопроводы, конструкции и т.д.).

Если $V > 1,5$ мм/год – то металл не пригоден для использования в нефтегазодобыче.

При контакте металла с электролитом возникает разность потенциалов, которая связана с несимметричным распределением заряженных частиц у границ раздела фаз, то есть образуется двойной электрический слой, возникновение которого обусловлено переходом ионов из одной фазы в другую, избирательной адсорбцией на поверхности металла частиц из жидкой фазы и рядом других причин.

В большинстве случаев протекание электрохимической коррозии характеризуется локализацией анодного и катодного процессов на различных участках корродирующей поверхности металла, что приводит к неравномерному или местному коррозионному разрушению металлической поверхности.

8.2.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ

Основные реакции, протекающие в процессе коррозионного разрушения металла, представлены следующими реакциями.

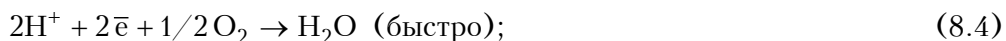
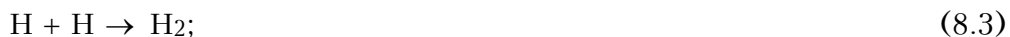
НА АНОДЕ:



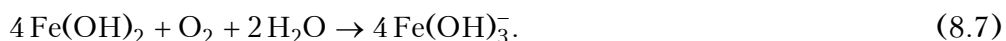
НА КАТОДЕ:

при $\text{pH} < 4,3$





при $\text{pH} > 4,3$



На процессы электрохимической коррозии металлов существенно влияют как внутренние, так и внешние факторы. К внутренним факторам следует отнести: термодинамическую устойчивость металла, состояние его поверхности, структурную неоднородность, влияние напряжений и др. К внешним факторам относятся факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии (температура, скорость движения среды, давление и др.

Газ, нефть, конденсат и пластовая вода содержат в большинстве случаев растворенные газы, выделяющиеся из них по мере снижения давления при их подъеме. Наиболее коррозионно-активными газами являются H_2S , CO_2 и O_2 .

Присутствие или отсутствие растворенного кислорода в значительной степени определяет коррозионную активность различных нефтегазопромысловых сред. Кислород участвует в первоначальном катодном процессе, но по мере уменьшения его содержания вблизи металла механизм коррозии изменяется. Образуются поверхностные пленки, способные замедлять коррозию. Эти пленки создаются при миграции положительно заряженных коллоидных частиц у $\text{FeO}(\text{OH})$ к катодным участкам и разряде их.

Кислород, как правило, вызывает быстро развивающийся питтинг стальных труб, засорение инъекционных скважин и закупоривание пласта гидроксидом железа. Один из основных методов удаления кислорода – деаэрация воды (физическая – под вакуумом) и химическая (гидразин, сульфит натрия).

Присутствие сероводорода и углекислого газа в продукции скважин значительно ускоряет коррозионный процесс, который приводит к усиленному износу, поломкам оборудования и, как следствие, – к преждевременному выходу его из эксплуатации.

Углекислый газ хорошо растворяется в воде, образуя угольную кислоту, которая при отсутствии кислорода взаимодействует с двухвалентным железом, образуя два продукта коррозии – бикарбонат и карбонат железа, при этом первый из них хорошо растворим в воде, а второй – незначительно.

Карбонат железа (FeCO_3 – сидерит) в дальнейшем самопроизвольно переходит в гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а в присутствии кислорода воздуха – в оксид железа (III) Fe_2O_3 (гематит).

Причиной коррозии металла в газоконденсатных скважинах является высокая концентрация CO_2 в водном конденсате, связанная с его большим парциальным давлением. Водная среда, содержащая растворенную угольную кислоту, является агрессивной, если ее количество выше, чем требуется для поддержания растворимости карбоната кальция, а парциальное давление угольной кислоты ниже 0,02 МПа.

При химическом анализе продуктов угольной кислоты коррозии в газоконденсатных скважинах, не содержащих кислорода, наряду с FeCO_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ было обнаружено большое количество FeO , очевидно образующегося в результате термического разложения FeCO_3 или непосредственного окисления железа угольной кислотой при повышенных температурах (100 °C).

Наряду с высокой скоростью коррозии в присутствии CO_2 возможно наводороживание стали, причем диапазон концентраций, вызывающих интенсивное наводороживание, в угольной кислоте меньше, чем в сильных кислотах.

Углекислый газ – своеобразный коррозионный агент, свойства которого во многом зависят от других агрессивных компонентов, например от O_2 , H_2S и растворенных солей, в основном бикарбонатных. За счет образования защитной пленки карбоната кальция при равной концентрации диоксида углерода скорость коррозии в мягких водах значительно выше, чем в жестких [15].

При определенных условиях угольная кислота коррозия может быть чрезвычайно опасной. Эрозионные разрушения внутренней поверхности труб механическими примесями, наблюдаемые при движении агрессивного газожидкостного потока с большой скоростью, усиливаются в присутствии угольной кислоты. Вклад того или иного механизма в потерю металла зависит, очевидно, не только от характера и скорости движения коррозионной среды и абразивных частиц, но и от химического состава стали. С ростом температуры, обводненности, скорости движения жидкой фазы, парциального давления угольной кислоты и концентрации взвешенных частиц коррозионно-эрозионное поражение металла возрастает.

С увеличением скорости потока часто возникают специфические виды коррозии вместо протекающих в застойных зонах и при малых скоростях. Таким образом, в транспортируемой угольной кислотной среде возможно дополнительное ускорение коррозии по механизму, зависящему от скорости потока. Угольная кислота коррозия в этих условиях протекает с участием фазовых слоев из продуктов коррозионных отложений.

Локальная коррозия (язвы, питтинг), представляющая большую опасность, чем равномерная коррозия, развивается на наиболее слабых участках пленки из продуктов отложений, что проявляется преимущественно при низких скоростях потока или при повышенных температурах. Структура и защитные свойства пленки очень чувствительны к условиям ее образования, и небольшие изменения условий могут стимулировать локальные ослабления защитных свойств пленки.

Агрессивность водной фазы, насыщенной CO_2 , не проявляется в условиях, когда поверхность стали смачивается нефтью. При 25–35%-ном содержании водной фазы в смеси «нефть–вода» поверхность стального оборудования смачивается водой, что служит толчком к развитию коррозии, стимулируемой растворенным в смеси CO_2 .

Сероводород, растворенный в насыщенной CO_2 воде, оказывает двойное влияние на коррозию стали. В ряде случаев он замедляет коррозию металла за счет образования на его поверхности пассивной пленки полисульфидов (так называемый фазовый слой макинавита), обладающей незначительными защитными свойствами. При парциальных давлениях H_2S порядка 140 Па наблюдается подповерхностная коррозия – образование водородных пузырьков под поверхностью металла. При росте парциального давления сероводорода отмечалось коррозионное растрескивание металла вследствие его наводороживания.

Образующийся при развитии бактерий сульфид железа может способствовать усилению коррозии. Исследование кинетики коррозии стали Ст3 в средах, содержащих СВБ и сероводород, показало, что она стимулируется анодной реакцией при воздействии продуктов жизнедеятельности бактерий. В стерильной среде, содержащей до 500 мг/л сероводорода, скорость коррозии незначительна. Это объясняется, вероятно, образованием пленки полисульфида железа, обладающей высокой адгезией к металлу. Продукты метаболизма СВБ разрыхляют пленку, и тем самым ускоряют коррозию [23].

Высокая коррозионная активность СВБ связана с интенсификацией катодного процесса, обусловленного потреблением атомарного водорода в ходе важнейшей для микроорганизмов катодной реакции СВБ [15, 23]. Анионы серы S^{2-} , образующиеся при ее протекании, могут ускорять коррозию, однако в деаэрируемых нейтральных растворах в присутствии СВБ это не происходит. Скорость коррозии существенно возрастает, если в среде присутствует элементная сера. Она может выполнять роль, аналогичную растворенному кислороду в аэрируемых электролитах. Течение процесса зависит от скорости диффузии элементной серы к поверхности металла, то есть от интенсивности перемешивания раствора. Если перемешивание не происходит, сера распределяется неравномерно, и возникает питтинг.

В начальной стадии развития питтинга происходит связывание катионов железа анионами серы в нерастворимый сульфид железа, который экранирует анодную зону поверхности от раствора. Образование сульфида сопровождается накоплением ионов H_3O^+ , то есть подкислением электролита внутри питтинга. Концентрация анионов серы в анодной зоне снижается, а на катодных участках возрастает. Это приводит к активации катодного процесса, и развитие питтинга происходит автокаталитически [18].

Важным фактором коррозии в гетерогенных средах является наличие неполярной фазы. Агрессивные среды в отдельности не вызывают такой сильной коррозии труб, как двухфазный конденсат. Коррозионная стойкость углеродистой стали, соприкасающейся с двумя жидко-

стями противоположной полярности, в присутствии сероводорода связана со сложными процессами, происходящими на границе контакта металл–углеводород–электролит, в частности, с избирательным смачиванием. В результате на поверхности металла появляются тонкие слои электролита, что значительно изменяет протекание коррозионного процесса. Поверхность стали, отделенная от неполярной фазы тонким слоем электролита, подвергается действию повышенной по сравнению с водной средой концентрации сероводорода, насыщающего углеводород, что приводит к более быстрому наводороживанию металла и его разрушению [17].

8.2.2. КОРРОЗИЯ В НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Экономические потери отрасли в результате коррозии можно разделить на прямые и косвенные.

Прямые потери – стоимость замены прокорродировавшего оборудования, трубопроводов, конструкций, добавочные расходы по использованию коррозионно-стойких материалов, стоимость защитных покрытий, ингибиторов коррозии и т.д.

Косвенные потери – простои из-за ремонта и замены оборудования, недобора продукции; утечки нефти, газа воды; потеря мощности из-за отложения продуктов коррозии; загрязнение технологических сред продуктами коррозии; допуски на коррозию (косвенные потери не поддаются точной оценке, но в несколько раз превышают прямые потери).

Внешняя коррозия – предотвращается методами протекторной и катодной защиты, нанесением изоляционных покрытий, применением специальных (летучих) ингибиторов, использованием коррозионно-стойких материалов.

Внутренняя коррозия – предотвращается нанесением изоляционных покрытий, добавлением в рабочую среду химических реагентов (ингибиторов, бактерицидов), использованием технологических приемов (эмульгирование агрессивной среды в нейтральной, разделение сред, охлаждение, ограничение времени контакта металла с агрессивной средой) [18–22].

8.2.3. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ КОРРОЗИИ В УСЛОВИЯХ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ

- Атмосферная электрохимическая коррозия (окисление и разрушение металла при контакте с воздухом или влажным газом) – наземные газонефтепромысловые сооружения, базы хранения химреагентов.

- Биокоррозия (разрушение металла в присутствии продуктов жизнедеятельности микроорганизмов) – заглубленное в почву оборудование, система закачки воды в пласт.

- Почвенная электрохимическая коррозия (при непосредственном контакте металла с почвой) – внешняя поверхность подземных коммуникаций и заглубленных резервуаров.

- Химическая газовая коррозия (высокотемпературное окисление металла при контакте с кислородом или другим газом в «сухой» среде) – на лопатках газовых турбин промысловых дожимных компрессорных станций, в дымовых трубах.

- Химическая коррозия в неэлектролитных средах (жидких или газообразных, с малой электропроводностью) – внутренняя поверхность объектов добычи, транспорта и переработки высокосернистой нефти и газа.

- Электрохимическая коррозия в электролитах (окисление металла в жидкой электропроводящей среде, сопровождающееся возникновением электрического тока) – при закачке, хранении и транспорте растворов кислот, щелочей, солей, мицеллярных растворов.

- Контактная электрохимическая коррозия – вызывается контактом металлов с электрохимическими потенциалами различных значений [18–22].

8.2.4. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Физические, технологические и химические методы защиты нефтепромышленного оборудования от коррозии представлены на рис. 8.6–8.8.

Методы борьбы с сероводородом и вызываемыми им осложнениями при добыче нефти и газа представлены на рис. 8.9.

Физико-механические и физико-химические методы удаления сероводорода из скважинной продукции: многоступенчатая сепарация с компримированием H_2S ; отдувка углеводородными газами; удаление в отпарной колонне; ректификация нефти и газового остатка; щелочная очистка нефти; вакуумная десорбция воды; применение поглотителей на основе органических соединений (алканол амины, гексаметилен тетрамин, аминокформальдегидные смеси, фурфурол, диоксаны, хлорамин Б, металлизульфонат натрия, арилсульфиновые кислоты); применение поглотителей на основе неорганических соединений (соли железа, меди, кадмия, оксиды марганца) [20, 29].

Подавление жизнедеятельности микроорганизмов. По принципу действия химические реагенты, предназначенные для подавления жизнедеятельности микроорганизмов, подразделяют на окисляющие бактерициды (способны окислять группы протеинов, что приводит к утрате нормальной активности ферментов и гибели клеток бактерий) – хлорирование и бромирование водных сред и поверхностей; биодиспергенты (воздействуют на верхние слои биомассы и проникают внутрь отложений с последующим уничтожением анаэробных бактерий (например СВБ); неокисляющие бактерициды (органические и неорганические – подавляют жизнедеятельность микроорганизмов) [22, 23]. В качестве бактерицидов могут выступать органические соединения брома, органические соединения олова, органические соединения серы, четвертичные аммонийные соли, пиридиниевые соли и основания, формалин, неорганические соединения (соляная и серная кислоты, кислород, озон, хроматы, медный купорос, бура, хлориды хрома и цинка и др.

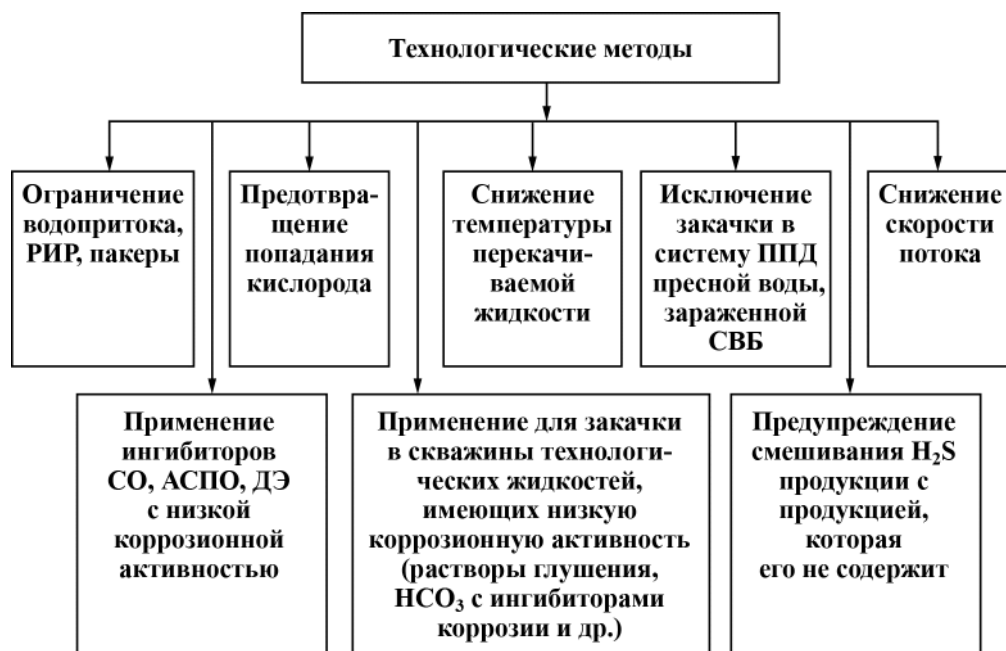


Рис. 8.6. Технологические методы борьбы с коррозией



Рис. 8.7. Физические методы борьбы с коррозией

Физические методы подавления жизнедеятельности бактерий не оказывают существенного влияния на внутреннюю поверхность трубопроводов и на пласт, где происходит генерация сероводорода.

Полная стерилизация системы в этих условиях может быть достигнута только при сочетании физических и химических методов, т.е. сначала химическими реагентами необходимо стерилизовать внутреннюю поверхность трубопроводов и продуктивного пласта, а затем перейти к стерилизации закачиваемой воды физическими методами.

Ввиду отсутствия гарантий бесперебойной работы любой установки стерилизацию химреагентами необходимо производить периодически.

Удаление и нейтрализация сероводорода (и легких меркаптанов) предполагает использование различного рода поглотителей и нейтрализаторов сероводорода как органического, так и неорганического характера.

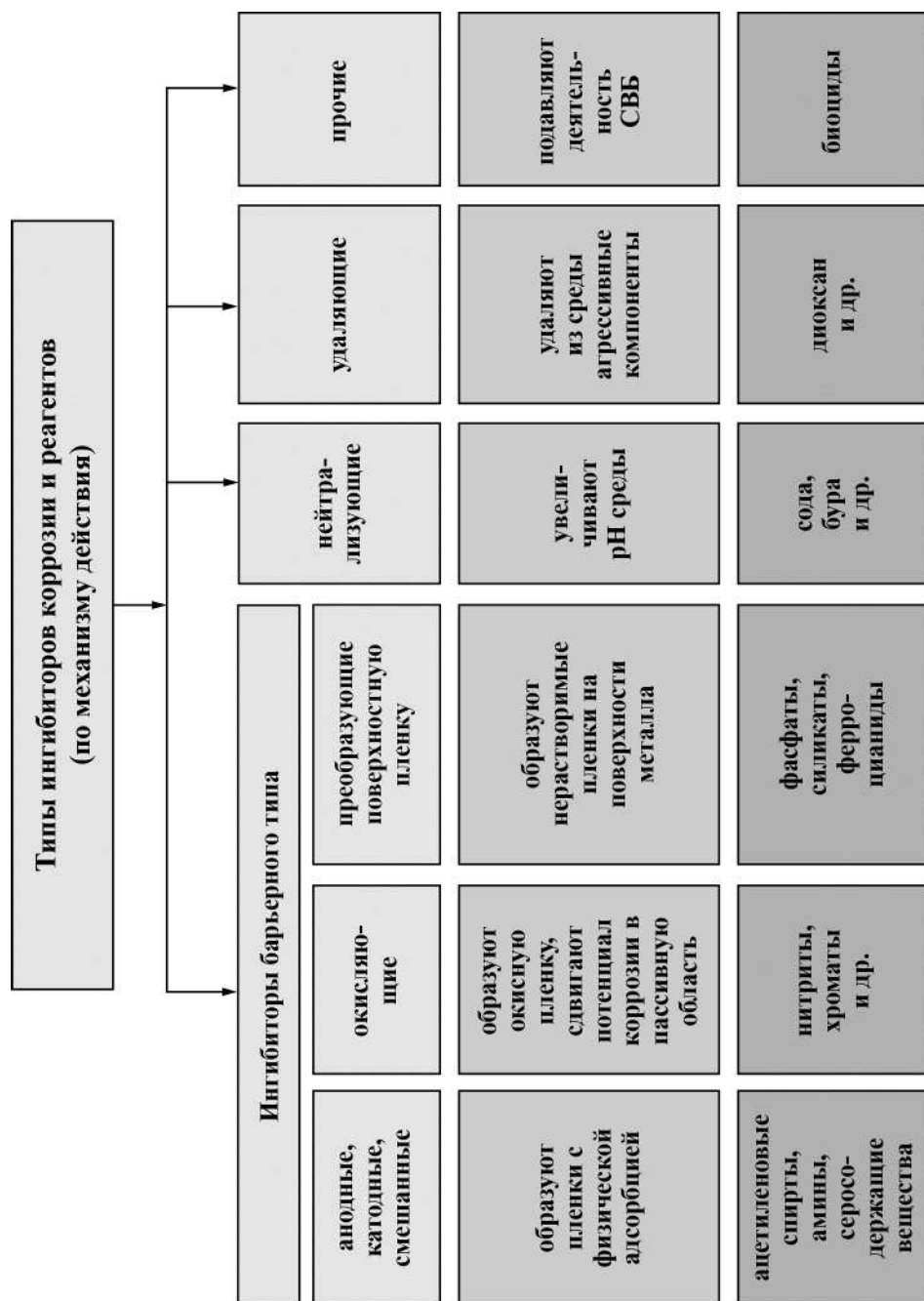


Рис. 8.8. Химические методы борьбы с коррозией

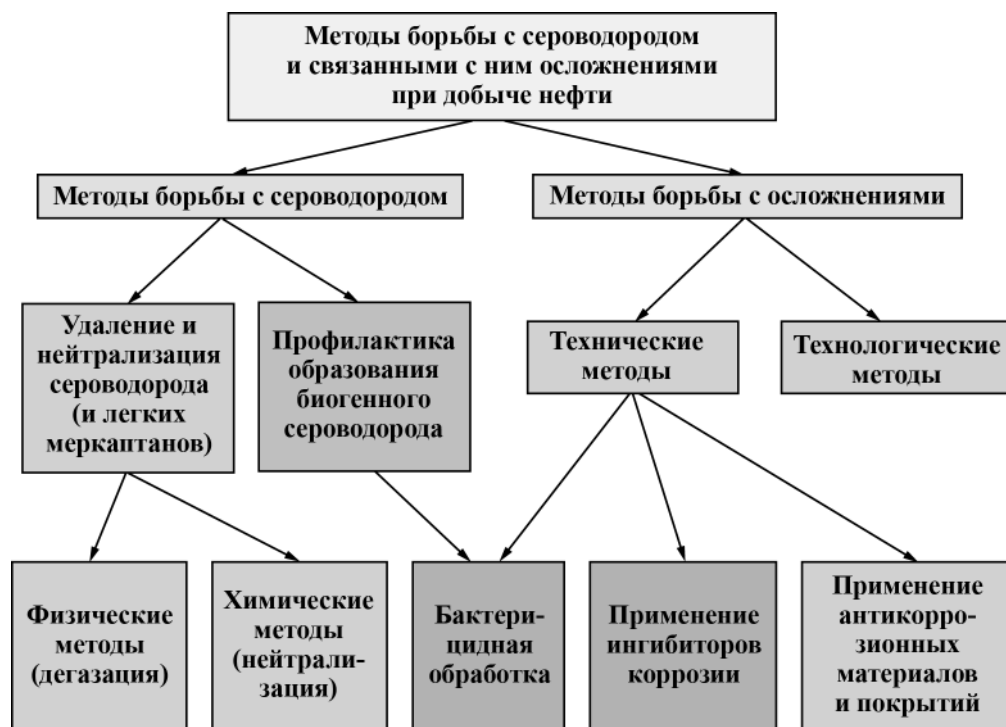


Рис. 8.9. Методы борьбы с сероводородом и связанными с ним осложнениями при добыче нефти

Профилактика образования биогенного сероводорода предусматривает использование бактерицидов, многие из которых могут выполнять и роль ингибиторов коррозии.

8.2.5. ХИМИЧЕСКОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ

Применение ингибиторов является одним из наиболее эффективных и экономически целесообразных методов борьбы с коррозией.

Потребность в ингибиторах коррозии в нефтегазодобывающей промышленности удовлетворяется только на 60–70 % (потребность свыше 100 тыс. т в год). Объем мирового производства и потребления ингибиторов коррозии составляет ~4,4 млн т/год (прогноз 5,5–5,6 млн т/год).

Применение ингибиторов стабилизирует ход процесса эксплуатации трубопроводов, сокращает простои, связанные с ремонтом оборудования, позволяет использовать более дешевые конструкционные материалы, улучшает санитарно-гигиенические условия труда, позволяет избежать экологических бедствий в районе эксплуатации трубопровода, не требует существенной переделки технологических схем и процессов, а в ряде случаев упрощает их [16–23].

Основное назначение ингибиторов коррозии – снижение активности газовых и электролитических сред, а также предотвращение активного контакта металлической поверхности с окружающей средой. Ингибитор должен обладать хорошей растворимостью в коррозионной среде и высокой адсорбционной способностью на поверхности металла [16, 20–22]. Ингибитор также не должен оказывать отрицательного воздействия на продукт, его токсичность не должна превышать установленных санитарных норм и, главное, он должен быть совместим с другими реагентами, применяемыми в технологическом процессе.

8.2.6. ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

Ингибиторы коррозии классифицируют следующим образом.

- По типу коррозионной среды:
 - ингибиторы кислотной коррозии (в том числе CO_2 , H_2S);
 - ингибиторы коррозии в водно-солевых растворах;
 - ингибиторы биоповреждений (бактерициды).
- По типу замедляемых коррозионных процессов:
 - ингибиторы газовой (в том числе атмосферной) коррозии;
 - консерванты;
 - ингибиторы коррозионно-механического разрушения;
 - ингибиторы наводороживания и т.д.
- По составу:
 - органические и неорганические;
 - азотсодержащие соединения;
 - кислородсодержащие соединения;
 - серосодержащие соединения;
 - фосфорсодержащие соединения и др.
- По характеру воздействия на поверхность:
 - блокирующие;
 - энергетические;
 - смешанные (энергетически-блокирующие).
- По характеру влияния на коррозионный процесс:
 - анодного действия;
 - катодного действия;
 - смешанного (анодно-катодного) действия.
- По способу нанесения:
 - дозируемые в коррозионную среду;
 - летучие;
 - ингибированные смазки;
 - ингибированные оберточная бумага и пленка;
 - ингибированные пористые адсорбенты.

Большинство ингибиторов, используемых в нефтегазодобывающей промышленности, относится к производным азот-, серо-, кислород- и фосфорсодержащих веществ сложной структуры. Наибольшее распространение среди них получили азотсодержащие соединения – это али-

фатические, ароматические, нафтеновые и гетероциклические амины, амиды, хинолины и др.

Основным сырьем для производства ингибиторов коррозии в настоящее время являются пиридиновые основания, низкомолекулярные и высокомолекулярные амины и оксиамины, синтетические жирные кислоты, высокомолекулярные спирты, хинолиновые основания, имидазолины, производные тиомочевины, уротропина, фосфорсодержащие соединения, а также побочные продукты производства синтетических каучуков, коксохимического и нефтехимического производства.

Механизм действия ингибитора и его защитный эффект зависят от строения реагента; от молекулярной массы реагента; от длины углеводородного заместителя и степени его разветвленности; от природы гетерогенного атома ($O < N < S < Se$); от количества заместителей; от материала и состояния защищаемой поверхности; от типа коррозионной среды; от величины механических нагрузок [15].

Действие ингибитора коррозии может включать в себя:

- вытеснение воды с поверхности металла или ослабление ее взаимодействия с поверхностью;
- снижение поверхностного натяжения на границе «нефть–вода», увеличение смачивающей способности нефти по отношению к металлам;
- образование защитной пленки на поверхности оборудования;
- комбинированное воздействие.

Механизм защитного действия ингибиторов обусловлен влиянием ряда факторов, среди которых строение и свойства молекул ингибитора, характер их взаимодействия с металлической поверхностью, состав и специфика контакта коррозионной среды с защищаемым объектом.

Влияние химического строения ингибитора по-разному проявляется для различных соединений, и зависит например:

- от молекулярной массы (для метильных производных гетероциклических азотсодержащих соединений защитное действие экспоненциально зависит от молекулярной массы);
- от длины углеводородного заместителя органической молекулы и степени его разветвленности (при переходе от изо-соединений к соединениям нормального строения степень защиты возрастает);
- от природы заместителя (для гетероорганического ингибитора гетероатомы его молекулы усиливают защитные свойства реагента в ряду: кислород, азот, сера, селен);
- от количества заместителей (для аминоспиртов защитный эффект возрастает в ряду три < ди < моноэтаноламин);
- от расположения в пространстве радикала (амины *цис*-формы являются более эффективными ингибиторами, чем соответствующие *транс*-соединения);

Влияние природы металла. Ингибирование коррозии различных металлов и сплавов органическими соединениями не приводит к однозначным результатам. Адсорбция ингибитора на твердом металлическом электроде зависит от его потенциала коррозии в коррозионной среде, структуры металла, типа обработки поверхности, механических нагрузок

зок и других факторов. Наибольшее влияние на способность металла адсорбировать на своей поверхности ингибитор оказывают его природа и структура, а именно: порядковый номер в периодической системе элементов; размер зерен; тип кристаллической решетки; вид и плотность дислокаций; наличие легирующих добавок и примесей.

Влияние коррозионной среды. Основной коррозионной средой для нефтегазовых месторождений является вода – пластовая или из внешнего источника. Поскольку пластовые воды большинства месторождений нефти и газа имеют существенно различающийся ионный состав, общую минерализацию и количество растворенных газов, чрезвычайно важно учитывать влияние этих факторов на эффективность ингибиторов коррозии на стадии их подбора.

Влияние органических ингибиторов коррозии на кинетику электрохимического растворения металла возможно лишь в условиях адсорбции этих веществ на корродирующей поверхности (рис. 8.10).

Большинство применяемых в промышленности ингибиторов коррозии растворимы в углеводородах, которые и являются переносчиками нерастворимого в воде ингибитора. Ингибиторы как поверхностно-активные субстанции образуют в электролитах коллоидные мицеллы с содержащимися в них углеводородами. Микрокапли углеводородов, стабилизированные на поверхности молекулами ингибитора, переходят в водную фазу, причем молекулы ингибитора ориентированы на поверхности углеводородных мицелл углеводородной цепочкой в их внутреннюю часть, а полярной группой – в объем электролита [17]. Возникшие ассоциаты диффундируют вглубь водной фазы и при столкновении с отрицательно заряженной поверхностью металла активно с ней взаимодействуют. В результате на поверхности металла образуется бимолекулярный слой, в котором первым является слой, хемосорбированный металлом, а второй – ориентирован в противоположном направлении – полярной группой к объему электролита. Между этими слоями содержится соответствующее количество углеводородов из внутренней части мицеллы. Эти параллельно происходящие процессы создают на поверхности металла защитный слой, противостоящий коррозии. Этот слой обладает значительной устойчивостью и сохраняет свои свойства в

течение определенного времени после удаления ингибитора из среды (так называемое последствие).

