# ООО «РН-БАШНИПИНЕФТЬ» АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН

# ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ

Научно-техническая конференция

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Уфа 23-25 мая 2023 г. УДК 622.276 ББК 26.325.31 П 69

#### Редакционная коллегия

А.И. Волошин, д-р хим. наук,

В.А. Докичев, д-р хим. наук, чл.-корр. АН РБ (ответственный редактор),

А.Б. Самаркина, канд. хим. наук, И.В. Валекжанин

#### П 69 Практические аспекты нефтепромысловой химии.

Тезисы докладов научно-технической конференции. — Уфа, изд. БашНИПИнефть, 2023, 208 с., ил. 6, табл. 18, 155 библиогр. назв.

ISBN 978-5-903404-26-1

Сборник содержит тезисы докладов участников научно-технической конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии». Рассмотрены пути решения актуальных проблем повышения нефтеотдачи пластов, транспортировки нефти, ремонта скважин, экологии, реагентов, применяемых для бурения, информационного обеспечения и маркетинга нефтедобывающего производства. Предназначен для нефтяников, производственников, научных работников, студентов нефтяных ВУЗов. Тезисы публикуются в авторской редакции.

УДК 622.276 ББК26.325.31

ISBN 978-5-903404-26-1

# Содержание

Андрияшин В.В., Милютина В.А.	
Физическое моделирование применения термохимических	
составов для интенсификации добычи нефти	
из низкопроницаемых коллекторов	11
<b>Ахметьянова Л.З., Тайбулатов П.А., Шевляков Ф.Б.</b> Способ контроля неизменности состава активной основы	
реагентов-деэмульгаторов при промышленном применении	14
Ахтямов А.Р., Мухаметзянов Т.М., Фоломеев А.Е., Гильмутдинов Б.Р.	
Развитие процессов контроля качества нефтепромысловой химии	17
<b>Бадретдинов Э.Н., Быков А.О., Мирзакимов У.Ж.</b> Особенности разработки композиции ПАВ в условиях высоких	
температур и минерализации с применением технологии Huff & Puff	20
Баянов Р.Р.	
Перспективные ингибиторы углекислотной коррозии на основе сульфатированных амидов жирных кислот	22
Баянов Р.Р., Фахреева А.В., Сергеева Н.А.,	
Бадамшина О.А., Ахметханов Р.М., Рагулин В.В., Телин А.Г., Докичев В.А.	
Перспективные ингибиторы углекислотной коррозии на основе сульфатированных амидов жирных кислот	26
<b>Бельянский В.Е.</b> Разработка и внедрение метода интенсификации добычи	
газа с использованием поверхностно-активных веществ	
на газовых и газоконденсатных месторождениях	
ООО «РН-Краснодарнефтегаз»	29
Бикмеев Д.М., Кальсин В.В., Хасанов М.М.	
Изучение условий образования парафина в пластовой нефти	
Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции	32

<b>Быков А.О., Малахов А.О.</b> Влияние масштабной гетерогенности коллектора на физико-химические характеристики ПАВ	34
Былинкин Р.А., Краснов Д.В., Григорьева Н.П., Чаганов М.С.	34
Оценка возможности применения «Мицеллярного состава СНПХ-96» в технологиях выравнивания профиля приёмистости	36
Галимов А.М., Шайдуллин В.А., Янсон С.О., Туриянов А.Р. Повышение эффективности глушения скважин на месторождениях с терригенными коллекторами	39
Гарифуллин И.Ш., Солнышкина О.А., Батыршин Э.С. Изучение ПАВ заводнения на поровом уровне с использованием микрофлюидных технологий	41
Гибадуллина Н.Н., Сунагатова Э.М., Греков А.С., Сухарев В.В., Шерстнев В.В., Губа А.С. Технология утилизации отходов бурения на основе сорбента-деструктора	44
Гнездилов Д.О., Павельев Р.С., Семенов М.Е., Чиркова Ю.З., Варфоломеев М.А. Бифункциональный реагент для безгидратной добычи и транспортировки углеводородного флюида	47
Граденко М.И. Разработка автоматизированной системы оперативного контроля и управления установками подачи химических реагентов	49
Гусаков В.Н., Раскильдина Г.З., Злотский С.С., Султанова Д.С., Борисова Ю.Г. Методология экспресс-тестов веществ для синтеза действующих основ реагентов нефтепромысловой химии	53
Жильцова С.В. Определение подходов к выбору методов и способов борьбы с осложнениями в зависимости от типов АСПО и компонентного состава	56
Жонин А.В., Мухаметзянов Т.М., Ахтямов А.Р. Передовые трассерные технологии	58

Замула Ю.С., Афанасьев М.О., Батыршин Э.С. Изучение структурных особенностей микроэмульсий	
с помощью атомно-силового микроскопа	61
<b>Ибрагимов Р.А.</b> Применение утилизируемых высокоэнергетических веществ для интенсификации нефтеизвлечения	63
<b>Игнатьев С.В., Фролов М.П., Ликаровский Н.С.</b> Брейкерные системы для фильтрационных корок РУО	65
Имамутдинова А.А., Хатмуллин А.Р., Таипов И.А., Апкаримова Г.И., Габидуллин Т.Р. Подбор оптимальной рецептуры кислотного состава для условий высокотемпературного терригенного коллектора	67
<b>Исмагилова Э.Р.</b> Применение «самозалечивающегося» цемента для восстановления герметичности цементного кольца	69
<b>Карачевский Д.Ю.</b> Изучение гидродинамических зависимостей участка врезки газопровода в систему нефтесбора	72
<b>Княжевский Д.А.</b> Использование нейросетей в нефтегазовой отрасли	76
Котельникова В.А., Шагеев А.Ф., Долгих С.А. Перспективы применения внутрискважинного твёрдотопливного теплогазогенератора для интенсификации высоковязкой нефти и природных битумов	<b>79</b>
Краснов Д.В., Былинкин Р.А., Григорьева Н.П., Чаганов М.С.	
Перспективность тампонажных составов на основе композиции СНПХ-9800 для ремонта скважин	82
Куляшова И.Н., Бадикова А.Д., Сафиуллина Г.Н. Полиэлектролитный комплекс на основе полидиаллилдиметиламмоний хлорида и лигносульфоната натрия – ингибитор солеотложений	85
Кунакова А.М., Гумеров Р.Р., Емаров Д.С., Рзаметов К.С., Гвритишвили Т.Т., Кашапов Д.Р., Адаптивный подход к подбору блокирующих составов для эффективного глушения скважин в условиях трещинно-	
поровых карбонатных коллекторов восточного участка Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения	88

Лаврентьева А.В., Гильмутдинов Б.Р., Лебедева И.П., Шакирова Э.В., Фоломеев А.Е'	
Выбор оптимальных ингибиторов гипсообразования	
для условий Ярактинского нефтегазоконденсатного	
месторождения	92
Литвяков И.С.	
Малогабаритные установки для решения больших проблем	95
	75
Логинов М. А.	
Эластичные тампонажные системы «FLEX» для	07
цементирования скважин с последующим МГРП	97
Лужкова Ю.М., Шустваль А.А., Фоломеев А.Е,	
Гильмутдинов Б.Р., Лебедева И.П., Кононов М.И.	
Системный подход к борьбе с отложениями при добыче	400
УВС на объектах ООО «ИНК»	100
Магадова Л.А., Котехова В.Д.	
Разработка и исследование ингибитора коррозии комплексного	
действия на основе имидазолинов для различных агрессивных	
сред	103
Макаров В.В.	
Проблема утилизации избытков тампонажного раствора	106
Маннанов И.И., Ганиева Г.Р.	
Лабораторное изучение возможности применения самонастра-	
ивающихся кислотных составов для интенсификации процес-	
сов добычи в карбонатных коллекторах	109
Миллер В.К., Марочкин Д.В., Носков Ю.Г., Кулик А.В.	
Возможности снижения содержания хлорорганических	
соединений в нефти и нефтяных фракциях	112
	112
Мозгалёва А.А., Гильмутдинов Б.Р., Лебедева И.П., Фоломеев А.Е'	
Сероводород в нефти и методы борьбы с ним	115
	113
Мохова Д.А., Царьков А.Ю.	
Ингибиторная защита объектов газоконденсатных	
месторождений, транспортирующих углекислотные	118
и сероводородные среды	110
Музафарова А.Р., Куляшова И.Н., Бадикова А.Д.	
Разработка получения модифицирующего реагента на основе	460
акриламида и природной кислоты	120

Мукминов Р.Р., Нигматуллин Т.Э.	
Единый подход к лабораторному тестированию химреагентов как залог успешного проведения ремонтно-изоляционных	
работ	122
Муфтахова Э.Д., Хафизов И.Ф.	
Разработка технологической схемы стабилизации газового конденсата	126
<b>Мухамадеев Р.У.</b> Повышение эффективности процессов транспортировки нефти по подводным трубопроводам	130
<b>Мухутдинова А.Р., Болотов А.В., Варфоломеев М.А.</b> Общие основы и критерии подбора композиции химических трассеров для оценки остаточной нефтенасыщенности	132
<b>Никулин В.Ю., Мукминов Р.Р.</b> Исследования специальных технологических свойств составов для глушения и консервации скважин	134
<b>Паппел К.Х., Ракитин А.Р., Киселев С.А.</b> Определение состава деэмульгаторов методом инфракрасной спектроскопии	137
Ракитин А.Р., Киселев С.А., Литвинец И.В., Паппел К.Х., Долгов И.Р., Полубоярцев Д.С., Скрипкин А.Г. Рентгенографическое исследование пространственного распределения фаз в водонефтяных эмульсиях	139
Рафиков В.Н., Южаков О.В., Солодов С.Д., Колеватов А.Н.	
Опыт проведения лабораторных испытаний реагентов- коагулянтов для очистки подтоварной воды в условиях объектов подготовки воды ООО «Харампурнефтегаз»	141
Рахимова А.В., Валиева О.И., Давлетбердина И.Б., Габбасов Б.М., Газиев Р.Ф., Левченко Е.А., Ширская А.О., Горбунова А.А.	
Лабораторные испытания изоляционных технологий, применяемых для ликвидации зон поглощения	144
Саранцева В.Д., Бадамшин А.Г., Каштанова Л.Е. Оценка возможности применения методов тонкослойной хроматографии и ИК-спектроскопии в лабораторных исследованиях по подбору химических реагентов	146

