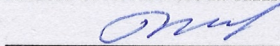


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ

Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Заведующий кафедрой органической и
экологической химии, к.т.н., доцент

 Г. Н. Шигабаева
20.06.23 2023 г.

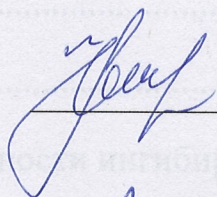
ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
магистерская диссертация

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИНГИБИТОРА НА ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА
СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ**

04.04.01 Химия

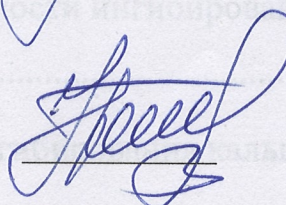
Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу
студент 2 курса
очной формы обучения



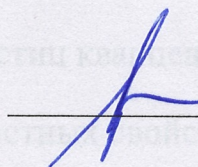
Чернохвостова Юлия
Александровна

Научный руководитель
к.х.н., доцент кафедры
органической и экологической
химии



Томчук Наталия
Николаевна

Рецензент
к.т.н. эксперт
АНОО ВО «Сколковский институт
науки и технологий»



Черемисин Александр
Николаевич

Тюмень, 2023

Оглавление

Введение	2
Глава 1 Литературный обзор	4
1.1 Типы солеотложений	4
1.2 Причины солеотложений.....	6
1.3 Виды ингибиторов для предотвращения солеотложений	7
1.4 Механизм ингибирования отложений.....	9
1.4.1 Кальцит и гипс.....	9
1.4.2 Галит.....	11
1.5 Ингибирование образования кристаллических солей в нефтедобыче ..	17
Заключение по литературному обзору	22
Глава 2 Объекты и методы	23
Глава 3 Результаты и обсуждение	24
Выводы	25
Библиографический список	26

Введение

Несмотря на значительный прогресс в технологиях добычи нефти, эффективность процесса является ключевым моментом для нефтяных промышленных предприятий. Одной из главных проблем в этой отрасли является борьба с отложениями неорганических солей в скважинах. Формирование отложений солей не только снижает производительность скважин, но и представляет угрозу для глубинного оборудования, вынуждая применять дополнительные меры по ремонту скважин и ухудшает экономические показатели нефтегазодобывающих компаний. Заводнение пластов является основным методом добычи нефти, но это процесс сопровождается сложными геохимическими процессами, которые приводят к образованию вод, насыщенных неорганическими солями [Ибрагимов Н.Г., с.302].

Отложение солей является одной из многих проблем, которые могут возникнуть при добыче нефти. Солеобразование на стенках трубопроводов приводит к уменьшению их диаметра и снижению пропускной способности, в конечном итоге приводя к полному засорению. Отложения солей с различным химическим составом также вызывают засорение скважин, повреждение насосного оборудования и снижение добычи жидкости. Эта проблема остро стоит в случае совместной добычи нефти и воды.

Проблема солеотложений в нефтедобывающей отрасли решается путем предотвращения образования отложений в скважинах, на оборудовании и системах, отвечающих за промысловый сбор и подготовку нефти. Для этого применяются различные методы, которые выбираются исходя из экономической целесообразности, особенностей залежей и наличия технических ресурсов. Современные технологии позволяют эффективно бороться со солеотложениями, что находит широкое применение в нефтегазовой отрасли. Методы могут быть как профилактическими, так и

ремонтными, и выбираются с учетом специфики каждой конкретной ситуации [A.V. Fakhreeva, D.A. Manaure, с. 347]. 73.94%

Профилактика образования отложений солей в нефтедобывающей промышленности нацелена на предотвращение их накопления в насосных станциях, скважинах, а также системах, ответственных за сбор и подготовку нефти. Современные методы борьбы с солеотложениями включают использование разнообразных технологий, которые зависят от экономической целесообразности, особенностей месторождений, а также наличия техники и других факторов [J. of Petroleum Science and Engineering, с. 723-737]. Эффективность борьбы с солеотложениями напрямую зависит от правильного выбора методов, которые учитывают конкретные условия промысла и экономическую целесообразность предпринимаемых мероприятий.

Таким образом, цель настоящей работы состоит в исследовании влияния природы ингибитора на процесс солеотложения при добыче нефти.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определить эффективность ингибирования отложения неорганических солей в присутствии реагентов различных классов и промышленных ИСО;
2. Определить характеристики отложений галита и солей кальция, полученных из модельных и пластовых вод до и после введения реагентов ингибирующего действия;
3. Оценить эффективность ингибирования отложений галита в ходе фильтрационных тестов на насыпных моделях терригенного коллектора;
4. Выбрать реагенты с оптимальными параметрами для ингибирования отложений галита и солей кальция для условий месторождений Восточной Сибири.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Типы солеотложений

Неорганические соли, такие как карбонатные, сульфатные и сульфидные, могут являться основной причиной образования отложений в процессе добычи нефти. Эти соли малорастворимы в воде и могут образовываться в различных условиях, например, в термальных источниках, нефтяных скважинах и т.д.

Известно, что карбонаты наиболее распространены в осадочных породах, в то время как сульфаты преобладают в магматических и метаморфических породах. Например, гипс и ангидрид (сульфаты кальция) часто можно встретить на месторождениях Республики Казахстан и Урало-Поволжского региона, а карбонатные соли, преимущественно кальцит, находятся в основном на месторождениях Западной Сибири, Азербайджана и Ставропольского края. Галит, являющийся хлоридом натрия, находится на территориях Республики Беларусь, Украины и Восточной Сибири, а сульфаты бария и стронция обычно встречаются на месторождениях Мангышлака и Северного Кавказа.

Учитывая, что избыточное накопление отложений может негативно сказаться на эффективности добычи нефти, а также привести к возникновению технологических проблем, контроль и управление солеотложениями является важной задачей в нефтегазовой промышленности. В настоящее время, для этой цели использование ингибиторов, а также технологий, таких как электрохимическая обработка и инжектирование химических реагентов, активно разрабатывается и применяется [Волошин А.И., С. 60-72].