Предложенный механизм проясняет существенную роль углеводородов в процессе создания защитного слоя и указывает на лучшие защитные свойства ингибиторов корро-

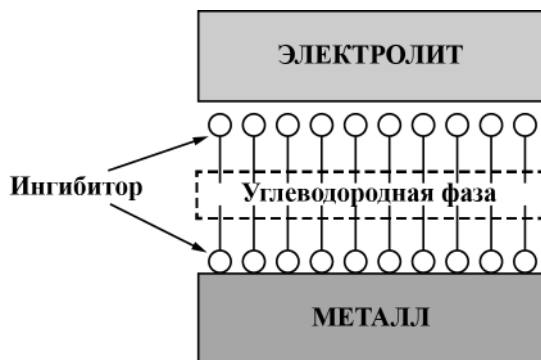


Рис. 8.10. Схема адсорбции ингибитора на поверхности металла

зии, растворимых в углеводородах, по сравнению с растворимыми в электролите для среды, содержащей значительное количество углеводов.

Рассматривается и несколько иная концепция действия ингибиторов коррозии в двухфазной системе электролит–углеводороды, согласно которой, после адсорбции молекулы ингибитора на поверхности металла, углеводородная цепь с помощью полярной группы устанавливается преимущественно перпендикулярно к поверхности металла.

Допускается, что углеводородные цепочки молекул ингибитора, соседствующие друг с другом на поверхности металла, действуют аналогично замку-молнии. В результате это укрепляет защитную пленку в плоскости, параллельной поверхности металла, которая выталкивает электролит с поверхности металла и стабилизирует барьер, противодействующий химической и электрохимической атаке на металл. Вторичным эффектом является физическая адсорбция молекул углеводородов на пленке ингибитора [22]. В результате взаимодействия углеводородных концов адсорбированных молекул ингибитора с углеводородными цепочками молекул нефти возникает вторичный слой защитной пленки, что повышает толщину и эффективность гидрофобного барьера.

Усиление защитного действия ингибиторов может быть достигнуто при соответствующем подборе смесей двух или более веществ, различных по заряду или по природе функциональных групп, ответственных за адсорбцию. Весьма эффективно также воздействие ингибиторов, когда при введении их в электролит проявляется синергетический эффект в присутствии агрессивных компонентов среды.

Наиболее простой способ обеспечения межмолекулярного синергизма – это подбор смеси поверхностно-активных катионов и анионов [16]. В этом случае кроме сил отталкивания одинаково заряженных частиц возникают силы притяжения между частицами противоположного заряда. В результате сопряжений адсорбции смеси таких ингибиторов растет степень блокировки различных энергетически неоднородных участков поверхности металла.

Эффект синергизма достигается при совместном введении в электролит производных пиридина или анилина и галогенид-ионов.

Резко возрастает защитный эффект от введения аминов и некоторых других ингибиторов коррозии катионного типа при наличии в кислой среде сероводорода, тогда как в аналогичной среде без сероводорода эти же соединения являются слабыми ингибиторами коррозии.

В таких случаях адсорбированные на поверхности железа анионы Cl^- , Br^- , F^- , HS^- выполняют роль анионных мостиков, облегчающих адсорбцию ингибиторов катионного типа.

Однако не всякая катионно-анионная комбинация приводит к проявлению межмолекулярного синергизма. Довольно часто смесь обнаруживает в относительно широком интервале концентраций свойства какого-либо одного компонента, скорее всего анионного [20]. Подобный результат может предопределяться как конкурентной адсорбцией, когда

один из компонентов смеси вытесняет с поверхности другой, так и преимущественной адсорбцией введенного ингибитора.

В таких случаях в качестве ингибиторов целесообразнее использовать соединения, молекулы которых обладают двумя или более адсорбируемыми группами, позволяющими им надежно закрепиться на поверхности металла. Наиболее просто повысить эффективность ингибирования преимущественной блокировкой поверхности корродирующего металла бифункциональными соединениями при их плоскостной ориентационной адсорбции, когда силы отталкивания между заряженными частицами минимальны, а заполнение поверхности значительно. При этом изменение потенциала внутри двойного слоя невелико. Совместного влияния эффекта двойного слоя и блокировки поверхности можно ожидать при большем заряде поверхности металла или при повышенном содержании бифункциональных ингибиторов, когда плоскостная ориентация молекул может смениться на вертикальную, а ось, проходящая через центр тяжести функциональных групп молекулы ингибитора, будет перпендикулярна к поверхности металла. Для бифункциональных ингибиторов характерно сохранение высокой защитной способности в широком интервале концентраций и температур, так как при нормальной температуре они адсорбируются в основном по одним функциональным группам (например, по азоту), а при повышенных – по другим (например, по сере).

Для многих ингибиторов характерна специфическая и химическая адсорбция. При наличии π -электронного взаимодействия между органическим веществом и поверхностью металла адсорбция возможна как при положительных, так и при отрицательных зарядах поверхности. Второстепенную роль играет электростатическое взаимодействие при химической адсорбции ингибиторов, включающей изменение заряда адсорбирующегося вещества и перенос заряда с одной фазы на другую. В этих случаях особое значение приобретает молекулярная структура ингибиторов.

В состав большей части органических ингибиторов входит, по крайней мере, одна полярная группа с атомом азота, серы или кислорода, а в некоторых случаях – селена или фосфора, то есть элементов, имеющих на внешней орбите неподеленные пары электронов, способных поэтому к активному донорно-акцепторному взаимодействию [17].

Хемосорбция ингибиторов существенно зависит от природы металла. Например, гетероциклические амины, адсорбируясь на железе, являющемся переходным металлом, образуют прочные хемосорбционные пленки благодаря взаимодействию π -электронов молекулы ингибитора с незавершенными 3D-уровнями железа. В непереходных металлах такого взаимодействия не происходит, хотя положительно заряженная поверхность металлов в некоторой мере может ассимилировать π -электроны и создавать тем самым специфическую адсорбцию дополнительно с электростатической.

В связи с неоднородностью поверхности металлов существуют участки, обладающие различной адсорбционной активностью. Одни из

них могут прочно блокировать хемосорбированные частицы ингибитора, на других он удерживается силами физической адсорбции, а третьи могут оставаться свободными от ингибитора. Причем при невысоких температурах ингибитор адсорбируется за счет электростатической адсорбции, с увеличением температуры физическая адсорбция переходит в химическую, дальнейшее повышение температуры приводит к десорбции ингибитора с поверхности корродирующего металла. Для большинства исследованных ингибиторов максимум ингибиторного эффекта лежит в интервале $60\div 80$ °С и возрастает с увеличением концентрации кислоты и ингибитора. Ингибиторы, которые имеют максимум ингибиторного эффекта выше $60\div 80$ °С, называют высокотемпературными (это ацетиленовые соединения: спирты, пропаргиловые эфиры, ацетиленовые эфироспирты). Максимум ингибирующего эффекта для индивидуальных ацетиленовых соединений лежит в диапазоне $90\div 100$ °С. Сместить максимум ингибирующего эффекта в область более высоких температур можно с помощью добавок к ингибитору других веществ, обладающих синергическими свойствами, например иодида калия или иодида меди. Причем при использовании иодида меди защитный эффект увеличивается в большей степени, чем при применении иодида калия [19].

Большая часть распространенных в промышленности ингибиторов сероводородной коррозии представляет собой органические азотсодержащие соединения, в частности амины и их производные. Механизм защитного действия, являющийся в настоящее время общепринятым, заключается в следующем. Адсорбирующиеся на поверхности металла ионы HS^- образуют диполи, отрицательно заряженные концы которых обращены в сторону коррозионной среды и способствуют адсорбции ингибиторов катионного типа. При этом изменяется строение двойного электрического слоя на границах металл–коррозионная среда и возникает дополнительный положительный скачок электродного потенциала, приводящий к замедлению катодной реакции путем торможения перехода катионов металла из кристаллической решетки в коррозионную среду. Анодная реакция замедляется в результате блокирования образующихся на поверхности каталитических комплексов $(\text{FeHS})_{\text{адс}}$, адсорбированными катионами ингибитора. Кроме того, в ингибированных сероводородсодержащих средах образуется пленка комплексного соединения, содержащая атомы железа, компоненты ингибитора и гидросульфидные группы. Она покрывает кристаллы сульфида, препятствуя их растворению и перекристаллизации, и обладает высокими защитными свойствами. Причем фазовый слой сульфида железа, который формируется в ингибируемой среде, содержащей сероводород, более амортизирован, чем в среде без ингибитора, т.е. сероводород, известный как особо опасный стимулятор коррозии, проявляет синергетический эффект с ингибитором, значительно улучшая его эффективность [23]. Считается, что многие органические ингибиторы коррозии могут вступать в химическую реакцию с сероводородом, образуя на поверхности металла нерастворимые соединения, представляющие собой специфический фазовый барьер коррозионных процессов.

Установлено, что в средах с высоким содержанием сероводорода наиболее эффективны алифатические амины и замещенные имидазолины. Высокой защитной способностью обладают также и полиоксиэтилены с большой молекулярной массой (800–1500). Органические оксисоединения защитного действия в сероводородсодержащих средах не оказывают.

В России и странах СНГ для снижения коррозионной активности высокоминерализованных вод широко применяют такие ингибиторы, как [21]:

- СНПХ-6002 – азотсодержащее соединение (50%-ный (по массе) раствор активного вещества в смеси спиртов), применяется для защиты нефтепромыслового оборудования в морской воде, водо- и нефтерастворим, эффективная концентрация – 200 мг/л, степень защиты – более 70 %.

- СНПХ-6301 – смесь аминоклеиновой кислоты и изопропилового спирта, применяется для защиты систем ППД и нефтесбора, эффективная концентрация – 50 мг/л, защитный эффект – 65–90 %.

- ДОН-52 – соль высших алифатических аминов (50 % масс. раствор активного вещества), применяется для защиты водоводов сточных вод, зараженных СВБ и содержащих среды кислорода и до 100 мг/л сероводорода, вододиспергируем, эффективная концентрация – 30 мг/л, степень защиты – 84–89 %.

- АНП-2М (ГИПХ-3) – соль хлоргидратаминопарафина, применяется для защиты нефтепроводов обводненных нефтей, содержащих сероводород и СВБ, вододиспергируем, эффективная концентрация – 40 мг/л, защитный эффект – 85–89 %.

- Нефтехим-1 – смесь полиэтиленполиамина, карбоновых кислот и легкого таллового масла (раствор 40 % масс. активного вещества в керосине), применяется для защиты коммуникаций и наземного оборудования системы ППД при содержании сероводорода до 300 мг/л, нефтерастворим, эффективная концентрация – 30 мг/л, защитный эффект – 85–90 %.

- Викор-1 – соль имидазолина, ОП-10 и растворителя, применяется для защиты водо- и нефтепроводов для транспортировки сред с 15 мг/л сероводорода, вододиспергируем, эффективная концентрация – 30 мг/л, защитный эффект – 85–90 %.

- Амфикор – аммонийная соль алкилфосфористой кислоты в растворителе, применяется для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии в высокоминерализованных средах, содержащих сероводород, углекислоту и, одновременно, кислород, водорастворим, эффективная концентрация – 15–50 мг/л.

- ХПК-002 – смесь имидазолинов и амидоаминов высших жирных кислот в растворителе, применяется для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов, эффективная концентрация – 25–60 мг/л, защитный эффект – 85–95 %, а также ИКБ-2-2, Север-1, И-25-Д, АНПО, КИ-1, Апшерон, ГИПХ, Тюмень-1, ИФХАНГАЗ, Каспий-2, Каспий-4, Газохим-1 и др.

Среди зарубежных ингибиторов, применяемых для снижения коррозионной активности высокоминерализованных вод, наиболее известны: Корексит 7802, Корексит 7798 и др. (фирма «Essochem Imprex», Бельгия); Норуст PA23D (фирма «Seka», Франция); Сепакор ES 3109, Сепакор HS и др. (фирма BASF, Германия); Додикор V 3242-2, Додиген 481 и др. (фирма «Hoechst», Германия); Кемеликс 1115X, Кемеликс 1116X и др. (фирма «ICI Kemelix», Великобритания); Налко 4421, Налко 4224 и др. (фирма «Nalko», США), КР-184К (фирма «Petro-lite», США), Травис-1102, Травис-1103 и др. (фирма «Travis», Канада).

В последние годы большое значение приобретает экологический аспект применения ингибиторов коррозии. С началом массового применения ингибиторов коррозии для обработки водных сред возникла проблема их токсикологической безопасности. Это привело к разработке так называемых «зеленых», т.е. низкотоксичных ингибиторов коррозии.

В настоящее время в условиях месторождений Западной Сибири для снижения коррозионной активности промышленных жидкостей, перекачиваемых по трубопроводам системы ППД и нефтесбора, используют ингибиторы Олазол-1, СНПХ-6301, СНПХ-6014, И21Д, И21ДМ, ХПК, Нефтехим, Т-2П, Додикор, Корексит-7798, Сепакор, Кемеликс-1116, -1117. Решающими при выборе ингибитора коррозии в большей мере являются стоимостные показатели.

Достаточно высокий ингибирующий эффект при небольшой дозировке проявляют импортные реагенты (Сепакор, Додикор, Корексит, Кемеликс), которые в 2-3 раза дороже, чем ингибиторы коррозии отечественного производства.

На практике показано, что заявляемый производителем защитный эффект реагента проявляется не всегда. Даже в условиях одного НГДУ или месторождения для разных участков этот показатель может значительно отличаться. Это может быть связано с растворимостью (диспергируемостью) ингибитора в пластовых флюидах, низкой степенью его совместимости с пластовыми водами, некорректным выбором реагента для конкретных условий. На некоторых участках месторождений, из-за особенностей эксплуатации и состава сред, ингибиторная защита абсолютно неэффективна.

Для повышения эффективности ингибиторной защиты на предприятиях, как правило, увеличивают дозировку уже применяемого реагента, либо подбирают новый. Подобные мероприятия, в свою очередь, также не всегда дают необходимый эффект.

В практике отмечены случаи, когда некорректный выбор или слишком высокая дозировка ингибитора коррозии не только не снижали интенсивность коррозии, а напротив, реагент стимулировал коррозионное разрушение оборудования, преобразуясь в коррозионно-активное вещество (например, ингибиторы с производными сульфоновой и фосфорной кислот, образующие в рассоле кислотные соединения). Ингибитор может также разлагаться или полимеризоваться с образо-

ванием примесей, вязких и липких веществ, засоряющих оборудование [21].

Для оценки эффективности ингибиторов коррозии используются различные методики определения скорости коррозии в присутствии и в отсутствие ингибитора, рассчитывают коэффициент торможения и коэффициент защиты; также можно использовать фактор увеличения работоспособности (отношение межремонтного периода работы скважины до и после обработки ингибитором, отношение длины замененных вследствие коррозии НКТ или НКШ до и после обработки ингибитором).

Защитный эффект ингибиторов коррозии может колебаться в широких пределах.

При современном уровне химизации процессов нефтегазодобычи очень важное значение приобретает совместимость различных реагентов не только с пластовыми флюидами, но и друг с другом. Поэтому определение совместимости ингибиторов коррозии с другими реагентами, используемыми на конкретном объекте, является крайне необходимым [10].

Оценка эффективности бактерицидов помимо оценки интенсивности коррозионных процессов предусматривает определение степени подавления бактериальных клеток, степени снижения содержания сероводорода и степени роста сульфат-ионов [23].

Требования, предъявляемые к ингибиторам коррозии:

- степень защиты не менее 90 % при удельном расходе не более 100 мг/л;
- предотвращение наводороживания и сульфидного охрупчивания стали, питтинговых и язвенных поражений;
- сохранение защитных свойств в водной фазе при разделении эмульсий;
- отсутствие ухудшения механических свойств сталей, разрушающего действия на уплотнительные материалы, сплавы меди и алюминия, отсутствие смолистых отложений;
- отсутствие свойств, повышающих устойчивость водонефтяных эмульсий, способствующих образованию вторичных эмульсий, ухудшающих действие деэмульгаторов, вызывающих вспенивание эмульсий, водной и нефтяной фаз, растворов абсорбентов при последующей подготовке;
- технологичность использования в любых климатических условиях;
- совместимость с пластовыми водами различной минерализации (отсутствие выпадения солей, расслаивания рабочих растворов);
- высокие адсорбционные характеристики по отношению к металлическим поверхностям;
- минимальная адсорбируемость на породе (не более 0,001 мг/г породы) при обработке воды, закачиваемой в нагнетательные скважины, и высокая адсорбируемость (не менее 2 мг/г породы) при подаче реагента в добывающие скважины;

- совместимость с другими реагентами;
- ингибиторы систем сбора и транспорта сероводородсодержащего газа должны обеспечивать защиту в трехфазной системе: жидкие углеводороды–вода–газ;
- не должны вызывать повышение температуры застывания конденсата на установках низкотемпературной сепарации;
- не должны ухудшать качество нефти, газа и конденсата, отравлять катализаторы при последующей их переработке;
- доступность по цене и технологии производства;
- экологическая и токсикологическая безопасность.

Требования для бактерицидов, снижающих деятельность СВБ бактерий – эффективность реагента не менее 95 % при испытании в воде, отобранной на изливе нагнетательной скважины и содержащей более 100 клеток СВБ [23].

Основные способы применения ингибиторов коррозии:

- однократные обработки концентрированным раствором ингибитора подземного и наземного оборудования и коммуникаций с целью формирования на поверхности металла защитной пленки;
- постоянный или периодический ввод раствора ингибитора в добываемую или перекачиваемую среду (добывающие и нагнетательные скважины, нефте-, газо-, водопроводы) для создания защитной пленки и непрерывного поддержания ее высоких экранирующих свойств (для газовых систем – пены, аэрозоли);

Компании-производители ингибиторов коррозии

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ПРОИЗВОДИТЕЛИ

ОЗ «Нефтехим»
МИРРИКО
ООО «ФЛЭК»
Когалымский завод химреагентов

ЗАРУБЕЖНЫЕ ПРОИЗВОДИТЕЛИ

Nalco Chemicals
Champion Chemicals
International Drilling Fluids
Baker Petrolite
Cortec
ICI
Midwest Custom Chemicals
Clearwater
Baroid
Backman
Halliburton Services
Servo Oilfield Service
Ron-Pulenk
Seka C.A.

Рис. 8.11. Основные производители ингибиторов коррозии, применяемых в России

- закачка ингибитора в ПЗП (использование продуктивного пласта в качестве естественного дозатора, обеспечивающего в течение длительного времени поддержание оптимального уровня концентрации ингибитора в добываемой продукции).

Основные способы применения бактерицидов:

- периодическая обработка ударной дозой бактерицида призабойной зоны пласта нагнетательных скважин;
- постоянное дозирование ингибитора-бактерицида в защищаемую систему.

Ведущие отечественные и зарубежные компании – производители ингибиторов коррозии представлены на рис. 8.11.

8.2.7. ВЗАИМОВЛИЯНИЕ РЕАГЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ ДОБЫЧИ НЕФТИ

Повсеместный мониторинг применения химреагентов в процессах добычи нефти должен включать:

- достоверные научные знания о химическом строении, свойствах и поведении химреагентов в конкретной среде при данных термобарических условиях;
- ретроспективный анализ ранее использовавшихся химреагентов и имевшихся при этом осложнений;
- научно обоснованный подбор новых реагентов с прогнозированием возможных отрицательных последствий;
- расширенные испытания реагентов на совместимость с пластовыми флюидами, другими одновременно присутствующими в системе реагентами и влияние на все технологические процессы при их взаимном контакте;
- инжиниринговое сопровождение промышленного применения каждого реагента специалистами-разработчиками.

8.2.8. ПРОБЛЕМЫ, ВЫЗЫВАЕМЫЕ ПРИМЕНЕНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ:

- усиление коррозии (в том числе питтинговой) (особенно при снижении концентрации ниже оптимальной);
- закупорка и засорение оборудования продуктами разложения реагентов (например гидролиз), образование вязких, липких отложений (димеризация, конденсация, олигомеризация, выделение высокомолекулярных реагентов из растворов и дисперсий) (в том числе и при неправильно выбранной концентрации!);
- усиление пенообразования и эмульсиеобразования в процессах дальнейшей переработки нефти и газа;
- ухудшение качества абсорбентов и адсорбентов;
- несовместимость с другими реагентами и обрабатываемыми средами;
- трудности определения оптимальных концентраций (особенно при использовании «ударной дозы»);

- невозможность достоверно оценить истинную эффективность ингибитора в реальных условиях;
- трудности защиты оборудования в гетерофазных системах;
- трудности защиты трубопроводов большого диаметра (очень большой расход ингибитора);
- необходимость комплексного подхода к решению задач химизации уже на стадии проектирования;
- высокая доля интуитивно принимаемых решений;
- в реальных условиях никогда ингибитор не контактирует с абсолютно чистой поверхностью;
- проблемы текущего контроля за состоянием оборудования;
- экологические проблемы;
- практическая невозможность 100%-ной защиты при использовании любых реагентов.

8.3. РЕАГЕНТЫ ДЛЯ БОРЬБЫ С ОТЛОЖЕНИЯМИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ

Современный этап добычи нефти характеризуется необходимостью извлечения на поверхность огромных объемов попутных вод, как пластовой, так и закачиваемой в залежь для поддержания пластового давления. Именно в результате обводнения добываемой продукции на всех стадиях разработки залежей нефти происходит образование солевых осадков. Накапливаясь в эксплуатационных колоннах скважин, на поверхности глубинно-насосного оборудования и в системах внутрипромыслового сбора и подготовки нефти, солевые отложения приводят не только к большим материальным затратам, но и к значительным потерям в добыче нефти.

Образование солевых отложений имеет ряд серьезных негативных последствий, а именно:

- вывод оборудования из строя;
- уменьшение производительности скважин и других технологических объектов;
- увеличение числа и продолжительности дорогостоящих и трудоемких ремонтов, приводящее к значительному недобору нефти;
- увеличение энергозатрат на подогрев нефтяных эмульсий;
- общее ухудшение технико-экономических показателей;
- загрязнение окружающей среды (в результате неожиданных аварий, разливов нефти и т.д.).

Образование солевых отложений является одним из самых мобильных видов осложнений при добыче нефти. Темпы роста числа осложненных солеотложением скважин достигают по отдельным регионам России (например, Урало-Поволжье) 20–30 % в год.

Проблема образования солевых отложений при добыче нефти остро встает не только в России, но и на месторождениях стран СНГ (Азербайджан, Казахстан, Беларусь и др.). Данная проблема отмечена при добыче нефти практически во всех крупных нефтедобывающих странах мира (США, Канада, Англия – акватория Северного моря, страны Южной Америки, Африки, Юго-Восточной Азии, Ближнего Востока – зона Суэцкого канала).

Отложение неорганических солей происходит при всех способах эксплуатации нефтяных скважин – фонтанном, насосном, газлифтном и является общей проблемой практически для всех месторождений на поздних стадиях разработки [24, 25].

Основными объектами, осложненными солеотложениями, являются призабойная зона пласта, оборудование и коммуникации системы добычи, сбора, транспорта и подготовки нефти, оборудование и коммуникации системы заводнения природными и оборотными пластовыми водами.

Прямые затраты на удаление солевых отложений из одной скважины могут достигать 2,5 млн долл., а затраты в связи с задержкой добычи – еще больше.

Эффективность мер по борьбе с отложением солей при добыче нефти зависит от комплексного подхода к решению данной проблемы. Необходимо знание физико-химических процессов, лежащих в основе образования солевых осадков, геолого-физические условия залегания нефти, особенности разработки нефтегазовых залежей и эксплуатации скважин.

8.3.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛАСТОВЫХ ВОД

Пластовые воды представляют собой сложные многокомпонентные системы, их общая минерализация может варьироваться в очень широких пределах и представляет собой [25]:

- вещества, находящиеся в воде в истинно растворенном состоянии и диссоциирующие на ионы (хлориды, сульфаты, карбонаты и гидрокарбонаты щелочных и щелочно-земельных металлов):

- главные ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} ;
- второстепенные ионы: NO_3^- ; NH_4^+ , Br^- , I^- , Li^+ , Ba^{2+} , и др.

В воде растворяется также некоторое количество нефтяных фракций и щелочных солей нафтенных кислот:

- газообразные вещества, растворенные в воде, – углеводородные газы, CO_2 , N_2 , O_2 и др.;

- вещества, находящиеся в воде в коллоидно-растворенном состоянии, – SiO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$;

- микроорганизмы.

Для характеристики свойств пластовых вод определяют следующие параметры:

- общую минерализацию воды (мг-экв)/л, мг/л, % масс. (классификация Вернадского):

- пресные ($0,001 \div 0,1 \%$);
- минерализованные ($0,1 \div 5,0 \%$);
- рассольные ($5 \div 35 \%$);
- жесткость воды (10 жесткости соответствует содержанию 10 мг/л CaO). Различают постоянную жесткость (содержание сульфатов и хлоридов Ca и Mg) – $H_{\text{п}}$; временную жесткость (содержание бикарбонатов Ca и Mg) – $H_{\text{в}}$ и общую жесткость – $H_{\text{общ}} = H_{\text{п}} + H_{\text{в}}$:
 - < 10 °Ж – мягкая;
 - $10 \div 20$ °Ж – средняя жесткость;
 - $20 \div 30$ °Ж – жесткая;
 - > 30 °Ж – очень жесткая.

• Определение содержания главных шести ионов (классификация по Сулину):

- I – сульфатно-натриевые;
- II – гидрокарбонатно-натриевые;
- III – хлор-магниевые;
- IV – хлор-кальциевые.

Принадлежность воды к определенному генетическому типу устанавливается по величине отношения мг-эквивалентов отдельных ионов [26].

- Определение концентрации водородных ионов $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$:
 - $\text{pH} = 7$ – нейтральная;
 - $\text{pH} > 7$ – щелочная;
 - $\text{pH} < 7$ – кислая среда.
- Анализ растворенных в воде газов.
- Бактериологический или микробиологический анализ.
- Определение некоторых физических свойств (температуры, плотности, запаха, цвета, прозрачности, вязкости, поверхностного натяжения, коэффициента термического расширения и пр.).

8.3.2. ХАРАКТЕРИСТИКА СОЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

В процессе разработки и эксплуатации нефтяных месторождений возникают солевые отложения с преобладанием следующих типов солей:

- кальцит – CaCO_3 ;
- гипс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- ангидрит – CaSO_4 ;
- барит – BaSO_4 ;
- баритоцелестин – $\text{Ba}(\text{Sr})\text{SO}_4$;
- галит – NaCl .

На поздних стадиях разработки залежей проявляются отложения сульфидных солей, главным образом, сульфида железа.

В целом осадки солевых отложений имеют сложный состав, включающий как минеральную, так и органическую часть. По данным исследований, наряду с углеводородными компонентами и продуктами

коррозии в составе солевых отложений могут присутствовать десятки различных минералов [27].

Органической составляющей солевых отложений в основном являются ароматические углеводороды, асфальтены, смолы, тонкорассеянный битум, тугоплавкие парафины, сернистые соединения. Входящие в состав адсорбционных слоев так же, как и в объем осадков солей, асфальтены, смолы и продукты коррозии, являясь коллоидами и обладая поверхностной активностью, за счет притяжения солеобразующих ионов могут превращаться в центры кристаллизации.

В зависимости от условий формирования структура солеотложений может быть различной.

Плотные микро- и мелкокристаллические структуры. В поперечном сечении таких отложений не удастся выделить отдельные слои, поскольку отложения представлены сравнительно однородными кристаллами длиной до 5 мм с равномерным включением твердых углеводородов. В ряде случаев эти отложения имеют накипеобразный (мягкая накипь) характер.

Плотные солевые отложения с преобладанием кристаллов средних размеров и включениями твердых и жидких углеводородов. На поперечном срезе образца отложений хорошо различимы следующие слои:

пристенный – мелкозернистый, толщиной 3–5 мм;

средний – преобладают кристаллы призматической или игольчатой формы длиной 5–12 мм. Иногда встречаются крупные игольчатые кристаллы длиной 15–18 мм;

наружный – состоит из крупных и средних кристаллов, пространство между которыми заполнено мелкими.

Плотные крупнокристаллические. Состоят из крупных игольчатых кристаллов длиной 12–25 мм, образующих каркас, между которыми находятся мелкие кристаллы солей и углеводородные соединения. В поперечном сечении этих отложений можно также выделить более плотный пристенный слой, по мере удаления от которого доля крупных кристаллов значительно увеличивается. В некоторых случаях отложения в НКТ представляют собой крупные одиночные кристаллы длиной 20–27 мм с включениями мелких у основания [28].

Причины выпадения солей в осадок. Основное условие отложения солей – образование их перенасыщенных растворов в попутно добываемой воде. Причины выпадения солей в осадок представлены на рис. 8.12.

Известно, что выпадение химического вещества в осадок из раствора происходит в том случае, если концентрация этого вещества или иона в растворе превышает равновесную, т.е. когда выполняется следующее неравенство:

$$C_i \geq C_{i,P}, \quad (8.8)$$

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



Рис. 8.12. Причины образование отложений солей

Из этого неравенства следует, что выпадение осадка может происходить либо за счет увеличения левой части (возрастания фактической концентрации соединения или иона, потенциально способного к выпадению в осадок), либо за счет уменьшения правой части (снижения равновесной концентрации соединения или иона) [29]. Первое из этих условий выполняется при смешивании вод разного состава, несовместимых друг с другом и растворении горных пород. Второе – при пересыщении вод в результате изменения термобарических условий, испарении воды, выделения газов.

Необходимо учитывать и то, что солеотложение проходит в сложных гидротермодинамических условиях в присутствии нефтяных компонентов, газовой фазы и механических примесей, оказывающих влияние на интенсивность процесса, характер и свойства осадков, формирующихся как в призабойной зоне пласта, так и в нефтепромысловом оборудовании.

На процесс смешения пластовых и закачиваемых вод решающим образом влияет используемый способ заводнения нефтяного месторождения.

При законтурном заводнении нагнетательные скважины располагаются за контуром нефтяной залежи, и закачиваемая вода нагнетается

в водоносную часть пласта. Очевидно, что она смешивается прежде всего с законтурной водой. Образующиеся при смешении несовместимых вод осадки выпадают в водоносной части пласта, изменяя ионный состав как законтурных, так и закачиваемых вод. В этом случае ионный состав попутно-добываемой воды напрямую зависит от объема воды, закачиваемой для поддержания пластового давления.