Семенов М.А., Мирзакимов У., Семенов А., Колотова Д., Варфоломеев М.А., Стопорев А.С.	
Применение природных полимеров для предотвращения гидратообразования при добыче газа	148
Семенов М.А., Стопорев А.С., Павельев Р.С., Варфоломеев М.А. Контроль гидратообразования в процессах добычи и транспортировки углеводородов	150
Силин М.А., Магадова Л.А., Давлетшина Л.Ф., Потешкина К.А. Исследование технологических жидкостей на основе водорастворимых полимеров	153
Ситдиков В.Д., Малинин А.В., Миронов И.В., Валекжанин И.В., Николаев А.А., Макатров А.К. Природа карбонатных отложений на нефтепромысловом оборудовании	155
<b>Тептерева Г.А., Журавлева А.А, Лукманова И.Ф.</b> Получение сложного эфира нейтрального лигносульфоната и амилопектина крахмала	157
<b>Тептерева Г.А., Журавлева А.А, Лукманова И.Ф.</b> Метод тонкослойной хроматографии в определении состава гемицелюлоз нейтральных лигносульфонатов	159
Тептерева Г.А., Рольник Л.З., Бахтигареев И.А., Ишкарин И.Ш., Шкель И.Н., Минхаеров Б.Р. Ванадийсодержащие соединения в шламах ТЭС как сырьевые источники для модификации лигносульфонатов	162
<b>Тептерева Г.А., Рольник Л.З., Ишкарин И.Ш., Бахтигареев И.А.</b> Влияние кремниевых добавок на функциональные свойства лигносульфонатных реагентных систем	165
<b>Усманов Р.Х.</b> Исследование упруго-прочностных свойств цементного камня в пластовых условиях	169
Усманова Ф.Г., Гусишная Е.А., Пилипенко М.С., Кунакова А.М. Комплекс исследований по оценке совместимости флюидов и прогнозу осложнений при одновременно-раздельной эксплуатации	170

Фахреева А.В., Волошин А.И., Носов В.В., Греков С.Н., Гайфуллин М.Р., Ишмияров Э.Р., Докичев В.А.	
Линейка экологически безопасных ингибиторов	
газогидратообразования на основе природных полисахаридов	
и их производных	172
Фахреева А.В., Ишмияров Э.Р., Волошин А.И., Докичев В.А.	
Современные представления о свойствах асфальтенов	
и их стабильности в условиях добычи нефти	174
Фахретдинов Р.Н.	
Инновационные реагенты и технологии для оптимизации	
добычи нефти	176
Филиппов Д.Д., Блинов А.В., Пирогов М.А.,	
<b>Тараванов М.А., Маглакелидзе Д.Г.</b> Разработка гидрофобного покрытия на основе микросфер	
диоксида кремния, гидрофобизированных смоляными кислотами, для защиты металлических поверхностей	
в нефтегазовой промышленности	180
в нефтегазовой промышленности	100
Фоломеев А.Е, Баяндин В.В., Прокофьев А.И.	
Исследование процесса растворения гипсовых отложений,	
образующихся при добыче углеводородного сырья	182
Фоломеев А.Е, Гильмутдинов Б.Р., Салихов Р.М., Уолкотт Д.С., Бурдаков Д.А., Иванощук И.Г., Поляков С.В. Сравнение подходов к разработке адресных дизайнов обработки призабойной зоны скважин для условий терригенных коллекторов	185
Фоломеев А.Е, Салихов Р.М., Чертовских Е.О.,	
Гильмутдинов Б.Р., Рагулин В.В.	
Опыт борьбы с гипсообразованием в условиях аномально	
высокой концентрации солеобразующих ионов	188
Фот К.С., Валекжанин И.В.	
Микрофлора нефтяных месторождений и её влияние на	
технологические процессы на примере объектов АО «НК	
«Конданефть»	191
•	1/1
Четвертнева И.А., Шаммазов А.М., Исмаков Р.А., Морсумана Э.М., Поринова М.Б.	
<b>Мовсумзаде Э.М., Логинова М.Е.</b> Выбор реагентов на основе камедей в составе биополимерных	
буровых растворах	194
υγρομιλ ραστρομάλ	エフサ

Шагеев А.Ф., Долгих С.А., Касабулатова К.Р.,	
Опыт внедрения технологии твердотопливного	
теплогазогенератора на месторождениях	197
Шарипов Р.Р., Батыршин Э.С.	
Особенности течения сшитых и линейных полимеров	
применяемых при грп	200
Шолидодов М.Р., Алтунина Л.К., Козлов В.В.,	
Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Сайденцаль А.Р.	
двойные и тройные системы глубоких эвтектических	
растворителей как основы кислотой нефтевытесняющей	
композиции	202
Якубов М.Р.	
Особенности состава и свойств асфальтенов и смол и их роль в	
процессах добычи, подготовки и переработки тяжелой нефти	205

# ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДОБЫЧИ НЕФТИ ИЗ НИЗКОПРОНИЦАЕМЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

В.В. Андрияшин, В.А. Милютина

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты»

В работе рассмотрены результаты лабораторных экспериментов по воздействию на искусственный и натуральный керн бинарными составами отложенного действия, содержащими нитрит натрия, нитрат аммония и инициаторы их разложения. Представленный анализ полученных экспериментальных данных показывает, что технология термогазохимического воздействия (ТГХВ) на пласт с использованием бинарных составов отложенного действия может рассматриваться не только как термохимический метод воздействия, но и как эффективный способ создания микротрещин в низкопроницаемых породах в зоне протекания реакции. Необходимыми условиями успешного применения бинарных составов для ТГХВ являются возможность контроля термобарических параметров в зоне реакции и времени начала реакции.

На сегодняшний день наиболее актуальным методом воздействия на низкопроницаемые нефтенасыщенные породы является гидроразрыв пласта (ГРП). Однако этот метод имеет некоторые недостатки, среди которых можно выделить высокую стоимость закачиваемых реагентов, сложность проведения работ, а также обширный флот техники, состоящий более чем из десятка специализированных установок.

Одним из эффективных методов воздействия на низкопроницаемые породы коллектора с целью интенсификации добычи нефти является метод ТГХВ. В настоящее время разработаны и применяются различные термогазохимические составы. Наибольшей эффективностью обладают термохимические составы на основе бинарных смесей. Бинарные смеси (БС) — это водные растворы двух неорганических солей, в процессе реакции между которыми выделяется большое количество газа и тепла. Компонентами бинарной смеси чаще всего являются смеси азотсодержащих соединений, способных вступать в окислительно-восстановительную реакцию друг с другом. Идея метода ТГХВ с использованием БС сводится к созданию своего рода термохимического газогенератора, в процессе работы которого происходит химическая реакция с выделением большого количества газа и тепла.

Благодаря высокой скорости протекания реакции нитрита натрия и нитрата аммония в определённых условиях и большому количеству выделяемых газов и тепла, возникает термобарический эффект, приводящий к образованию микротрещин в породе. Таким образом, метод ТГХВ с применением БС может рассматриваться не только как способ очистки ПЗП от АСПО, но и как эффективный способ создания микротрещин в породе, выступая аналогом метода «микро»-ГРП или дополнением к стандартному методу ГРП для расширения области образования новых каналов фильтрации.

Актуальность представленной работы заключается в необходимости создания новых эффективных, доступных и безопасных технологий для интенсификации добычи нефти из низкопроницаемых коллекторов.

Целью данного исследования является создание новых бинарных составов отложенного действия, с контролируемым временем начала реакции в заданных условиях и оценке эффективности разработанных составов для создания микротрещин в породе.

Использованные методы исследований включают эксперименты по определению термобарических параметров реакции БС на основе нитрита натрия и нитрата аммония с активирующей добавкой. Испытания проводились на реакторе высоких давлений и температур, динамика роста температуры и давления реакции регистрировались в режиме реального времени с частотой 0,5 секунды. Физическое моделирование воздействия БС отложенного действия на образцы керна проводилось на лабораторной геомеханической установке. В процессе проведения моделирования устанавливалось вертикальное давление на образцы керна, которое составляло 50 атмосфер, горизонтальное давление на образцы составляло 1 атмосфера. Изучалось воздействие БС на искусственные керны, представляющие собой сцементированный мелкозернистый песок, а также на натуральные керны (карбонаты, аргиллиты). Образцы тестируемых кернов представляли собой цилиндры длиной 5 см и диаметром 3 см. В центре керна высверливалось отверстие диаметром 1 см. Первоначально измерялось давление разрыва породы, путём нагнетания в проделанное отверстие минерального масла. На следующем этапе работы в отверстие закачивалась бинарная смесь отложенного действия, представляющая собой водный раствор эквимолярных количеств нитрита натрия и нитрата аммония с общим содержанием солей 60 % и активатора, после чего регистрировался рост давления вследствие протекания реакции до момента разрыва. Полученные данные для разрыва породы маслом и БС сравнивались. Эффективность воздействия на карбонатные образцы керны оценивалась посредством 3D томографии путём регистрации формы и размера образованных трещин после каждого опыта.