Для солеотложений характерна сложная структура, встречаются различные типы солей: кальцит – CaCO_3 , гипс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, барит – BaSO_4 , баритоцелестин – $\text{Ba}(\text{Sr})\text{SO}_4$, галит – NaCl , а также органические соединения, включая асфальтены, смолы, битум, тугоплавкие парафины, сернистые соединения и многое другое [Кащавцев В.Е., Мищенко И.Т., с.432]. Содержание органических компонентов может достигать десятков процентов [A.S. Mohamed, S.S. Alian, Y.– 2016.].

В таблице 1 представлены наиболее распространенные неорганические отложения, которые часто встречаются при добыче нефти, указаны кристаллические формы этих отложений, а также источники катионов и анионов, образующих солевые отложения.

Таблица 1

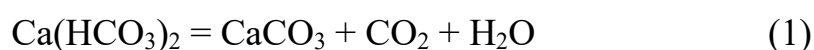
Типичные минеральные отложения при добыче нефти и газа [Волошин А.И. С. 60-72]

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

1.2 Причины солеотложений

Причины выпадения неорганических солей на нефтепромысловом оборудовании могут быть абсолютно разными. Однако, в числе основных следует отметить:

1. Изменение термобарических условий, сопровождающееся снижением температуры или повышением давления пластовых минерализованных вод. Например, при постепенном снижении давления из воды выделяется углекислый газ, что приводит к выпадению кальцита на поверхности насосно-компрессорных труб.



Механизм образования нежелательных отложений на нефтепромысловом оборудовании может быть связан с изменением температурных условий. В частности, повышение температуры приводит к значительному уменьшению растворимости карбоната кальция, что дополнительно увеличивает вероятность его осадки на поверхности оборудования. Данное утверждение подкрепляется данными исследования [Economou, E. D., Evmiridis, N. P., с. 465-474].

2. Смешение двух несовместимых вод. При выявлении нежелательных отложений на нефтепромысловом оборудовании необходимо учитывать возможность смешения двух несовместимых вод, таких как закачиваемая вода, содержащая значительное количество хлорида кальция или магния, и пластовая вода гидрокарбонатного типа. В результате такого смешения может образоваться осадок CaCO_3 по уравнению реакции 1 или осадок MgCO_3 по уравнению реакции 2 [Nasr-El-Din, H. A., Al-Gamber, S. D, 2006]. Это следует учитывать при разработке стратегии борьбы с отложениями на оборудовании и выборе оптимальных решений.



При смешении пластовых вод, содержащих катионы кальция, стронция или бария, с закачиваемой водой, богатой сульфат-ионами, создаются условия

для образования нерастворимых солевых отложений гипса, целестина и/или барита в соответствии с химической реакцией.

3. В процессе испарения минерализованной воды происходит увеличение концентрации солей до предела растворимости, что приводит к их осаждению. Это явление наиболее распространено в газовых скважинах, но в нефтяной индустрии случаи выпадения галита встречаются редко. Отложения натрия хлорида образуются в тех скважинах, где пластовые воды имеют высокую минерализацию и контактируют с нефтяными залежами [Ибрагимов Л.Х., с.414]. Газовые пузырьки обладают высокой влагосодержащей способностью, что позволяет им «вытягивать» свободную воду из раствора, уплотняя его [Е.О. Чертовских, В.А. Качин, с. 82-93.]. Обычно при данных условиях формируются отложения галита на поверхности оборудования при данных условиях.

4. Выпадение неорганических солей может произойти при восстановлении работы скважины после ее закрытия с использованием растворов солей. Факторами, способствующим формированию нерастворимых солей, являются увеличение концентрации ионов, образующих соли, изменение концентрации углекислого газа и изменение ионной силы водных растворов. Применение растворов, содержащих хлористый кальций и другие кальцийсодержащие растворы, приводит к более интенсивному осаждению солей, в то время как использование раствора хлорида натрия вызывает меньшее отложение солей [A. Voloshin, V. Ragulin, с. 1269–1274].

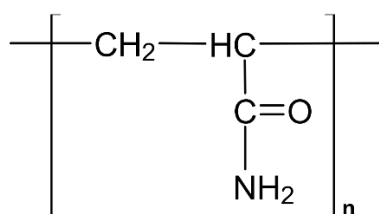
1.3 Виды ингибиторов для предотвращения солеотложений

Для предотвращения образования отложений солей в оборудовании нефтедобывающих предприятий используется химический метод с применением ингибиторов отложения солей. Ингибиторами могут быть химические соединения и их сочетания, которые при определенной концентрации позволяют предотвратить или существенно снизить осаждение

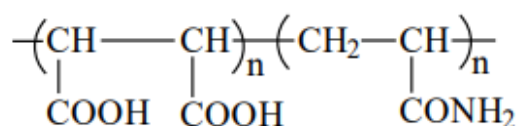
малорастворимых солей из пересыщенных водных растворов минеральных солей [Хасаншина А.А., с.178-179].

Ингибиторы отложения солей могут быть разделены на две категории: однокомпонентные (отдельные соединения) и многокомпонентные (смеси разных химических соединений). Однокомпонентные ингибиторы, используемые в процессе нефтедобычи, обычно подразделяются на катионные и анионные соединения. К группе анионных ингибиторов относятся [Турдыматов А.А., с.137-156]:

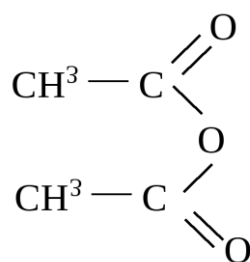
- полимерные соединения акрилового ряда;



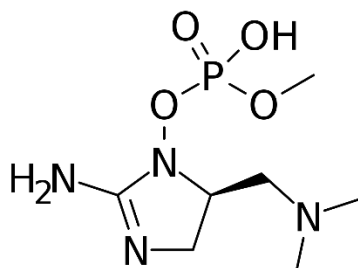
- сополимеры на основе малеинового ангидрида.;



- производные карбоновых кислот;



- фосфорорганические соединения (органофосфаты, аминофосфаты, фосфонаты).