При внутриконтурном заводнении нефтяная залежь разрезается рядами нагнетательных скважин на отдельные блоки и закачиваемая вода непосредственно поступает в нефтяную часть пласта. В этом случае закачиваемая вода главным образом смешивается с остаточной водой. Под остаточной водой понимают капиллярную и рыхло связанную воды, находящиеся в порах нефтяного пласта. Эта вода характеризуется малой подвижностью и способна к перемещению только при достижении определенного перепада напора [30]. Ионный состав остаточной воды во многих случаях сходен с составом законтурных подошвенных вод. Однако в процессе геологического развития региона могут возникать условия, под воздействием которых состав тех и других вод претерпевает изменения.

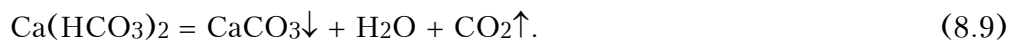
При внутриконтурном заводнении происходит поршневое вытеснение остаточной воды закачиваемой. В этом случае смешение происходит в нефтяном пласте в зоне непосредственного контакта. При несовместимости вод в пласте возможно образование нерастворимых осадков, затрудняющих процесс фильтрации нефти. Из-за разной проницаемости пропластков нефтяного пласта в добывающей скважине также происходит смешение остаточной воды, вытесняемой вместе с нефтью, с закачиваемой водой в различных соотношениях, что приводит к выпадению солей в призабойной зоне скважины. Этот фактор может оказывать решающее влияние на солеотложение при прорыве нагнетаемых вод в призабойную зону скважины.

Следует отметить, что законтурные и остаточные воды, длительное время находившиеся в контакте с породой, успевают прийти с ней в равновесное состояние. Закачиваемая вода, также взаимодействуя с породой, меняет свой ионный состав, обогащаясь карбонатами либо сульфатами, либо тем и другим. Содержание растворенных солей в породах может достигать 400 000 мг/л. Перемещаясь по пласту в процессе заводнения, закачиваемая вода будет стремиться к равновесному с породой состоянию при пластовых давлениях и температуре. При содержании в породе 0,2 % карбонатов и 0,4 % сульфатов равновесное насыщение воды этими ионами наступает через 30 сут. Это приводит к тому, что с остаточной водой взаимодействует закачиваемая вода совсем не того ионного состава, который характерен для нее в поверхностных условиях. А это в свою очередь способствует изменению растворимости отдельных компонентов. Так, например, при 20–25 °С растворимость CaCO_3 , CaSO_4 и BaSO_4 заметно увеличивается с повышением концентрации NaCl (максимальная растворимость CaCO_3 и BaSO_4 наблюдается при концентрации NaCl 120 мг/л, а CaSO_4 – при 150 мг/л NaCl).

Растворимость же самих минералов имеет сложную зависимость от температуры и давления. Как правило, увеличение температуры приводит к увеличению водной растворимости минерала. Аналогично, уменьшение давления приводит к уменьшению растворимости и в качестве эмпирического правила – растворимость большинства минералов уменьшается в два раза на каждые 48 МПа уменьшения давления. Но не все минералы подчиняются типичной температурной зависимости. Например, растворимость сульфата бария увеличивается в 2 раза в температурном диапазоне от 25 до 100 °С и далее во столько же раз уменьшается по мере приближения к 200 °С [32]. Сульфат кальция имеет максимальную растворимость при 40 °С.

Растворимость карбоната кальция увеличивается с уменьшением температуры.

Подъем по скважине добываемой продукции сопровождается снижением температуры и давления. Из продукции при снижении давления ниже давления насыщения выделяются газообразные компоненты (CO₂ и H₂S), что приводит к снижению содержания углекислоты в водной фазе и, как следствие, к смещению равновесия приведенной ниже химической реакции в правую сторону и выпадению карбоната кальция [31]:



Существенным фактором, оказывающим влияние, в особенности, на солеотложение в низкообводненных скважинах, является частичное испарение воды в газовую фазу в процессе разгазирования скважинной продукции. В процессе испарения воды происходит общее понижение растворимости солей, и в осадок могут перейти и растворимые в обычных условиях соли – хлориды щелочных и щелочноземельных металлов.

Заполнение пласта газообразным CO₂, проводимое с целью вторичного повышения нефтеотдачи, также может привести к солевым отложениям. При контакте воды с CO₂ образуется слабая угольная кислота, которая растворяет кальцит в пласте. Последовательное падение давления в пласте, окружающем эксплуатационную скважину, может заставить CO₂ выделяться из раствора и вызвать осаждение карбоната на перфорационных каналах и в порах пласта возле скважины. Образование солевых отложений в области скважин может снова вызвать уменьшение давления и дальнейшее осаждение.

Кинетику отложения солей определяют три группы факторов: химические и физические свойства пластовой системы (в основном, степень насыщения вод солями); технологические особенности системы разработки (давление нагнетания, степень промывки пласта рабочим агентом, активность системы воздействия); технические условия подъема жидкости по стволу скважины (рис. 8.13).

На различных стадиях разработки происходит изменение приоритетности факторов, способствующих отложению солей. На начальной

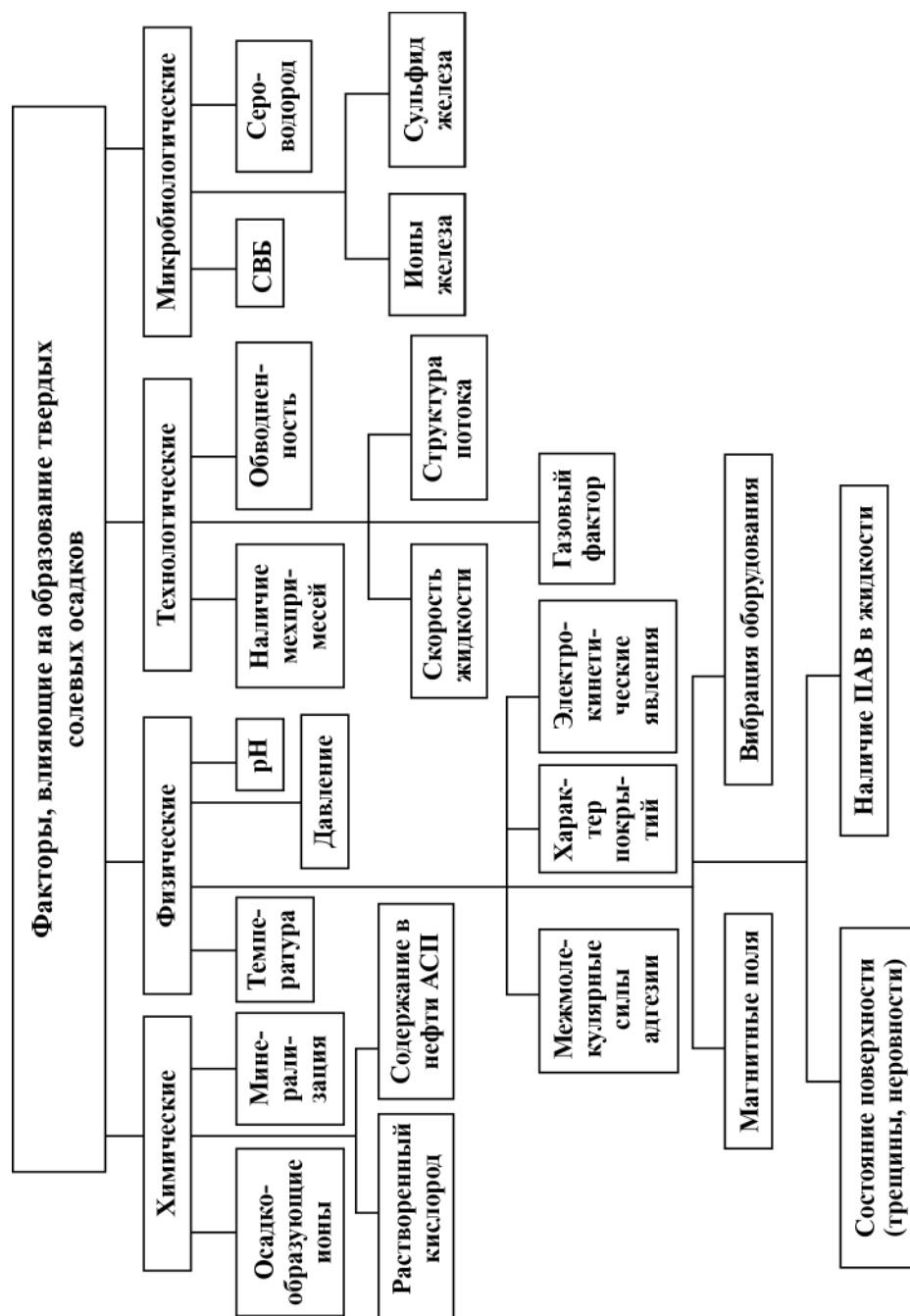


Рис. 8.13. Факторы, влияющие на образование солевых осадков

стадии обводненности наибольшее влияние оказывает пластовое давление и неоднородность пласта. На стадии интенсивного обводнения приобретает значение структурное положение скважин относительно внешнего контура нефтеносности (чем дальше, тем выше насыщение солями) [33].

Недопустимо развитие режима растворенного газа, так как нарушается термодинамическое равновесие, что способствует интенсивному солеобразованию. Увеличение скоростей потока снижает солеобразование. Использование активных систем воздействия на нефтяной пласт в сочетании с повышением давления нагнетания способствует снижению солеобразования. Использование различных МУН может способствовать как уменьшению, так и увеличению солеобразования.

8.3.3. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СОЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Отложения солей в нефтепромысловом оборудовании наблюдаются в виде мягкой накипи, а также в виде слоистой и монокристаллической структуры. Большинство отложений имеют кристаллическую структуру. Процесс их формирования представляет собой массовую кристаллизацию в сложных гидродинамических условиях, в широком интервале температур и пересыщении раствора солями в присутствии большого количества примесей, способных существенно влиять на характер и свойства образующихся осадков (рис. 8.14).

Первая стадия развития начинается с пересыщения раствора солями. Далее происходит образование молекулярных ассоциатов, которые под воздействием локальных флуктуаций ионов образуют маленькие кристаллы-зародыши. Эти кристаллы постепенно растут за счет адсорбции ионов на дефектных участках поверхности кристаллов, увеличивая свой размер. Причина роста зародышевых кристаллов обусловлена уменьшением свободной поверхностной энергии кристалла, которая стремительно уменьшается с увеличением радиуса частиц после того, как достигнут критический размер [34]. Это означает, что большие кристаллы будут продолжать свой рост, а также то, что малые могут раствориться снова. Таким образом, при достаточно большой степени пересыщения, формирование зародышевых кристаллов будет вызывать увеличение роста солевых отложений.



Рис. 8.14. Стадии образования солевых осадков

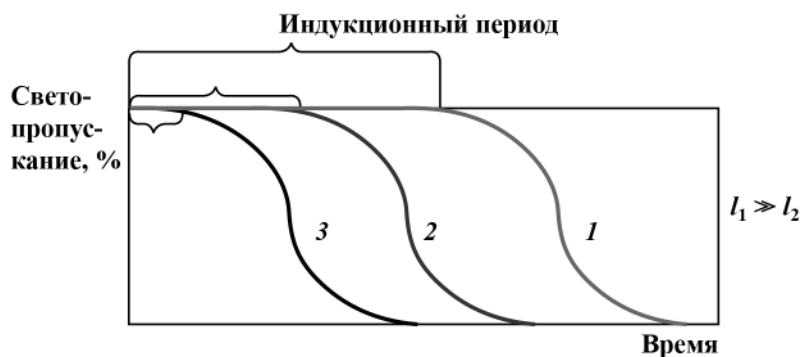


Рис. 8.15. Индукционный период зарождения кристаллов:
1 – с ингибитором I_1 ; 2 – с ингибитором I_2 ; 3 – без ингибитора

На рис. 8.15 легко прослеживаются три ярко выраженные участка, соответствующие трем стадиям кинетического процесса: скрытому превращению, видимому изменению концентрации солей и перекристаллизации. Начальный горизонтальный участок кривой соответствует времени, в течение которого пересыщенный раствор находится без видимых изменений. В этот период в растворе наблюдается постоянство концентраций солей, не меняется плотность, рефракция, коэффициент светопропускания. Этот период, получивший название индукционного (инкубационного, латентного), различен для каждого конкретного случая, его продолжительность зависит от общей минерализации и состава раствора, гидродинамики потока, температуры [27].

При наличии посторонних веществ в воде индукционный период может меняться в сторону уменьшения или в сторону увеличения. Если вещество способно адсорбироваться на зародышевых центрах кристаллизации, блокировать, прекращать или замедлять их рост, то оно увеличивает индукционный период, т.е. является ингибитором отложения солей. Эти же свойства, хотя и в меньшей степени, ингибиторы проявляют и на стадиях кристаллизации и перекристаллизации [24].

8.3.4. МЕТОДЫ БОРЬБЫ С ОТЛОЖЕНИЯМИ СОЛЕЙ

В настоящее время применение химических реагентов для борьбы с осложнениями в процессе эксплуатации нефтяных месторождений является наиболее эффективным методом в технико-экономическом отношении. Преимущества применения химических реагентов перед другими способами заключается в том, что химические продукты можно применять практически на любом нефтепромысловом объекте или его участке, можно оперативно менять их дозировку и технологию использования, подбирать марки химреагентов и их товарные формы применительно к конкретным условиям нефтепромысловых объектов [27].

Методы борьбы с отложениями солей представлены на рис. 8.16.



Рис. 8.16. Методы борьбы с отложениями солей

Наряду с химическими методами борьбы с отложением солей существуют и безреагентные, основанные на использовании физических явлений (электромагнитных, волновых, акустических), защитных покрытий, разделении потоков химически несовместимых вод в процессе эксплуатации залежей, конструктивных решениях и другие. Возможны и комбинированные подходы к решению проблемы. Исходя из экономической целесообразности в зависимости от условий и особенностей разработки залежей, наличия сырьевой базы, доступности технических средств и прочих факторов могут использоваться различные подходы в борьбе с данным явлением, однако в нефтепромысловой практике приоритетное распространение предотвращения солеотложений получили ингибиторные способы защиты скважин и оборудования.

8.3.5. ИНГИБИТОРЫ СОЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

По своей химической природе потенциальными ингибиторами солеотложений могут быть неионогенные полифосфаты, производные сульфокислот, органические производные фосфоновой и фосфорной кислот, низкомолекулярные поликарбоновые кислоты, полимеры и сополимеры кислот типа акриловой и малеиновой, различные композиции перечисленных соединений [25, 27–30].



Рис. 8.17. Типы ингибиторов солеотложения

Классификация ингибиторов солевых отложений представлена на рис. 8.17.

Ингибиторы солевых отложений по характеру и механизму действия на пересыщенные растворы подразделяются на:

- реагенты «порогового» действия (адсорбция на поверхности ультрамикроразродышей солей и нарушают их структуру, что препятствует их дальнейшему росту, соединению кристаллов между собой и прилипанию к поверхности оборудования);
- комплексообразователи и хелатообразователи (на стадии перенасыщенного раствора образуют с катионами щелочноземельных металлов водорастворимые анионные или хелатные комплексы);
- реагенты смешанного действия, проявляющие как свойства комплексообразователей, так и реагентов «порогового» действия.

Для получения наибольшего ингибирующего действия по отношению к неорганическим солям иногда в состав ингибитора вводят несколько типов веществ. Выпускаемые в последнее время многие ингибиторы представляют сложные композиционные составы [25, 34, 35].

ТПФН и ГМФН – используются для предотвращения отложений кальцита и гипса в скважинах и наземных коммуникациях при содер-

жании ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде до 1000 (мг-экв)/л [32]. Адсорбционный механизм действия.

Недостатки:

- малая термостабильность (при температуре $> 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ гидролизуются и переходят в ортофосфаты, образующие осадки с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+});
- трудность дозирования в зимний период (повышение вязкости рабочих растворов в концентрации 10–50 г/л);
- стимулирование развития синезеленых водорослей при попадании в водоемы.

Органические эфиры фосфорной кислоты (органوفосфаты) (рис. 8.18). Представлены продуктами фосфорилирования алифатических спиртов, алкилфенолов, аминоспиртов, а также их оксиалкилпроизводных [28].

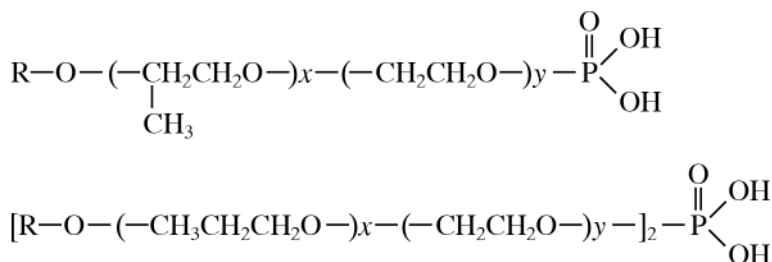


Рис. 8.18. Примеры органических эфиров фосфорной кислоты:
R=C8–C17 – алкил- или алкилфенил-, $x = 2-6$, $y = 12-22$

Промышленностью выпускаются эфиры фосфорной кислоты под торговыми наименованиями «Синтаф», «Оксифос», «Фосфол» и др.

Фосфоновые кислоты и их соли (органопосфонаты) (рис. 8.19). Характерная особенность этих соединений – наличие одной и более групп – $\text{C}-\text{PO}(\text{OH})_2$.

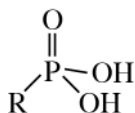


Рис. 8.19. Пример фосфоновой кислоты

Оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), ее соли, а также производные на их основе – наиболее распространенные реагенты, используемые в качестве ингибиторов отложения солей кальция, магния, бария и железа на различных поверхностях, а также для стабилизационной обработки воды в замкнутых системах охлаждения. Аммониевые соли ОЭДФ (реагент СНПХ-5301) используют для защиты нефтепромыслового оборудования от отложений, содержащих соли Mg, Ba, Ca, Sr, при дозировках 0,1–20 г/м³ [31].

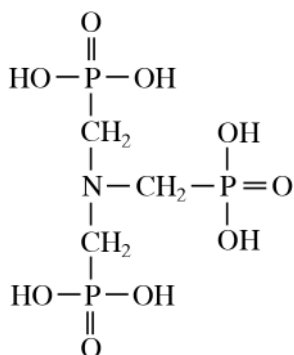


Рис. 8.20. Пример аминокислоты

Аминокислоты и их соли (аминокислоты) (рис. 8.20). Нитрилтриметиленфосфоновая кислота (НТФ, ИСБ-1, Инкредол) – наиболее известный представитель данной группы соединений.

Аминокислоты применяют в качестве ингибиторов отложения сульфатов и карбонатов магния и кальция с оптимальной дозировкой 2–10 г/м³. Отмечена возможность их применения в кислой, щелочной и нейтральной средах с максимальной эффективностью при pH < 7. В их присутствии выпадающие соли меньше адсорбируются на твердой поверхности, чем в присутствии полифосфатов.

Аминокислоты и их соли (аминокислоты). Большинство реагентов, применяемых за рубежом, относится к этому классу соединений (реагенты типа DEGWEST, Dowell, Bregwest, SP и др.).

Наиболее известными представителями являются этилендиамин-N,N,N',N'-тетраметилфосфоновая кислота (ПАФ-2) (рис. 8.21):



Рис. 8.21. Структурная формула реагента ПАФ-2

2-оксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетраметилфосфоновая кислота (ДПФ-1) (рис. 8.22):

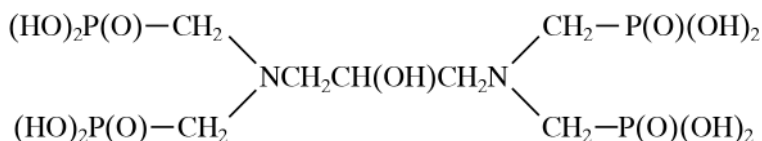


Рис. 8.22. Структурная формула реагента ДПФ-1

Основным преимуществом фосфорорганических ингибиторов является их высокая эффективность при сравнительно малых расходах (1–2 мг/л).

Кроме фосфорорганических ингибиторов солей для этих целей могут применяться водные растворы сополимеров акриловой кислоты и метакрилата натрия (Корексит-7647), гидролизированный полиакрилонитрил (Гипан), полиакриламид (ПАА).

Полимерные реагенты в последнее время чаще используются в композициях, в которых требуется сочетание ингибирования коррозии и отложений солей. При этом получение композиций типа полимер – комплексон, полимер – неорганический полифосфат позволяет за счет синергизма эффективней защищать оборудование от различных видов отложений, коррозионных разрушений, чем исходные компоненты при одновременном снижении стоимости композиции.

Перспективными являются работы по созданию многофункциональных композиционных и более дешевых ингибиторов солевых отложений, например, использование продуктов окисления гидролизного лигнина, которые по химическому составу представляют собой смесь азотсодержащих поликарбоновых кислот с системой сопряженных хромофоров, имеющих в бензольном ядре заместители типа $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CO}_2-$, $-\text{O}_2-$.

Наиболее значительный прогресс в области разработки ингибиторов солевых отложений достигнут в США, Канаде, Великобритании, Франции, Швеции и других странах. В зарубежной практике широкое распространение получили так называемые ингибиторы «порогового действия», блокирующие зарождающиеся центры кристаллизации и подавляющие рост кристаллов солей, удерживая их таким образом во взвешенном состоянии. К таким ингибиторам относятся неорганические полифосфаты, органические фосфаты и фосфонаты, соли сульфокислот, алкил- и арилсульфонаты и др. Органические ингибиторы порогового действия обычно применяются в виде 20–30%-ных водных растворов с добавкой спиртов для понижения температуры застывания [34].

Для предупреждения солей отложений полифосфаты используются либо в твердом виде, либо в виде растворов с синергическими добавками. Твердые полифосфаты довольно медленно растворяются и успешно применяются на забое скважины и в трещинах гидроразрыва пласта. При ГРП твердые полифосфаты позволяют избежать образования солевых осадков от 0,5 до 6 лет. Недостаток их в том, что при низких значениях pH пластовых вод резко увеличивается растворимость реагентов, а кислотные обработки приводят к выпадению ортофосфата кальция. Дешевле оказалось применение жидких полифосфатов, однако при этом сокращалось время нахождения их в пласте.

8.3.6. ТРЕБОВАНИЯ К ИНГИБИТОРАМ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

Многолетняя практика применения на различных объектах позволила сформулировать основные требования, предъявляемые к ингибиторам солей отложений:

- предотвращение отложений неорганических солей при малых концентрациях ($< 0,001$ % в добываемой воде);
- устойчивость при хранении и транспортировке, совместимость с другими реагентами, низкая коррозионная активность;
- сохранение ингибирующих свойств в пластовых условиях;
- хорошая растворимость в минерализованных водах различного состава (в том числе с содержанием Ca^{2+} до 15000 мг/л);
- универсальность действия по отношению к различным типам отложений;
- низкие температуры застывания товарных форм жидких ингибиторов;
- соответствующие адсорбционные характеристики в зависимости от условий применения ингибитора (не менее 2 мг/г породы и медленная десорбция для обработки ПЗП добывающих скважин; не более $0,001$ мг/г породы для обработки воды, закачиваемой в нагнетательные скважины);
- высокая эффективность действия и технологичность применения.

Эффективность ингибиторов солеотложения оценивается по образованию осадка на поверхности или по изменению концентрации осадкообразующих ионов в объеме солевого раствора.

Существует метод оценки эффективности действия ингибитора, основанный на изменении величины индукционного периода появления твердой фазы в объеме раствора, что фиксируется по интенсивности проходящего через раствор света, оптической плотности, изменению электропроводности раствора и другим показателям [24].

Порядок практического подбора ингибитора включает в себя оценку агрегатного состояния, определение нерастворимых в воде примесей, определение совместимости ингибитора с пластовой водой, оценку ингибирующей активности, определение коррозионной активности, исследование влияния ингибитора на качество подготовки нефти, испытание на термическую стабильность.

Оптимальный расход ингибиторов солеотложений составляет, в большинстве случаев, от 5 до 35 г/м³ в зависимости от марки ингибитора и объекта защиты от солеотложений.

Технология применения ингибиторов солеотложения зависит от расположения зон солеотложения, свойств реагента, характеристики призабойной зоны пласта, конструктивных особенностей скважины, наземного оборудования, коммуникаций и т.д. Для повышения надежности защиты определенной зоны ингибитор вводят непосредственно в зону или поблизости от нее [28].

Основные способы применения ингибиторов солеотложения включают в себя:

- непрерывную подачу в затрубное пространство скважины наземными дозирующими устройствами;
- периодическую подачу ингибитора в затрубное пространство скважин;

- периодическое задавливание ингибитора в призабойную зону продуктивного пласта (для защиты призабойной зоны, внутрискважинного и устьевого оборудования, наземного оборудования и коммуникаций);

- периодическое задавливание ингибитора в призабойную зону продуктивного пласта при гидроразрыве;

- дозирование глубинными дозаторами во внутрискважинное оборудование;

- дозирование в воду, нагнетаемую в пласт для поддержания пластового давления;

- дозирование ингибитора в наземное оборудование и коммуникации (системы сбора, транспорта, промышленной подготовки нефти);

- ввод ингибитора в поток подаваемого газа (газлифтные скважины).

Независимо от способа применения ингибитора нефтепромысловый объект или соответствующая его часть предварительно должны быть тщательно очищены от осадков солей, АСПО и т.д. Дозирующие устройства для подачи ингибитора достаточно разнообразны, в том числе используются контейнеры для подачи в скважину гранулированного ингибитора.

При всех способах эксплуатации скважин после задавливания ингибитора в призабойную зону пласта скважина выдерживается 12–24 часа для адсорбции ингибитора в пористой среде, и только потом пускается в эксплуатацию. Повторная закачка реагента в призабойную зону осуществляется при снижении содержания ингибитора в попутно добываемой воде до минимально допустимого уровня (определяемого конкретно для данного типа ингибитора и условий его применения) [32].

Различные методы подачи ингибиторов солеотложения имеют как свои достоинства, так и свои недостатки.

К преимуществам методов постоянного дозирования относятся:

- поддержание постоянного содержания реагента в воде, необходимого для достижения максимальной эффективности;

- возможность оперативного изменения содержания реагента в жидкости в зависимости от интенсивности солеотложения;

- создание условий, при которых используется весь объем реагента, минимизация его невозвратимых потерь.

Недостатками методов постоянного дозирования являются:

- невозможность защиты призабойной зоны от отложения солей;
- необходимость установки дополнительного оборудования (насосы, дозирующие устройства и т.д.);

- дополнительные эксплуатационные затраты, связанные с обслуживанием дозирующего оборудования.

Преимуществами способа периодического задавливания ингибитора в призабойную зону пласта являются:

- возможность защиты как призабойной зоны, так и нефтепромыслового оборудования;

- отсутствие дополнительных капитальных и эксплуатационных затрат на установку и обслуживание дозирующего оборудования.

Недостатками подачи ингибитора в ПЗП являются:

- невозможность практического управления процессом неравномерной десорбции ингибитора и выноса его из пласта с добываемой жидкостью;

- невозвратимые потери ингибитора за счет адсорбции его на породе;

- потери добычи нефти, связанные с вынужденными остановками скважин при задавливании ингибитора в ПЗП и выдержке для его адсорбции;

- дополнительные эксплуатационные затраты, связанные с задавливанием ингибитора в пласт.

Нефтепромысловая практика показывает, что даже при должной организации работ по предупреждению солеотложений в ПЗП, скважинах и оборудовании периодически возникает необходимость удаления солевых отложений. В зависимости от состава, характера и места образования солевых отложений применяются механические и химические способы их удаления.

8.3.7. ХИМИЧЕСКИЕ УДАЛИТЕЛИ СОЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Методы очистки от солевых отложений с применением кислот.

Наибольшее распространение для удаления отложений солей получили соляная кислота, а также, в значительно меньших масштабах, органические кислоты: лимонная, уксусная, адипиновая, муравьиная, щавелевая, сульфаминовая и их смеси [25].

Метод кислотной обработки основан на способности кислот вступать в реакцию с компонентами осадка, прежде всего с карбонатами, в результате чего нерастворимые соединения переходят в растворимые.

На практике используются 3%-ные и 15–18%-ные растворы кислотных удалителей.

Время обработки кислотой зависит от состава и характера отложений. Чем выше плотность осадка, тем больше времени требуется для его удаления. Большое значение имеет правильный выбор начальной концентрации кислоты. При недостатке кислоты не достигается полного удаления отложений; при избытке кислоты удорожается процесс обработки.

При выборе рабочей концентрации HCl необходимо иметь в виду, что более концентрированные растворы соляной кислоты сильнее корродируют оборудование и требуют более эффективной защиты от коррозии; их отработанные растворы из-за присутствия CaCl₂ более тяжелые и вязкие, что затрудняет их перекачку.

Повышение температуры кислотной обработки от 20 до 100 °C увеличивает скорость растворения осадков примерно в 2 раза. При повышении давления скорость растворения сильно снижается [29].

В связи с гетерогенным характером солевых отложений и содержанием в них тяжелых компонентов нефти можно предположить, что на скорость взаимодействия осадка с кислотой будут влиять поверхностно-активные вещества. Экспериментальные исследования кислотных микроэмульсий для удаления солевых отложений дают противоречивые результаты: ПАВ могут как ускорять процесс кислотного растворения, так и замедлять его, а могут не оказывать никакого действия.

Вероятно, в данной ситуации, могут происходить следующие различные процессы:

- из зоны реакции, вследствие пенообразования, удаляется CO_2 , в результате чего реакция взаимодействия кислоты с осадком ускоряется;
- часть кислоты расходуется на образование пены и выводится из зоны реакции, поэтому процесс растворения замедляется, в результате адсорбции ПАВ на поверхности отделений возникает энергетический барьер, препятствующий растворению;
- в результате диспергирующего действия ПАВ с поверхности отложений удаляется АСПО, что облегчает доступ кислоты к солевым составляющим осадка.

Результирующая скорость процесса растворения будет зависеть от соотношения скоростей указанных процессов.