В результате проведения испытаний было уставлено, что давление разрыва искусственного образца керна методом ТГХВ БС ниже давления разрыва маслом примерно на 62%. Так среднее давление разрыва искусственных кернов методом ТГХВ БС составило 8,2 атмосферы, тогда как среднее давление разрыва маслом составило 22,1 атмосферы. Усредненные данные представлены по результатам 5 идентичных тестов методом ТГХВ БС и 5 идентичных тестов методом разрыва породы маслом. Было установлено, что давление разрыва натурального образца керна (аргиллиты) методом ТГХВ БС ниже давления разрыва маслом ГРП примерно на 57%. Так среднее давление разрыва образца методом ТГХВ БС составило 13,5 атмосфер, тогда как среднее давление разрыва маслом составило 32 атмосферы. Данные представлены по результатам одного теста методом ТГХВ БС и одного теста методом стандартного измерения давления разрыва. Также было установлено, что давление разрыва натурального образца керна (карбоната) методом ТГХВ БС составило 30 атмосфер, результат 3D томографии карбонатного образца керна после эксперимента подтверждает образование трещин и сети микротрещин в результате воздействия БС.

## СПОСОБ КОНТРОЛЯ НЕИЗМЕННОСТИ СОСТАВА АКТИВНОЙ ОСНОВЫ РЕАГЕНТОВ-ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ПРИ ПРОМЫШЛЕННОМ ПРИМЕНЕНИИ

Л.З. Ахметьянова, П.А. Тайбулатов, Ф.Б. Шевляков

### ООО «РН-БашНИПИнефть»

В Типовых требованиях Компании ПАО «НК Роснефть» «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья Компании» № П1-01.05 ТТР-0148 версия 1.00 указываются следующие изменения в химических реагентах (ХР), которые считаются существенными и достаточными для инициации новой процедуры лабораторных испытаний ХР: изменение природы активной основы, изменение массовой доли активной основы [1]. Для контроля параметра массовой доли активной основы используется методика определения, изложенная в ГОСТ 31939-2021 [2], либо аналогичная, предложенная производителем. В то же время методика контроля состава активной основы в ЛНД Компании отсутствует. Также предложений по контролю постоянства состава реагента не обнаружено в стандартах других нефтяных компаний.

Наиболее типичными компонентами современных деэмульгаторов являются полимерные неионогенные молекулы с молекулярным весом 2000 – 50000, большая часть которых обладает сложной и/или разветвленной структурой. Многие деэмульгаторы содержат полиалкоксилатные цепи. За счет использования полиалкоксилатов можно легко изменять гидрофильно-липофильный баланс и молекулярный вес активного вещества в деэмульгаторе [3].

Для контроля состава активной основы полимерных продуктов, содержащих преимущественно полиалкоксилатные цепи без гетероатомов, необходимо применение достаточно дорогих, сложных в интерпретации полученных результатов и требовательных к квалификации персонала методов, таких как спектроскопия, либо хроматография.

Одним из показателей свойств ПАВ является число относительной растворимости (RSN), характеризующее относительную растворимость деэмульгатора в воде и в масле. Более высокие значения указывают на то, что продукт в большей степени растворим в воде, а низкие значения RSN — на большую растворимость продукта в масле [4].

Целью данной работы явился выбор и апробация методики [5, 6] определения RSN для контроля неизменности состава активной

основы реагентов-деэмульгаторов для последующего применения данной методики при промышленном применении в Добывающих Обществах ПАО «НК Роснефть»

Определение RSN проводят путем растворения образца реагента в смеси диоксан/бензол с последующим титрованием дистиллированной водой до появления мутности [5, 6]. Данная методика в зарубежной и российской литературе применяется для анализа активных компонентов, применяемых при приготовлении товарных форм деэмульгаторов. Нами предложено использовать методику определения показателя RSN активной основы промышленных образцов реагентов для контроля постоянства состава при промышленном применении после удаления растворителя из товарной формы.

В ходе данной работы было проведено лабораторное исследование более десяти образцов различных марок деэмульгаторов разных производителей. В ходе испытаний было обнаружено, что два образца разных партий одного деэмульгатора, полученных в одном из Обществ группы Компании, различаются по значению показателя RSN. По результатам входного контроля данных образцов промышленных партий одного деэмульгатора существенных различий в физико-химических параметрах не выявлено. В тоже время измерение RSN активной основы двух разных партий одного деэмульгатора показало существенное различие в 30% от максимального значения.

Для подтверждения изменений в составе данные образцы деэмульгаторов анализировали методом «бутылочного теста» на водонефтяной эмульсии с различных объектов применения данного реагента. При этом выявлены существенные различия как по динамике сепарации воды из эмульсии, так и по остаточному содержанию воды в нефти.

Определение физико-химических свойств деэмульгаторов по показателям, заложенным в Типовых Требованиях Компании [1] и в ТУ на реагент не позволяет оценить деэмульгирующую способность. Предложенная методика по определению показателя RSN активной основы позволяет количественно оценить растворимость активной основы деэмульгатора в водной и нефтяной фазах воднонефтяной эмульсии. Показатель RSN характеризует природу активной основы деэмульгатора, а узкий диапазон результатов анализа свидетельствует о неизменном качестве товарной формы реагента.

В дальнейшем планируется наработать статистические данные, которые позволили бы оптимизировать применение показателя RSN не только для оценки постоянства состава применяемых реагентов-

деэмульгаторов, но и для определения селективности действия реагента, направленного либо на сброс воды, либо на глубокое обезвоживание.

- 1. ТТК «ПАО «НК Роснефть» №П1-01.05 ТТР-0148 «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья Компании» версия 1.00 М., 2023
- 2. ГОСТ 31939-2021 (ISO 3251:2008). Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ
- 3. Малькольм А. Келланд Промысловая химия в нефтегазовой отрасли: пер. с англ. яз. 2-го изд.; под ред. Л. А. Магадовой. СПб. : ЦОП «Профессия», 2015. с. 436-440.
- 4. Зависимость солюбилизирующих свойств ПАВ, применяемых во внутрипромысловой системе сбора и подготовки скважинной продукции, от числа относительной растворимости (RSN) / Силин М. А., Подзорова М.С., Журавлева Н.М., Хузина Г.С. // Нефтепромысловая химия: материалы VII Всероссийской науч.-практ. конф. М., 27-28 июня 2012 г. / РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. М., 2012. С. 114-116.
- 5. <u>H. L. Greenwald</u>, <u>G. L. Brown</u>, and <u>M. N. Fineman</u> Determination of Hydrophile-Lipophile Character of Surface Active Agents and Oils by Water Titration. Analytical Chemistry, 28(11), 1956.
- 6. Малзрыкова Е.В. Разработка и внедрение высокоэффективного деэмульгатора на основе оксиэтилированных алкилфенолформальдегидных смол: дисс. канд. техн. наук. M., 2013. 155 с.

# РАЗВИТИЕ ПРОЦЕССОВ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ

А.Р. Ахтямов<sup>1</sup>, Т.М. Мухаметзянов<sup>1</sup>, А.Е. Фоломеев<sup>2</sup>, Б.Р. Гильмутдинов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «АЛТИМ» <sup>2</sup>ООО «ИНК»

В настоящее время одной из актуальных проблем нефтедобывающей отрасли является качество химических реагентов, используемых на различных этапах системы добычи, от процесса бурения до транспорта подготовленной нефти на объекты переработки. Без решения проблем, вызванных коррозией, соле-, парафино-, гидрато-отложениями, наличием сероводорода, высокой концентрацией кислорода и т.д., не обеспечивается нормальная эксплуатация нефтепромыслового оборудования. Особое внимание уделяется содержанию хлорорганических соединений.

Одним из направлений специализации нефтесервисной компании ООО «АЛТИМ» является входной контроль качества широкого спектра реагентов (далее — ВКК ХР). Лаборатории Компании находятся в г. Уфа и в Иркутской области (г. Усть-Кут и Ярактинское НГКМ). Учитывая выгодное расположение города Усть-Кут, являющегося перевалочным пунктом для многих нефтедобывающих компаний, была организована лаборатория по ВКК ХР и контролю химизации производственных процессов для Иркутской нефтяной компании.

Лаборатория АЛТИМ аккредитована по стандарту ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2019 «Техническая компетентность и независимость для проведения работ по испытаниям продукции в СДС ТЭК «Нефтепромхим» и находится в процессе подготовки к аккредитации в системе «Росаккредитация».

Имеющихся технических возможностей и компетенций достаточно для проведения работ и выдачи протокола о соответствии/несоответствии реагента заявленным параметрам, однако неопределённости возникают изначально при выборе реагента, который бы отвечал всем требованиям конкретного объекта использования. Основные:

- выбор XP осуществляется среди ограниченного количества, отвечающим необходимым условиям использования;
- наблюдаемый разрыв между наиболее подходящими поставщиками минимален или максимален;

- отсутствие сходимости в эффективностях, получаемых в лабораторных и промысловых условиях (на этапе опытнопромысловых испытаний, далее – ОПИ).