Группа катионных ингибиторов включает полиалкиленамины, моноамины, четвертичные аммониевые основания и полиэтоксилированные амины. Многокомпонентные ингибирующие композиции разделяются на две категории.

В первой категории составы, содержащие неионогенные ПАВы вместе с ингибитором отложения солей, улучшают эффект ингибирующего компонента.

Во вторую категорию составов входят те, все компоненты которых являются ингибиторами солеотложения. В этой группе наиболее эффективные многокомпонентные композиции получаются из различных классов ингибиторов, например, анионных и катионных, что позволяет достичь синергетического эффекта ингибирования. Следует отметить, что такие композиции все чаще находят применение в различных отраслях, особенно в нефтяной промышленности [New integrated-action..., с.1174-1777].

1.4 Механизм ингибирования отложений

1.4.1 Кальцит и гипс

Для предотвращения накопления солеотложений в системах холодного и горячего водоснабжения применяют ингибиторы солеотложений. Они действуют на основе адсорбционных процессов [A in-depth Study of Calcium..., с.67-77]. Они действуют, адсорбируясь на зародышевых центрах солевого соединения, блокируют их рост, изменяют форму и размеры солей, а также снижают вероятность прилипания друг к другу. В итоге эти процессы способствуют предотвращению нагромождения натеков, что является важным при выполнении различных задач в нефтяной и газовой промышленности.

Кроме того, ингибиторы также могут снижать адгезию кристаллов к металлическим поверхностям, что играет важную роль в защите металлических конструкций и трубопроводов от коррозии и других повреждений. На рынке существует большое количество различных ингибиторов, в том числе иного типа, таких как органические и

неорганические ингибиторы, их комбинация может дать наилучший результат в защите от нагромождения осадков и коррозии.

Ингибиторы солевых отложений по характеру и механизму действия на перенасыщенные растворы подразделяются на [Кащавцев В.Е., с.432]:

1. Реагенты «порогового» действия.
2. Комплексообразователи.
3. Реагенты смешанного действия

Ингибиторы с «пороговым эффектом» обладают наибольшим защитным действием. Механизм действия ингибиторов данного вида ингибиторов представлен на рисунке 1. При введении ингибиторов образуются устойчивые комплексы с ионами Ca^{2+} , которые адсорбируются на поверхности зародыша кристалла благодаря дипольному моменту. Ион кальция занимает на поверхности положение, близкое к «нормальному» иону, а молекула ингибитора располагается над поверхностью кристалла, что делает невозможным дальнейший рост кристалла в зоне расположения ингибитора.

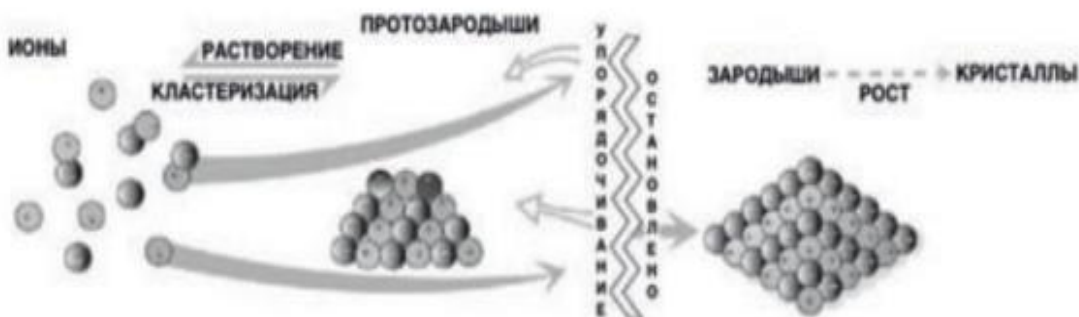


Рис.1. Механизм предотвращения роста кристаллов: пороговый эффект

Ингибиторы – специальные соединения, которые, соединяясь с катионами щелочноземельных металлов, образуют водорастворимые хелатные комплексы. Однако, существует проблема высокой ингибирующей способности, которая требует использования больших доз ингибиторов и приводит к существенным экономическим затратам [Маркин А.Н., с.288, Попов К.И., с.122-129].

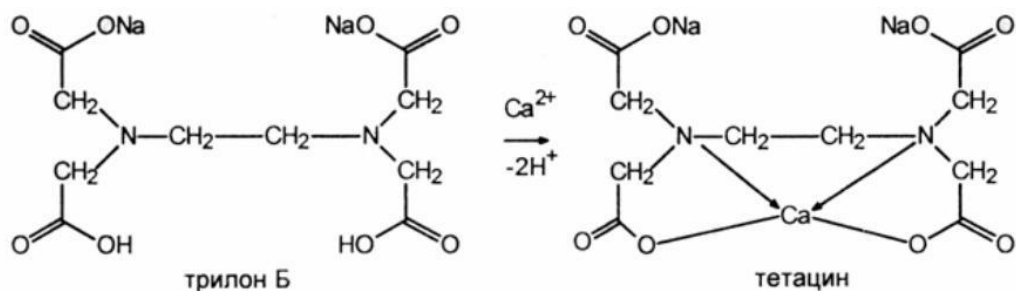


Рис.2. Механизм предотвращения роста кристаллов: смешанное действия

Исследования показывают, что реагенты смешанного действия проявляют свойства как пороговых добавок, так и комплексообразователей. Однако, для обеспечения надежной защиты оборудования от отложения солей необходимо подбирать ингибиторы с учетом конкретных условий и регулярно поддерживать их содержание в системе на достаточном уровне. Наиболее эффективный защитный эффект достигается при введении ингибитора до начала кристаллизации неорганических соединений, как указывает Люшин С.Ф. в своей работе [Люшин С.Ф., с.100].