Органические кислоты можно применять там, где использование соляной кислоты нежелательно. Органические кислоты растворяют карбонатные отложения гораздо медленнее соляной кислоты, но и скорость коррозии гораздо ниже. Условиями применения органических кислот является циркуляция 1–10%-ных растворов в течение 3–4 часов со скоростью 0,5–1,8 м/с при 95–100 °С.

Методы очистки с применением щелочных удалителей и комплексонов. Кислотная очистка от гипсовых отложений малоэффективна. Большой эффект дает метод конверсии осадка, заключающийся в обработке осадка сначала щелочным агентом (NaOH , Na_2CO_3) по реакциям:



Растворы соды (Na_2CO_3) пригодны для обработки рыхлых и слоистых осадков, для плотных осадков применяется 20–30%-ный раствор гидроксида натрия (NaOH).

Образующиеся гидрат окиси кальция и карбонат кальция затем удаляются промывкой HCl .

При разработке универсального метода удаления солевых отложений обратили внимание на то, что некоторые соединения образуют с катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и другими хорошо растворимые в воде комплексные соединения, которые не образуют вторичных осадков и легко выводятся из системы. Первым удалителем такого типа, опробованным еще в 1952 г., была этилендиаминтетрауксусная кислота и ее соли [33].

Те же закономерности были установлены для систем, в которых комплексообразование ионов металлов осуществляется с помощью мак-

роциклических лигандов-криплатов, представляющих собой трехмерные лиганды с полостью, обрамленной тремя углеродными цепями, включающими гетероатомы.

Экспериментально установлено, что устойчивость комплексных соединений ионов металлов с лигандами определяется соотношением размеров иона металла и полости лиганда. Наибольшая прочность макроциклических комплексов достигается, когда полость плотно «обхватывает» ион металла. Если полость слишком велика или мала, устойчивость комплексов уменьшается.

Многие комплексообразующие ингибиторы солеотложений могут служить и их удалителями.

Общим недостатком комплексонов является то, что устойчивость комплексов с различными катионами лежит в строго определенных, довольно узких пределах значений pH и температур.

Промывочные композиции на основе комплексонов делятся на кислые и щелочные; соответствующие добавки придают буферность промывочным растворам и увеличивают скорость растворения отложений. В состав композиций входят такие ингибиторы коррозии и восстановители для перевода Fe^{3+} в Fe^{2+} , который быстрее связывается в растворимый комплекс.

Композиции для удаления солевых отложений на основе комплексонов готовятся непосредственно на месте применения, так как они неустойчивы при транспортировке и хранении.

Наиболее успешно композиционные удалители на основе комплексонов используются в США, Франции, Норвегии.

Очистка оборудования с помощью химических удалителей может осуществляться двумя способами:

- заполнением объема очищаемого оборудования рабочим раствором удалителя с последующей выдержкой (так называемый метод кислотной или щелочной ванны);
- многократной циркуляцией рабочего раствора удалителя с отводом выделяющихся продуктов реакции.

Основные задачи в области защиты нефтегазопромыслового оборудования от солевых отложений:

- разработка более дешевых, не содержащих фосфора, ингибиторов;
- разработка надежных систем дозирования ингибитора пропорционально росту обводненности добываемой скважинной продукции;
- разработка более эффективных удалителей гипсовых отложений;
- разработка надежных методов неразрушающего контроля толщины отложений.

Литература

1. Мазепа Б.А. Защита нефтепромыслового оборудования от парафиновых отложений. – М.: Недра, 1972. – 120 с.

2. *Рогачев М.К., Стрижнев К.В.* Борьба с осложнениями при добыче нефти. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2006. – 295 с.
3. *Тронов В.П.* Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. – М.: Недра, 1970. – 192 с.
4. *Персиянцев М.Н.* Добыча нефти в осложненных условиях. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 653 с.
5. *Сизая В.В.* Химические методы борьбы с отложениями парафина: Экспресс-информ. Сер. Нефтепромысловое дело. – М.: ВНИИОЭНГ, 1977. – 44 с.
6. *Оленев Л.М., Миронов Т.П.* Применение растворителей и ингибиторов для предупреждения образования АСПО. – М.: ВНИИОЭНГ, 1994. – 33 с.
7. *Химические реагенты в добыче и транспорте нефти: Справочник* / Д.Л. Рахманкулов, С.С. Злотский, В.И. Мархасин и др. – М.: Химия, 1987. – 144 с.
8. *Марьин В.И., Акчуринов В.А., Демахин А.Г.* Химические методы удаления и предотвращения образования АСПО при добыче нефти. – Саратов: Изд-во ГосУНЦ «Колледж», 2001. – 156 с.
9. *Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А.* Способы борьбы с отложениями парафинов при добыче и обработке углеводородного сырья. – М.: ИРЦ Газпром, 1998. – 77 с.
10. *Тронов В.П.* Взаимовлияние смежных технологий при разработке нефтяных месторождений. – Казань: Изд-во «Фэн» АН РТ, 2006. – 736 с.
11. *Глущенко В.Н., Силин М.А., Герин Ю.Г.* Нефтепромысловая химия. Т. 5: Предупреждение и устранение асфальтосмолопарафиновых отложений. – М.: Интер-контакт Наука, 2009. – 475 с.
12. *Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н.* Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск: Наука, 1995. – 192 с.
13. *Ибрагимов И.Г., Тронов В.П., Гуськова И.А.* Теория и практика методов борьбы с органическими отложениями на поздней стадии разработки нефтяных месторождений // Нефтяное хозяйство, 2010. – 240 с.
14. *Каменищikov Ф.А.* Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений растворителями. – М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевский институт компьютерных исследований, 2008. – 384 с.
15. *Улиг Г.Г., Ревы Р.У.* Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
16. *Катионные ПАВ – эффективные ингибиторы в технологических процессах нефтегазовой промышленности* / Н.А. Петров, Б.С. Измухамбетов, Ф.А. Агзамов, Н.А. Ногаев; Под ред. Ф.А. Агзамова. – СПб.: Недра, 2004. – 408 с.
17. *Рахманкулов Д.Л., Зенцов и др.* Ингибиторы коррозии. Т.3: Основы производства отечественных ингибиторов коррозии. – М.: Изд-во «Интер», 2005. – 346 с.
18. *Вяхирев Р.И. и др.* Обзор проблем коррозии и ингибиторной защиты трубопроводов с сероводородсодержащей продукцией в целях оценки перспектив эксплуатации газопроводов УКПГ-ГПЗ на Оренбургском газоконденсатном месторождении. – М.: ВНИИОЭНГ, 1996. – 60 с.
19. *Саакян Л.С., Ефремов А.П., Соболева И.А.* Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования. – М.: Недра, 1988. – 211 с.
20. *Саакян Л.С., Ефремов А.П.* Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии. – М.: Недра, 1982. – 227 с.
21. *Защита* нефтепромыслового оборудования от коррозии / Э.М. Гутман, К.Р. Низамов, М.Д. Гетманский, Э.А. Низамов. – М.: Недра, 1983. – 152 с.
22. *Защита* газопроводов нефтяных промыслов от сероводородной коррозии / Э.М. Гутман, М.Д. Гетманский, О.В. Клапчук, Л.И. Кругман. – М.: Недра, 1988. – 200 с.
23. *Каменищikov Ф.А., Черных Н.Л.* Борьба с сульфатвосстанавливающими бактериями на нефтяных месторождениях. – М.: Ижевск, ИКС, 2007. – 412 с.
24. *Кацавцев В.Е., Гаттенбергер Ю.П., Люшин С.Ф.* Предупреждение солеобразования при добыче нефти. – М.: Недра, 1985. – 215 с.
25. *Кацавцев В.Е., Мищенко И.Т.* Солеобразование при добыче нефти. – М.: Орбита-М, 2004. – 432 с.

26. *Осложнения в нефтедобыче*/Н.Г. Ибрагимов, А.Р. Хафизов, В.В. Шайдаков и др.; Под ред. Н.Г. Ибрагимова. – Уфа: ООО «Монография», 2003. – 302 с.
27. *Толстых Л.И.* Физико-химические основы применения химических реагентов в нефтегазодобыче для защиты от коррозии, АСПО и солевых отложений. – М.: ГАНГ им. И.М. Губкина, 1996. – 46 с.
28. *Кацавцев В.Е., Мищенко И.Т.* Прогнозирование и контроль солеотложений при добыче нефти: Учебное пособие. – М.: Изд. «Нефть и газ», 2001. – 134 с.
29. *Нефтепромысловая химия. Осложнения в системе пласт–скважина–УППН: Учебное пособие*/В.Н. Глущенко, М.А. Силин, О.А. Пташко, А.В. Денисова. – М.: МАКС Пресс, 2008. – 328 с.
30. *Антипин Ю.В., Валеев М.Д., Сыртланов А.Ш.* Предотвращение осложнений при добыче обводненной нефти. – Уфа: Баш. кн. изд-во, 1987. – 168 с.
31. *Бабалян А.Г.* Физико-химические процессы в добыче нефти. – М.: Недра, 1974. – 200 с.
32. *Гарифуллин Ф.С.* Предупреждение образования комплексных сульфидсодержащих осадков в добыче обводненной нефти. – Уфа: УГНТУ, 2002. – 267 с.
33. *Ибрагимов Л.Х., Мищенко И.Т., Челоянц Д.К.* Интенсификация добычи нефти. – М.: Наука, 2000. – 414 с.
34. *Ингибиторы отложения солей*/П.Е. Чапланов и др.//ТО. Сер. Нефтехимия и сланцепереработка. – М.: ЦНИИТЭНефтехим. – Вып. 5. – 1989. – 59 с.
35. *Дятлова Н.М., Темкин В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.

9

ПРОМЫСЛОВАЯ ПОДГОТОВКА НЕФТИ И ВОДЫ

На долю России приходится ~12 % мировых разведанных запасов нефти и примерно 9 % на ее добычу.

Доля РФ в мировых разведанных запасах газа составляет 21,4 % и примерно 5,5 % его добычи.

В 2010 и 2011 годах Россия заняла первое место в мире по добыче нефти и второе место по добыче газа.

Добыча нефти на месторождении представляет собой непрерывное многотоннажное производство, включающее основные этапы:

I этап – извлечение из недр пластовой нефти с сопутствующими ей водой и газом к забоям добывающей скважины и подъем скважинной продукции от забоев на поверхность, учет количества добытой нефти и воды.

II этап – компенсация добытой из недр нефти обратной закачкой в залежь подготовленной добытой воды и воды из других источников, учет количества закачиваемой воды в пласт.

III этап – сбор и внутрипромысловый транспорт продукции добывающих скважин от их устьев до замерных установок (ЗУ), дожимных насосных станций (ДНС) и центральных пунктов сбора (ЦПС).

Этап 3 включает в себя:

- промышленную подготовку нефти до товарной кондиции;
- подготовку попутно добываемой воды для ее утилизации с целью поддержания пластового давления (ППД);
- коммерческий учет количества товарной нефти и ее сдача товаро-транспортным организациям.

В настоящее время обводненность скважинной продукции в нефтедобывающей отрасли России превышает 86 %, поэтому, в сочетании с низкими значениями нефтеотдачи, задача подготовки попутной пластовой воды для ее утилизации в системе ППД приобретает важное значение.

Особо следует отметить возрастающую роль химических реагентов, так как современные способы и приемы обезвоживания и обессоливания нефтей, особенно тяжелых, при подготовке воды эффективны в сочетании с такими реагентами, как деэмульгаторы, флокулянты, коагулянты.

В данных материалах уделено внимание коллоидно-химическим основам образования и разрушения водонефтяных эмульсий, обзору технологий подготовки нефти и воды, характеристике и механизмам действия химических реагентов, принципам их получения или выбора в зависимости от физико-химических характеристик скважинной продукции и условий ее разделения.

9.1. ПРОМЫСЛОВАЯ ПОДГОТОВКА СКВАЖИННОЙ ПРОДУКЦИИ

Различают понятия сырая нефть и товарная нефть (ГОСТ Р 51858–2002).

Сырая нефть (скважинная продукция) – это нефть, извлекаемая на поверхность, и содержащая смесь углеводородов широкого физико-химического состава, пластовую воду с растворенными солями; попутные углеводородные газы (от C_1 до C_4), кислые газы (H_2S , CO_2), а также механические примеси – твердые частицы (песок, глина, известняк и т.д.).

Товарная нефть (нефть) – это продукция, подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованиями действующих нормативных и технических документов, принятых в установленном порядке.

В 2011 г. в России было добыто 511 млн т нефти. Попутно с нефтью добывается нефтяной газ (C_1 – C_4 ; содержание C_1 – 65–85 %).

Газовый фактор (ГФ) – это количество сопутствующего газа (m^3), полученного при добыче 1 т нефти. Он изменяется в зависимости от месторождения и, как правило, понижается с увеличением времени от начала разработки. Минимальный ГФ $\sim 25 m^3/t$ нефти, средний $\sim 100 m^3/t$ нефти. Отмечаются и высокие значения ГФ – 800–840 m^3/t нефти.

В 2011 г. в России было добыто попутного газа более 51 млрд m^3 , что составляет 8,41 % от количества добытого природного газа.

Обводненность скважинной продукции в России в настоящее время в среднем выше 86 %, на отдельных месторождениях 92–93–98 %, т.е. ежегодно добывается порядка 3,14 млрд т воды. Таким образом, при обводненности 86 % с 1 т нефти извлекают более 6 т воды, при обводненности 90 % – 9 т воды, соответственно при обводненности 95 % – 19 т воды, которую необходимо подготовить, прежде чем закачивать в пласт, или сбросить на поверхности, или использовать на другие нужды.

Однако не только вода требует подготовки, но также и товарные нефть и газ.

Товарная нефть в свою очередь подразделяется по качеству на ряд групп нефтей, подготовленных к транспорту (табл. 9.1.). [Нормы значений показателей подготовки товарной нефти (ГОСТ Р 51858–2002)].

Таблица 9.1

Группы качества товарных нефтей

Показатель	Норма для нефти			Метод испытания
	Группы			
	1	2	3	
1. Массовая доля воды, %, не более	0,5	0,5	1,0	ГОСТ 2477
2. Концентрация хлористых солей, мг/дм ³ , не более	100	300	900	ГОСТ 21534
3. Массовая доля механических примесей, %, не более	0,05	0,05	0,05	ГОСТ 6370
4. Давление насыщенных паров, кПа (мм рт.ст.), не более	66,7 (500)	66,7 (500)	66,7 (500)	ГОСТ 1756
5. Содержание хлорорганических соединений, млн ⁻¹ (ppm)	Не нормируется. Определение обязательно			АСТМД 4929-99 стандартный метод определения органических хлоридов, содержащихся в сырой нефти

Для получения товарной нефти и попутного газа, а также воды, которую можно было бы снова возвратить в пласт, применяют специальные технологические установки подготовки нефти, газа и воды, представляющие собой комплекс блочного автоматизированного оборудования и аппаратов, в которых последовательно и непрерывно происходят процессы обезвоживания и обессоливания нефти, очистки от H₂S и CO₂ и осушки газа, а также очистки пластовой сточной воды от капель нефти, механических примесей, соединений железа, от H₂S, CO₂ и O₂.

9.2. ПОДГОТОВКА ТОВАРНОЙ НЕФТИ

9.2.1. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ И ВОДЫ

На первом начальном этапе разработки нефтяных месторождений, как правило, добывают безводную нефть, поэтому промысловая система сбора и подготовки технологически проста, с минимальным набором оборудования и сооружений.

С появлением воды в скважинной продукции и с прогрессирующей обводненностью к системам сбора предъявляются новые требования, которые связаны с необходимостью:

- транспортирования по промысловым трубопроводам вязких эмульсий;

- разрушения этих эмульсий;
- обезвоживания и обессоливания нефти;
- разрушения или утилизация промежуточных слоев;
- очистки и использования сточных вод.

Теория и практика промысловой подготовки нефти и воды за последние 30 лет обогатилась новыми знаниями, которые позволяют эффективно решать современные задачи в этой области.

При выборе технологий подготовки нефти и воды следует:

- учитывать размеры месторождения и продолжительность его эксплуатации;
- учитывать методы разработки месторождения и способы воздействия на пласт (в том числе заводнения, физико-химические методы и т.д.);
- учитывать физико-химические свойства нефти, пластовой воды и образуемых ими эмульсий;
- использовать оптимальные условия процессов разрушения эмульсий и очистки промысловых вод;
- соблюдать требования к качеству подготовленной нефти и воды.

9.2.2. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ПРИ НЕФТЕДОБЫЧЕ

При подъеме обводненной нефти от забоя скважины до ее устья и дальнейшем движении по промысловым коммуникациям (трубопроводам, аппаратам) происходит непрерывное перемешивание нефти с водой, сопровождаемое образованием стойких эмульсий.

Стойкость эмульсий определяется:

- размерами капель;
- прочностью бронирующих оболочек, возникающих на поверхности капель, в результате адсорбции на границе раздела фаз нефть – вода природных эмульгаторов (асфальтенов, смол, тугоплавких парафиновых углеводородов и др.), а также частиц механических примесей и продуктов коррозии нефтепромыслового оборудования.

Критические размеры капель, которые могут существовать в потоке при данном гидродинамическом режиме, определяются большим числом факторов, и, в первом приближении, могут быть описаны уравнением А.Н. Колмогорова:

$$d_{кр} = 5 \sqrt{\frac{L^2 \cdot \sigma^3}{u^6 \cdot k \cdot \rho}}, \quad (9.1)$$

где $d_{кр}$ – критический диаметр капли; σ – поверхностное натяжение; k – коэффициент, учитывающий вязкость воды и нефти; ρ – плотность внешней среды; L – масштаб пульсации; u – скорость потока.

На степень дисперсности капель эмульсии при совместном движении воды и нефти в первую очередь влияют скорость потока u , вели-

чина поверхностного натяжения σ на границе раздела фаз и масштаб пульсации L .

Скорость потока при движении водонефтяной смеси от забоя скважины до конечных пунктов транспортирования изменяется в широких пределах.

Особенно большие изменения скорости, а следовательно и дисперсности, наблюдаются при прохождении через штуцерирующие устройства, газовые сепараторы, центробежные насосы. В этих местах скорость потока и турбулентность возрастают в десятки и даже сотни раз, что при всех прочих равных условиях приводит к уменьшению диаметров глобул воды также в десятки и сотни раз.

Установлено, что основным узлом промышленной системы сбора, на котором резко увеличивается степень дисперсности эмульсии, является газовый сепаратор.

9.2.3. МЕХАНИЗМ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ КАПЕЛЬ

Для разрушения крупной капли на несколько более мелких (механизм по П.А. Ребиндеру) необходимо создать такие условия (например, перепад давления), при которых происходило бы предварительное вытягивание сферической капли в цилиндр (или нитевидную частицу), произвольно распадающийся на мелкие сферические капли.

Другие авторы (Л.Я. Кремнев, А.А. Равдель) допускают, что капля под воздействием градиента давления может принимать форму эллипсоида, который разделяется на две капли.

Эффект дробления капель при движении эмульсии по трубопроводу в турбулентном режиме обусловлен неодинаковой скоростью движения по его сечению. В результате на поверхность капель действуют различные динамические напоры, обуславливающие деформацию этих капель и последующий их распад на более мелкие.

Таким образом, из-за неравномерности пульсаций в турбулентном потоке возникают зоны, в которых возможно существование капель воды различных диаметров. Это предопределяет неустойчивость системы и выражается в ее стремлении к разрушению эмульсии и укрупнению глобул за счет внутренних сил, направленных на уменьшение свободной поверхности энергии.

Однако этим тенденциям противостоят другие, связанные с уменьшением абсолютного значения межфазного натяжения σ на границе раздела фаз нефть–вода в результате адсорбционных процессов и упрочнения бронирующих оболочек кристаллами парафина и частицами механических примесей на границе раздела фаз. Этот процесс получил название «старения» эмульсии.

9.2.4. ОБРАЗОВАНИЕ БРОНИРУЮЩИХ ОБОЛОЧЕК-ОЛЕОГЕЛЕЙ

Исследования Д.Н. Левченко с сотрудниками показали, что основными пленкообразующими компонентами бронирующих оболочек яв-

ляются асфальтены, смолы, порфирированные комплексы ванадия и другие коллоидно-диспергированные в нефти вещества, выполняющие функции природных эмульгаторов. Если удалить их при помощи суперцентрифуги, нефть теряет способность образовывать стойкие эмульсии. В этой связи механизм возникновения прочных бронирующих оболочек-олеогелей на каплях пластовой воды представляется как комплекс последовательно протекающих процессов:

- адсорбции коллоидно-диспергированных в нефти веществ на границе раздела фаз нефть–вода и образовании оболочки олеозоля;
- электролитической коагуляции олеозоля под воздействием солей электролитов, содержащихся в воде олеозоля;
- превращения олеозоля в структурированный слой геля.

В результате вокруг капель воды образуются студнеобразная пленка олеогеля, сольватированного дисперсионной средой – нефтью, и диффузионно переходящего в золь по мере удаления от границы раздела фаз вода–нефть.

9.2.5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ВЯЗКОСТИ И ПЛОТНОСТИ НЕФТИ НА ОСАЖДЕНИЕ КАПЕЛЬ ВОДЫ

Увеличение температуры потока позволяет:

- уменьшить вязкость нефти и ускорить процесс осаждения капель пластовой воды;
- увеличить разницу в плотностях воды и нефти с таким же эффектом;
- повысить эффективное действие деэмульгаторов вследствие увеличения подвижности их молекул; растворения и десорбции компонентов, входящих в состав бронирующих оболочек;
- ослабить бронирующие оболочки путем растворения и десорбции компонентов, входящих в состав оболочек; снизить прочность оболочек в результате их растяжения при расширении капель воды;
- улучшить условия для взаимного столкновения и коалесценции капель в связи с возникновением тепловых потоков;
- снизить вязкость тонких прослоек нефти и улучшить условия контакта при сближении капель.

Скорость осаждения глобул воды в нефти определяется их размером d и величиной фактора f :

$$f = \frac{(\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{н}})}{\mu}, \quad (9.2)$$

где $\rho_{\text{в}}$ и $\rho_{\text{н}}$ – плотность воды и нефти; μ – вязкость нефти.

9.2.6. РОЛЬ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ В РАЗРУШЕНИИ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Разрушение водонефтяных эмульсий включает, в первую очередь, стадию снижения прочности «бронирующих» адсорбционных оболочек

природных эмульгаторов (стабилизаторов) на поверхности капель воды, затем укрупнение капель, их осаждение и на последней стадии отстаивание и разделение водной и нефтяной фаз.

Сильное ослабление и частичное разрушение «бронирующих оболочек» возможно под действием нагрева или интенсивного перемешивания, а также под воздействием электрического, электромагнитного полей, центробежных сил.

Наиболее активно разрушение адсорбционных оболочек происходит под действием поверхностно-активных веществ – высокоэффективных деэмульгаторов, способствующих изменению состава и свойств адсорбционных слоев на поверхности капель воды.

9.2.7. ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Деэмульгаторы – это поверхностно-активные вещества, действие которых направлено на разрушение или ослабление защитных слоев (бронирующих оболочек) эмульгаторов на каплях эмульгированной воды и образование на них поверхностных слоев, не препятствующих слиянию капель воды при столкновении.

Деэмульгаторы в зависимости от строения и свойств подразделяются на группы:

- анионоактивные, диссоциирующие в водных растворах на ионы, причем углеводородный радикал входит в состав анионов;
- катионоактивные, также диссоциирующие в водных растворах на ионы, причем углеводородный радикал входит в состав катионов;
- неионогенные, не диссоциирующие на ионы, но образующие в воде или в нефти молекулярные или коллоидные растворы.

Наиболее распространено на сегодняшний день применение неионогенных деэмульгаторов. Однако следует отметить, что наблюдается тенденция создания композиционных деэмульгаторов, которые могут содержать в своем составе как неионогенные, так и ионогенные ПАВ.

9.2.8. РАСТВОРИМОСТЬ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ (ДЭ) В ВОДЕ И В НЕФТИ

Сбалансированность гидрофобной и гидрофильной частей молекулы деэмульгатора характеризуется ее гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ), который зависит от химического строения и соотношения молекулярных масс гидрофильных и гидрофобных групп. По эмпирической шкале Грифта числа ГЛБ от 0 до 40 увеличиваются с возрастанием влияния лиофильных групп на свойства ПАВ. При ГЛБ = 0 ПАВ даже не диспергируется в H_2O , при ГЛБ > 7 ПАВ преимущественно растворяются в воде, при ГЛБ < 7 – в масле (ГЛБ определяется по температуре помутнения).

По методике ГИПРОВОСТОКНЕФТЬ ГЛБ может быть выражен через значения фенольных чисел:

- для водорастворимых ДЭ фенольное число > 9 ;
- для водомаслорастворимых – фенольное число $= 6 \div 9$;
- для маслорастворимых – фенольное число $= 4 \div 6$.

9.2.9. ГЛБ – ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНЫЙ БАЛАНС

Лиофильность (Л) и лиофобность (л) – термины, характеризующие способность вещества (тела) взаимодействовать с жидкой средой.

Лиофильные вещества растворимы в данной жидкости, тела хорошо смачиваются или набухают.

Молекулы лиофильных веществ или лиофильные атомные группы веществ сильно сольватированы в растворах, энергия их взаимодействия с молекулами растворителя сравнительно велика.

Лиофильность по отношению к воде называют гидрофильностью, по отношению к маслам – олеофильностью или липофильностью.

Гидрофильны, например, желатин, крахмал, глины.

Олеофильны – парафин, НК, сажа.

Лиофобные вещества не набухают, поверхность лиофобных тел не смачивается данной жидкостью (водой, маслом), а лиофобные атомные группы молекул слабо взаимодействуют с молекулами жидкости.

Количественной характеристикой **Л** и **л** могут служить теплоты растворения, набухания или смачивания.

Для твердых поверхностей **Л** и **л** часто служит краевой угол смачивания. Чем больше лиофильность, тем меньше угол.

Изменение **Л** и **л** (лиофилизация или лиофобизация веществ, тел, поверхностей) может происходить при химических превращениях или физико-химических воздействиях.

Так, путем адсорбционного модифицирования с помощью ПАВ направленно регулируют **Л** и **л** твердых тел при флотации, в производстве композиционных материалов (в нашем случае при разрушении водонефтяных эмульсий), с помощью ПАВ – деэмульгаторов направленно регулируют **Л** и **л** твердых частиц механических примесей, стабилизаторов в межфазных слоях эмульсий, в результате чего изменяется смачиваемость частиц и происходит переход в водную или нефтяную фазу.

9.2.10. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ РЕАГЕНТОВ-ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

Теория П.А. Ребиндера, объясняющая механизм действия деэмульгаторов, общепринята и заключается в следующем:

- молекулы реагента-деэмульгатора (ПАВ), обладая большей поверхностной активностью, чем природные стабилизаторы эмульсии (эмульгаторы), вытесняют последние с границы раздела нефть–вода, ослабляя и разрушая бронирующие оболочки;

- молекулы деэмульгатора, адсорбируясь на коллоидных или грубодисперсных частицах природных стабилизаторов и механических примесей улучшают их смачиваемость, что способствует переходу этих

Таблица 9.2

Основные типы химических соединений, которые используются в качестве компонентов деэмульгаторов

Химические соединения	Действие на эмульсии
Блоксополимеры оксидов алкиленов	Обеспечивают отделение чистой воды, но эмульсия разрушается не достаточно быстро
Уретановые производные блоксополимеров оксидов алкиленов, оксиэтилированные алкилфенолоформальдегидные смолы	Обеспечивают быстрое разрушение эмульсии
Эфиры дикарбоновых кислот и оксиалкилированных соединений	Добавляют для увеличения чистоты выделяемой воды
Катионные ПАВ: алкилимидазолины, четвертичные аммониевые основания	Способствуют отделению механических примесей. Неблагоприятно действуют на биологическую очистку
Анионные ПАВ: алкилсульфанаты, сульфозоксилаты, нафтенаты	Улучшают действия вышеуказанных соединений при высоком содержании механических примесей
Полисиликоны (в качестве присадок-деэмульгаторов)	Добавляются для увеличения чистоты отделяемой воды и увеличения глубины обезвоживания нефти

частиц с границы раздела (из «бронирующей оболочки») в объем водной или нефтяной фазы;

- образовавшиеся адсорбционные слои деэмульгатора создают на каплях воды оболочки, слабо препятствующие коалесценции капель воды в нефти.

Основные типы химических соединений, которые используются в качестве компонентов деэмульгаторов представлены в табл. 9.2.

9.2.11. ТРЕБОВАНИЯ К ДЕЭМУЛЬГАТОРАМ

Деэмульгатор должен:

- быть эффективным (время отстоя 2,5–4 ч; температура 30–40 °С, расход ДЭ 5,0–30 г/т нефти; остаточное содержание воды и солей в нефти после отстоя $G_{H_2O} = 0,2-1\%$, $G_{соли} \cong 50-1000$ мг/л;
- иметь большую поверхностную активность, чем природные эмульгаторы (стабилизаторы);
- хорошо растворяться в одной из фаз эмульсии и быстро диффундировать к «бронирующим оболочкам»;
- быть способным изменять смачиваемость твердых компонентов «бронирующих оболочек» эмульгаторов, чтобы обеспечить переход этих компонентов в одну из фаз эмульсии;
- не коагулировать в пластовых водах;
- не вызывать коррозию труб и оборудования;
- быть экологически безопасным и экономически выгодным.

9.2.12. ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ (ТИПЫ, КЛАССИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА)

Деэмульгаторы, как правило, закачивают в технологическое оборудование перед сепаратором. Однако есть дополнительные преимущества в закачке деэмульгатора на этапе добычи в устье скважины (закачка здесь становится все более распространенным явлением), или даже в скважину, если в наличии имеется капиллярная колонна.

Существуют три основных процесса, посредством которых деэмульгаторы «разрушают» эмульсии.

- Флокуляция: капли воды собираются вместе, как гроздь икринок.

- Коалесценция: эмульгирующая пленка, стабилизовавшая капли воды в эмульсии, разрывается, и капельки воды вырастают до достаточного размера, чтобы осесть в виде отдельной фазы. Крупные капли обладают меньшим поверхностным натяжением, поэтому все, что можно сделать для увеличения размера капель, поможет в процессе разделения.