В качестве решения к существующей программе подбора и последующего контроля реагентов компанией предлагается разработка и внедрение управления процессом химизации, включающего следующие инструменты, призванные отработать неопределённости:

- 1. Лабораторные исследования при подборе XP с последующим допуском до ОПИ. Предполагается проведение параллельных испытаний зашифрованных реагентов с целью определения наиболее эффективных образцов при минимальных дозировках, а также проведение ОПИ с определением минимально эффективной дозировки, что позволяет также расширить базу альтернативных реагентов.
- **2.** Выходной контроль XP при отгрузке с производства. Проводится оценка реагента по основным физико-химическим и технологическим параметрам перед отправкой заказчику. На данном этапе производитель подтверждает качество на стадии производства в присутствии представителя заказчика.
- **3.** Входной контроль XP при поставке на склад заказчика. Подтверждается качество XP в ходе первичной оценки по основным параметрам после транспортировки. Заказчик должен быть убеждён, что тара герметична, цистерны чистые, то есть фактор перевозки исключается при влиянии на свойства реагента.
- **4. Текущий контроль XP в процессе применения.** Контроль осуществляется с целью оценки влияния условий хранения, временного фактора на качество и эффективность реагента. Текущий контроль может проводиться с определённой периодичностью в зависимости от потребности заказчика, а также при изменении условий применения реагента.
- 5. Паспортизация. Данный этап является полным подтверждением качества реагента за счёт сопоставления базовых данных со структурой и составом продукта. Характеристики, полученные в результате глубокого анализа, могут рассматриваться как уникальные признаки реагента, на основе которых планируется создать уникальный идентификатор химических реагентов по принципу «отпечатка пальца». Реагент будет иметь исключительные признаки, по которым будет идентифицироваться не только наименование и его цифровое обозначение, но и его марка (А или Б, например). Тестовые образцы каждой последующей партии должны обладать теми же признаками.

С целью создания подобного реестра предлагаем применить различные методы исследования XP, позволяющих присвоить каждому свой «отпечаток» на основе спектров:

- УФ-спектрометрия (ультрафиолетовая спектрометрия);
- ИК-спектрометрия (инфракрасная спектрометрия);
- КР-спектрометрия (спектрометрия комбинационного рассеяния);
- Рефрактометрия (определение показателя преломления).

Периодически качество XP параллельно с методами подтверждения в рамках паспортизации должно контролироваться дополнительными исследованиями технологических свойств, а именно:

- определение эффективности, возможная корректировка дозирования;
- текущий контроль после длительного хранения реагента;
- повторное исследование при изменении технологии применения.
- 6. Концептуальный уровень контроля. Весь комплекс контроля представляет собой систему взаимодействия с чётко отведённой ролью каждому участнику процесса. Контроль включает все уровни от поставщика (лаборатория, цех изготовления, склад, логистика) до конечного потребителя (логистика, склад, лаборатория входного контроля, месторождение). Все узловые точки связываются единой информационно-технологической средой это позволит оперативно отследить путь продукции и, при необходимости, вносить актуальные изменения в систему.

Перспективный процесс контроля качества фактически соответствует цифровой технологии «блокчейн». В масштабе технология обеспечит оптимизацию работы с большим количеством данных, будет упорядочен поток информации между службами. По прогнозам, работа в системе позволит снизить затраты на треть и повысить эффективность операций.

# ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ КОМПОЗИЦИИ ПАВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И МИНЕРАЛИЗАЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ HUFF & PUFF

Э.Н. Бадретдинов, А.О. Быков, У.Ж. Мирзакимов

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются перспективным средством для мобилизации остаточной нефти в химических методах увеличения нефтеотдачи (ХМУН). Международные исследования показывают, что большая часть ПАВ-заводнений проводилась в условиях низких температур и минерализации коллекторах песчаника. Однако такие осложненные условия, как высокие минерализация и температура в низкопроницаемых коллекторах, требуют разработки ПАВ, имеющих свойства долгосрочной термостабильности, снижения межфазного натяжения (МФН) до ультранизких значений, высокой скорости изменения смачиваемости, а также подбора особой технологии закачки. По этой причине необходим структурированный подход к выбору оптимальных методик воздействия на пласт, который обеспечивается лабораторными и численными методами тестирования, позволяющими в полной мере дать качественную и количественную оценку их эффективности. Известно, что в технологии интенсификации нефтедобычи «Huff & Puff», являющейся процессом циклической закачки агентов воздействия и добычи нефти, активно применяется ПАВ. Обычно технология используется в резервуарах с низкой проницаемостью. Применение специализированных ПАВ изменяет капиллярное число (капиллярные силу и давление) в порах и при определенном времени выдержки системы мобилизует нефть в капиллярных порах менее 0,1 мм и субкапиллярных порах менее 0,0002 мм [1-2]. В работе рассматривается разработка композиции ПАВ для осложненных условий пласта способного оставаться стабильным на протяжении времени, которое требует технология закачки.

В результате исследований разработан ПАВ анионнонеионогенного типа, который позволяет значительно снижать МФН до  $10^{-2}$  мН/м на границе вода/нефть, но имеет недостатки в виде растворимости и краткосрочной термостабильности. Вследствие чего была разработана композиция ПАВ с подобранным в определенном соотношении стабилизатором (полимер), которая позволяет основному агенту ПАВ в композиции не утрачивать активную способность снижать МФН. С помощью фильтрационных исследований была апробирована методика применения технологии Huff & Puff совместно с композицией ПАВ в осложненных пластовых условиях: минерализация более 200 г/л, температура более  $60 \, ^{\circ}\text{C}$ , проницаемость менее  $0.5 \, \text{мД}$ .

Таким образом, получена композиция отвечающая требованиям низкого МФН и термостабильности в течение времени, которого требует технология закачки Huff & Puff. Фильтрационные эксперименты по вытеснению нефти на консолидированных моделях керна с низкой проницаемостью показали эффективность композиции ПАВ как при традиционном ПАВ-заводнении, так и при использовании совместно с технологией Huff & Puff. Прирост коэффициента вытеснения составил 57% по сравнению с традиционным ПАВ заводнением, где прирост коэффициента вытеснения — 33%. Таким образом, подобранная композиция ПАВ является перспективным решением проблемы вытеснения нефти из низкопроницаемых коллекторов в условиях высоких температур и минерализации.

- 1. Цыкунов О.И., Каешков И.С. Исследование и опыт применения технологии водного Huff and Puff на нефтяном месторождении с низкопроницаемым коллектором. «РКОНЕФТЬ. Профессионально о нефти». 2021;6(3):114–120.
- 2. Jamaloei, B.Y.; Kharrat, R. Analysis of Microscopic Displacement Mechanisms of Dilute Surfactant Flooding in Oil-wet and Water-wet Porous Media. Transp. Porous Media 2009, 81, 1–19.

# ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ АМИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

#### Р.Р. Баянов

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»

Проблемы, вызванные коррозией стали в нефтегазовом оборудовании, являются одной из серьезных проблем, требующих дорогостоящих ремонтных работ. Углекислый газ, обычно присутствующий во флюиде, способствует образованию угольной кислоты, которая приводит к значительному повышению скорости коррозии.

Одним из наиболее часто используемых способов борьбы с этой проблемой является применение ингибиторов. На сегодняшний день в нефтяной промышленности защитное действие от коррозионных процессов наиболее часто обеспечивают азотсодержащие соединения (имидазолины, амины, амиды и соли четвертичного аммония), механизм действия которых связан с образованием защитной пленки на поверхности металла [1].

Получение доступных ингибиторов коррозии на основе возобновляемого растительного сырья и малотоксичных этаноламинов отечественного производства является актуальной и перспективной задачей [2, 3].

Нами получены продукты взаимодействия моно-, ди- и триэтаноламинов с жирными кислотами таллового масла (ЖКТМ) в присутствии катализатора. Моно- и диэтаноламиды ЖКТМ синтезировали в присутствии гидроксида натрия при температуре 145 °C (1, 2) без использования растворителя (схема 1а). Эфир триэтаноламина и ЖКТМ (3) получали методом азеотропной отгонки воды в толуоле в присутствии каталитических количеств серной кислоты (схема 1 б).

$$\begin{array}{c} O \\ R \\ OH \\ \end{array} \begin{array}{c} + H_{n}N(CH_{2}CH_{2}OH)_{3-n} \\ \text{a)} \\ \end{array} \begin{array}{c} NaOH \\ 145 \text{ °C} \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ R \\ \end{array} \begin{array}{c} -H_{n-1}N(CH_{2}CH_{2}OH)_{3-n} \\ \text{n=2 (1), 86\%} \\ \text{n=1 (2), 79\%} \\ \end{array}$$

Схема 1 – Получение моно-, диэтаноламидов ЖКТМ (a) и эфира триэтаноламина и ЖКТМ (б)

Синтезированные продукты реакции сульфатировали как с целью усиления их поверхностно-активных свойств, так и для удешевления получаемых продуктов. На основе сульфатированных амидов и эфира ЖКТМ разработана серия анионактивных ПАВ путем нейтрализации 20 % раствором NaOH, моно-, ди-, триэтаноламинами до рH=8-9. Идентификацию полученных соединений проводили методом ИК-спектроскопии.

Синтезированные соединения испытаны в качестве ингибиторов углекислотной коррозии при 60 °C в течение 6 ч в смеси вод: моделей пластовой воды Узеньского месторождения и морской воды, взятых в соотношении 4:1, соответственно. Общая минерализация смеси составила 50937 мг/л. Определены скорость равномерной коррозии К (мм/год) и защитный эффект Z (%) полученных активных основ ингибиторов коррозии при их дозировке в воде 25 мг/л (таблица 1).

Также по данным сталагмометрических измерений были построены изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ, что дало возможность рассчитать значения критической концентрации мицеллобразования (ККМ) (таблица 1).