Изучение ИСО показывает, что количество осадка солей может быть уменьшено при использовании реагентов-ингибиторов, независимо от механизма их действия. Однако, этот эффект не бесконечен, и превышение определенной концентрации реагентов (в том числе комплексообразователей) может привести к увеличению количества осадка. Данное явление связано с образованием труднорастворимых комплексных соединений между ингибиторами и осадкообразующими катионами.

1.4.2 Галит

Галит, как и прочие щелочные галогениды, отличается идеальной структурой поверхностей куба (рис. 3а) и ромб-додекаэдра (рис. 3б, в), которые не являются полярными. Неустойчивость граней октаэдра (рис. 3г, д) обусловлена их электростатической полярностью. Возникновение указанного явления связано с чередованием положительно и отрицательно заряженных плоскостей решетки по четырем эквивалентным направлениям. Изучение данной структуры кристалла, несмотря на его центральную

симметрию, свидетельствует об его нестабильности и подверженности резким изменениям [Bienfait M., Voistelle R., с. 577-594].

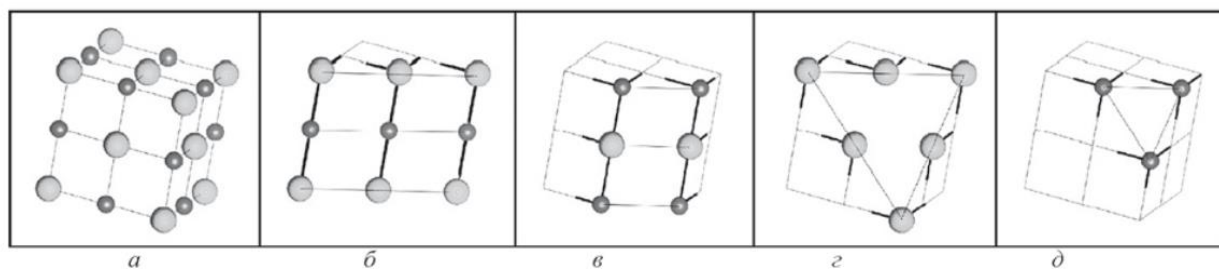


Рис.3. Идеальная структура поверхности:

а-куб; *б*, *в*-ромб-додекаэдр; *г*, *д*-октаэдр

Согласно научным исследованиям, структура галита характеризуется наиболее популярной формой ромб-додекаэдра и октаэдра, хотя также могут встречаться кубические формы. Галитовые кристаллы, полученные путем испарения воды, теряют формы куба из-за сильного пересыщения. Это приводит к образованию на поверхности кристаллов бункерных граней и дендритных ветвей. Необходимо учитывать, что эффекты пересыщения и дендритного роста могут повлиять на свойства галита [Boistelle R., Simon V., с. 140-146]. Поэтому требуется постоянный мониторинг и забота о кристаллах галита, чтобы избежать нежелательных последствий.

В 1783 году мочеви́на была открыта как первый модификатор морфологии галита, но позже обнаружили, что и другие модификаторы, включая хлорид кадмия, ионы ферроцианида и формамид, могут изменять форму галита [Karakoti A. S. et al., с. 8-14]. Современные достижения в области химии открывают новые возможности для модификации морфологии кристаллов галита с помощью полимерных соединений. Как показывают результаты исследований, применение полимеров позволяет достичь значительных изменений в форме кристаллов. Например, одно из исследований показало, что при эвтектическом синтезе NaCl и AlCl₃ в присутствии поливинилпирролидона (ПВП) форма галита претерпела значительное изменение, а морфология кристаллов стала неправильной.

Результаты исследования, [Boistelle R., Simon B., с. 140-146] показали, что процесс выпаривания водного раствора NaCl приводит к существенному изменению морфологии кристаллов - от кубоидов к октаэдрам. Этот процесс нередко наблюдается в природе, в частности, при образовании морской соли или при добыче руды на соляных месторождениях. стабильность морфологии кристаллов галита существенно зависит от концентрации модификатора и перенасыщенности раствора. Молекулы формамидов и мочевины играют важную роль в этом процессе, образуя стерические препятствия в реконструированных октаполярных областях поверхности галита. В результате происходит укрепление структуры кристаллов и увеличение их стабильности, что открывает новые перспективы в области материаловедения и разработки новых технологий.

Исследования методов модификации морфологии кристаллов галита продолжают на протяжении многих лет. Однако, одним из наиболее интересных методов является использование ромбоэдрической смешанной соли $CdCl_2 \cdot 2NaCl \cdot 3H_2O$, образующейся при пересыщении растворов [Nguyen Vetal., с. 162-168]. Эта соль позволяет не только значительно улучшить морфологию кристаллов галита, но и увеличить их размер. К тому же этот метод является довольно простым и экономичным, поэтому его можно применять на практике. Более того, использование $CdCl_2 \cdot 2NaCl \cdot 3H_2O$ может улучшить электрические и оптические свойства кристаллов галита. Исследователи, включая Jordan M.M. и Mackey E.J. [с-. 5-80], подтвердили, что при этом образуется трехмерное нарастание между гранями-NaCl и гранями ромбоэдрической смешанной соли, что открывает возможности для использования данного метода в изменении морфологии кристаллов галита. Конкретнее, данная методика предлагает воздействовать на рост кристаллов при помощи специфической примеси, выступающей в качестве эпитаксиального слоя, и эпитаксиального роста [Mansar Aetal., с. 91-104]. Этот подход может быть важным в различных областях, включая качество и продуктивность сельскохозяйственного сектора, электронику и фармацевтику.

В промышленности широко используются низко концентрированные растворы аниона $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ для контроля нуклеации кристаллов NaCl и предотвращения высаливания и выветривания строительных материалов, а также в качестве антигололедного противослеживаемого агента [Kumar Retal., с. 889-898]. Однако, как показали исследования, формамид не является эффективным модификатором морфологии галита при низких концентрациях, что в свою очередь ограничивает его использование в промышленности [Douliez J.Petal., с. 913-920]. Несмотря на это, механизмы кристаллизации в системе формамид - вода - кристалл NaCl представляют интерес для научных исследований и могут привести к новым перспективным результатам (см. рисунок 4).