- Смачивание твердых частиц: твердые частицы, стабилизирующие эмульсию, диспергируются в углеводородной фазе или смачиваются водой и удаляются с водой.

Широкий ряд комбинаций флокулирующих деэмульгаторов, коалесцирующих деэмульгаторов и смачивающих агентов вместе с растворителем используется в промышленности.

Сложность классификации деэмульгаторов связана с разработкой большого ассортимента продукции в последние десятилетия в попытках повысить эффективность действия деэмульгаторов. Тем не менее, многие деэмульгаторы являются полимерными неионогенными веществами, многие из которых обладают сложными гребенчатыми или разветвленными структурами с молекулярной массой (M_w) примерно 2000–50 000. Тем не менее, могут использоваться анионные и катионные полимеры в зависимости от стабилизирующих эмульсию химических веществ или смачивающих агентов. Наиболее распространенные классы деэмульгаторов перечислены в приведенном ниже списке.

- Полиалкоксилатные блок-сополимеры и производные сложных эфиров.

- Оксикаликированные алкилфенолальдегидные смолы:

- полиоксикалилен полиолы или глицидилэфир;
- полиаминполиалкоксилаты и связанные с ними катионные полимеры (в основном для разрушения водонефтяной эмульсии и промежуточного слоя);
- производные полиуретанов (карбаматов) и полиалкоксилатов;
- гиперразветвленные полимеры;
- виниловые полимеры.

- Полисилоконы (также в качестве присадок-деэмульгаторов).

Большинство классов деэмульгаторов – маслорастворимые и поставляются в виде растворов в углеводородных растворителях. Поскольку водонефтяные эмульсии являются сложными и часто стабили-

зируются посредством более чем одного механизма, многие промышленные деэмульгаторы представляют собой смеси двух и более классов химических веществ, проявляющих синергетический эффект.

Как можно увидеть из приведенного выше списка деэмульгаторов, многие классы деэмульгаторов содержат полиалкоксилатные цепи. Полиалкоксилаты можно изготавливать посредством раскрытия кольца этиленоксида (ЕО), пропиленоксида (РО), бутиленоксида (ВО) или тетрагидрофурана (ТНФ) с использованием основания, такого как амин или спирт (рис. 9.1). Преимуществом использования данного химического вещества является то, что можно выбрать большое разнообразие основ, к которым можно привязать полиалкоксилатные цепи, и можно легко варьировать гидрофильно-липофильный баланс молекулы так же, как и молекулярную массу. Таким образом, можно изготовить ряд продуктов с использованием одного и того же спиртового или аминного основания с различными боковыми цепями молекул этиленоксида, пропиленоксида и бутиленоксида с различными коэффициентами распределения и межфазной активности. Этиленоксид и пропиленоксид являются в настоящее время наиболее часто используемыми алкиленоксидами в силу их более низкой стоимости.

Многие из полиалкоксилатных классов деэмульгаторов могут модифицироваться для получения молекул с более высокой молекулярной массой и другим гидрофильно-липофильным балансом. Например, они могут быть сшиты с многофункциональными реагентами, такими как диизоцианаты, дикарбоновые кислоты, бисглицеридэфир, диметилфенол и триметилфенол. Как доказано, увеличение ветвления при постоянной молекулярной массе повышает эффективность деэмульгатора.

Оксиалкилированные алкилфенолальдегидные смолы. В последнее время наиболее распространенным классом деэмульгаторов являются оксиалкилированные алкилфенолальдегидные смолы (рис. 9.2). Данный класс используется в течение многих десятилетий из-за своей постоянной высокой эффективности и простоты получения.

Оксиалкилированные алкилфенолальдегидные смолы почти полностью маслорастворимы. Новым веянием в данном направлении является производство более сложных оксиалкилированных алкилфенолальдегидных смол.

Например, бисфенолы, такие как 2,2-бис-4-гидроксифенилпропан, могут использоваться для производства более сложных оксиалкилиро-

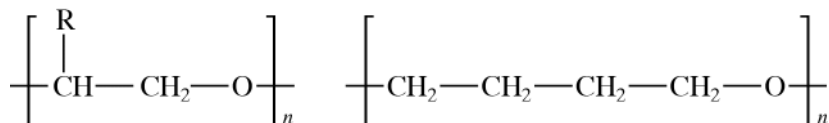


Рис. 9.1. Структуры полиалкиленоксидов (слева) и политетрагидрофурана (справа).
R = H (этиленоксид), R = CH₃ (пропиленоксид), R = Et (бутиленоксид)

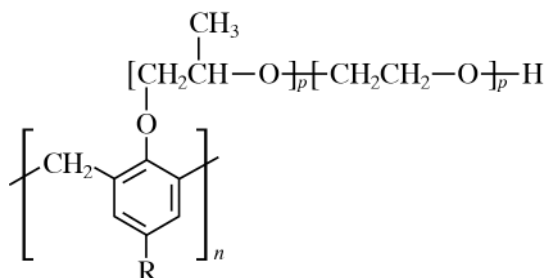


Рис. 9.2. Оксикалированные алкилфенолальдегидные смолы

ванных алкилфенолальдегидных смол. Либо аминированные бисфенол-эпоксидные смолы также могут быть алкоксиллированы для производства деэмульгаторов. Алкоксилаты смол могут быть подвергнуты взаимодействию с этиленкарбонатом с получением ряда деэмульгаторов. Алкоксиллированные тиакаликсарены, эквиваленты оксикалированным алкилфенолальдегидным смолам на основе серы, используются в качестве деэмульгаторов (рис. 9.3).

Полиаминполиалкоксилаты и связанные с ними катионные полимеры. Примерами полиэтиленаминов являются этилендиамин, диэтилентриамин (ДЕТА), триэтилентетраамин (ТЕТА), и тетраэтиленпентамин (ТЕРА) (рис. 9.4).

Продукты, основанные на реакциях раскрытия кольца эпоксидированных эфиров жирных кислот с аминами, диаминами или полиаминами после последующего алкоксиллирования, имеют превосходный эффект (высокую деэмульгирующую активность) даже при очень низкой концентрации.

Производные полиуретанов (карбаматов) и полиалкоксилатов. Полиуретаналкоксилаты являются известным классом деэмульгаторов.

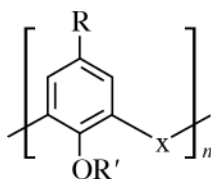


Рис. 9.3. Тиакаликсарены (X = S, SO или SO₂)

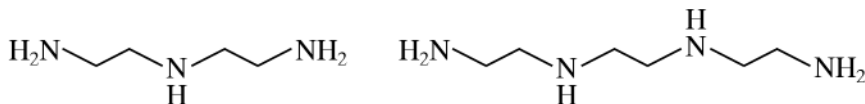


Рис. 9.4. Диэтилентриамин и триэтилентетраамин.

Каждый протон на атоме азота может быть оксикалирован

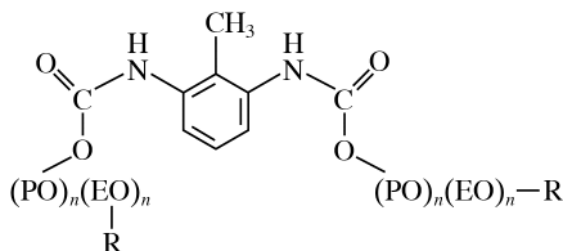


Рис. 9.5. Структура полиуретаналкоксилата (дикарбамата), полученного из 2,6-толуолдиизоцианата.

Также может использоваться 2,4-изомер

Они содержат функциональные группы карбамата. Их получают посредством конденсации полиизоцианатов, таких как толуилендиизоцианат, и полигликолей или полиалкоксилатов с концевыми гидроксильными группами (рис. 9.5).

Однако только недавно установлено, что оксиалкилированные алкилфенолальдегидные смолы и полиуретаны действуют синергически при совместном использовании, значительно увеличивая динамику отстоя (отделения) воды.

Гиперразветвленные полимеры. Существуют сведения о большом разнообразии недендримерных, высоко функциональных, сверхразветвленных полимеров, выступающих в качестве деэмульгаторов, в том числе гиперразветвленных поликарбонатов, гиперразветвленных полиэфиров, гиперразветвленных полиуретанов, гиперразветвленной полиуретан-полимочевины, гиперразветвленной полимочевины, гиперразветвленных полиамидов, гиперразветвленных полиэфираминов и гиперразветвленных полиэфирамидов. Данные продукты функционируют в качестве деэмульгаторов для разрушения как прямых водонефтяных эмульсий, так и обратных.

Виниловые полимеры. В качестве деэмульгаторов заявляется большое разнообразие виниловых полимеров. В целом, они содержат как

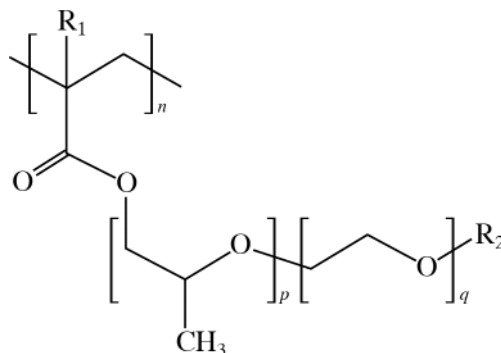


Рис. 9.6. Полимеры на основе алкилполиалкоксилатметакрилэфира.

$R_1 = H$ или CH_3 , $R_2 = H$ или алкил

гидрофильные, так и гидрофобные части. Получение таких деэмульгаторов происходит посредством полимеризации виниловых мономеров, таких как метакриловая кислота или малеиновый ангидрид, гидроксиэтилметакрилат, или метиллиловый спирт, которые могут быть впоследствии алкоксилированы этиленоксидами, пропиленоксидами и бутиленоксидами в присутствии основания (щелочи) (рис. 9.6).

Такого рода деэмульгаторы обеспечивают быстрое осаждение воды, низкое остаточное содержание воды, минимальное содержание (либо полное отсутствие) промежуточного слоя и чистую водную фазу.

9.2.13. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЭМУЛЬГАТОРА

Оценка эффективности деэмульгатора проводится по методике «Bottle test», которая предназначена для разработки деэмульгирующих композиций, сравнения эффективности действия деэмульгаторов (и/или их композиций) при разрушении ими как естественных водонефтяных эмульсий, образующихся при добыче нефти, так и искусственных водонефтяных эмульсий.

Данный метод может применяться и для разрушения искусственных водонефтяных эмульсий при исследовании эмульсионных свойств малообводненных нефтей месторождений и/или отдельных пластов, имеющих различающиеся физико-химические свойства.

Метод позволяет быстро и достоверно оценить эффективность разрушения эмульсий деэмульгаторами по следующим показателям:

- динамика выделения воды из эмульсии в свободную фазу (динамика разрушения эмульсии);
- качество выделяющейся воды;
- качество раздела фаз нефть–вода (присутствие или отсутствие на границе раздела фаз промежуточного слоя – остаточной неразрушенной эмульсии);
- остаточное содержание воды в отстоявшейся нефти;
- агрегативное состояние остаточной воды в нефти.

Метод не предназначен для определения технологических расходных норм деэмульгаторов при применении их в каком-либо технологическом процессе или на каком-либо технологическом объекте. Расходные нормы устанавливаются по результатам опытно-промышленных испытаний деэмульгаторов на конкретном технологическом объекте.

Недостаток данного метода – несоответствие между дозировками деэмульгаторов, используемых в лабораторных и промысловых условиях.

Полнота деэмульсации (разрушения эмульсии) характеризуется величиной водоотделения (в %) и вычисляется как

$$D = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{выдел.}} \times 100}{V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{эм}}}, \quad (9.3)$$

где $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{выдел.}}$ – объем воды, выделившейся из эмульсии; $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{эм}}$ – общее содержание воды в эмульсии.

Апробацию деэмульгаторов проводят в лабораторных условиях, затем в опытно-промышленных, и по полученным результатам формируют рекомендации применения реагента в промышленных условиях.

9.2.14. СОЗДАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ. КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОСТАВЫ

Эффективный деэмульгатор должен обеспечивать полное разрушение эмульсии и чистоту дренажной воды.

Создание таких деэмульгаторов осуществляется путем компаундирования активной основы ПАВ и растворителя.

Универсальный деэмульгатор для любых нефтей до настоящего времени не создан, потому что у каждой водонефтяной эмульсии межфазный слой специфичен; он зависит от состава нефти и содержания твердых частиц, не растворимых в нефти. Поэтому существуют большое разнообразие химических соединений, модификаций на их основе, которые используют в качестве деэмульгаторов. Для усиления их действия создают композиционные составы, включающие смачиватели, диспергаторы, коагулянты.

Подбор эффективного деэмульгатора проводят в лабораторных условиях термохимическим методом (метод «бутылочной пробы»). Окончательный состав деэмульгатора выбирают после опытно-промышленных испытаний и может содержать десятки компонентов, совместное применение которых в ряде случаев приводит к синергетическому эффекту действия деэмульгатора (снижение его концентрации).

Такие составы могут также выполнять роль ингибиторов коррозии (например: НПАВ + КПАВ).

В настоящее время показано экспериментально и подтверждено на практике, что обессоливание и обезвоживание нефти, разрушение промежуточных слоев протекает эффективнее с применением ВРП, причем эффективность деэмульгатора возрастает, если применять смесь органических и неорганических ВРП (например: ПАА и силикат натрия), расход деэмульгатора уменьшается.

9.2.15. ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

Гравитационное разделение нефти и воды – это расслоение эмульсии под действием сил гравитации в результате разницы плотностей воды и нефти («холодный отстой»). Эта технология применялась на заре развития нефтяной промышленности. Но и сейчас «холодной отстой» входит в качестве составного элемента практически во все технологические схемы.

Понимание состава и механизма образования «бронирующих оболочек» на каплях пластовой воды, умение ослабить или разрушить их, а следовательно, ускорить расслоение эмульсии на нефть и воду, обусловили разработку ряда технологических схем, предусматривающих:

- нагрев эмульсии;
- применение деэмульгаторов;
- промывку нефти в водном слое;
- применение электрического поля;
- избирательное смачивание (коалесцирующие фильтры);
- действие центробежных сил;
- воздействие естественных турбулентных пульсаций, создаваемых с помощью механических или гидродинамических пульсаторов и других приемов и операций.

В современных технологических схемах наибольшего результата достигают комбинированием различных методов. Например, термохимическая деэмульсация (нагрев, деэмульгаторы, отстаивание – разделение в трехфазных отстойниках, обезвоживание – обессоливание в циклонах, электродегидраторов и т.д.).

Внутрискважинная деэмульсация. По этой технологии деэмульгаторы попадают в поток скважинной продукции на забое скважины:

- разрушение эмульсии проходит в стволе скважины;
- используется тепло потока;
- осуществляется интенсивный массообмен и равномерное распределение деэмульгатора в каплях пластовой воды или нефти.

Внутритрубная деэмульсация. Эта технология была разработана на основе более полного представления о процессах, происходящих в потоке в зависимости от режима течения. По этой технологии необходимо осуществлять:

- разрушение бронирующих оболочек при турбулентном режиме;
- коалесценцию и укрупнение капель воды – в слаботурбулентном или ламинарном режиме.

При трубной деэмульсации предотвращается образование прочных оболочек на каплях воды, разрушается уже сформировавшаяся эмульсия, протекает укрупнение капель и расслоение потока.

Технологии эффективной коалесценции капель воды (в электродегидраторах):

- под воздействием сил электрического поля происходит изменение формы капель воды, их непрерывная деформация, разрушение адсорбционных оболочек и коалесценция капель воды;

- технология пенной деэмульсации – это вытеснение из эмульсии глобул воды в слой обогащенной деэмульгатором дренажной воды под действием энергии расширяющегося газа.

Разрушение нефтяных эмульсий под действием центробежных сил в центрифугах (декантерах). Под действием центробежной силы вода отбрасывается к периферии. Однако этот метод дорог и не получил распространения в нефтяной промышленности.

9.3. ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Источники образования нефтесодержащих сточных вод (НССВ):

- пластовые воды;
- стоки, образующиеся при бурении и ремонте скважин;
- промливневые стоки.

Без предварительной очистки такие воды нельзя сбрасывать на местность, в водоемы или использовать в системе ППД.

Помимо нефти или отдельных ее компонентов нефтесодержащие сточные воды содержат:

- механические примеси (МП): частицы породы, песок, продукты коррозии нефтедобывающего оборудования;
- ПАВ (ингибиторы коррозии, АСПО, деэмульгаторы, бактерициды);
- растворенные неорганические соли от 0,7 до 250 мг/л воды;
- газы (азот, сероводород, углекислый газ, кислород, метан, этан и другие – всего 15–200 л газа на 1 м³ воды).

Воды, добываемые вместе с нефтью, называются пластовыми водами (ПВ). Их состав, плотность и физико-химические свойства для различных месторождений – неодинаковы.

По классификации В. А. Сулина ПВ подразделяются на 4 класса:

- сульфатнонатриевые;
- гидрокарбонатнонатриевые;
- хлормagneиные;
- хлоркальциевые.

Для оценки химического состава пластовых вод обязательно определяют шесть ионов: Cl^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Na^+ .

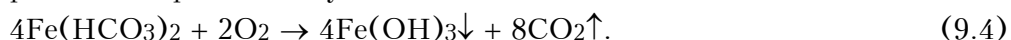
Определяют также плотность ρ (г/см³) и водородный показатель pH воды. Иногда дополнительно определяют J^- , Br^- , NH_4^+ , CO_3^{2-} , Fe^{2+} , H_2S .

Пластовые сточные воды (ПСВ) включают:

- пластовые воды (до 85 %);
- пресные воды (до 12 %), добавляемые на установке подготовки нефти;
- промливневые воды (до 3 %).

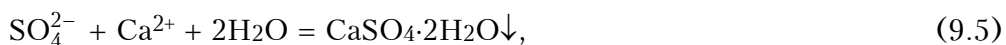
ПСВ имеют более высокую минерализацию и вязкость, чем пресная вода, содержат в себе ПАВ, вследствие чего обладают лучшей нефтевымывающей способностью, а также ингибирующей способностью по отношению к глинистым породам.

Однако большинство ПСВ имеют низкую стабильность химического состава; в результате протекающих реакций образуются твердые взвешенные частицы (ТВЧ), засоряющие призабойную зону нагнетательных скважин. Так, соли закисного железа в форме бикарбоната, взаимодействуя с O_2 воздуха, дают осадок гидрата окиси железа и коррозионно агрессивный углекислый газ:



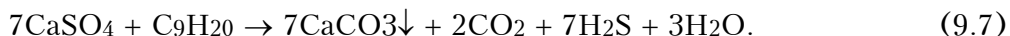
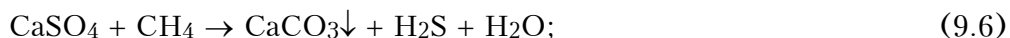
При закачке пластовых сточных вод в нагнетательные скважины следует учитывать их совместимость с пластовыми водами.

При несовместимости процесс выпадения солей из смеси вод может привести не только к снижению приемистости нагнетательных скважин, но и к интенсивному образованию и отложению солей, что повлечет осложнения в эксплуатации системы сбора и подготовки нефти. Так, закачка сульфатнатриевой воды в пласты, содержащие хлоркальциевые соли приводит к образованию нерастворимого осадка гипса:



Кроме механических примесей и осадков солей в закупорке пор продуктивных пластов принимают участие различные микроорганизмы и водоросли, находящиеся в нагнетаемой воде. Наиболее опасны сульфатвосстанавливающие бактерии, способные почти полностью восстанавливать S^{6+} в сульфат-ионах в S^{2-} с образованием сероводорода, что увеличивает коррозионную агрессивность среды.

Одновременно с восстановлением ионов серы (S^{6+}) происходит окисление углеводородов нефти кислородом сульфатов до CO_2 и H_2O :



Сероводород реагирует с железом с образованием сернистого железа, которое не образует плотной защитной пленки на металле и не предохраняет его от дальнейшей коррозии.

Сероводород в присутствии кислорода образует серную кислоту и выпадающие в осадок сульфиды железа:



Снизить коррозионную агрессивность воды по отношению к металлам можно следующим образом:

- исключив контакт пластовой сточной воды с кислородом воздуха;
- введя в воду ингибиторы коррозии;
- изолируя поверхности труб и оборудования различными материалами;
- обескислороживая воду;
- применяя материалы, стойкие к коррозии в пластовых водах.

Биохимические процессы восстановления сульфатов до H_2S подавляют обработкой нагнетаемой воды реагентами-бактерицидами (формальдегид, фенолы), которые отравляют и разрушают клетки микроорганизмов, и реагентами-бактериостатами (имидозалин, первичные амины, щелочные реагенты), препятствующими нормальному обмену веществ клеток и, следовательно, их размножению.

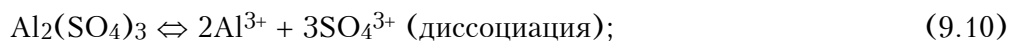
9.3.1. ОЧИСТКА ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ: КОАГУЛЯНТОВ И ФЛОКУЛЯНТОВ

Понятия коагуляция и флокуляция. Для очистки воды от тонкодисперсных взвешенных веществ используют химические методы ее обработки.

Химические реагенты, добавка которых к воде способствует укрупнению частиц взвеси и образованию хлопьев, принято называть коагулянтами.

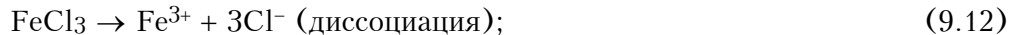
Коагулянты широкого применения (действуют в соответствии с реакциями (9.10)–(9.13):

- сернокислый алюминий $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$;
- хлорное железо FeCl_3 .



Гидрат окиси алюминия поднимается в виде хлопьев медленнее, чем пресная вода с мехпримесями, в результате чего мехпримеси захватываются этими хлопьями и уносятся по трубе в осадконакопитель.

Избыток ионов водорода связывают, добавляя к воде соду, известь или едкий натр. Хлорное железо в воде диссоциирует с образованием Fe^{3+} :



Коллоид гидроокиси железа коагулирует и осаждается в виде хлопьев, увлекая за собой частицы взвешенных веществ, находящихся в воде.

Флокуляция – рассматривается как вид коагуляции, при котором частицы дисперсной фазы образуют рыхлые хлопьевидные агрегаты (флокулы).

Наиболее активные флокулянты – органические высокомолекулярные соединения (ВМС): полиэтиленоксид, полиакриламид (ПАА) гидролизованный, крахмалы и др. Флокулянты используют в технологиях водоподготовки, обезвреживания промышленных сточных вод, очистки воды от примесей нефтяных и твердых взвешенных частиц, утилизации отработанных буровых растворов и т.д.

Коагулянты и флокулянты применяют для удаления из воды коллоидных и тонкодисперсных примесей (нефти, частичек породы, продуктов коррозии оборудования) путем их агрегации под воздействием коагулянтов и флокулянтов с последующим отделением образовавшихся агрегатов отстаиванием, флотационными и фильтрационными процессами. Процессы коагуляции и флотации происходят в широком диапазоне дисперсности частиц 0,1–100 мкм и концентрации дисперсной фазы (от 0,001 до 15–30 %).

Коагуляция коллоидов (потеря агрегативной устойчивости мицеллы) может быть осуществлена путем введения электролитов под воздействием химических факторов (нагревание, перемешивание, наложением электрических и магнитных полей).

В качестве коагулянтов чаще всего применяют неорганические соли Al, Fe: сульфаты Al и Fe, хлориды Fe, смесь хлорида и сульфата Fe, алюминиевые квасцы $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, где M^I – Na, K, Pb, Cs, NH_4 и др., M^{III} – Al, Ti, Cr, Fe и др.

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – алюмокалиевые квасцы, получают смешением горячих водных растворов сульфатов M^I и M^{III} .

При растворении коагулянтов в воде происходит их гидролиз. Образующиеся оксиды Al и Fe труднорастворимы, имеют большую адсорбционную поверхность, несут положительный заряд, благодаря чему взаимодействуют с отрицательно заряженными частицами нефти и механических примесей, приводя к их гетерокоагуляции.

Термин флокуляция долгое время использовался как синоним коагуляции. В 1966 г. Ла Мер предложил разделить эти понятия и называть коагуляцией образование агрегатов частиц, вследствие изменения их электростатических свойств под влиянием электролитов, а флокуляцией – процесс, протекающий без изменения электрических свойств частиц с образованием хлопьев, в которых коллоидные частицы связаны за счет химических сил мостиками макромолекул (или макроионов) реагента-флокулянта.

Флокулянты могут быть природными и синтетическими водорастворимыми полимерными соединениями с молекулярной массой от десятков тысяч до нескольких миллионов.

Стабилизация и флокуляция коллоидных дисперсий полимерами. Электростатическая стабилизация дисперсной системы (ДС) наблюдается в результате отталкивания дисперсной фазы частиц с движущимися слоями.

Полимерная стабилизация ДС возможна при условии наличия массы, когда макромолекулы имеют те размеры, которые необходимы, чтобы действовали силы отталкивания частиц.

Флокуляция устойчивой ДС, стабилизированной полимерами может быть достигнута в результате:

- понижения растворимости стабилизирующих макромолекул в дисперсной среде путем добавления жидкости, смешивающейся со средой, но в которой полимер не растворим или плохо растворим;

- нагревания системы;
- охлаждения системы;
- изменения давления.

На флокуляцию влияют:

- концентрация и размер частичек;
- природа частичек;
- покрытие поверхности частичек (полимерами);
- природа полимера;
- молекулярные параметры и конформация молекул полимеров.

Влияние концентрации полимеров на устойчивость коллоидных дисперсий. В области низких концентраций полимера (от нескольких десятков ppm) доминирует эффект флокуляции по мостиковому механизму, который наблюдается не только для электростатических стабилизированных частиц, но и для некоторых полимерно-стабилизированных систем, например, стабилизированных ПАК, сфлокулированных полиоксами.

При более высокой концентрации полимера (от 0,01 и выше) наблюдается стерическая стабилизация. Частицы такой системы могут коагулировать по вытеснительному механизму, по механизму слабой коагуляции и механизму флокуляции.

При дальнейшем увеличении концентрации полимера до 2 % наблюдается гетерофлокуляция по мостиковому механизму или вытеснительная флокуляция; при максимальной концентрации – вытеснительная стабилизация.

9.3.2. ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПРОМЫСЛОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД

При турбулентном режиме течения потока в воде могут содержаться капли разного размера, в том числе мелкие. Такие капли при гравитационном отстое могут не отделяться от воды достаточно долгое время. Поэтому было предложено увеличить во много раз гравитационное воздействие путем применения центробежных сил.

Сконструированы и активно применяются сепараторы и центрифуги. В нефтегазовой отрасли широко применяются флотаторы (НПЗ, ГПЗ, на нефтебазах). В случае, если воду используют для ППД, то флотаторы можно применять, но воздух, как барботажный агент, необходимо заменить на углеводородные газы.

Наибольшее применение нашли тарельчатые сепараторы, отделяющие от воды капли нефти и ТВЧ, и гидроциклоны, отделяющие нефть от воды. Эти аппараты отличаются способностью отделять капли разного размера и с различной эффективностью.

9.3.3. ОБОСНОВАНИЕ НЕОБХОДИМОСТИ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПОДГОТОВКИ ВОДЫ ДЛЯ ППД

Основные требования к воде, закачиваемой для ППД, в зависимости от характеристики коллектора приведены в табл. 9.3.

Капли нефти, благодаря их способности к деформации и текучести, будут двигаться по каналам. Когда в каплях нефти нет взвешенных твердых частиц, нефти и нефтепродуктов, они фильтруются вместе с водой. Но в сточных нефтесодержащих водах после разрушения эмульсии содержатся наиболее тяжелые частицы нефти, фрагменты разрушенных оболочек, состоящие из асфальтенов, смол, высших парафинов, механических примесей. По мере потери текучести за счет фильтрации нефти такие капли превратятся в конгломераты (АСПО), спо-

Таблица 9.3

Основные типы химических соединений, которые используются в качестве компонентов деэмульгаторов

Проницаемость пористой среды коллектора, мкм ²	Вид коллектора	Допустимое содержание примесей в воде, закачиваемой для ППД (мг/л)		
		Мехпримеси (ТВЧ)	Нефть	Железо
До 0,1 включительно	Гранулярный	До 2,0	До 1,0	0,5 не более
Свыше 0,1	Гранулярный	До 3,0–5,0	До 3,0–5,0	
До 0,35 включительно	Слабо трещиноватый	До 15,0	До 15,0	До 1,0
Свыше 0,35	Слабо трещиноватый	До 30,0	До 30,0	
До 0,6 включительно	Пористо-трещиноватый и трещиноватый	До 40,0	До 40,0	До 2,0
Свыше 0,6	Пористо-трещиноватый и трещиноватый	До 50,0	До 50,0	

собные запечатать каналы пласта, создать полную непроходимость для воды при любом давлении нагнетания. Эта часть пласта станет недоступной для вытеснения нефти. Таким образом, присутствие в воде остатков нефти, ТВЧ будет усугублять ситуацию с кольматацией пласта в результате возможной агрегации нефтяных частиц.

Количество механических примесей и нефти в пластовой сточной воде, закачиваемой в пласт, должно быть строго нормировано для каждого месторождения с учетом геолого-физической характеристики (проницаемости и трещиноватости) продуктивных горизонтов в процессе эксплуатации месторождения.

9.3.4. ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ РАЗРУШЕНИЯ ЭМУЛЬСИЙ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ НЕФТЯНОЙ ФАЗЫ И ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

В настоящее время обводненность скважинной продукции в нефтедобывающей отрасли России превышает 86 %. Увеличение объемов подтоварной воды уменьшает время ее отстоя в технологическом оборудовании. Но даже увеличение времени отстоя до трех часов не всегда дает желаемый результат.

Современные способы и приемы обезвоживания и обессоливания нефти, подготовки воды эффективны в сочетании с применением различных химических реагентов.

Задачей данного исследования является подбор реагентов, позволяющих эффективно разрушать водонефтяную эмульсию, получать товарную нефть и подготавливать воду необходимого качества для дальнейшей закачки ее в пласт с целью поддержания пластового давления, сохранив действующую схему подачи химических реагентов на установку.