Таблица 1 — Степень защиты от коррозии и значения ККМ для полученных соединений

Реагент	Скорость коррозии, мм/год	Степень защиты, %	Концентра- ция при ККМ, %	Поверхностное натяжение при ККМ, мН/м
Фон	2.65	-	-	-
Моноэтаноламид ЖКТМ (1)	0.52	80.4	0.05	5.07
Натриевая соль сульфоэфира 1	0.30	88.9	0.3	22.50
Моноэтаноламмонийная соль сульфоэфира 1	0.30	88.8	0.3	5.53
Диэтаноламмонийная соль сульфоэфира 1	0.51	80.7	0.3	8.85
Триэтаноламмонийная соль сульфоэфира 1	0.98	62.9	0.5	15.67

Реагент	Скорость коррозии, мм/год	Степень защиты, %	Концентра- ция при ККМ, %	Поверхностное натяжение при ККМ, мН/м	
Диэтаноламид ЖКТМ (2)	0.56	78.8	0.3	5.90	
Натриевая соль сульфоэфира 2	0.37	86.0	0.5	2.89	
Моноэтаноламмонийная соль сульфоэфира 2	0.32	88.0	0.1	2.56	
Диэтаноламмонийная соль сульфоэфира <b>2</b>	0.71	73.4	0.3	14.24	
Триэтаноламмонийная соль сульфоэфира <b>2</b>	1.56	41.1	0.1	12.96	
Триэтаноламмонийный эфир ЖКТМ ( <b>3</b> )	0.38	86.0	Нет перегиба		
Натриевая соль сульфатированного <b>3</b>	0.36	86.6	Нет перегиба		
Моноэтаноламмонийная соль сульфатированного <b>3</b>	0.30	88.6	0.4	3.5	
Диэтаноламмонийная соль сульфатированного <b>3</b>	0.39	85.5	0.5	2.87	
Триэтаноламмонийная соль сульфатированного <b>3</b>	1.22	53.9	0.5	8.96	

Из полученных результатов видно, что моноэтаноламид ЖКТМ и эфир триэтаноламина ЖКТМ проявляют себя в качестве ингибитора углекислотной коррозии для условий Узеньского месторождения с эффективностью 80-86 %. Среди сульфатированных производных наиболее перспективными оказались натриевые, моно-, диэтаноламмонийные соли амидов ЖКТМ и триэтаноламмонийная соль эфира ЖКТМ с эффективностью более 86 %.

Анализ изотерм поверхностного натяжения для синтезированных соединений показал, что наиболее эффективными ПАВ (со значениями поверхностного натяжения 2.56-3.5 мН/м при ККМ при концентрациях 0.1-0.5 %) являются моно-, диэтаноламмонийные соли сульфатированных диэтаноламидов ЖКТМ и триэтаноламмонийное производное эфира ЖКТМ.

Таким образом, полученные анионактивные ПАВ из ЖКТМ и этаноламинов, а также их сульфатированные производные являются перспективными реагентами для нефтедобывающей промышленности в качестве ингибиторов коррозии.

- 1. Askari, M., Aliofkhazraei, M., Jafari, R., Hamghalam, P., Hajizadeh, A. Downhole corrosion inhibitors for oil and gas production a review // Applied Surface Science Advances, 2021. 6, 100128.
- 2. Аминова Э.К., Фомина В.В. Соли сульфатированных амидов олеиновой кислоты как ингибиторы кислотной коррозии // Химия и технология топлив и масел. 2021. № 3. С. 36-38.

3. Шарифуллин А.В., Васюков С.И., Ямалтдинова К.А. Синтез и защитные свойства ингибиторов коррозии на основе таллового масла и олеиновой кислоты // III Международная научно-практическая конференция «Булатовские чтения»: сборник статей. Краснодар,  $2019 \, \text{г.} - 2019 \, \text{-T.} \, 4. - \text{C.} \, 156-158.$ 

# ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ АМИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Р.Р. Баянов<sup>1</sup>, А.В. Фахреева<sup>2,3</sup>, Н.А. Сергеева<sup>3</sup>, О.А. Бадамшина<sup>3</sup>, Р.М. Ахметханов<sup>1</sup>, В.В. Рагулин<sup>3</sup>, А.Г. Телин<sup>3</sup>, В.А. Докичев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», <sup>2</sup>Уфимский Институт химии УФИЦ РАН <sup>3</sup>ООО «Уфимский НТЦ»

Проблемы, вызванные коррозией стали в нефтегазовом оборудовании, являются одной из серьезных проблем, требующих дорогостоящих ремонтных работ. Углекислый газ, обычно присутствующий во флюиде, способствует образованию угольной кислоты, которая приводит к значительному повышению скорости коррозии.

Одним из наиболее часто используемых способов борьбы с этой проблемой является применение ингибиторов. На сегодняшний день в нефтяной промышленности защитное действие от коррозионных процессов наиболее часто обеспечивают азотсодержащие соединения (имидазолины, амины, амиды и соли четвертичного аммония), механизм действия которых связан с образованием защитной пленки на поверхности металла [1].

Получение доступных ингибиторов коррозии на основе возобновляемого растительного сырья и малотоксичных этаноламинов отечественного производства является актуальной и перспективной задачей [2, 3].

Нами получены продукты взаимодействия моно-, ди- и триэтаноламинов с жирными кислотами таллового масла (ЖКТМ) в присутствии катализатора. Моно- и диэтаноламиды ЖКТМ синтезировали в присутствии гидроксида натрия при температуре 145 °C (1, 2) без использования растворителя (схема 1а). Эфир триэтаноламина и ЖКТМ (3) получали методом азеотропной отгонки воды в толуоле в присутствии каталитических количеств серной кислоты (схема 1 б).

Схема 1 – Получение моно-, диэтаноламидов ЖКТМ (a) и эфира триэтаноламина и ЖКТМ (б)

Синтезированные продукты реакции сульфатировали как с целью усиления их поверхностно-активных свойств, так и для удешевления получаемых продуктов. На основе сульфатированных амидов и эфира ЖКТМ разработана серия анионактивных ПАВ путем нейтрализации 20 % раствором NaOH, моно-, ди-, триэтаноламинами до рH=8-9. Идентификацию полученных соединений проводили методом ИК-спектроскопии.

Синтезированные соединения испытаны в качестве ингибиторов углекислотной коррозии при  $60\,^{\circ}$ С в течение  $6\,^{\circ}$  в смеси вод: моделей пластовой воды Узеньского месторождения и морской воды, взятых в соотношении 4:1, соответственно. Общая минерализация смеси составила  $50937\,^{\circ}$  мг/л. Определены скорость равномерной коррозии К (мм/год) и защитный эффект Z (%) полученных активных основ ингибиторов коррозии при их дозировке в воде  $25\,^{\circ}$  мг/л (таблица 1).

Также по данным сталагмометрических измерений были построены изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ, что дало возможность рассчитать значения критической концентрации мицеллобразования (ККМ) (таблица 1).

Таблица 1 – Степень защиты от коррозии и значения ККМ для полученных соединений

Реагент	Скорость коррозии, мм/год	Степень защиты, %	Концент рация при ККМ, %	Поверхност ное натяжение при ККМ, мН/м
Фон	2.65	-	-	-
Моноэтаноламид ЖКТМ (1)	0.52	80.4	0.05	5.07
Натриевая соль сульфоэфира 1	0.30	88.9	0.3	22.50
Моноэтаноламмонийная соль сульфоэфира 1	0.30	88.8	0.3	5.53
Диэтаноламмонийная соль сульфоэфира 1	0.51	80.7	0.3	8.85
Триэтаноламмонийная соль сульфоэфира 1	0.98	62.9	0.5	15.67

Диэтаноламид ЖКТМ (2)	0.56	78.8	0.3	5.90
Натриевая соль сульфоэфира 2	0.37	86.0	0.5	2.89
Моноэтаноламмонийная соль сульфоэфира 2	0.32	88.0	0.1	2.56
Диэтаноламмонийная соль сульфоэфира 2	0.71	73.4	0.3	14.24
Триэтаноламмонийная соль сульфоэфира 2	1.56	41.1	0.1	12.96
Триэтаноламмонийный эфир ЖКТМ (3)	0.38	86.0	Нет перегиба	
Натриевая соль сульфатированного 3	0.36	86.6	Нет перегиба	
Моноэтаноламмонийная соль сульфатированного <b>3</b>	0.30	88.6	0.4	3.5
Диэтаноламмонийная соль сульфатированного <b>3</b>	0.39	85.5	0.5	2.87
Триэтаноламмонийная соль сульфатированного <b>3</b>	1.22	53.9	0.5	8.96

Из полученных результатов видно, что моноэтаноламид ЖКТМ и эфир триэтаноламина ЖКТМ проявляют себя в качестве ингибитора углекислотной коррозии для условий Узеньского месторождения с эффективностью 80-86 %. Среди сульфатированных производных наиболее перспективными оказались натриевые, моно-, диэтаноламмонийные соли амидов ЖКТМ и триэтаноламмонийная соль эфира ЖКТМ с эффективностью более 86 %.

Анализ изотерм поверхностного натяжения для синтезированных соединений показал, что наиболее эффективными ПАВ (со значениями поверхностного натяжения 2.56-3.5 мН/м при ККМ при концентрациях 0.1-0.5 %) являются моно-, диэтаноламмонийные соли сульфатированных диэтаноламидов ЖКТМ и триэтаноламмонийное производное эфира ЖКТМ.