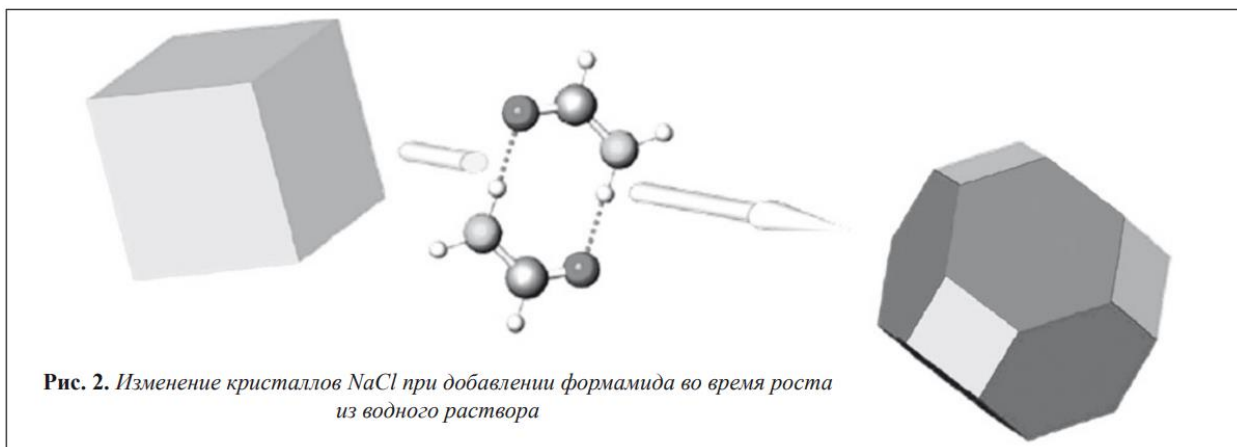


Рис.4. Изменение кристаллов NaCl при добавлении формамида во время роста из водного раствора

Например, влияние поверхностного натяжения на морфологию кристаллов галита в присутствии формамида является активно изучаемым вопросом [Sato Ketal., с. 155-160].

Известно, что ингибиторы, которые оказывают «пороговое» действие, влияют на рост кристаллов и форму кристаллической структуры. Однако, их воздействие на морфологию кристаллов и скорость зародышеобразования является сложной задачей. В любом случае, взаимодействие между ингибитором и микрокристаллом начинается с адсорбции первой на поверхность кристалла в качестве строгого условия.

Различные ингибиторы могут оказывать как замедляющее, так и ускоряющее влияние на скорость кристаллизации в зависимости от степени насыщения раствора [Furedi-Milhofer H., Walton A.G]. Важно учесть, что если кинетика адсорбции менее интенсивна, чем молекулярный или ионный обмен между маточным раствором и растущим кристаллом - то рост кристалла может замедлиться [Demadis K.D., Koutsoukos P.G., с. 2705-2712]. С другой стороны, если быстрее происходит взаимодействие ингибитора с рабочим раствором, нежели молекул кристаллизующегося субстрата, это означает, что ингибитор не сможет полностью заблокировать поверхность кристалла. В итоге это приведет к снижению поверхностной энергии, энергии активации зародышеобразования и роста кристалла.

Механизм адсорбции и вещественный ингибирования производят эффект не только в низких концентрациях, но и при повышении концентрации, при этом уменьшается пересыщение раствора [Djamali E., Turner P.J., с. 820-827]. Но есть и другой подход, который объясняет замедление роста кристаллов благодаря адсорбции ингибитора на растущем кристалле, что уменьшает доступную площадь поверхности для роста. В данном случае скорости адсорбции и десорбции имеют большее значение, а их соотношение - мерой сродства ингибитора к данной поверхности [Djamali E., Cobble J.W., с. 5200-5207]. В случае относительно слабой адсорбции скорость роста кристаллов замедляется, без включения ингибитора в кристаллическую решетку.

Согласно научным исследованиям, из двух наиболее подробно описанных ингибиторов, таких как нитрилтриацетамид (НТАА) и феррицианид калия, НТАА оказался более эффективным в предотвращении образования галита [E. Tomsetal., с. 59-64]. Тем не менее, для достижения оптимальных результатов потребуется использовать достаточно высокие дозировки до 500 мг/л. Несмотря на это, НТАА является устойчивым реагентом, который сохраняет свою эффективность при высоких температурах. Кроме того, данный ингибитор имеет привлекательные

характеристики биодegradации, что повышает его экологическую пригодность и снижает риск загрязнения окружающей среды. Несмотря на некоторые недостатки и дороговизну в производстве, NTAА остается перспективным решением для борьбы с галитизацией.

Феррицианид калия может быть эффективным ингибитором галитизации на месторождениях нефти и газа. Однако, эффективность данного ингибитора может быть нарушена в результате образования вторичных осадков, вызванных наличием ионов двухвалентного железа. Чтобы предотвратить негативное влияние этих ионов, рекомендуется использовать хелатные агенты в комбинации с феррицианидом калия. В качестве таких агентов могут выступать лимонная или нитротриуксусная кислота, которые повышают стабильность раствора и уменьшают вероятность вторичных осадкообразований. Благодаря использованию такой комбинации ингибиторов можно достичь эффективного предотвращения галитизации на месторождениях нефти и газа, улучшить качество производства и снизить риски экологического повреждения.

Название	Химическая формула	Структурная формула
Гексацианоферрат(III) калия (феррицианид калия, красная кровяная соль, potassium ferricyanide)	$K_3[Fe(CN)_6]$	
Нитрилотриацетамид (nitrilotriacetamide, NTAA)	$C_6H_{12}N_4O_3$	

Рис.5. Наиболее распространенные действующие вещества ингибиторов галитообразования

1.5 Ингибирование образования кристаллических солей в нефтедобыче

Отложение солей является одной из главных проблем в нефтедобывающей промышленности на всех этапах разработки месторождений [В.В. Рагулин, А.И. Волошин, с. 60-64]. Если выделение солей происходит в призабойной зоне скважин, это может снизить их продуктивность и дебит. Кроме того, выпадение солей на насосном оборудовании может сократить время его безотказной работы, и привести к неплановым ремонтным работам или замене [Е.Ю. Невядовский, А.И. Волошин, с. 51-53, Мухамадиев А.А., с. 44-47]. Во всем мире потери, связанные с отложениями солей в нефтяной промышленности, оцениваются в

десятки миллиардов долларов [M. Crabtree, D. Eslinger, с. 30-45, А.Н. Черемисин, А.А. Горланов, с. 45-51].