Исследование проводилось на промысловых эмульсиях Спорышевского месторождения, содержащих 2–7 % нефти; расход химических

реагентов в расчете на одну тонну нефти оставался одинаковым во всех случаях. Опыты проводились по методике «Bottle Test». Остаточное содержание нефти в воде определяли по ОСТ 39-133-81 «Вода для заводнения нефтяных пластов, определение содержания нефти в промышленной сточной воде», коллоидно-взвешанных частиц (КВЧ) определяли по ОСТ 39-231-89 «Вода для заводнения нефтяных пластов, определение содержания механических примесей в речных и промышленных водах».

Литература

1. *Дунюшкин И.И.* Сбор и подготовка скважинной продукции нефтяных месторождений: Учебное пособие. – М.: изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2006. – 320 с.
2. *Лутюшкин Г.С. (Георгий Сергеевич).* Сбор и подготовка нефти, газа и воды. Учебник для вузов. – М.: Торгово-издательский дом «Альянс». – 3-е изд., стереотипное (перепечатанное со второго издания 1979 г.). – 2005. – 319 с.
3. *Тронов В.П. (Валентин Петрович).* Промысловая подготовка нефти. – М.: Недра, 1977. – 270 с.
4. *Тронов А.В. (Анатолий Валентинович).* Технологические процессы и оборудование для подготовки нефтепромысловых вод. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2002. – 416 с.
5. *Позднышев Г.Н.* Стабилизация и разрушение эмульсий. – М.: Недра, 1982. – 222 с.
6. *Глуценко В.Н., Силин М.А.* Нефтепромысловая химия: В 5-ти т. – Т. 2: Объемные и поверхностно-активные свойства жидкостей. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 549 с.
7. *Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М.* Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. – М.: Химия, 1985. – 168 с.
8. *Низова С.А.* Охрана водного бассейна от загрязнений/В кн. Экология нефтегазового комплекса (ч. 2, гл. – 1–3): Учебное пособие. – Т. I/Под общ. ред. А.И. Владимирова и В.В. Ремезова. – М.: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2003. – С. 183–286.
9. *Лыков О.П., Низова С.А., Толстых Л.И.* Химические реагенты нефтегазовой отрасли. Свойства. Применение. Экология: Учебное пособие. – М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2007. – 208 с.
10. *Сахабутдинов Р.З., Губайдулин Ф.В., Исмагилов И.Х., Космачева Т.Ф.* Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. – 324 с.
11. *Берне Ф., Кордонье Ж.* Водочистка. – М.: Химия, 1997. – 288 с.
12. *Неппер Д.* Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 487 с.

10

ПРОМЫСЛОВАЯ ПОДГОТОВКА ГАЗА. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

10.1. ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ПРОДУКЦИИ ГПЗ

10.1.1. ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ТОВАРНЫХ ГАЗОВ

При установлении показателей качества газов за основу взяты следующие условия:

газ при транспортировании не должен вызывать коррозию трубопроводов, арматуры, приборов и т.п.;

качество газа должно обеспечивать его транспортирование в однофазном состоянии, т.е. в газопроводе не должны образовываться углеводородная жидкость, водяной конденсат и газовые гидраты;

товарный газ не должен вызывать осложнений у потребителя при его использовании.

Показатели качества газов, подаваемых в магистральные газопроводы, приведены в табл. 10.1.

Таблица 10.1

**Требования к качеству природного газа, подаваемого
в газопроводы/ОСТ 51.40-93; ГОСТ 5542 «Газы природные топливные
для коммунально-бытового назначения»**

Показатели	Климатический район			
	умеренный		холодный	
	лето	зима	лето	зима
Точка росы газа по влаге, °С, н.в.	0	–5	–10	–20
Точка росы по углеводородам, °С, н.в.	0	0	–5	–10
Содержание в м ³ , г, н.б.:				
механических примесей	0,003	0,003	0,003	0,003
сероводорода	0,02	0,02	0,02	0,02
тиоловой серы (меркаптанов)	0,036	0,036	0,036	0,036
Объемная доля кислорода, %, н.б.	1,0	1,0	1,0	1,0

По ГОСТ 5542 и ОСТ 51.40-93 к сернистым газам относятся газы с содержанием сероводорода более 0,0014 % об. (или 0,02 г/м³). Запрещается их использование в качестве бытовых, технологических и топливных газов по санитарным требованиям и технике безопасности. Они требуют очистки от сернистых соединений.

10.1.2. БОРЬБА С ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕМ

Техногенные газовые гидраты могут образовываться в системах добычи нефти и газа: в призабойной зоне, в стволах скважин, в шлейфовых трубопроводах и внутрипромысловых коллекторах, в системах промысловой и заводской подготовки нефти и газа, а также в магистральных газотранспортных системах. В технологических процессах добычи, подготовки и транспорта газа твердые газовые гидраты вызывают серьезные проблемы, связанные с нарушением протекания этих процессов.

К газопромысловым системам, в которых возможно образование техногенных газовых гидратов, относятся:

- призабойная зона скважин, ствол скважины;
- шлейфы и коллекторы;
- установки подготовки газа;
- головные участки магистральных газопроводов;
- газораспределительные станции;
- внутрипромысловые и магистральные продуктопроводы;
- установки заводской обработки и переработки газа.

Для борьбы с гидратами разработан ряд методов (рис. 10.1).

Газогидраты (кристаллогидраты) – твердые тела, образованные физическим соединением молекул воды с некоторым числом молекул природного газа при определенных температурах и давлениях.

Молекулы тяжелее *n*-бутана слишком велики, чтобы проникнуть в полости кристаллической решетки, поэтому они не образуют индивидуальных гидратов или образуют только смешанные гидраты. Условия, необходимые для образования гидратов:

- присутствие свободной воды и газа ниже их точки росы; один объем воды связывает от 70 до 210 объемов газа;
- выполнение условий по температуре и давлению в зависимости от состава газа.

Снижение температуры газа приводит к конденсации водяных паров, что может привести к образованию гидратов. Образование газовых гидратов в системах добычи, сбора, промысловой подготовки (установки НТС) и транспортировки газа является достаточно типичным технологическим осложнением, приводящим к забивке трубопроводов, теплообменников и т.п., что приводит к аварийной остановке объектов. Один объем воды при образовании гидрата связывает 207 объемов метана, а один кубический метр гидрата метана содержит 164,6 м³ газа при нормальных условиях. При этом объем, занимаемый газом в гидра-



Рис. 10.1. Методы борьбы с техногенным гидратообразованием в нефтепромысловых и газотранспортных системах

те, не превышает 20 %, т.е. 164,6 м³ газа занимают объем 0,2 м³. Это значит, что для 1 м³ гидратной пробки обработка метанолом может привести к разрыву трубы.

Для борьбы с газовыми гидратами разработан ряд методов, в том числе и методы, использующие химические реагенты. Такие реагенты называются антигидратными или ингибиторами газовых гидратов. Ингибиторы гидратов подразделяются на ингибиторы гидратообразования и ингибиторы гидратоотложения. Под ингибиторами гидратообразования по сложившейся (но не вполне точной) терминологии понимают вещества, которые либо изменяют термобарические условия образования гидратов (это ингибиторы в термодинамическом смысле), либо влияют на скорость образования гидратов в газожидкостном потоке (это ингибиторы в прямом смысле этого термина или кинетические ингибиторы).

Для предотвращения гидратообразования, когда параметры установки находятся в термобарических условиях гидратообразования, существует три способа решения проблемы:

перемещение кривой образования гидратов: ввод ингибитора, который снижает температуру образования гидратов;

- перемещение кривой точек росы: абсорбция паров воды с помощью жидкого сорбента (или адсорбция паров воды твердым осушителем);
- перемещение области функционирования: удаление воды путем охлаждения и расширения.

10.1.3. ИНГИБИТОРЫ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Ингибиторы гидратообразования можно разделить на три группы, соответственно механизму ингибирования:

- кинетические ингибиторы гидратообразования (КИГ);
- антиагломеранты (АА);
- термодинамические ингибиторы (ТДИ).

К категории ТДИ относятся традиционные метанол и МЭГ. В свою очередь, КИГ и АА подпадают под определение ингибиторов низкой дозировки – ИГНД. При этом чаще всего ИГНД применяются в концентрации от 0,25 до 5 % об. от содержания воды в газе – т.е. в намного меньших дозировках, чем ТДИ. Более того, тогда как ТДИ смещают термодинамическое равновесие гидратной системы, ИГНД воздействуют непосредственно на процесс формирования гидратных кристаллов. В отличие от КИГ АА ингибируют гидратообразование, диспергируя кристаллы по мере их формирования.

Эффективными ингибиторами гидратообразования являются:

- спирты:
 - метанол;
 - этанол;
 - изопропанол;
- гликоли:
 - моноэтиленгликоль;
 - диэтиленгликоль;
 - триэтиленгликоли (соответственно: ЭГ (МЭГ), ДЭГ, ТЭГ), полигликоли (смесь) – ПГ.
- аммиак, формальдегид, водные растворы электролитов (хлорид кальция и др.).

Эти соединения относятся к разряду так называемых термодинамических ингибиторов гидратообразования. Механизм их действия заключается в снижении активности воды в водном растворе и, как следствие, изменении равновесных условий образования гидратов.

Концентрированный реагент подается в необходимые по технологическим условиям точки ввода. Предупреждение образования гидратов в скважинах и газопроводах обходится достаточно дорого. Отмечается тенденция замены дорогого диэтиленгликоля на более дешевый ингибитор гидратообразования метанол на многих месторождениях природного газа.

Недостаток ТДИ заключается в больших расходах этих веществ. Так, например, обычно требуется добавлять от 10 до 40 % метанола по отношению к объему добываемой воды.

10.1.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИНГИБИТОРЫ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ (ТДИ)

Наиболее часто используемые ингибиторы – метанол и гликоли (МЭГ и ДЭГ). Водные растворы хлорида кальция использовались на начальном этапе развития газовой промышленности. Достоинство этого ингибитора – высокая антигидратная активность, дешевизна технических сортов этой соли (как побочного продукта содового производства), достаточная простота приготовления раствора, нетоксичность. Недостатки – очень высокая коррозионная активность, возможность выпадения осадка при смешении с пластовой минерализованной водой, необходимость наличия специального узла приготовления раствора. Поэтому при практическом использовании растворов хлорида кальция следует обращать внимание на соблюдение технологии приготовления раствора в промысловых условиях и снижение его коррозионной активности. Для уменьшения коррозионной активности разработана эффективная технология удаления растворенного кислорода из раствора хлорида кальция, а также использования специальных антикоррозионных добавок. В промысловой практике иногда используют смешанные ингибиторы: метанол + CaCl_2 , метанол + ацетон, метанол + *i*-пропанол.

Растворы электролитов и сейчас вполне могут использоваться на небольших месторождениях, преимущественно в регионах средней и южной полосы России и в странах СНГ. В связи с разработкой комплексных программ освоения малых газовых месторождений России в ряде случаев целесообразно применять в качестве антигидратных реагентов именно растворы электролитов (особенно растворы бишофита с добавками антикоррозионных реагентов). Однако применение подобных реагентов в северных регионах на крупных газовых месторождениях является нетехнологичным.

Для ТДИ важнейшими показателями являются:

- величина понижения температуры гидратообразования;
- количество ингибитора, которое необходимо ввести в систему.

Величина понижения температуры гидратообразования для разных ингибиторов определяется по формуле:

$$\Delta t = \frac{K}{M} \frac{X_2}{1 - X_2}, \quad (10.1)$$

где X_2 – массовая доля ингибитора в отработанном растворе; M – молекулярная масса ингибитора; K – коэффициент, зависящий от типа раствора (для CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, NH_3 – K равно 1220, для ЭГ, ПГ, ТЭГ-2195, для ДЭГ-2425). Вводимый в систему ингибитор гидратообразования расходуется для насыщения газовой фазы и растворяется в водном и углеводородном конденсатах, образовавшихся при изменении термодинамических параметров системы. Следовательно, количество ингибитора, необходимого для предупреждения гидратообразования, может быть определено по следующему уравнению 10.2:

$$G = g_{\text{ж}} + g_{\text{г}} + g_{\text{к}}, \quad (10.2)$$

где $g_{\text{ж}}$, $g_{\text{г}}$ – количество ингибитора, необходимое для насыщения жидкой и газовой фазы, кг/1000м³; $g_{\text{к}}$ – количество ингибитора, растворенного в жидкой углеводородной фазе, выделяемой из 1000 м³ газа, кг.

Значение $g_{\text{ж}}$ определяется по приведенному ниже уравнению:

$$g_{\text{ж}} = \frac{X_2(b_1 - b_2)}{X_1 - X_2}, \quad (10.3)$$

где X_1 и X_2 – массовая доля ингибитора в исходном и отработанном растворах; b_1 и b_2 – влагосодержание газа в начальной и расчетной точках системы, кг/1000 м³.

Массовая доля воды в исходном растворе ингибитора (X_1) известна, а в отработанном растворе (X_2) зависит от требуемого понижения температуры гидратообразования газа и природы самого ингибитора.

При этом значение необходимой температуры понижения гидратообразования определяется по уравнению:

$$\Delta T_{\text{г}} = T_{\text{г}} - T_{\text{р}}, \quad (10.4)$$

где $T_{\text{г}}$ – температура гидратообразования газа, °С; $T_{\text{р}}$ – температура газа в расчетной точке, °С.

Количество ингибитора, которое необходимо ввести, можно определить с помощью эмпирического уравнения Гаммершмидта:

$$W = \frac{100 \cdot d \cdot M}{K + d \cdot M}, \quad (10.5)$$

где W – массовая доля ингибитора, % в смеси вода + ингибитор; d – понижение температуры гидратообразования, °F; M – молекулярная масса ингибитора; K – коэффициент, зависящий от природы ингибитора: $K = 2335$ (для СН₃ОН, С₂Н₅ОН, *i*-С₃Н₇ОН, NH₃), $K = 2200$ (для ЭГ), $K = 3590$ (для ПГ), $K = 4367$ (для ДЭГ), $K = 4400$ (для ТЭГ).

Эффективность ингибитора тем выше, чем меньше отношение M/K .

10.1.5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАНОЛА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

На действующих месторождениях Крайнего Севера РФ в настоящее время в качестве ингибитора гидратообразования используется только метанол. Его рекомендуют использовать и на вновь проектируемых месторождениях.

Метанол иногда используется без регенерации (потерянный метанол), хотя часто он может быть рекуперирован из жидкой фазы и регенерирован с помощью перегонки.

Наибольший расход ингибитора гидратообразования происходит при закачке метанола в стволы газовых скважин и в призабойную зону пласта, а также при его использовании на УКПГ:

- по индивидуальной схеме – от УКПГ до каждой скважины прокладывают ингибиторопровод, который на УКПГ подключают к дозирочному насосу. Такая схема отличается большой надежностью в эксплуатации. Недостаток индивидуальной схемы подачи ингибитора – это потребность в большом числе насосов и трудоемкость их обслуживания;

- при централизованной схеме ввода ингибитора одним или несколькими насосами с одной площадки в общий коллектор подается требуемое количество ингибитора, который затем по индивидуальным трубопроводам подается в скважины. Недостаток системы – трудности, связанные с дозировкой для каждой скважины или шлейфа расчетного количества ингибитора.

Приведем некоторые характеристики метанола как ингибитора гидратообразования: вязкость при 20 °С – 0,817 МПа·с; температура застывания равна –97,7 °С; давление насыщенных паров при 20 °С – 12290 Па.

Области применения метанола:

- установки, где охлаждение происходит за счет расширения газа;
- периодическое (сезонное) впрыскивание в трубопроводы, охлаждаемые окружающей средой, так называемые «шлейфы»;
- точечные впрыскивания в зоны установок разделения газа для борьбы с гидратообразованием (при сбросе давления, охлаждении потоков и т.д.).

Преимущества использования метанола:

- относительно низкая стоимость и доступность продукта;
- высокая технологичность ввода и распределения метанола в требуемые участки технологической цепочки;
- максимальная среди известных ингибиторов антигидратная активность, т.е. надежность защиты оборудования даже при низких температурах;
- низкая температура застывания концентрированных растворов метанола и их исключительно низкая вязкость даже при температурах ниже –50 °С;
- смешиваемость со слабо минерализованной пластовой водой без выпадения осадка;
- накопление солей в растворе метаноле создает менее острые проблемы, чем при наличии солей в гликолях;
- сравнительно малая растворимость метанола в нестабильном углеводородном конденсате;
- наличие достаточно простых технологических схем регенерации отработанных растворов и меньшие энергетические затраты по сравнению с гликолями.

Недостатки применения метанола для борьбы с гидратообразованием:

- эксплуатационные расходы, в связи с большими потерями, могут быть значительными;
- проблемы с хранением продукта (летучесть, взрывоопасность, воспламеняемость);
- присутствие следов метанола в газовой фазе может наносить вред некоторым способам дальнейшей переработки газа;
- в случае регенерации метанола – значительное конструктивное усложнение установки;
- высокая токсичность реагента (III кл. опасности; ПДК разовая – 1 г/м^3);
- возможность выпадения солей при смешении с сильноминерализованной водой.

10.1.6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЛИКОЛЕЙ ДЛЯ БОРЬБЫ С ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕМ

Гликоли часто используют для снижения температуры гидратообразования в установках подготовки газа методами, связанными с его охлаждением (низкотемпературной сепарацией – НТС) и в трубопроводах, транспортирующих влажный газ.

Гликоли мало летучи, легко отстаиваются в жидких углеводородах и легко регенерируются. Водные растворы гликолей имеют низкие температуры застывания. Используются водные растворы гликолей в диапазоне концентраций 60–80 % масс. в табл. 10.2 приведена зависимость температуры застывания водных растворов этиленгликоля от концентрации реагента в растворе.

Эта область концентраций соответствует зоне эвтектики системы гликоль–вода, температура замерзания которой имеет низкие значения. Использование растворов такой концентрации позволяет исключить замерзание гликоля.

Для эффективности ингибирования концентрации растворов как насыщенных, так и регенерированных должны находиться в зоне эвтектики, чтобы температура застывания соответствовала уравнению Гаммершмидта.

Области применения различных гликолей: МЭГ используют преимущественно в установках подготовки газа, работающих при температуре ниже 0°C , из-за его низкой вязкости и меньшей растворимости в жидких углеводородах (установки НТС, работающие до -30°C). ДЭГ редко употребляется при температурах ниже 0°C из-за высокой вяз-

Таблица 10.2

Зависимость температуры застывания водных растворов этиленгликоля от концентрации этиленгликоля в растворе

Содержание этиленгликоля, %	25	30	35	40	55	66
Температура застывания, $^\circ\text{C}$	-9,8	-13	-16	-21	-40	-75

кости и сравнительно высокой температуры кристаллизации. Зато он широко используется в трубопроводном транспорте, в регионах, где температура обычно выше 0 °С.

Преимущества использования гликолей:

- незначительные потери из-за низкой летучести (в основном потери гликолей определяются механическим уносом в капельном виде, например, для ДЭГ – 10–40 г/1000 м³ газа);
- простота регенерации и отработанная система регенерации раствора;
- малая растворимость в газовой фазе;
- безопасность хранения.

Недостатки использования гликолей:

- трудность регенерации в присутствии минерализованной воды;
- коррозия арматуры в присутствии CO₂ и H₂S;
- более высокая цена по сравнению с метанолом;
- затруднения при разделении эмульсий гликолей с нестабильным конденсатом.

В последние годы рядом фирм предложены новые классы ингибиторов гидратообразования:

- кинетические ингибиторы, вызывающие резкое увеличение индукционного периода гидратообразования (в основном, это низкомолекулярные водорастворимые полимерные композиции);
- вещества-диспергаторы (различные ПАВ), обеспечивающие многофазный транспорт углеводородных систем в режиме гидратообразования без отложения гидратов в промысловых коммуникациях (антиагломеранты).

Эти новые типы ингибиторов часто объединяют термином «низкодозируемые ингибиторы» (LDH-ингибиторы), подчеркивая тем самым их существенно меньший удельный расход по сравнению с традиционными термодинамическими ингибиторами гидратообразования (метанол, гликоли и пр.). В настоящее время подобные ингибиторы реально можно использовать только в системах нефтегазосбора (преимущественно в морских продуктопроводах) при исключительно благоприятных термобарических условиях: небольшая степень переохлаждения, отсутствие резких колебаний температуры окружающей среды и ряда других условий.

10.1.7. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИНГИБИТОРЫ ГИРАТООБРАЗОВАНИЯ (КИГ)

Были найдены принципиально новые экономически рентабельные антигидратные реагенты – так называемые кинетические ингибиторы гидратообразования. Кинетические ингибиторы влияют на скорость образования гидратов в газожидкостном потоке, т.е. способствуют увеличению индукционного периода перед началом гидратообразования. Такие реагенты при концентрации в водной фазе примерно 0,25–5 % масс., замедляют образование гидратов от нескольких часов до суток

и более при «вторжении» в гидратную область фазовой диаграммы на 7–8 °С, что оказывается вполне достаточным для успешного ингибирования промысловых систем сбора газа, поскольку время в пути сырого газа по внутрипромысловым трубопроводам обычно не превышает 10–20 мин.

В качестве КИГ первого поколения были найдены достаточно эффективные водорастворимые полимерные соединения (например, поливинилпирролидон-PVP) и еще более эффективные полимеры (сополимеры поливинилпирролидона и капролактама), типа VC-713.

Потенциальные преимущества использования кинетических ингибиторов гидратообразования (типа VC-713):

- как минимум в несколько раз сокращаются эксплуатационные расходы на предупреждение образования гидратов (из-за меньших удельных дозировок);
- отсутствует необходимость в регенерации отработанных растворов (они могут закачиваться в поглощающие горизонты, без каких-либо санкций со стороны природоохранных организаций), т.е. КИГ более экологичны;
- без серьезных затрат принципиально возможно переоборудование существующих систем распределения и ввода метанола для применения кинетических ингибиторов;
- существенно сокращаются затраты на транспорт и хранение ингибиторов (из-за резкого уменьшения удельного расхода антигидратных реагентов).

В настоящее время использование подобных ингибиторов для предупреждения гидратообразования ограничено следующими факторами:

- недостаточно большой по температуре «заход» в газогидратную область, (фактически на ΔT примерно 7–8 °С), что ограничивает круг возможных промысловых ситуаций, благоприятствующих применению подобных ингибиторов, т.е. они не годятся для ситуаций, сопряженных с переохлаждением на 20 °С и более;
- концентрация кинетического ингибитора в водном растворе не должна превышать 2 % (иначе резко возрастает вязкость исходного раствора), что приводит к необходимости ввода в газопромысловую систему дополнительного количества воды, по объему сопоставимого с конденсационной водой;
- температура замерзания раствора ингибитора близка к 0 °С; это обстоятельство ограничивает (или создает дополнительные трудности) применение подобных составов в северных условиях;
- применению кинетических ингибиторов способствует стабильный термобарический режим работы газопромысловой системы, поэтому при переходных процессах требуется использование традиционного ингибитора, т.е. ингибиторная подсистема должна быть двухреагентной;
- должен быть обязательно обеспечен режим работы трубопровода с постоянным выносом жидкой фазы;
- возникает вопрос о совместимости новых ингибиторов с пластовой минерализованной водой и нестабильным конденсатом.

Таким образом, новые классы ингибиторов гидратообразования требуют дальнейшего изучения и детального анализа возможностей их практического применения.

Второе и третье поколения этих ингибиторов расширяет рамки допустимого переохлаждения до 11 °С и многих дней и даже недель замедления образования гидратов.

10.1.8. АНТИАГЛОМЕРАНТЫ

Антиагломеранты (АА) позволяют гидратам формироваться, но ограничивают их размеры и не допускают их прилипания к стенкам. Кристаллы гидратов размерами меньше миллиметра удерживаются в дезагрегированном состоянии в жидкой фазе углеводородного потока, в котором и транспортируются, благодаря невысокой общей вязкости среды. Соответственно, механизм действия АА требует наличия жидкой фазы (конденсата или нефти) в достаточных объемах. Это требование ограничивает применимость АА обводненностью в пределах от 50 до 75 % и газовым фактором 18 000 м³/м³. При соблюдении этих условий АА показывают очень высокую эффективность. Причем, температурный режим не имеет большого значения. АА сохраняют эффективность даже при 22,2 °С и длительном нахождении системы в зоне формирования гидратов, как например, в случае длительных остановок трубопроводов – до двух недель и более.

Переход от закачки метанола к использованию антиагломерантов привел к значительному сокращению объемов реагента (около 0,8 % об. на объем воды), т.е. можно говорить о 20-кратном снижении объемов. Кроме того, одним из основных преимуществ стало то, что оператор мог продолжить добычу на скважине, которая была закрыта в связи с высокой обводненностью.

10.2. ВЛАГОСОДЕРЖАНИЕ ГАЗА И СПОСОБЫ ЕГО ОСУШКИ

Количество влаги в газе зависит от его давления, температуры и компонентного состава.

Чем выше температура контакта газа с водой, тем большее количество паров воды переходит в газовую фазу. Давление оказывает обратное действие. Тяжелые углеводородные газы содержат меньшее количество воды, чем легкие. Наличие СО₂ и Н₂С увеличивает содержание воды, а присутствие N₂ уменьшает.

Влагосодержание газа – это максимальное количество влаги, необходимое для насыщения газа при заданных температуре и давлении.

Обычно влагосодержание газа определяется по специальным графикам.

Абсолютная влажность – это фактическое количество влаги, содержащееся в 1 м³ газа (г/м³).

Относительная влажность – это отношение абсолютной влажности к его влагосодержанию, т.е. это отношение массы водяного пара (в % или долях), фактически находящегося в газовой смеси, к массе насыщенного пара, который мог бы находиться в данном объеме при тех же давлении и температуре.

Осушка газа – это процесс извлечения парообразной влаги.

Остаточное содержание влаги регламентируется точкой росы по воде осушенного газа.

Точка росы – это наивысшая температура, при которой при данных давлении и составе газа могут конденсироваться капли воды.

Депрессия точки росы – это разность между точками росы влажного и осушенного газа.

Присутствие влаги в газе осложняет процессы его транспортировки и переработки. Поэтому пары воды из газа рекомендуется извлекать на возможно более ранних стадиях его переработки. Чем ниже температура, до которой охлаждается газ при транспортировке и переработке, тем более жесткие требования предъявляются к его точке росы.

В зависимости от требуемой точки росы для осушки газа могут применяться следующие методы:

- охлаждение;
- абсорбция;
- адсорбция;
- комбинация методов.

Чаще всего осушка природных газов осуществляется абсорбцией или адсорбцией. Преимущества жидких поглотителей по сравнению с твердыми сорбентами заключаются в следующем: низкие перепады давления в системе; возможность осушки газов, содержащих вещества, отравляющие твердые сорбенты; меньшие капитальные и эксплуатационные расходы. Однако степень осушки, а следовательно и депрессия точки росы, при применении жидких поглотителей меньше, чем при использовании твердых сорбентов. Абсорбционные методы осушки требуют меньших затрат, энергии и средств и наиболее распространены.

Выбор абсорбента для установок осушки газа решается технико-экономическим сравнением показателей с учетом разнообразных факторов: стоимости, осушающей способности, паровых потерь, уноса в капельном виде, термостабильности, физических свойств и др.

Основным процессом осушки природных газов является гликолевая осушка.

10.2.1. ОСУШКА ГАЗОВ С ПОМОЩЬЮ АБСОРБЕНТОВ

Абсорбционная осушка является наиболее распространенным процессом при подготовке газа к транспорту потребителям. В качестве абсорбентов используют жидкие поглотители.

Требования к осушителям. Осушители должны иметь:

- высокую поглотительную способность в широком интервале концентраций, давления и температуры;
- низкие давления насыщенных паров, чтобы потери, связанные с их испарением, были незначительными;
- температуру кипения, отличающуюся от температуры кипения воды настолько, что отделение поглощенной воды от осушителя могло бы осуществляться простыми методами;
- низкую вязкость в условиях эксплуатации, обеспечивающую хороший контакт с газом в абсорбере, теплообменниках и другом массообменном оборудовании;
- высокую селективность в отношении компонентов газа, т.е. низкую взаиморастворимость с ними;
- малую коррозионную активность;
- низкую вспениваемость в условиях контакта с газовой смесью;
- высокую устойчивость против окисления и термического разложения.

На установках комплексной подготовки газа некоторая часть осушителя попадает в водоемы и на почву, поэтому он должен быть нетоксичным и способным к полному биологическому разложению. Кроме того, осушители должны быть дешевыми и доступными.

Эффективность осушки газа абсорбционным способом зависит от:

- природы абсорбента;
- концентрации абсорбента при входе в абсорбер;
- скорости циркуляции абсорбента;
- термодинамических параметров абсорбции;
- организации поверхности контакта массообменивающихся фаз;
- состава исходного газа (наличия примесей).

Осушающая способность показывает потенциальную (предельную) возможность процесса осушки, реализуемую при бесконечно большом числе теоретических ступеней контакта и/или бесконечно большом удельном расходе (на 1000 м³ газа) абсорбента заданной массовой концентрации.

Абсорбенты, используемые для осушки природного газа:

- гликоли (ТЭГ, ДЭГ, ЭГ, пропиленгликоль – ПГ);
- растворы CaCl₂ и LiCl;
- комбинированные растворы;
- холодный метанол.

Растворы CaCl₂ и LiCl применяются довольно редко, так как они вызывают электролитическую коррозию и обеспечивают депрессию точки росы газа не более 10–20 °С.

Комбинированные растворы, например, 10–30 % моноэтаноламина, 60–85 % ДЭГ и 5–10 % воды, применяются для одновременной осушки и очистки газа от кислых компонентов (CO₂ и H₂S) при малых их содержаниях.

Использование холодного метанола для осушки и одновременного извлечения кислых газов (CO₂ и H₂S) и удаления жидких углеводоро-

дов реализовано в технологии «Ифпексол» и нашло ограниченное применение.

10.2.2. ОСУШКА ГЛИКОЛЯМИ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИКОЛЕЙ

Основным процессом осушки природных газов является гликолевая осушка. Гликоли – это двухатомные спирты жирного ряда, и с водой они смешиваются во всех отношениях. Их водные растворы не вызывают коррозию оборудования, что, по сравнению с другими абсорбентами, дает им дополнительное преимущество, так как позволяет изготавливать оборудование из дешевых марок стали. В настоящее время для абсорбционной осушки применяются в основном диэтиленгликоль (ДЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ); реже используется этиленгликоль (ЭГ). В условиях РФ чаще используется ДЭГ, за рубежом в основном ТЭГ.