Таким образом, полученные анионактивные ПАВ из ЖКТМ и этаноламинов, а также их сульфатированные производные являются перспективными реагентами для нефтедобывающей промышленности в качестве ингибиторов коррозии.

- 1. Askari, M., Aliofkhazraei, M., Jafari, R., Hamghalam, P., Hajizadeh, A. Downhole corrosion inhibitors for oil and gas production a review // Applied Surface Science Advances, 2021. 6, 100128.
- 2. Аминова Э.К., Фомина В.В. Соли сульфатированных амидов олеиновой кислоты как ингибиторы кислотной коррозии // Химия и технология топлив и масел. 2021. № 3. С. 36-38.
- 3. Шарифуллин А.В., Васюков С.И., Ямалтдинова К.А. Синтез и защитные свойства ингибиторов коррозии на основе таллового масла и олеиновой кислоты // III Междун. научно-практ. конференция «Булатовские чтения». Краснодар. 2019 г.: Сб. статей. 2019. Т. 4. С. 156-158.

# РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ МЕТОДА ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДОБЫЧИ ГАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ГАЗОВЫХ И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ООО «РН–КРАСНОДАРНЕФТЕГАЗ»

#### В.Е. Бельянский

## ООО «НК «Роснефть» – НТЦ»

Большинство крупных газовых и газоконденсатных месторождений эксплуатируется на заключительной стадии разработки в условиях падающей добычи газа. При этом средняя выработанность начальных извлекаемых запасов составляет от 60 до 90 %.

В связи с этим, актуален вопрос решения задачи повышения эффективности эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений, а также повышения надежности работы низко дебитных газовых и газоконденсатных скважин в условиях их обводнения. Одним из способов повышения эффективности эксплуатации газовых месторождений является интенсификация добычи газа. Существенно и быстро повысить коэффициент извлечения газа возможно за счет химизации технологических процессов добычи газа и конденсата. Ведущую роль здесь может сыграть метод интенсификации добычи с применением поверхностно-активных веществ.

Для этой цели совместно с лабораторией комплексных исследований пластовых флюидов разработаны рецептуры поверхностно-активных веществ для применения в условиях месторождений с падающей добычей. Рецептуры реагентов для вспенивания пластовой жидкости запатентованы. Адаптирована методика определения объема пластовой жидкости, находящейся на забое скважины.

Существуют различные способы интенсификации добычи газа в газовых и газоконденсатных скважинах, такие как проведение капитального ремонта скважин, периодическая продувка скважин, замена НКТ на трубы меньшего диаметра, снижение уровня жидкости в скважине методом компрессирования, использование плунжерного лифта и т.д. [1]. Один из способов связан с применением поверхностно-активных веществ для вспенивания и выноса пластовой жидкости из призабойной зоны газовых скважин. Эффективность действия ПАВ зависит от физико-химических свойств пластовой жидкости, таких как общая минерализация, содержание солей жесткости, а также количества углеводородов в составе извлекаемого флюида. Для этой цели используются как жидкие растворы на вод-

ной основе, концентрацией 10 %, так и твердые реагенты в виде стержней.

Основная цель применения этих веществ состоит в снижении плотности пластовой жидкости за счет вспенивания и последующего выноса облегченной пластовой жидкости потоком газа из скважины. В качестве веществ, используемых для вспенивания пластовой жидкости, применяются как ионогенные, так и неионогенные ПАВ. В скважину реагенты доставляются двумя способами: закачка жидкого раствора в затрубное пространство скважины; заброс твердых стержней ПАВ в трубное пространство скважины при помощи лубрикатора. Попадая в призабойную зону скважины, реагент растворяется в скопившейся жидкости и при прохождении газа через столб жидкости происходит ее вспенивание и вынос из скважины восходящим потоком газа.

На Анастасиевско-Троицком месторождений ООО «РН-Краснодарнефтегаз» были проведены промысловые испытания технологии применения твердых стержней ПАВ для интенсификации добычи газа. Из скважины-кандидата была отобрана глубинная проба пластовой жидкости и на ней в лабораторных условиях подобрана наиболее эффективная рецептура.

По результатам лабораторных исследований к промысловым испытаниям была рекомендована рецептура, показавшая наибольшую кратность пенообразования и стойкость получаемой пены.

Результаты промысловых испытаний подобранной рецептуры ПАВ показали, что после проведения обработки за счет выноса скопившейся на забое жидкости и, соответственно, снижения плотности потока, в скважине произошло снижение забойного давления и, следовательно, увеличился приток газа из пласта, а скважина заработала в стабильном режиме.

Далее, для достижения максимального эффекта определяется периодичность ввода подобранной рецептуры.

Результаты промысловых испытаний на скважине показали, что после ввода реагента и выноса скопившейся жидкости из скважины произошел прирост суточного дебита газа на 46%, режим работы скважины стабилизировался. После проведения испытаний, эффект от применения данной технологии сохранялся в течение 30 суток, после чего для поддержания стабильного режима работы скважины, необходимо было выполнить повторный ввод реагента.

Для наработки статистики требуется проведение большего количества исследований и промысловых испытаний, но результаты этих испытаний показали, что данная технология эффективна и может быть рекомендована к применению на других газовых и газоко-

нденсатных скважинах Анастасиевско-Троицкого месторождения, работа которых осложнена скоплением жидкости на забое скважин, а также на других месторождениях. Предлагается продолжить испытания данной технологии на других газовых скважинах месторождения, эксплуатация которых осложнена скоплением жидкости, а также для определения усредненного коэффициента эффективности вышеуказанной технологии.

#### Список литературы

1. Величкин А.В., Способы повышения надежности работы низкодебитных скважин в условиях их обводнения // Наука и техника в газовой промышленности. – 2013. – №1.

# ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПАРАФИНА В ПЛАСТОВОЙ НЕФТИ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОЙ НЕФТЕГАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ

Д.М. Бикмеев, В.В. Кальсин, М.М. Хасанов

### ООО «РН-БашНИПИнефть»

Серьезной проблемой нефтегазовой отрасли является образование парафиновых отложений, которые становятся причиной осложнений на объектах нефтедобычи и транспорта нефти. Очень важно в этой связи иметь надежный инструмент для прогнозирования образования парафина в различных условиях эксплуатации. Расчет фазового поведения таких сложных систем с использованием имеющихся инструментов моделирования становится еще более сложной задачей, поскольку любая пластовая жидкость представляет собой смесь из тысяч различных углеводородных и неуглеводородных соединений, включая парафины, смолы и асфальтены. Чтобы иметь возможность построить модель, позволяющую прогнозировать свойства флюида достаточно точно, общий подход заключается в настройке модели на некоторые репрезентативные экспериментальные данные. Очевидно, что точность настроенной модели зависит от качества полученных результатов лабораторных исследований. В этой связи крайне важным является разработка надежных подходов и методик экспериментального изучения фазового поведения парафина в пробах пластовых флюидов [1-4].

В настоящей работе представлены результаты исследований глубинной пробы пластовой нефти поисково-разведочной скважины Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. Изучено фазовое поведение парафина путем определения термобарических условий фазовых переходов с помощью анализатора твердых частиц в пластовых флюидах AWAI 1000 (Sanchez Technologies, Франция).

Термобарические условия фазовых переходов парафина определялись в ходе эксперимента по изобарическому охлаждению (Isobar Cooling Experiment, ICE). Эксперимент заключался в снижении температуры флюида со скоростью 0,1 °C/мин от 91,4 °C до 20,0 °C при поддержании заданного постоянного давления. Давление снижалось от 42,7 (пластовое давление) до 0,1 МПа. В ходе каждого эксперимента проводилось определение зависимости количества образующихся твердых частиц от температуры при фиксированном давлении. Значение температуры, при котором происходило

резкое увеличение количества и размеров частиц, определялось как температура насыщения нефти парафином (ТННП).

На основе полученных результатов построена фазовая диаграмма исследуемого пластового флюида, определяющая области стабильности компонентов (зоны одновременного сосуществования жидкой, газообразной и твердой фаз). Фазовая диаграмма совмещена с термобариметрическими замерами в скважине в зависимости от ее глубины и оценены зоны повышенного риска осложнений. Результаты исследований и используемые подходы могут быть использованы при экономическом и технологическом обосновании применяемых методов предупреждения и удаления парафиновых отложений на месторождениях. Полученные значения ТННП могут быть также применены в качестве калибровочного параметра при моделировании фазового поведения пластовых флюидов с помощью различных уравнений состояния.

- 1. Ahmed T. Equations of state and PVT analysis. Houston: Gulf Publishing Company, 2007. 562 p.
- 2. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. М.: Недра, 1969. 192 с.
- 3. Zuo J.Y., Zhang D. Wax formation from synthetic oil systems and reservoir fluids // Energy & Fuels. 2008. Vol. 22, №. 4. P. 2390–2395.
- 4. Лобанов А.А., Пустова Е.Ю., Золотухин А.Б. Исследование фазового поведения парафинов в пластовых углеводородных флюидах // Вестник Северного (Арктического) федерального университета. Серия «Естественные науки». 2016. N 4. С. 75—83. doi: 10.17238/issn2227-6572.2016.4.75.