Проблема накопления солей в системах нефтедобычи известна давно и может значительно снижать пропускную способность труб, что приводит к дополнительным затратам на поддержание пластового давления и перекачку не только нефтяных флюидов, но и подтоварной воды. Кроме того, соли являются концентрированными на границе раздела фаз и могут приводить к усилению стабильности водонефтяных эмульсий, что серьезно снижает качество товарной нефти и требует дополнительных затрат на ее подготовку. Существует несколько методов борьбы с этой проблемой, включая химические методы, такие как обезвоживание, обработка нитратом алюминия, а также физические методы, включая применение ультразвука и магнитных полей. Кроме того, существуют специальные аддитивы, которые помогают снизить количество солей и бороться с этой проблемой.

В отличие от многих других отложений, галит нельзя отнести к редким случаям. Однако, следует отметить, что галитизация продуктивных пластов является распространенным явлением на месторождениях восточной Сибири, таких как Верхнечонское, Ярактинское, Даниловское и Среднеботуобинское НГКМ1 [А.Н. Черемисин, А.А. Горланов, с. 56-61]. Это явление характеризуется образованием галитовых пробок, которые могут вызывать серьезные проблемы в процессе добычи нефти и газа, [Jordan M.M., Mackey E.J., с. 75-80], поскольку приводит к повышенной концентрации NaCl в добываемых водах.

Оптимальная эффективность предотвращения образования инородных солей зависит от конкретных характеристик ингибитора и методов его внедрения. Технологии использования ингибиторов определяется местоположением зон отложения солей, свойств малейшей области пласта, формы скважин, наличия на земле техники и многих других факторов [Кашавцев В.Е., Мищенко И.Т., с. 432].

Есть несколько методов для внедрения ингибиторов: подача их непрерывно в затрубное пространство скважины с помощью наземных дозирующих устройств формируя прямую систему или через капилляры; периодическая подача реагента в затрубное пространство скважины; прерывистое введение ингибитора в призабойную зону пласта; использование ингибитора в ПЗП с его гидроразрывом или дозирование ингибитора во внутрискважинное оборудование [Г.Р. Пучина, В.В. Рагулин, А.Г. Телин, с.72-80.].

Для достижения максимального расхода реагента зачастую используют метод непрерывной подачи ингибитора, при котором реагент вводится в затрубное пространство посредством дозирующей установки (УДР) с помощью специальной капиллярной трубки в область насоса. Эта техника представляет собой как преимущества, так и недостатки: возможность образования солеотложений в призабойной зоне скважины, а также во время перерыва подачи ингибитора могут образоваться отложения в глубинно-насосном оборудовании. Возобновление дозировки реагента также не гарантирует удаление отложений, которые возникли в промежуток между подачами

В связи с растущим числом случаев коррозии на трубопроводе насосов и компрессоров, несколько нефтегазовых компаний перешли на метод периодической инъекции реагентов в затрубное пространство скважин, отказавшись от метода непрерывной подачи реагентов через УДР. Для этого используется раствор ИСО водного типа с концентрацией 10-15%, который закачивают через задвижку затрубного пространства с помощью передвижного кислотного агрегата. Периодичность проведения ингибирующих обработок зависит от высоты динамического уровня жидкости в затрубном пространстве и дебита скважины по воде. Этот метод имеет ряд преимуществ: высокую эффективность доставки реагентов на прием УЭЦН и отсутствие капитальных затрат на установку УДР [А.В. Бриков, А.Н. Маркин, Р.Э., с. 54-59].

Одной из технологий, широко применяемых на нефтегазовых месторождениях, является задавка ингибитора в породу. Она заключается во введении пучка ингибитора в нефтегазоносную породу. Ингибитор адсорбируется на поверхности породы и постепенно десорбируется в процессе эксплуатации скважины, обеспечивая защиту оборудования, ПЗП и наземных коммуникаций. Этот метод не имеет ограничений по дебитам жидкости скважины и успешно предотвращает солеотложения при выводе скважин на режим после проведения ремонтов, стабилизируя применяемые жидкости глушения. Недостаток этой технологии - риск повреждения породы при задавке больших объемов раствора ингибитора. Однако в настоящее время существует моделирование процесса задавки ингибиторов в ПЗП, которое снижает риск ухудшения продуктивности скважин [Волошин А.И., с. 51-53.]

Одним из основных требований к ингибиторам солеотложения являются адсорбционно-десорбционные свойства вещества. Поверхности нефтегазоносных пород могут иметь разный уровень смачиваемости и способность к сорбции, поэтому для разных резервуаров требуется индивидуальный подбор ингибитора. Также стоит учитывать насыщение воды карбонатом кальция при выборе ингибитора, потому что даже известные реагенты могут по-разному действовать в разных условиях. Поэтому для повышения эффективности ингибирования солеотложения в каждом месторождении необходима подборка ингибитора, его марки и дозировки [Сыртланов А.Ш., с.59-61].

Кроме того, ингибиторы солеотложения должны хорошо перекачиваться в условиях низких температур, обладать низкой коррозионной активностью [Крабтри М., с.52-73]. Учет всех этих параметров позволяет подбирать для большинства осложненных месторождений соответствующие ингибиторы солеотложения. [Шангараева Л.А., с.271-276].