Свойства триэтиленгликоля:

- депрессия точки росы от 20 до 50 °С;
- стабилен в присутствии сернистых соединений, O_2 , CO_2 ;
- низкая упругость паров;
- небольшие потери от испарения (5–7 г на 1000 м³ газа);
- потребление ТЭГ на 1 м³ осушенного природного газа составляет в зависимости от назначения и параметров установки осушки и влажности газа 15–25 мг;

- легко регенерируется до 99%-ной концентрации;
- практически нетоксичен.

Свойства диэтиленгликоля:

- более высокая упругость паров;
- более токсичен, чем ТЭГ;
- стабилен в присутствии сернистых соединений, O_2 и CO_2 ;
- потери ДЭГ от испарения больше, чем у ТЭГ (19–30 г/1000 м³);
- депрессия точки росы газа меньше, чем при осушке ТЭГ;
- при регенерации трудно получить растворы высокой концентрации (выше 95 %).

Существенным недостатком ЭГ является высокое давление насыщенных паров. По этой причине ЭГ не получил применение при осушке газа, так как его потери с газом были бы в несколько раз больше.

Физико-химические свойства гликолей с течением времени изменяются в результате процессов старения и деградации. Поэтому время от времени необходимо заменять весь объем циркулирующего гликоля. Физико-химические характеристики гликолей приведены в табл. 10.3.

В ходе процесса старения в гликоле накапливается множество химических соединений, которые в конечном счете делают невозможным его дальнейшее использование. Эти соединения включают в себя продукты разложения гликоля (ПАВ, смолы, кислоты), которые являются причиной появления эмульсий, что приводит к пенообразованию в аб-

Таблица 10.3

Физико-химические характеристики гликолей

Показатели	Моноэтилен-гликоль	Диэтилен-гликоль	Триэтилен-гликоль
Эмпирическая формула	HOCH ₂ CH ₂ OH	C ₄ H ₁₀ O ₃	C ₆ H ₁₄ O ₄
Молекулярная масса	62,7	106,12	150,17
Массовая доля основного вещества, %, не менее	99,8/98,5	99,5/98,0	98/90
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,111/1,115	1,116/1,117	1,123/1,12
Массовая доля воды, %, не более	0,1/0,5	0,05/0,2	0,1/0,3
Температура кипения, °С, при давлении, мм рт.ст.:			
760	197	245	285
50	123	164	198
10	91	128	162
Температура, °С:			
начала разложения	164	164,5	206
замерзания	-12,6	-8	-7,6
вспышки (в открытом тигле) воспламенения на воздухе	115	143,3	166,5
	–	1350,5	173,9
Вязкость при 20 °С, МПа·с	20,9	35,7	–
Давление насыщенных паров при 20 °С, Па	8	1,31	–
Примечание. Значения в числителе – для высшего сорта и марки А, в знаменателе – для 1-го сорта и марки Б.			

сорбере. Содержащийся в гликоле кислород вызывает существенное ускорение процесса старения и деструкции гликоля.

Гликоли способны к аутоокислению, т.е. самопроизвольному окислению кислородом воздуха при невысоких температурах. Самый стойкий к окислению – этиленгликоль. ДЭГ и ТЭГ из-за наличия эфирных групп больше склонны к окислению.

Старение гликоля – очень сложный процесс, обусловленный химическими реакциями и абсорбцией примесей, содержащихся в газе. Механизмы старения и влияние продуктов старения на работу установки осушки газа исследованы и описаны в литературе.

Значительно замедлить процессы старения и деструкции гликолей позволяет использование специальных антиокислительных присадок – ингибиторов старения (ионол, бура, моноэтаноламин и др.). Очень важно качественно очищать насыщенный гликоль от механических примесей, растворенных солей, продуктов деструкции, тяжелых углеводородов и смолистых соединений.

Для борьбы с загрязнением гликолей используются следующие методы:

- механическая фильтрация;
- применение специальных присадок;
- очистка путем дистилляции.

Факторы, влияющие на процесс осушки:

- Давление. Повышение давления снижает влагосодержание газа и, следовательно, уменьшает количество раствора, которое необходимо подавать на осушку для получения газа с заданной точкой росы.

- Температура контакта. В значительной степени эффективность осушки зависит от температуры в процессе контакта газ–абсорбент. Обычно абсорбционная осушка проводится при температуре осушаемого газа не выше 45–50 °С.

- Природа абсорбента.

- Концентрация абсорбента. Чем меньше воды содержится в абсорбенте, тем ниже точка росы осушаемого газа. Обычно для осушки газов, имеющих температуру 0–40 °С, применяют растворы, содержащие 90–98,5 % ДЭГ или 95–99 % ТЭГ.

ДЭГ концентрацией 98 % обеспечивает большую депрессию точки росы, чем ТЭГ. При концентрации 99 % ТЭГ становится более эффективным.

Экологичность работы установок осушки зависит от потерь гликолей в ходе процесса.

Наибольшей летучестью (большие потери) обладает ЭГ, наименьшей ТЭГ, поэтому для осушки газов при обычных температурах применяют ДЭГ и ТЭГ.

Верхний предел температуры контакта обуславливается уровнем допустимых потерь гликоля. Температура гликоля, подаваемого в абсорбер, может изменяться для ДЭГ от 10 до 40 °С, для ТЭГ – не выше 70 °С. Давление в абсорбере мало влияет на эффективность осушки и определяется требуемым давлением осушаемого газа. Установки осушки работают при давлениях до 14 МПа.

10.2.3. ОСУШКА ГАЗОВ С ПОМОЩЬЮ АДОРБЕНТОВ

Адсорбционная осушка газа производится с использованием твердых сорбентов – силикагелей, оксида алюминия, цеолитов. Полный цикл работы одного аппарата включает три стадии: адсорбцию при температуре 35–50 °С, нагрев адсорбента до температур 160–180 °С для силикагелей и 280–350 °С для цеолитов и охлаждение адсорбента. На установке используется два, три и кратное им число аппаратов. Адсорбционная осушка позволяет достичь депрессии точки росы до 100 °С (точка росы до –90 °С), поэтому метод используется, когда требуется высокая глубина осушки.

Преимуществом метода также является компактность установки, низкие капитальные затраты. Недостатки – высокая стоимость адсорбентов (особенно цеолитов), большой расход газа на регенерацию адсорбента.

Адсорбенты-осушители должны обладать следующими свойствами:

- достаточной поглотительной способностью (адсорбционной емкостью);

- глубиной поглощения влаги;
- полнотой и простотой регенерации;
- механической прочностью и прочностью от истирания;
- стабильностью упомянутых показателей при многоцикловой работе.

Выбор осушителя определяется его стоимостью, надежностью работы и требуемым качеством осушки газа.

Для осушки газа в промышленных установках больше всего применяются силикагели: низкая температура, требуемая для регенерации (до 200 °С) и, как следствие, более низкие энергозатраты, чем при регенерации других промышленных минеральных сорбентов (окись алюминия, цеолиты), низкая себестоимость при крупнотоннажном промышленном производстве.

Для осушки газа на промышленных установках наиболее эффективно применение мелкопористого силикагеля марки КСМ. Он обладает наибольшей адсорбционной емкостью по сравнению с другими марками силикагеля, дает более высокую степень осушки, имеет более высокую механическую прочность как от истирания, так и от раздавливания.

Однако следует учитывать, что мелкопористый силикагель быстро измельчается при наличии в газе капельной влаги. Поэтому обычно предусматривают защиту слоя мелкопористого силикагеля слоем инертного к капельной влаге адсорбента.

Адсорбированные углеводороды, начиная с бутанов, легко сорбируются силикагелем, но их частично вытесняет вода. Легкие углеводороды (до бутанов) полностью выделяются при регенерации силикагеля и не влияют на адсорбционную способность силикагеля в последующих циклах. Десорбция влаги из силикагеля заканчивается к 150–160 °С, но присутствие тяжелых углеводородов требует более высокой температуры нагрева слоя сорбента. Тяжелые углеводороды C₅ и выше более прочно удерживаются силикагелем и при регенерации удаляются не полностью. При этом необходимо иметь в виду, что нагрев силикагеля выше 220 °С ведет к деструктивным изменениям поверхности силикагеля, что снижает его адсорбционную емкость, а нагрев выше 250 °С ведет к резкому падению активности силикагеля.

Неполная десорбция тяжелых углеводородов, постепенное измельчение гранул силикагеля и другие неблагоприятные факторы приводят к постоянному снижению адсорбционной активности сорбента. В начальный период загрузки силикагеля он будет иметь высокую активность – 15–20 % масс. В этот период адсорберы можно эксплуатировать в более длительном цикле, если ставится задача извлечения только воды из газа, при этом поглощаемая вода постепенно вытесняет из слоя другие сорбированные компоненты, например, метанол и углеводороды, облегчая условия последующей регенерации силикагеля.

В процессе эксплуатации активность сорбента понижается и к концу эксплуатационного срока ее можно принять, равной 7 % масс. (по практическим данным).

10.3. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ И МАТЕРИАЛЫ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО И ПОПУТНОГО ГАЗА ОТ КИСЛЫХ ПРОДУКТОВ

Совокупность методов очистки природного и попутного газа представлены на рис. 10.2.

Очистка жидкими сорбентами наиболее распространена (мокрые методы очистки) и используется для удаления CO_2 , H_2S и других сернистых соединений. Это классические абсорбционно-десорбционные методы. В стадии абсорбции происходит поглощение одного из компонентов очищаемого газа жидкостью. В стадии десорбции происходит выделение из жидкости поглощенного ею газа вследствие нагрева жидкости в потоке инертного газа или водяного пара, при снижении давления и т.п.

Абсорбционная очистка обычно проводится под давлением 1,5–3,0 МПа. Типичная схема абсорбционных процессов предусматривает непрерывную циркуляцию абсорбента между абсорбером и десорбером.

Преимущества этих процессов проявляются при обработке газов, содержащих большие количества кислых компонентов, так как погложительная способность абсорбентов практически прямо пропорциональна парциальному давлению кислых компонентов в обрабатываемом газе.

Процессы химической абсорбции основаны на химическом взаимодействии кислых компонентов газа (CO_2 , H_2S) с активной группой хемосорбента. В промышленных процессах широкое применение нашли такие хемосорбенты как алканол амины: первичные – моноэтаноламин (МЭА), вторичные – диэтаноламин (ДЭА), диизопропаноламин (ДИПА) и третичные – метилдиэтаноламин (МДЭА). Кроме них в качестве

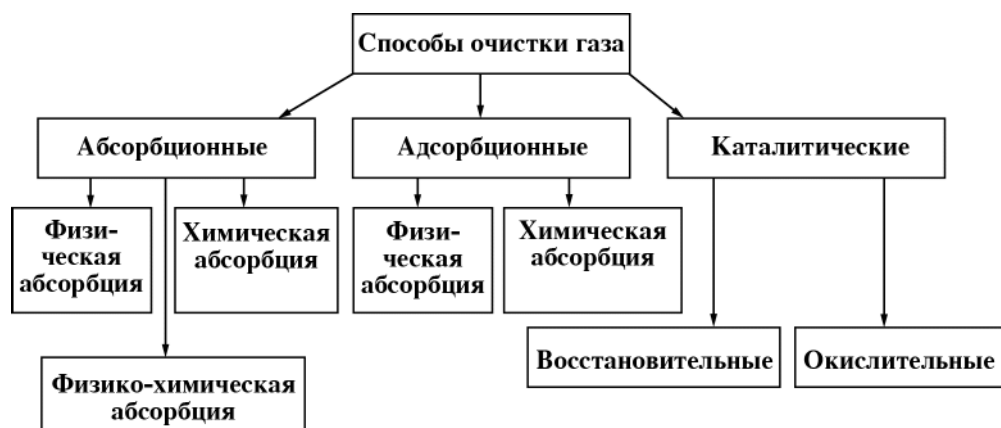


Рис. 10.2. Способы очистки природного и попутного газа

хемосорбентов используются растворы щелочи, солей щелочных металлов, гидроксиды железа.

Процессы химической абсорбции характеризуются высокой избирательностью по отношению к кислым компонентам и позволяют достигать высокой степени очистки газа от CO_2 и H_2S . Сериорганические соединения при использовании растворов аминов извлекаются в относительно небольших количествах. Тонкая очистка от сериорганических соединений достигается при использовании растворов щелочи.

В процессах физической абсорбции извлечение кислых компонентов основано на различной растворимости компонентов газа в абсорбенте. В качестве абсорбентов в этих процессах используют метанол, смеси диметилловых или метилизопропиловых эфиров полиэтиленгликоля, пропиленкарбонат, N-метилпирролидон, трибутилфосфат.

Методами физической абсорбции можно наряду с CO_2 , и H_2S извлекать также COS , RSH , а в ряде случаев производить и осушку газа. Преимуществом использования физических абсорбентов являются более низкие затраты на их регенерацию, а недостатком – невысокая селективность по углеводородам, что снижает качество кислого газа, направляемого на дальнейшую переработку.

В процессах физико-химической абсорбции используют смеси физических и химических абсорбентов. Для таких комбинированных сорбентов характерны промежуточные значения растворимости кислых компонентов газа, а также высокая степень очистки газа от сериорганических соединений.

Адсорбционные методы очистки газа основаны на селективном извлечении кислых компонентов твердыми сорбентами. В случае химической адсорбции это происходит в результате химического взаимодействия примеси с сорбентом. В случае физической адсорбции – вследствие удерживания примеси поверхностью сорбента за счет сил физического взаимодействия.

Физическая адсорбция широко используется для тонкой очистки газов от сероводорода, сериорганических соединений, диоксида углерода и влаги. В качестве адсорбентов наибольшее распространение получили активные угли и цеолиты.

Химическая адсорбция используется для тонкой очистки от сероводорода и сериорганических соединений. В качестве адсорбентов используются оксид цинка и др.

Преимущества адсорбционной очистки являются высокая поглощательная способность даже при низких парциальных давлениях кислых компонентов и возможность сочетать тонкую очистку газа с его глубокой осушкой. Недостаток этих процессов – относительно высокие эксплуатационные затраты и периодичность.

Процесс адсорбции проводят при обычных или низких температурах, а хемосорбционные процессы ведут при более высоких температурах.

Каталитические методы очистки газов применяются при наличии в газах соединений, недостаточно полно удаляемых адсорбционными или

адсорбционными методами. В промышленности нашли применение методы каталитического гидрирования – перевод всех содержащихся в газе сероорганических соединений в сероводород. При применении окислительных методов протекают реакции каталитического окисления сероводорода в серу на активном оксиде алюминия или активном угле, каталитическое окисление меркаптанов до сульфидов и др.

10.3.1. ПРИНЦИПЫ ПОДБОРА ПОГЛОТИТЕЛЯ ПРИ ОЧИСТКЕ ГАЗОВ

Выбор поглотителя является основной задачей технологии очистки газа от сероводорода, диоксида углерода, серооксида углерода, сероуглерода, тиолов и т.д. От правильного выбора поглотителя зависит не только качество товарного газа, но и металло- и энергоемкость установок, а также решение проблем охраны окружающей среды на объектах газовой промышленности. В ряде случаев от наличия остатков поглотителя в товарном газе зависит также эффективность дальнейшего использования газа в других отраслях промышленности.

На установках переработки газа попадание поглотителей в водоемы и почвы в том или ином количестве неизбежно. Поэтому они должны быть как можно менее токсичными и подвергаться полному биологическому разложению. Кроме того, поглотители кислых компонентов должны быть дешевыми и достаточно доступными. Однако на практике трудно найти химические реагенты, полностью отвечающие всем указанным требованиям.

10.3.2. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Многие природные и технологические газы содержат в своем составе диоксид углерода. Объемное содержание CO_2 в природном газе обычно допускается до 2–5 %, хотя нормы на его содержание в составе газов не установлены. Однако при переработке газов следует иметь в виду, что CO_2 , являясь балластом, снижает теплотворную способность газа и эффективность работы газотранспортных систем.

Существующие способы очистки газов от CO_2 можно разделить на следующие группы:

- абсорбционные, основанные на достаточно хорошей растворимости диоксида углерода в полярных растворителях (метанол);
- хемосорбционные, основанные на химическом связывании диоксида углерода при его взаимодействии с соединениями основного характера (щелочи, алканамины, растворы карбонатов и др.);
- адсорбционные, основанные на адсорбции диоксида углерода различными адсорбентами, например, цеолитами;
- каталитическое гидрирование.

Как правило, очистка природных газов от диоксида углерода проводится с использованием жидких сорбентов.

Очистка холодным метанолом. Абсорбция метанолом («Ректизол» – процесс) является наиболее выгодным методом. Этот метод мо-

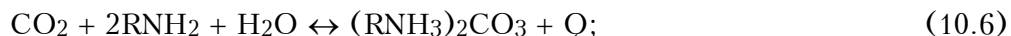
жет использоваться при температурах до $-60...-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, что резко повышает поглотительную способность метанола. Так при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении около 0,4 МПа в 1 г метанола может раствориться до $600\text{ см}^3\text{ CO}_2$. Избирательность метанола по отношению к CO_2 значительно выше, чем у воды. Абсорбция проходит при повышенном давлении (2,0–7,5 МПа).

CO_2 выделяют из раствора, понижая давление и повышая температуру.

Недостаток метода – использование низких температур, большой унос паров метанола, токсичность абсорбента.

Кроме метанола можно использовать и другие органические растворители: N-метилпирролидон, сульфолан, пропиленкарбонат. Однако, в силу ряда причин, все эти процессы широкого распространения не получили.

Очистка водными растворами алканоламинов. Хемосорбентами, имеющими большую сорбционную емкость и селективность, являются водные растворы алканоламинов. Химизм процесса поглощения кислых газов можно представить в виде следующих уравнений:



Среди всех алканоламинов моноэтаноламин (МЭА) обладает максимальной абсорбционной способностью по отношению к CO_2 . Реакция МЭА с CO_2 проходит только до образования карбоната этаноламмония.

Однако при низких степенях карбонизации (степени присоединения CO_2 меньше 50 % от возможного) CO_2 реагирует в растворе непосредственно с МЭА.

Равновесная растворимость CO_2 зависит от давления газа, температуры абсорбции и концентрации раствора. Обычно используются растворы МЭА 15–20%-ной концентрации. Абсорбция протекает при температуре 40–45 $^{\circ}\text{C}$ и давлении 1,5–3,0 МПа (в зависимости от схемы производства). Образовавшиеся в результате хемосорбции карбонаты и бикарбонаты разлагаются в десорбере с выделением CO_2 при нагревании потока до 120 $^{\circ}\text{C}$.

С экономической и экологической точек зрения этот процесс в настоящее время является одним из лучших. Основной недостаток процесса – значительный расход тепла на регенерацию сорбента, возрастающий с увеличением концентрации CO_2 в очищаемом газе, а также потери относительно летучего абсорбента, хотя МЭА является недефицитным и недорогим продуктом. Метод позволяет проводить очистку до остаточного содержания CO_2 0,01–0,1%.

ДЭА является вторичным амином и может непосредственно реагировать с диоксидом углерода с образованием карбамата (соль замещенной карбаминовой кислоты). МДЭА является третичным амином и не имеет подвижного атома водорода в аминогруппе, поэтому становится невозможным протекание прямой и быстрой реакции с диоксидом углерода по карбаматному типу, а взаимодействие с CO_2 осуществляется

только через предварительную и медленную стадию образования, а затем достаточно быструю стадию диссоциации угольной кислоты. Сегодня самые крупные в мире заводы по производству аммиака (2000 т/сут) используют для очистки от CO_2 технологию с МДЭА, как дешевый, эффективный и экологичный способ.

Очистка растворами карбонатов. Процесс основан на взаимодействии диоксида углерода с водными растворами карбонатов натрия и калия (обычно поташа – K_2CO_3) с активирующими добавками оксидов поливалентных металлов.

Для повышения растворимости карбонатов в воде и скорости хемосорбционного процесса очистка проводится горячими растворами карбонатов (110–120 °С). Обычно применяют 25%-ный водный раствор K_2CO_3 , активированный мышьяком (As_2O_3). Скорость абсорбции практически полностью лимитируется скоростью реакции в жидкой фазе.

Давление на стадии абсорбции 1,0–2,0 МПа. Регенерация раствора проводится снижением давления при близких с процессом хемосорбции значениях температуры. Степень очистки газа от CO_2 несколько ниже, чем при очистке растворами МЭА (остаточное содержание CO_2 – 0,05–0,1 % масс.), но поташ более дешев, чем МЭА. В последние годы установки поташной очистки заменяются установками с использованием активированного метилдиэтаноламина (МДЭА), технология применения которого объединяет в себе преимущества физических абсорбентов и хемосорбентов.

Очистка цеолитами. Эффективными адсорбентами CO_2 являются цеолиты. Наиболее часто для адсорбции CO_2 используются цеолиты СаА. Вместе с CO_2 цеолиты поглощают и пары воды, поэтому одновременно с очисткой газов от CO_2 происходит и осушка. В промышленности используются также активированные угли и активированный оксид алюминия. Десорбция поглощенных компонентов осуществляется понижением давления и повышением температуры.

Недостатком процесса является высокая стоимость цеолитов, значительные затраты тепла на регенерацию сорбентов, периодичность процесса.

10.3.3. ОЧИСТКА ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА И ДРУГИХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Перед подачей в магистральные газопроводы газы подвергаются очистке от сернистых соединений. Содержание сероводорода и тиоловой серы в товарном газе допускается не более 20 и 36 мг/м³ соответственно (ОСТ-51.40-93).

В настоящее время не установлены нормы на содержание COS, CS₂ и других сернистых соединений в товарном газе.

В некоторых случаях перед очисткой природного газа проводят его каталитическое гидрирование с целью перевода всех содержащихся в нем сернистых соединений (сероуглерод, серооксид углерода, меркаптаны, тиофены и др.) в сероводород. Образующийся сероводород по-

глощают твердыми или жидкими сорбентами до требуемого содержания серы в очищенном газе.

Недостаток метода – высокие температуры и значительный расход газа в процессе гидрирования.

Абсорбционные и хемосорбционные методы применяют обычно при значительном содержании серы в сырье. Для глубокой очистки от серы подходит только щелочная очистка. Остальные методы – мышьяково-содовый, вакуум-карбонатный, очистка водными растворами алканоламинов и другие дают значительное остаточное содержание сероводорода в газе (20–50 мг/м³).

Хемосорбционные и абсорбционные (мокрые) методы можно разделить на две группы: в первой достигаются химические превращения H₂S, в результате чего образуется элементарная сера, сульфат аммония и другие продукты; ко второй группе относятся такие процессы очистки, при которых извлекается газообразный H₂S в смеси с другими газами.

Наибольшее распространение получили методы очистки газов, связанные с использованием алканоламинов, которые позволяют добиться степени очистки до 99,9 %. Каждый из них характеризуется как достоинствами, так и недостатками. Названия каждого из этих способов связаны с использованием поглотительного раствора соответствующего амина: МЭА-способ, ДЭА-способ и др. В промышленности для выбора метода значительную роль играет коммерческая и техническая доступность амина, при этом физико-химические характеристики поглотительного раствора также имеют большое значение (табл. 10.4).

К недостаткам методов аминовой очистки газов следует отнести коррозионную активность поглотителей, их связывание в неактивные соединения в результате побочных реакций, что требует их периодической замены, значительный расход тепла на регенерацию абсорбента. В результате десорбции получают концентрированный сероводород. Моно- и диэтаноламины позволяют удалять из газа как сероводород, так и диоксид углерода. При использовании триэтаноламина удаляется только сероводород.

Наиболее известными алканоламинами, используемыми в процессах очистки газа от H₂S и CO₂, являются: моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, дигликольамин (ДГА), диизопропаноламин, метилдиэтаноламин.

Наибольшее практическое применение получили моно- и диэтаноламины. Использование ДЭА особенно целесообразно в тех случаях, когда в исходном газе наряду с H₂S и CO₂ содержатся COS и CS₂, которые вступают в необратимую реакцию с МЭА, вызывая его значительные потери. Для селективного извлечения H₂S в присутствии CO₂ используют третичный амин – метилдиэтаноламин.

Все амины реагируют с H₂S одинаково с образованием гидросульфида или сульфида амина, причем реакция классифицируется как мгновенная. Меркаптаны одинаково реагируют как с ДЭА, так и с МДЭА, однако будучи слабыми кислотами, кислотность которых зна-

Таблица 10.4

Физико-химические характеристики промышленных алканоламинов

Показатели	Алканоламины					
	Первичные		Вторичные		Третичные	
	МЭА	ДГА	ДЭА	ДИПА	МДЭА	ТЭА
Молекулярная масса	61,1	105	105,1	133	119,2	149,2
Температура кипения при 760 мм рт.ст., °С	171	221	268	249	247	360
Температура застывания, °С	10,3	–9,5	27,5	32,4	–21,0	20,4
Плотность, г/см ³	1,02	–	1,10	–	1,05	1,12
Давление насыщенных паров при 60 °С, мм рт.ст	4,5	0,25	0,0025	0,03	0,0025	0,0001
Вязкость, мПа·с (25 °С)	19	–	580	–	–	601
Растворимость, г/100 г гептана (25 °С)	0,6	–	0,1	–	–	0,2
Температура вспышки, °С	93	–	149	–	132	179
Растворимость в воде, %	100	100	100	100	100	100
Теплота реакции с H ₂ S, ккал/кг	361	374	274	291	250	222
ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	1	–	5	–	5	5
Относительная стоимость	1	2,2	1,1	1,3	1,8	1,2
Массовая доля амина в рабочем растворе, %	12–30	60–65	20–40	–	30–50	–

чительно ниже, чем H₂S и CO₂, вытесняются последними из их соединений с аминами. ДЭА реагирует с COS обратимо, МДЭА с COS не реагирует вообще.

Реакция МЭА с сероводородом протекает по следующей схеме уравнений:



10.3.4. ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ АБСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ

Выбор амина базируется на следующих принципах:

- если в газе присутствуют COS и CS₂, то использовать первичные амины (МЭА и ДГА) нецелесообразно, вследствие накопления в абсорбенте труднорегенерируемых и нерегенерируемых соединений;
- при общем избыточном давлении газа ниже 0,7 МПа применяют только первичные амины (МЭА, ДГА);

- предельно допустимая поглотительная способность абсорбента ограничивается:

- нормами допустимой коррозии аппаратуры;
- предельно допустимой теплотой хемосорбции;

- коррозионные ограничения на концентрацию сорбентов в растворе:

- первичных аминов (0,5 моль/л);
- вторичных аминов (0,85 моль/л);

- теплота реакции хемосорбции кислых газов с первичными аминами на 25 % выше, чем со вторичными.

Поглотительная способность по кислым компонентам ($\text{м}^3/\text{м}^3$) составляет: для МЭА – 22,7; для ДЭА – 21,7; для ДГА – 33,4.

В тех случаях, когда требуется одновременное извлечение H_2S и CO_2 с применением МДЭА, необходимо нивелировать фактор селективности. Для этой цели используют водные растворы смеси МДЭА и ДЭА. Добавкой ДЭА к раствору МДЭА можно регулировать степень извлечения CO_2 при практически полном удалении H_2S .

10.3.5. ВЫБОР КОНЦЕНТРАЦИИ АМИНА

Повышение концентрации амина в растворе позволяет уменьшить объем циркулирующего раствора, т.е. затраты на его перекачку. Однако при этом:

- повышается количество поглощаемых кислых компонентов в единице массы раствора, что приводит к чрезмерному повышению температуры раствора амина за счет увеличения суммарного теплового эффекта;

- повышается температура кипения раствора, т.е. увеличивается расход пара на регенерацию;

- увеличивается вязкость раствора (снижаются коэффициенты массо- и теплоотдачи, повышаются затраты на циркуляцию раствора);

- увеличивается вспенивание;

- увеличивается упругость паров аминного раствора, что приводит к возрастанию потерь за счет испарения;

- возрастает поглотительная способность к углеводородам;

- возрастает коррозионная активность раствора.

Оптимальные концентрации используемых алканоламинов (в %): МЭА – 12–30, ДЭА – 20–40, МДЭА – 30–50, ДГА – 60–65.

10.3.6. ГОРЯЧАЯ ЩЕЛОЧНАЯ ОЧИСТКА ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Горячая щелочная очистка позволяет удалять из очищаемых газов не только сероводород, но и другие сернистые соединения и является

достаточно эффективным методом. Она используется, например, в технологии очистки газов регенерации цеолитов.

В промышленности используется горячая промывка – при температуре 60–80 °С. Остаточное содержание серы в очищенном газе составляет до 0,5 мг/м³. Щелочь подвергается регенерации паром при 100–110 °С.

Основные преимущества процесса – непрерывность при высокой степени очистки. Недостаток – плохая очистка газа от дисульфидов и тиофенов, связывание щелочи в нерегенерируемые соединения, что приводит к значительным расходам реагента и образованию шламов. Процесс неэкономичный, однако исключительно эффективный для удаления меркаптанов.

КОН обладает лучшей абсорбционной способностью к меркаптанам по сравнению с NaOH. Метод используется в основном для удаления из газов меркаптанов.