# ВЛИЯНИЕ МАСШТАБНОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ КОЛЛЕКТОРА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАВ

А.О. Быков, А.О. Малахов

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Как известно, в Республике Татарстан большинство нефтяных месторождений находится на последней стадии разработки и около 40% углеводородов содержатся в карбонатных коллекторах. Данные коллекторы характеризуются высокой неоднородностью, естественной трещиноватостью, преимущественно гидрофобной смачиваемостью породы и, как следствие, преждевременным прорывом воды и высокой обводнённостью добывающих скважин. Освоение этих месторождений также осложняется сверхвысокой минерализацией пластовой воды (> 200 г/л), высокой вязкостью нефти и низкой промысловой температурой [1,2]. Все эти условия негативно сказываются на эффективности разработки этих залежей. В работе была проведена экспериментальная оценка заводнения поверхностноактивными веществами (ПАВ) в осложненных условиях пластов: различная поровая структура, низкая температура и высокая минерализация. Объектами исследования являлись отложения Башкирского и Верейского продуктивных пластов нефтяного месторождения Республики Татарстан.

Применение ПАВ приводит к уменьшению МФН на границе вода/нефть и угла смачивания, что мобилизует запасы нефти посредством изменения капиллярного числа (капиллярных сил и давления), что позволяет воздействовать на поры меньшего размера. Немаловажным является параметр адсорбции ПАВ на поверхности раздела нефть/вода, который снижает межфазное натяжение или энергию, необходимую для увеличения поверхности раздела. Это уменьшение позволяет каплям нефти растягиваться или изменять форму, что приводит к мобилизации захваченной нефти.

В исследовании была использована композиция ПАВ, которая состояла из двух отдельных компонентов. Первый компонент представлял анионно-неионогенный, пропоксилированный и сульфатированный на основе разветвлённых и линейных спиртов С12-13 в виде натриевой соли — алкоксисульфат, который повышает растворимость и стабильность в условиях высокой минерализации. Второй компонент являлся анионным алкилбензосульфонатом с длиной ал-

кильной группы С15-16. Данный компонент придает улучшенные свойства межфазной активности для композиции.

В ходе исследования было установлено, что ряд получаемых характеристик в значительной степени зависит от структуры продуктивных пластов. Было проведено расширенное исследование пор Башкирского и Верейского пластов посредством 3D томографии и получена корреляция наблюдаемых результатов по коэффициенту нефтевытеснения в динамическом (фильтрация) и статическом (пропитка в Ячейках Амотта) режимах, а также при определении аддитивной адсорбции лучшей композиции ПАВ. Расширенное исследование поровой структуры показало, что образцы Башкирского яруса обладают масштабной гетерогенностью, где преобладают два характерных диапазона размеров пор: пористость менее 1,5 мм и зоны микропористости менее 0,1 мм, в том числе субкапиллярной (менее 0,0002 мм). Полученные характеристики 3D томографии (эффективная пористость, проницаемость, REV, распределение эквивалентных диаметров пор) позволили установить связь различной эффективности композиции ПАВ в данных пластах.

- 1. Galimov, E.M.; Kamaleeva, A.I. Source of hydrocarbons in the supergiant Romashkino oilfield (Tatarstan): Recharge from the crystalline basement or source sediments? Eur. Spine J. 2015, 24, doi:10.1134/S0016702915020032.
- 2. Kamaleeva, A.I.; Kodina, L.A.; Vlasova, L.N.; Bogacheva, M.P.; Galimov, E.M. "Anomalous" oils of Tatarstan: Genetic correlations and possible origin. Dokl. Earth Sci. 2014, 458, doi:10.1134/S1028334X14090153.

# ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ «МИЦЕЛЛЯРНОГО СОСТАВА СНПХ-96» В ТЕХНОЛОГИЯХ ВЫРАВНИВАНИЯ ПРОФИЛЯ ПРИЁМИСТОСТИ

Р.А. Былинкин, Д.В. Краснов, Н.П. Григорьева, М.С. Чаганов

#### АО «НИИнефтепромхим»

В результате длительной эксплуатации нефтяных месторождений происходит неравномерная выработка продуктивных пластов, обусловленная многофазной средой нефтяного коллектора. Особую значимость приобретают вопросы, связанные с влиянием горногеометрической, зональной и тектонической неоднородностей пластов на показатели работы скважин. Обеспечение прироста добычи нефти, либо сохранение его на прежнем уровне возможно при условии широкого внедрения эффективных методов увеличения нефтеотдачи, позволяющих вовлечь в разработку трудноизвлекаемые и остаточные запасы нефти [1, 2].

Достаточно перспективным в последние годы считается метод комплексного воздействия на продуктивный пласт путём закачки в него полимера и композиции ПАВ. Технология направлена на устранение капиллярных сил в заводнённых пластах и вытеснение остаточной нефти.

Для увеличения охвата пласта заводнением используются водные дисперсии полиакриламида (ПАА). Наличие вязкости дисперсионной среды способствует преимущественному продвижению композиции в наиболее принимающие интервалы пласта. Это повышает фильтрационное сопротивление в промытых зонах, что приводит к увеличению давления закачки с последующим перераспределением фильтрационных потоков закачиваемой воды в области с меньшей проницаемостью.

Увеличение вытесняющей способности закачиваемой воды достигается путём подачи в пласт композиции поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые путем снижения межфазного натяжения на границе раздела фаз и уменьшения краевых углов смачивания, способствуют отмыву пленки, гидрофилизации породы, увеличению фазовой проницаемости для нефти.

Для увеличения нефтеотдачи пластов специалистами АО «НИ-Инефтепромхим» разработана композиция ПАВ «Мицеллярный состав СНПХ-96».

С целью оценки возможности применения «Мицеллярного состава СНПХ-96» в технологиях выравнивания профиля приемисто-

сти (ВПП) были проведены лабораторные исследования по определению межфазного натяжения водных растворов с различной концентрацией СНПХ-96 на границе с нефтью и влиянию СНПХ-96 на динамическую вязкость водного раствора ПАА с массовой долей 0,1 и 0,3%. Для приготовления растворов СНПХ-96 и ПАА использовали минерализованную воду плотностью 1,000; 1,134; 1,189 г/см<sup>3</sup> и 1,090; 1,130; 1,160 г/см<sup>3</sup> соответственно; ПАА с молекулярным весом выше 10 млн ед., содержанием основного вещества не менее 90 %, степенью гидролиза 5-20 %.

Полученные результаты приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 — Результаты определения межфазного натяжения водного раствора СНПХ-96 на границе с нефтью (плотность 0,899 г/см<sup>3</sup>)

Массовая доля СНПХ 96 в воде, %	Межфазное натяжение водного раствора СНПХ-96 на границе с нефтью, мН/м			
	Плотность воды, $\Gamma$ /см <sup>3</sup>			
	1,000	1,134	1,189	
0,10	1,15	0,65	2,45	
0,20	0,68	0,45	2,16	
6,25	0,38	0,25	2,03	
7,14	0,40	0,26	2,05	

Как видно из таблицы 1, содержание мицеллярного состава СНПХ-96 в воде различной плотности значительно снижает межфазное натяжение на границе с нефтью.

Таблица 2 – Результаты влияния «Мицеллярного состава СНПХ-96» на реологические свойства водного раствора ПАА

	ПАА с ма	ссовой долей 0,1 %		
Массовая доля	Плотность воды, $\Gamma/\text{см}^3$			
СНПХ-96 в водном растворе ПАА, % –	1,09	1,13	1,16	
	Динамическая вязкость, мПа·с			
0	3,32	3,07	3,39	
0,3	3,37	3,11	3,39	
0,5	3,40	3,00	3,41	
1,0	3,38	2,99	3,50	
	ПАА с ма	ссовой долей 0,3 %		
0	11,51	13,18	12,00	
0,3	11,79	12,80	12,50	
0,5	11,84	12,71	12,37	
1,0	11,58	12,82	12,92	

Результаты показали, что введение СНПХ-96 от 0.3 до 1.0 % в водный раствор ПАА не изменяет его реологических свойств.

Таким образом, мицеллярный состав СНПХ-96 сохраняет фазовую стабильность в водных растворах плотностью от 1,000 до 1,189 г/см<sup>3</sup> и эффективно снижает межфазное натяжение на границе вода—нефть, а также совместим с применяемыми в технологиях ВПП водорастворимыми ПАА.

- 1. Сургучев М. Л. Вторичные и третичные методы повышения нефтеотдачи пластов. М.: Недра, 1986. 308 с.
- 2. Муслимов Р. Х. Нефтеотдача: прошлое, настоящее, будущее (оптимизация добычи, максимизация КИН): учебное пособие. Казань: Изд-во «Фән» Академии наук РТ, 2014. 750 с.

# ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГЛУШЕНИЯ СКВАЖИН НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ С ТЕРРИГЕННЫМИ КОЛЛЕКТОРАМИ

А.М. Галимов, В.А. Шайдуллин, С.О. Янсон, А.Р. Туриянов

# ООО «РН-БашНИПИнефть»

При текущем уровне разработки месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции проблема глушения скважин остается наиболее актуальной технологической операцией, требующая особого внимания.

В работе подробно рассмотрено одно из месторождений Волго-Уральской нефтегазовой провинции (далее месторождение). Порядка 90% запасов нефти содержатся в терригенных коллекторах девона (кыновский, пашийский и муллинский горизонты). Терригенные коллектора месторождения имеют гидрофильный характер смачивания (в виду особенностей кристаллической структуры), содержат в составе широкое разнообразие глинистых материалов. При воздействии на призабойную зону водочувствительных глиносодержащих отложений технологическими составами на водной основе жидкостями глушения, а также используемыми при проведении геолого-технических мероприятий и ремонтах скважин, происходит снижение продуктивности скважин вследствие снижения относительной фазовой проницаемости по нефти и набухания глинистых материалов породы.