Для обеспечения эффективной работы нефтедобывающих скважин необходимо использование специальных ингибиторов солеотложения,

которые должны обладать способностью хорошо перекачиваться при низких температурах и иметь низкую коррозионную активность [Крабтри М., с.52-73]. С помощью анализа работы осложненных скважин, оборудованных дезинфекционной эндоскопической установкой, было выявлено, что использование ингибиторов солеотложения приводит к значительному увеличению наработки на отказ электропроводного центробежного насоса. Благодаря широкому применению технологии дозирования ингибиторов солеотложения при помощи установки дезинфекционной эндоскопической, количество солевых отказов можно снизить в несколько раз [Шангараева Л.А., с.271-276].

Заключение по литературному обзору

Проблема защиты нефтеперерабатывающего оборудования от солеотложений сегодня очень актуальна. При добыче обводненной нефти происходит отложение и накопление неорганических солей, растворенные в водонефтяной смеси кислоты вызывают разрушение труб, которое сопровождается разливами нефти, а также ремонтом дорогостоящего оборудования или полной его заменой. В результате компании несут убытки.

Обобщая вышесказанное, можно сделать вывод, что проблема с солеобразованием является одной из самых важных проблем как при добыче, так и в дальнейшем при транспортировке добытой нефти. Поэтому необходимо использовать эффективные методы предотвращения солеобразования, которые позволят сократить межремонтный период сложных скважин, увеличить среднее время между сбоями оборудования и снизить экономические затраты на эти скважины.

Одной из таких технологий является технология закачки ИСО в пласт, которая доказала свою эффективность на нефтяных месторождениях.

Глава 2 Объекты и методы

Глава удалена по решению автора

Глава 3 Результаты и обсуждение

Глава удалена по решению автора

Выводы

Текст удален по решению автора

Библиографический список

1. A botanical polysaccharide extracted from abandoned corn stalks: Modification and evaluation of its scale inhibition and dispersion performance / H.Zhang, F. Wang, X.Jin, Y.Zhu // *Desalination*. - № 326. – 2013.
2. Economou, E. D., Evmiridis, N. P., and Vlessidis, A. G., Dissolution Kinetics of CaCO₃ in Powder Form and Influence of Particle Size and Pretreatment on the Course of Dissolution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 35, No. 2, p. 465-474, 1996
3. Environmentally safe oil-field reagents for development and operation of oil-gas deposits / A.V. Fakhreeva, D.A. Manaure, V.A. Dokichev, A.I. Voloshin, A.G. Telin, Yu.V. Tomilov, N.E. Nifantiev // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* – 2018. – Vol. 347 – № 12029.
4. Fried R., Mastai Y. The effect of sulfated polysaccharides on the crystallization of calcite superstructures // *J. Cryst. Growth*. – 2012. – Vol. 338 – № 1. – P. 147-151.
5. Graham G.M., Mackay E.J., Dyer S.J. The Challenges for scale Control in Deepwater Production Systems: Chemical In-hibition and Placement // *NASE*. – 2002. – № 02316
6. Hasson D., Shemer H., Sher A. State of the art of friendly "green" scale control inhibitors: A review article // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – Vol. 50 – № 12. – P. 7601-7607.
7. Khormali A., Petrakov D.G. Laboratory investigation of a new scale inhibitor for preventing calcium carbonate precipitation in oil reservoirs and production equipment // *Petroleum Science*. 2016. Vol. 10, № 2
8. Kontrec J. Influence of Some Polysaccharides on the Production of Calcium Carbonate Filler Particles // *Journal of Crystal Growth*. 2018 Vol. 310
9. Morizot A.P., Neville A. Using an electrochemical approach for monitoring kinetics of CaCO₃ and BaSO₄ scale formation and inhibition on metal surfaces // *SPE J.* – 2001 – Vol. 6 – № 2

10. Morse J.W., Arvidson R.S., Lüttge A. Calcium Carbonate Formation and Dissolution // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107 – № 2. – P. 342-381.
11. Nasr-El-Din, H. A., Al-Gamber, S. D., and Saiari, H. A., Field Application of Emulsified Scale Inhibitor Treatment to Mitigate Calcium Carbonate Scale in Horizontal Wells, 8th SPE International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 31 May-1 June, 2006.
12. Ogletree J.O., Overly R.J. Sea-water and subsurface-water injection in West Delta Block 73 water flood operations // *J.P.T.* 1977. – №6. – P. 623-628.
13. Olajire A.A. A review of oilfield scale management technology for oil and gas production // *J. of Petroleum Science and Engineering*. – 2015. – Vol. 135 – P. 723-737.
14. Patent 0957156 USA. Liquid Acidic Hard Surface Cleaning Composition / M. Strombeek-Bever, O. Todini, A.J.O. Mertens, 2015.
15. Patent 9085748 USA. Stabilized Pipe Scaling Remover and Inhibitor Compound / V. Davila, E.J.S. Dominguez, 2019.
16. Preparation and properties of β -cyclodextrins polymer used as calcium carbonate scale inhibitor containing fluorescent groups / K. Wu, F. Chen, Y. Liu, J. Luo // *Res. Chem. Intermed.* – 2015. – Vol. 41– № 10. – P. 7617–7630.
17. Remediation of well impaired by complex organic deposits embedded with naphthenate and contaminated with inorganics / A.S. Mohamed, S.S. Alian, Y. Singh, R. Singh, A. Goyal, G. Munainni // 26524–MS OTC Conference Paper. – 2016.
18. Scale formation and control in oil and gas fields: A review J. Li, M. Tang, Z. Ye, L. Chen, Y. Zhou / *J. of Dispersion Science and Technology*. – 2017. – Vol. 38 – № 5. – P. 661-670.
19. Senthilmurugan, B. Low-molecular-weight copolymer for calcium scale inhibition at high temperature / B. Senthilmurugan, B. Ghosh // *SPE*. – 2009. – N 121784.
20. Technical and economic strategy in the scale deposition management is an important factor in enhancement the efficiency of oil production / A. Voloshin,