Литература

1. *Дунюшкин И.И.* Сбор и подготовка скважинной продукции нефтяных месторождений: Учебное пособие. – М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2006. – 320 с.
2. *Сбор и подготовка нефти и газа: Учебник/Ю.Д. Земенков, Л.М. Маркова, А.Д. Прохоров, С.М. Дудин.* – М.: Изд. Центр «Академия». – 2009. – 160 с.
3. *Лутошкин Г.С.* Сбор и подготовка нефти, газа и воды: Учебник для вузов. – 3-е изд. стереотипное. (Перепечатанное со второго издания 1979 г.). – М.: Торгово-издательский дом «Альянс». – 2005. – 319 с.
4. *Сахабутдинов Р.З., Губайдуллин Ф.В., Исмаилов И.Х., Космачева Т.Ф.* Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. – 324 с.
5. *Тронов А.В.* Технологические процессы и оборудование для подготовки нефтепромысловых вод. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2002. – 416 с.
6. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия: Учеб. для университетов и химико-технологических вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
7. *Глуценко В.Н., Силин М.А.* Нефтепромысловая химия: В 5 т. – Т. 2: Объемные и поверхностно-активные свойства жидкостей. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 445 с.
8. *Лыков О.П.* Химические реагенты для газовой промышленности: Учебное пособие. – М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2005. – 131 с.
9. *Низова С.А.* Охрана водного бассейна от загрязнений/В кн. Экология нефтегазового комплекса: Учебное пособие. Т. 1/Под общ. ред. А.И. Владимирова и В.В. Ремизова. – М.: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2003 – С. 183–286.
10. *Латидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г.* Газохимия: Учебное пособие. – М.: ЦентрЛит–Нефтегаз, 2008. – 450 с.
11. *Лыков О.П., Низова С.А., Толстых Л.И.* Химические реагенты нефтегазовой отрасли. Свойства. Применение. Экология: Учебное пособие. – М.: Изд. «Нефть и газ» РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2007. – 207 с.

12. *Позднышев Г.Н.* Стабилизация и разрушение эмульсий. – М.: Недра, 1982, – 222 с.
13. *Шумяцкий Ю.И.* Промышленные адсорбционные процессы: Учебное пособие. – М.: «Колос С», 2009. – 183 с.
14. *Подалов Ю.Д.* Экология нефтегазового производства. – М.: Инфра-Инженерия. – 2010. – 416 с.
15. *Экология нефтегазового комплекса: Учебное пособие: В 2-х т./Под общ. ред. А.И. Владимирова, В.В. Ремизова. Т. 1.* – М.: Изд. «Нефть и газ» РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2003. – 416 с.
16. *Глуценко В.Н.* Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – 725 с.
17. *Тронов В.П.* Фильтрационные процессы и разработка нефтяных месторождений. – Казань: Изд-во «ФЭН» Академия наук РТ, 2004. – 584 с.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АА	– антиагломеранты
АВПД	– аномально высокое пластовое давление
АКОР	– кремнийорганические соединения
АНПД	– аномально низкое пластовое давление
АП АВ	– анионное поверхностно-активное вещество
АСВ	– асфальтеносмолистые вещества
АСПО	– асфальтеносмолопарафиновые отложения
БПЖ	– буровые промывочные жидкости
БР	– буровой раствор
ВГЦ	– высокоглинистый цемент
ВДС	– волокнисто-дисперсные системы
ВИЭР	– высококонцентрированный инвертный эмульсионный раствор
ВМС	– высокомолекулярные соединения
ВМЦ	– стандартный водный цемент
ВНК	– водонефтяной контакт
ВНЭ	– водонефтяная эмульсия
ВТС	– вязкопоглощающие тампонажные составы/высокорастворимые кремнийорганические тампонажные составы
ВУПАВ	– вязкоупругие поверхностно-активные вещества
ВУС	– вязкоупругие системы
ГИПАН	– сополимер, полученный гидролизом полиакрилонитрила
ГКЖ	– гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости (органогидридсилоксан)
ГКР	– гуматнокалиевый реагент
ГЛБ	– гидрофильно-липофильный баланс
ГМФН	– гексаметофосфат натрия
ГНКТ	– гибкие насосно-компрессорные трубы
ГОС	– гелеобразующий состав
ГОЭЦ	– гидроксипропилцеллюлоза
ГПАА	– сополимер, полученный гидролизом полиакриламида
ГПР	– гидравлический разрыв пласта
ГРС	– гексарезорциновая смола
ГЦар	– полисахарид природного происхождения

ГФ	– газовый фактор
ГЦ	– гидрозёмистый цемент
ГЭР	– гидрофобно-эмульсионный раствор
ГЭЦ	– гидроксиэтилцеллюлоза
ДГА	– дигликольамин
ДИПА	– диизопропаноламин
ДНС	– дожимные насосные станции
ДС	– дисперсная система
ДЭ	– деэмульгатор
ДЭА	– диэтаноламин
ДЭГ	– диэтиленгликоль
ДЭТА	– диэтилентриамин
ЗУ	– замерные установки
ИБР	– известково-битумные растворы
ИГНД	– ингибиторы низкой дозировки
ИПАВ	– сульфонал
ИЭР	– инвертный эмульсионный раствор
КВЧ	– коллоидно-взвешенные частицы
КГРП	– кислотный гидравлический разрыв пласта
КИГ	– кинетические ингибиторы гидратообразования
КИН	– коэффициент извлечения нефти
ККМ	– критическая концентрация мицеллообразования
КМГЭЦ	– карбоксиметилгидроксиэтилцеллюлоза
КМОЭЦ	– водорастворимый полимер со смешанными функциональ- ными группами карбоксиметильными и оксиэтильными
КМЦ	– карбоксиметилцеллюлоза
КО	– кислотная обработка
КОР	– кремнийорганические растворы
КОС	– кремнийорганические соединения
КПАВ	– катионо-активные ПАВ/органические амины
КССБ	– конденсированная сульфитно-спиртовая барда
Л	– лиофильность
л	– лиофобность
МАК-ДЭА	– сополимер метакриловой кислоты с диэтаноламиновой солью
МИО	– масло индустриальное отработанное
ММО	– масла моторные отработанные
ММП	– многолетнемёрзлые породы
ММР	– молекулярно-массовое распределение
МП	– механические примеси
МУН	– методы увеличения нефтеотдачи
МЭА	– моноэтаноламин
МЭГ	– моноэтиленгликоль
НКТ	– насосно-компрессорные трубы
НЛГ	– нитролигнин
НПАВ	– неионогенные поверхностно-активные вещества//поли- пропиленоксид

НР	– нейтронные реагенты
НПАВ	– неионогенные поверхностно-активные вещества/полипропиленоксид
НПЗ	– нефтеперерабатывающий завод
НССВ	– нефтесодержащие сточные воды
НТС	– низкотемпературная сепарация
НТФ	– нитрилотриметиленфосфоная кислота
ОВП	– ограничение водопритоков
ОГС	– осадкогелеобразующие составы
ОКСИЛ	– лигносульфонаты
ОНДФ	– оксиэтилидендифосфоная кислота
ОЭЦ	– оксиэтилцеллюлоза
ОЭДФ	– оксиэтилидендифосфоная кислота
ПАА	– полиакриламид
ПАВ	– поверхностно-активные вещества
ПАП	– порошкообразный акриловый полимер
ПБ	– правила безопасности
ПБГ	– порошок из бентонитовых глин
ПБМ	– порошок из бентонитовых глин модифицированный
ПВ	– пластовая вода
НГ	– полигликоли, пропиленгликоль
ПДВ	– попутно добываемая вода
ПДС	– полимерно-дисперсные системы
ПДНС	– полимерная дисперсно-наполненная система
ПЗП	– призабойная зона пласта
ПИ	– потенциал ионизации
ПКГ	– порошок из каолинит-гидрослюдистых глин
ПМС	– олигометилсилоксаны
ПНД	– полиэтилен низкого давления
ПНП	– повышение нефтеотдачи пласта
ПП	– порошок из палыгорскитовых глин
ППАВ	– полипропиленоксид
ППД	– поддержание пластового давления
ППМ	– порошок из палыгорскитовых глин модифицированный
ППУ	– паровая передвижная установка
ПСВ	– пластовые сточные воды
ПУЩР	– порошкообразный углещелочной реагент
ПФЛХ	– полифенолы лесной химии
ПФМС	– олигометилфенилсилоксаны
ПФЭС	– полифенилэтоксисилоксан
ПЭС	– олигоэтилсилоксаны
РИР	– ремонтно-изоляционные работы
РУО	– растворы на углеводородной основе
СВБ	– сульфатвосстанавливающие бактерии
СНО	– смесь нефтепродуктов отработанных
СПС	– сшитые полимерные системы
СС	– сульфатостойкий цемент

ССБ	– сульфитно-спиртовая барда
СТА	– стабилизированный тощий адсорбент
СЭ	– сродство к электронам
СЭЦ	– сульфозфирцеллюлоза
ТВЧ	– твердые взвешенные частицы
ТДИ	– термодинамические ингибиторы
ТИЭР	– термостойкий инвертный эмульсионный раствор
ТЩР	– торфощелочной реагент
ТЭА	– триэтаноламин
ТЭГ	– триэтиленгликоль
ТЭРА	– тетраэтиленпектамин
ТЭТА	– триэтилететраамин
УВ	– углеводороды
УЩР	– углещелочной реагент
УППН	– установка промышленной подготовки нефти
ХКК	– хром-калиевые квасцы
ФХЛС	– феррохромлигносульфонат
ЦПС	– центральные пункты сбора
ШФЛУ	– широкая фракция легких углеводородов
ЭГ	– этиленгликоли
ЭК	– эксплуатационная колонна
API	– American Petroleum Institute (Американский нефтяной институт)
ASTM	– American Society for Testing and Materials (стандарт)
ВО	– бутиленоксид
ЕО	– этиленоксид
LDH	– ингибиторы низкодозируемые
MSR	– цемент средней сульфатостойкости
HSR	– цемент высокой сульфатостойкости
РО	– пропиленоксид
PVP	– поливинилпирролидон
THF	– тетрагидрофуран

ОБ АВТОРАХ

Силин Михаил Александрович (род. в 1957 г.), профессор, д.х.н. Окончил МИНХ иГП имени И.М. Губкина в 1978 г. по специальности «Технология переработки нефти». В 1993 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Взаимодействие неизомеризующихся тиоцианатов с карбоновыми кислотами различной силы», а в 2005 г. – докторскую диссертацию на тему «Азотсодержащие гетероциклические системы, включающие фрагменты пространственно-затрудненного фенола и гетерильные заместители». Лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники (2001 г.) и Национальной экологической премии (2006 г.). Действительный член РАЕН. Почетный нефтехимик (2006 г.). Проректор по инновационной деятельности и коммерциализации разработок НИУ РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. Область научных интересов – химические реагенты и технологии, используемые в нефтегазодобыче.



Магадова Любовь Абдулаевна (род. в 1953 г.), профессор, д.т.н. Окончила МИНХ иГП имени И.М. Губкина в 1975 г. по специальности «Технология основного органического и нефтехимического синтеза». Защитила кандидатскую диссертацию в 1999 г. на тему «Совершенствование технологии гидравлического разрыва пласта на основе разработки рецептур термостабильных гелеобразующих жидкостей разрыва для низкопроницаемых терригенных коллекторов Западной Сибири», докторскую – в 2007 г. на тему «Разработка жидкостей разрыва на водной и углеводородной основах и технологий их применения для совершенствования процесса гидравлического разрыва пласта». Лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники (2001 г.). Область научных интересов – промысловая химия, реагенты и технологии для процессов нефтегазодобычи.





Толстых Лариса Ивановна (род. в 1947 г.), заместитель заведующего кафедрой технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина по учебной работе, доцент, к.х.н. Окончила МИНХиГП имени И.М. Губкина в 1970 г. по специальности «Технология основного органического и нефтехимического синтеза». Защитила кандидатскую диссертацию в 1974 г. на тему «Исследование сополимеризации ферроценилацетилена с изопреном». Проходила профессиональную переподготовку в Академии повышения квалификации и профессиональной переподготовки работников образования (2010 г.). Область научных интересов – химические реагенты для нефтегазодобычи и нефтегазопереработки, высокомолекулярные соединения. Автор более 70 научных и учебно-методических работ. Имеет звание «Почетный нефтехимик» (2007) и «Почетный работник высшего профессионального образования РФ» (2010).



Давлетшина Люция Фаритовна (род. в 1976 г.), заместитель заведующего кафедрой технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина по научной работе, доцент, к.т.н. Окончила Альметьевский нефтяной институт в 1998 г. по специальности «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений», аспирантуру РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина в 2002 г., программу профессиональной переподготовки «Специалист по промысловой химии» (ИПРКП ТЭК, 2011 г.). Защитила кандидатскую диссертацию в 2002 г. на тему «Исследования эффективности применения оксиэтилцеллюлозы с целью повышения нефтеотдачи пластов Ромашкинского месторождения». Автор более 40 научных и методических публикаций. Область научных интересов – химические реагенты для повышения нефтеотдачи пласта, ремонтно-изоляционных работ, интенсификации работы скважины и технологии их применения; клотвинговые технологии ремонта скважин.

Цыганков Вадим Андреевич (род. в 1983 г.). Окончил магистратуру РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина в 2006 г. по направлению «Химическая технология и биотехнология». Защитил кандидатскую диссертацию в 2011 г. на тему «Разработка кислотных составов для низкопроницаемых терригенных коллекторов с повышенным содержанием карбонатов». Проходил обучение по программе повышения квалификации в технологическом Университете Талсы (США, 2008 г.). Обучался по программе «Международный преподаватель инженерного ВУЗа» (Диплом IGIP). Область научных интересов – нефтепромысловая химия, технологии и реагенты для гидравлического разрыва пласта и кислотных обработок, интенсификация нефтедобычи и повышение нефтеотдачи пластов (оборудование, химические реагенты, технологии).



Тополук Юлия Анатольевна (род. в 1976 г.). Окончила РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина в 1998 г. по специальности «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». Защитила кандидатскую диссертацию в 2002 г. на тему «Становление и развитие катализа сульфокатионитами в отечественном производстве высших алкилфенолов». Закончила курсы повышения квалификации по программе «Педагогика и психология высшей школы». Обучалась по программе «Международный преподаватель инженерного ВУЗа» (Диплом IGIP). Является старшим научным сотрудником ИНХС РАН им. А.В. Топчиева. Область научных интересов – катализаторы для нефтехимических процессов, химические реагенты для процессов строительства скважин.





Малкин Денис Наумович (род. в 1984 г.). Окончил магистратуру РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина в 2007 г. по направлению «Химическая технология и биотехнология». В настоящее время является заведующим сектором химических реагентов и материалов для гидравлического разрыва пласта РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. Область научных интересов – нефтепромысловая химия, технологии и реагенты для гидравлического разрыва пласта и кислотных обработок, интенсификация нефтедобычи и повышение нефтеотдачи пластов.



Черыгова Мария Александровна (род. в 1988 г.). Окончила магистратуру РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина в 2011 г. по направлению «Химическая технология и биотехнология». В настоящее время является ведущим инженером сектора химических реагентов для ремонта скважин РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. Область научных интересов – нефтепромысловая химия, ремонтно-изоляционные работы в скважинах и технологии повышения нефтеотдачи пластов.

СОДЕРЖАНИЕ

ПОСВЯЩАЕТСЯ О.П. ЛЫКОВУ И С.А. НИЗОВОЙ.....	5
1. ВВЕДЕНИЕ В ПРОМЫСЛОВУЮ ХИМИЮ	9
1.1. Основные понятия и положения	9
1.2. Основные стадии нефтегазового производства.....	10
1.3. Назначение химических реагентов в процессе нефтегазодобычи	14
1.3.1. Химические реагенты, применяемые при строительстве скважин	14
1.3.2. Химические реагенты, используемые при интенсификации работы скважин	15
1.3.3. Реагенты, применяемые при глушении скважин	15
1.3.4. Реагенты, используемые в методах увеличения нефтеотдачи пластов	16
1.3.5. Реагенты, применяемые для предупреждения осложнений.....	16
1.3.6. Особенности применения химических реагентов для химизации процессов подготовки нефти, газа и воды	17
2. БУРЕНИЕ СКВАЖИН.....	19
2.1. Из истории бурения	19
2.2. Введение в технологию бурения скважины	22
2.2.1. Понятие скважины. Виды скважин	22
2.2.2. Способы бурения нефтяных и газовых скважин	25
2.2.3. Циркуляционная система буровой установки.....	28
2.2.4. Основные функции буровых промывочных жидкостей.....	29
2.2.5. Требования, предъявляемые к буровым промывочным жидкостям.....	33
2.2.6. Характеристика БПЖ как дисперсных систем.....	33
2.3. Глины как дисперсная фаза БПЖ	36
2.4. Химические реагенты и материалы для приготовления буровых промывочных жидкостей (БПЖ).....	39
2.4.1. Классификация химических реагентов для регулирования свойств буровых промывочных жидкостей.....	39
2.4.2. Полимеры	40
2.4.3. Кремнийорганические жидкости	48
2.4.4. Поверхностно-активные вещества (ПАВ).....	48
2.5. Классификации химических реагентов для БПЖ	49
2.6. Классификация буровых промывочных жидкостей	51

2.7. Буровые промывочные растворы на водной основе (гомогенные).....	53
2.7.1. Техническая вода	53
2.7.2. Водные полимерные растворы	53
2.7.3. Водные растворы ПАВ	55
2.7.4. Водные растворы солей	55
2.8. Буровые растворы на водной основе (гетерогенные).....	55
2.8.1. Глинистые суспензии и суспензии из выбуренных пород	55
2.8.2. Полимерные недиспергирующие буровые растворы	56
2.8.3. Гуматные растворы	56
2.8.4. Лигносульфонатные растворы	56
2.8.5. Хромлигносульфонатные растворы	57
2.9. Гомогенные углеводородные растворы	58
2.10. Гетерогенные углеводородные растворы.....	58
<i>Литература</i>	61
3. ЦЕМЕНТИРОВАНИЕ СКВАЖИН	63
3.1. Материалы для приготовления тампонажных цементных растворов	66
3.2. Тампонажные материалы	67
3.2.1. Классификация портландцементов тампонажных по ГОСТ 1581-96	68
3.2.2. Классификация портландцементов тампонажных по Спецификации API-10A.....	69
3.2.3. Основные сведения о процессе производства портландцемента	70
3.3. Тампонажные растворы	74
3.4. Основные свойства тампонажных материалов	75
3.4.1. Удельная насыпная масса	75
3.4.2. Удельная поверхность цемента	76
3.5. Основные свойства цементного раствора	76
3.5.1. Водоцементное отношение	76
3.5.2. Плотность цементного раствора	76
3.6. Реологические свойства цементного раствора	77
3.6.1. Растекаемость цементного раствора	78
3.6.2. Консистенция и сроки загустевания цементного раствора	78
3.6.3. Сроки схватывания цементного раствора	79
3.7. Водоудерживающие свойства	79
3.7.1. Седиментационная устойчивость цементного раствора	79
3.7.2. Водоотделение цементного раствора	80
3.7.3. Седиментация цементного раствора	81
3.7.4. Водоотдача цементного раствора	81
3.7.5. Контракция цементного раствора	82
3.7.6. Суффозионная стойкость	82
3.8. Приготовление цементного раствора в лабораторных условиях	83
3.9. Основные свойства цементного камня	83
3.9.1. Прочность цементного камня	83
3.9.2. Проницаемость цементного камня	84
3.9.3. Коррозионная устойчивость	84
3.10. Требования, предъявляемые к тампонажному цементному раствору.	85
3.11. Основные добавки к цементам и механизм их действия	86
3.11.1. Замедлители процесса схватывания	86
3.11.2. Ускорители процесса схватывания	87

3.11.3. Дисперсанты (пластификаторы).....	87
3.11.4. Понижители водоотдачи.....	88
3.11.5. Модифицирующие реагенты (наполнители)	90
3.11.6. Облегчающие добавки.....	92
3.11.7. Утяжелители.....	93
3.11.8. Реагенты для борьбы с поглощением	93
3.11.9. Специализированные добавки	94
<i>Литература</i>	95

4. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ГАЗА. ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ РАЗРЫВ ПЛАСТА..... 96

4.1. Жидкости ГРП	98
4.1.1. Жидкости ГРП на водной основе	100
4.1.2. Жидкости ГРП на углеводородной основе	103
4.1.3. Пенные жидкости ГРП	104
4.1.4. Эмульсионные жидкости ГРП	107
4.1.5. Беспалимерные жидкости ГРП на водной основе.....	107
4.1.6. Кислотные составы для ГРП	108
4.2. Добавки к жидкостям ГРП	109
4.2.1. Буферные агенты.....	110
4.2.2. Бактерициды и биоциды	110
4.2.3. Деструкторы.....	111
4.2.4. Стабилизаторы глини	114
4.2.5. Понижители фильтратоотдачи	115
4.2.6. Понижители трения.....	115
4.2.7. Температурные стабилизаторы.....	115
4.2.8. Деэмульгаторы	116
4.2.9. Пеногасители	116
4.3. Расклинивающие материалы и пропанты	117
4.4. Оборудование для тестирования жидкостей ГРП.....	118
<i>Литература</i>	127

5. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ГАЗА. КИСЛОТНЫЕ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ СКВАЖИНЫ..... 129

5.1. Кислотные обработки в терригенных коллекторах.....	131
5.2. Жидкости для кислотных обработок в терригенных коллекторах.....	133
5.3. Кислотные обработки в карбонатных коллекторах	136
5.3.1. Глубина проникновения	137
5.3.2. Реакционная активность	137
5.3.3. Скорость подвода кислоты и температура.....	138
5.3.4. Отклонение кислоты	138
5.4. Жидкости для кислотных обработок в карбонатных коллекторах	139
5.4.1. Обработки соляной кислотой.....	139
5.4.2. Обработки сульфаминовой кислотой	139
5.4.3. Обработки органическими кислотами	140
5.4.4. Обработка кислотными системами на основе хлорсодержащих солей	140
5.4.5. Обработка растворами эфиров кислот	140
5.4.6. Обработка кислотными эмульсиями	141

5.5. Добавки к жидкостям для кислотных обработок	142
5.5.1. Ингибиторы коррозии	143
5.5.2. Понижители межфазного и поверхностного натяжения	143
5.5.3. Гидрофобизаторы (изменители смачиваемости)	144
5.5.4. Суспендирующие агенты	145
5.5.5. Диспергирующие агенты	145
5.5.6. Деэмульгаторы	146
5.5.7. Антишламовые агенты	146
5.5.8. Отмывающие ПАВ	147
5.5.9. Комплексообразователи и восстановители	148
5.5.10. Растворители АСПО	148
5.5.11. Понижители трения	148
5.5.12. Стабилизаторы глин	149
5.5.13. Пеногасители	149
5.6. Оборудование для тестирования жидкостей для кислотных обработок	149
<i>Литература</i>	153
6. МЕТОДЫ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕГАЗООТДАЧИ ПЛАСТОВ	155
6.1. Классификация МУН	159
6.2. Применение полимеров для увеличения нефтеотдачи пластов	162
6.3. Адсорбция полимеров на породе	163
6.4. Полимеры, применяемые в технологии ПНП	164
6.5. Применение ПАВ для повышения нефтеотдачи пластов	169
6.5.1. Анионоактивные ПАВ	170
6.5.2. Катионоактивные ПАВ	171
6.5.3. Амфотерные ПАВ	171
6.5.4. Неионогенные ПАВ	172
6.5.5. Классификация ПАВ по ГЛБ	172
6.5.6. Технологии применения ПАВ	172
6.5.7. Адсорбция ПАВ на породе	174
6.5.8. Смачивающая способность ПАВ	177
6.6. Применение щелочей для повышения нефтеотдачи пластов	181
6.6.1. Общие критерии применения метода	184
6.6.2. Частные критерии применения метода	185
6.6.3. Модификации щелочного заводнения	187
<i>Литература</i>	191
7. ОГРАНИЧЕНИЕ ВОДОПРИТОКА В СКВАЖИНЫ	193
7.1. Классификатор ремонтных работ в скважинах	193
7.2. Пластовые воды нефтяных месторождений	193
7.3. Причины опережающего обводнения добывающих скважин	198
7.4. Методы ограничения притока воды в скважину	201
7.4.1. Неселективные методы ограничения водопритока	203
7.4.2. Селективные методы ограничения водопритока	204
7.5. Неселективные методы ограничения притока пластовых вод	206
7.5.1. Отверждающиеся водоизоляционные материалы	207
7.5.2. Осадкообразующие водоизоляционные материалы	207
7.6. Селективные методы ограничения притока пластовых вод	209

7.6.1. Отверждающиеся реагенты	211
7.6.2. Гелеобразующие реагенты	213
7.6.3. Осадкообразующие реагенты	221
7.6.4. Применение гидрофобизаторов	223
7.6.5. Пенные системы.....	224
7.6.6. Ограничение водопритоков обратными эмульсиями	225
7.7. Тестирование материалов для ограничения водопритока	226
<i>Литература</i>	226

8. ОСЛОЖНЕНИЯ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ СКВАЖИН

228

8.1. Реагенты для борьбы с асфальтеносмолопарафиновыми отложениями в процессах нефтегазодобычи	228
8.1.1. Состав и свойства АСПО	228
8.1.2. Причины и условия образования АСПО	231
8.1.3. Методы борьбы с АСПО.....	235
8.1.4. Утилизация накопленных АСПО	242
8.2. Реагенты для борьбы с коррозией в процессах нефтегазодобычи.....	245
8.2.1. Физико-химические аспекты процесса коррозии	245
8.2.2. Коррозия в нефтегазодобывающей промышленности.....	249
8.2.3. Основные виды коррозии в условиях нефтегазодобычи.....	249
8.2.4. Методы защиты от коррозии	250
8.2.5. Химическое ингибирование процесса коррозии.....	253
8.2.6. Ингибиторы коррозии	254
8.2.7. Взаимовлияние реагентов в процессах добычи нефти	264
8.2.8. Проблемы, вызываемые применением химических реагентов различного назначения	264
8.3. Реагенты для борьбы с отложениями неорганических солей в процессах нефтегазодобычи.....	265
8.3.1. Характеристика пластовых вод.....	266
8.3.2. Характеристика солевых отложений.....	267
8.3.3. Механизм формирования солевых отложений	273
8.3.4. Методы борьбы с отложениями солей	274
8.3.5. Ингибиторы солевых отложений.....	275
8.3.6. Требования к ингибиторам солеотложений.....	279
8.3.7. Химические удалители солевых отложений.....	282

<i>Литература</i>	284
-------------------------	-----

9. ПРОМЫСЛОВАЯ ПОДГОТОВКА НЕФТИ И ВОДЫ

287

9.1. Промысловая подготовка скважинной продукции	288
9.2. Подготовка товарной нефти	289
9.2.1. Факторы, влияющие на выбор технологии промысловой подготовки нефти и воды.....	289
9.2.2. Условия образования нефтяных эмульсий при нефтедобыче.....	290
9.2.3. Механизм диспергирования капель	291
9.2.4. Образование бронирующих оболочек-олеогелей.....	291
9.2.5. Влияние температуры, вязкости и плотности нефти на осаждение капель воды	292
9.2.6. Роль деэмульгаторов в разрушении водонефтяных эмульсий	292

9.2.7. Деэмульгаторы. Общая характеристика.....	293
9.2.8. Растворимость деэмульгаторов (ДЭ) в воде и в нефти	293
9.2.9. ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс	294
9.2.10. Механизм действия реагентов-деэмульгаторов	294
9.2.11. Требования к деэмульгаторам	295
9.2.12. Деэмульгаторы (типы, классификация, свойства)	296
9.2.13. Оценка эффективности деэмульгатора	300
9.2.14. Создание эффективных деэмульгаторов. Композиционные со- ставы	301
9.2.15. Технологии промысловой подготовки нефти	301
9.3. Очистка нефтесодержащих сточных вод	303
9.3.1. Очистка воды с помощью химических реагентов: коагулянтов и флокулянтов	305
9.3.2. Технологии очистки промышленных сточных вод.....	307
9.3.3. Обоснование необходимости улучшения качества подготовки воды для ППД	307
9.3.4. Эффективность композиций реагентов для разрушения эмуль- сий с низким содержанием нефтяной фазы и для очистки нефтесо- держащих сточных вод	308
<i>Литература</i>	309

10. ПРОМЫСЛОВАЯ ПОДГОТОВКА ГАЗА. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА.....

310

10.1. Требования к качеству продукции ГПЗ.....	310
10.1.1. Требования к качеству товарных газов.....	310
10.1.2. Борьба с гидратообразованием	311
10.1.3. Ингибиторы гидратообразования.....	313
10.1.4. Термодинамические ингибиторы гидратообразования (ТДИ)	314
10.1.5. Использование метанола в качестве ингибитора гидратообра- зования	315
10.1.6. Использование гликолей для борьбы с гидратообразованием	317
10.1.7. Кинетические ингибиторы гидратообразования (КИГ)	318
10.1.8. Антиагломеранты.....	320
10.2. Влагосодержание газа и способы его осушки.....	320
10.2.1. Осушка газов с помощью абсорбентов	321
10.2.2. Осушка гликолями. Физико-химические свойства гликолей	323
10.2.3. Осушка газов с помощью адсорбентов	325
10.3. Химические реагенты и материалы в процессах очистки природного и попутного газа от кислых продуктов	327
10.3.1. Принципы подбора поглотителя при очистке газов.....	329
10.3.2. Очистка газов от диоксида углерода	329
10.3.3. Очистка газа от сероводорода и других сернистых соединений	331
10.3.4. Выбор параметров абсорбционной очистки	333
10.3.5. Выбор концентрации амина	334
10.3.6. Горячая щелочная очистка от сернистых соединений	334
<i>Литература</i>	335

Список использованных сокращений.....	337
--	------------

Об авторах.....	341
------------------------	------------

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

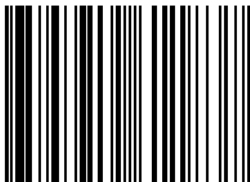
Силин Михаил Александрович
Магадова Любовь Абдулаевна
Толстых Лариса Ивановна
Давлетшина Люция Фаритовна
Цыганков Вадим Андреевич
Тополок Юлия Анатольевна
Малкин Денис Наумович
Черыгова Мария Александровна

ПРОМЫСЛОВАЯ ХИМИЯ

Редактор издательства *Т.К. Рубинская*
Художник-график *М.С. Голубева*
Технический редактор *Г.В. Лехова*
Корректор *Е.М. Федорова*
Компьютерная верстка *Ю.А. Титова*

Подписано в печать . Формат 70×100 ¹/₁₆. Гарнитура «Петербург». Печать офсетная. Усл. печ. л. 28,38. Уч.-изд. л. 29,0. Тираж экз. Заказ

ISBN 978-5-91961-183-7



9 785919 611837



ДЛЯ ЗАМЕТОК