- V. Ragulin, I. Ganiev, E. Neviadovskyi // SPE Russian Oil and Gas Conference and Exhibition. – 2010. – P. 1269–1274
21. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции // М.: Высшая школа. – 1973. – 208 с.
22. Аксенов Д. А. Эффективность предотвращения отложения солей с помощью ингибиторов // European science. 2016. №5 (15).
23. Антипин Ю.В., Яркеева Н.Р., Шайдуллин Ф.Д. и др. Особенности кристаллизации гипса в скважинах и оптимизация расхода ингибиторов отложения солей // Нефтепромысловое дело. 2017. № 11
24. Аппаратура для исследования кернов. АКМ – Коллектор / Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – М.: МОПЗ НЕФТЕКИП. – 1986.
25. Волошин А.И. Ингибиторы для предотвращения солеотложения в нефтедобыче / А. И. Волошин [и др.] // Нефтепромысловое дело. - 2018. - № 11.
26. Галикеев И.А., Насыров В.А., Насыров А.М. / Эксплуатация месторождений нефти в осложненных условиях / Учебное пособие. /– М.: ИнфаИнженерия, 2019. – 356 с.
27. Глущенко В.Н., Денисова А.В., Силин М.А., Пташко О.А. Ингибиторная защита нефтепромыслового оборудования от коррозии и солеотложений. Уфа: Китап, 2020. 592 с.
28. Емков А.А. Методы борьбы с отложениями неорганических солей в оборудовании подготовки нефти. Серия: Техника и технология добычи нефти и обустройство нефтяных месторождений. М.: ВНИИОЭНГ, 2018. Вып. №4
29. Ибрагимов Л.Х. Интенсификация добычи нефти / Л.Х. Ибрагимов, И.Т. Мищенко, Д.К. Челоянц. – М.: Наука, 2000. - 414 с
30. Ибрагимов Н. Г. Осложнения в нефтедобыче / Н. Г. Ибрагимов, А. Р. Хафизов, В. В. Шайдаков; под ред. Н. Г. Ибрагимова, Е. И. Ишемгужина. Уфа: Монография, 2019. С. 302.

31. Кащавцев В.Е., Мищенко И.Т. Солеобразование в добыче нефти. – М.: Орбита–М, 2004. – 432 с.
32. «К вопросу о солеобразовании в процессе добычи нефти на севере Западной Сибири» // Научный журнал «Успехи современного естествознания» [сайт]. URL: <https://www.natural-sciences.ru/ru/article/view.id=15959> – [Дата обращения 05.04.2021].
33. Ким В.К. Прогнозирование и предупреждение отложения карбоната кальция в добывающих скважинах Самотлорского месторождения: дис. ... канд. техн. наук. Нижневартовск, 2015. – 178 с.
34. Кратбри М. Борьба с солеотложениями – удаление и предотвращение их образования / М. Кратбри, Д. Эслингер, Ф. Флетчер, М. Миллер // Нефтегазовое обозрение, 2018. № 2.
35. Мавлиев А.Р. Исследование антикоррозионных свойств технологических жидкостей для скважинной добычи нефти / А.Р. Мавлиев, М.К. Рогачев, Д.В. Мардашов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2011. – №3. – С.462-473.
36. Маркин А.Н. Нефтепромысловая химия: практическое руководство // А.И. Маркин, Р.Э. Низамов, С.В. Суховерхов. – Владивосток: Дальнаука, 2011 г. – 288 с.
37. Нешич С. Интегрированный подход при обращении и обратной закачке попутно добываемой воды / С. Нешич, В.В. Стрелецкая. // Георесурсы. – 2018. – С. 25-31.
38. Персиянцев М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях. М.: Недра-Бизнесцентр, 2020. – 653 с.
39. ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ ПАРАФИНА, СОЛЕЙ И ГИДРАТОВ / А.И. Волошин, В.Н. Гусаков, А.В. Фахреева, В.А. Докичев // Нефтепромысловое дело. – 2018. № 11.
40. Рагулин В.В. Исследование солеотложения в скважинах ОАО «НК «Роснефть» - Ставропольнефтегаз» и ОАО «НК «Роснефть» - Пурнефтегаз» и рекомендации для его предупреждения / В.В. Рагулин,

- А.И. Волошин, А.Г. Михайлов, С.П. Хлебников // Научно - технический вестник ОАО «НК «Роснефть». – 2006. – № 1. – С. 38-41.
- 41.РД 39-3-1273-85. Руководство по тестированию химических реагентов для обработки призабойной зоны пласта добывающих и нагнетательных скважин.
- 42.СТП 0148070-012-91. Методика проведения лабораторных исследований по вытеснению нефти химреагентами / Тюмень: СибНИИНП. – 1991.
- 43.Сыртланов А.Ш., Фасхутдинов Р.А., Шайдулин Г.Ш. и др. Пути повышения эффективности предотвращения образования отложений неорганических солей в скважинах // Нефтяное хозяйство. 2020. № 4
- 44.Техническое описание и методика работы компьютерного высокоточного прибора ПСХ-12(SP)
- 45.ТУ 20.59.59–03-03062390-2019. Ингибитор солеотложений Unscale. – Тюмень:ООО «НПФ «ГеоХим», 2019
- 46.ТУ 2458-001-03062390-2016. Ингибитор солеотложений Ингалит. – Тюмень:ООО «НПФ «ГеоХим», 2016
- 47.ТУ 2458-005-84447947-2016 с изм.1-2. Ингибитор солеотложения Инфор-1. – Уфа: ООО «Ресурс», 2016.
- 48.ТУ 2458-025-00151816-2016 с изм.1-4. Ингибитор солеотложений СОНСОЛ-2002. – Уфа: АО «ОЗ Нефтехим», 2021.
- 49.Хасаншина А.А. Эффективный ингибитор льдо- и гидратообразования // В сборнике: Научное и образовательное пространство: перспективы развития Сборник материалов X Международной научно-практической конференции. – 2018. – С.178-179.
- 50.Чертовских Е.О., Качин В.А., Карпиков А.В. /Отложение галита при добыче нефти и газа на верхнечонском нефтеконденсатном месторождении // Вестник ИрГТУ № 5(76). – 2013. – с. 82-93.