За 2022 год на месторождении проведены текущие ремонты на 55 скважинах (из них на девонских отложениях 45 скважин) и 32 капитальных ремонта (из них 26 на девонских отложениях) с жидкостью глушения (далее ЖГ) на основе пресной воды. Среднесуточные потери по нефти, в сравнении с остановочными параметрами, составили 40%.

В качестве примера: за 2022 год по скважине А проведены два ТРС. Суточные потери по нефти составили 33% в сравнении с остановочными, снижение коэффициента продуктивности на 35%. Глушение проводилось удельным весом 1,02 г/см<sup>3</sup>, при отсутствии поглощения обратной промывкой, тем самым даже при «щадящем» глушении получены значительные потери по нефти в виду указанного выше эффекта набухания глинистых материалов.

Для оценки влияния ЖГ и выявления причин снижения коэффициента продуктивности на пласт проведены лабораторные исследования по совместимости пластовой воды со скважин: А и Б (объ-

ект  $D_{\text{кын}}$ ) с жидкостью глушения, лабораторные исследования показали совместимость вод, отсутствие выпадения осадков.

Снижение негативного влияния ЖГ на пласт предполагается путём подбора и внедрения эффективного реагента-стабилизатора глин и гидрофобизатора, путем проведения комплекса лабораторных исследований. Гидрофобизация поверхности порового пространства происходит за счет образования тонкой фазовой пленки гидрофобного вещества и снижения для водной полярной фазы.

Фильтрационные исследования по изучению степени восстановления проницаемости на образцах керна кыновского горизонта с раствором гидрофобизатора 0,0025%, составила 96%, что соответствует требованиям МУ Компании (минимальное значение более 92%) необходимо отметить, что по сравнению с базовым исследованием без добавления гидрофобизатора коэффициент восстановления проницаемости составил 79%.

По состоянию на сегодняшний день все работы по глушению скважин при текущем и капитальном ремонте скважин на месторождении проводятся с добавлением раствора гидрофобизатора, что привело к снижению времени вывода на режим на 18% при отсутствии потерь по нефти.

# ИЗУЧЕНИЕ ПАВ ЗАВОДНЕНИЯ НА ПОРОВОМ УРОВНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

И.Ш. Гарифуллин<sup>1</sup>, О.А. Солнышкина<sup>1</sup>, Э.С. Батыршин<sup>2</sup>

 $^{1}$ ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»  $^{2}$ ООО «РН-БашНИПИнефть»

Учитывая обилие запасов тяжелой нефти, а также исходя из того, что только 30–50% нефти в залежах нефти можно добыть за счет первичных и вторичных методов, для дальнейшей мобилизации остаточной нефти применяют третичные методы увеличения нефтеотдачи (МУН)[1]. Известны такие методы для повышения нефтеотдачи, как тепловые, газовые, химические, гидродинамические, комбинированные и т.д. Одной из наиболее распространенных является химический МУН – процесс заводнения поверхностно активными веществами (ПАВ). Поверхностно активные вещества значительно улучшают мобилизацию остаточной нефти за счет снижения межфазного натяжения до  $10^{-3}$  H/м. Тем не менее, процесс вытеснения с применение ПАВ не до конца изучен, так как в системе ПАВ-воданефть при определенных условиях может происходить образование микроэмульсии (МЭ). При образовании МЭ межфазное натяжение на границе вода-нефть может уменьшаться до  $10^{-2}$  мН/м, что предоставляет особенные возможности для мобилизации остаточной нефти.

Впервые Винзор охарактеризовал фазовое поведение микроэмульсии ПАВ-вода-нефть. Это могут быть двухфазные системы WI, нефть в избытке, и WII, вода в избытке, а также трехфазная система WIII, когда нефть и вода находятся в равновесии[2].

Классическим методом для определения фазового равновесия системы ПАВ-вода-нефть используются пробирочные тесты. Цель таких тестов заключаются в том, чтобы определить при каких концентрациях водного раствора и ПАВ какое равновесие реализуется WI,WII или WIII. Наиболее привлекательным является WIII, которое характеризуется очень низкими значениями межфазного натяжения. Мобилизация остаточной нефти при помощи ПАВ и сопутствующее образование микроэмульсий в пластовых условиях является динамическим процессом. Для корректного описания этих процессов стандартные статические методы недостаточны и необходимо исследование в динамическом режиме на масштабе отдельных пор или их сетей.

Такие эксперименты можно проводить на кернах, но недостатком этого будет отсутствие возможности визуализации процесса и низкая повторяемость, невозможность подобрать абсолютно одинаковые образцы керна для серии экспериментов. Преодоление указанных недостатков возможно при помощи микрофлюидных чипов.

Микрофлюидная платформа для изучения мобилизации остаточной нефти при помощи заводнения поверхностно активными веществами, центральный элемент платформы - микрофлюидный чип. Микроструктура микрофлюидного чипа представляет собой поросетевую модель. Чипы изготавливались с применением методов фотолитографии с использованием позитивного фоторезиста ФП-3515. Структура микроканалов в стекле получалась в результате мокрого травления, с использованием буферного раствора, состоящего из 40% фторида аммония NH4F и 49% фтороводорода НF в соотношении 6:1 объемных частей. Высота микроканалов в чипах определялась спектрометрически и составляла h = 5,7 мкм. Экспериментальная установка состоит из держателя микрофлюидного чипа, размещенного стационарно на платформе микроскопа в целях обеспечения соответствующего освещения для визуализации процесса, камеры для захвата поросетевой модели и резервуара для подачи/слива жидкостей. Визуализированная информация передавалась на компьютер.

Эксперименты проводились при комнатной температуре с использованием чистого углеводорода моделирующего нефть (гептан), а также реальной нефти. Для образования МЭ использовалась смесь ПАВ/соПАВ лаурилсульфат натрия/бутанол в соотношении 1:2 по массе. В качестве вторичного метода вытеснения использовался раствор 4% NaCl в воде. В качестве третичного метода использовался раствор смеси ПАВ/соПАВ в соляном растворе.

Определены коэффициенты вытеснения углеводорода растворами с различным содержанием ПАВ/соПАВ. Установлено, что состав компонентов вытесняющего раствора соответствующий микроэмульсии оказывает максимальное вытесняющее воздействие. Проведено сопоставление полученных результатов по вытесняющей способности с результатами объемных (пробирочных) тестов.

Развитие предложенного подхода направлено на разработку микрофлюидного метода подбора оптимального состава агента микроэмульсионного заводнения для условий конкретного объекта разработки.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 21-79-10212.

- 1. M. Sedaghat, O. Mohammadizdeh, S. Kord, I. Chatzis. Heavy oil recovery using ASP flooding: a pore-level experimental study in fractured five-spot micromodels Can. J. Chem. Eng., 94 (2016), pp. 779-791
- 2. Winsor P. A. Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes //Transactions of the Faraday Society. 1948. T. 44. C. 376-398.

# ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ БУРЕНИЯ НА ОСНОВЕ СОРБЕНТА-ДЕСТРУКТОРА

Н.Н. Гибадуллина<sup>1</sup>, Э.М. Сунагатова<sup>1</sup>, А.С. Греков<sup>2</sup>, В.В. Сухарев<sup>2</sup>, В.В. Шерстнев<sup>2</sup>, А.С. Губа<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Уфимский Институт химии УФИЦ РАН <sup>2</sup>ООО «Сириус» <sup>3</sup>ООО «СамараНИПИнефть»

В ходе проведения работ по строительству нефтегазовых скважин образуются отходы бурения – буровые шламы, отработанные буровые растворы и буровые сточные воды, которые имеют III-IV класс опасности для окружающей природной среды. Основную массу отходов представляет буровой шлам, который является смесью выбуренной породы, пластовых флюидов и частично отработанного бурового раствора, удаляемой из циркуляционной системы буровой установки очистными устройствами. Токсичность большинства буровых шламов предопределяется главным образом содержащейся в них нефтью, при отсутствии которой буровой шлам имеет, как правило, IV или V класс опасности. Проблема утилизации бурового шлама приобрела в последнее время особую актуальность в виду возросшего государственного внимания к вопросам предупреждения и устранения негативного воздействия на окружающую среду при разработке и эксплуатации нефтегазовых месторождений. На отечественном рынке предлагаются различные технологии утилизации/обезвреживания бурового шлама [1], которые в итоге требуют высоких материальных и финансовых затрат или приводят к образованию вторичных отходов после обезвреживания буровых отходов, требующих необходимости применения других способов обращения с этими отходами.

Одним из актуальных экологических направлений по созданию новых методов и технологий в области утилизации буровых отходов является не только их утилизация с целью снижения экологической нагрузки на природу, а переработка с целью рационального использования бурового шлама в качестве доступного сырья для получения практически необходимых продуктов, что позволяет получать не только экологический, но и экономический эффект.

Авторами разработана новая технология утилизации отходов бурения и получения экологически безопасного продукта «Грунта искусственного». Сущность предлагаемой технологии заключается в капсулировании, биодеструкции и сорбции углеводородов, тяже-

лых металлов, радионуклидов, ПАВ и других поллютантов, содержащихся в буровом шламе, в результате применения сорбентадеструктора, фосфогипса (гипса технического), окиси кальция (негашёной извести), сульфата алюминия, природного песка ГОСТ 8736 и/или дисперсных несвязанных техногенных перемещенных природных грунтов, образующихся в процессе обустройства мест накопления буровых отходов при разработке и эксплуатации нефтегазовых месторождений. При использовании сорбента-деструктора протекает сорбция нефти, тяжелых металлов, радионуклидов, поверхностно-активных веществ, содержащихся в буровом шламе, и биодеструкция нефтяных углеводородов, что приводит к снижению общего содержанию поллютантов в буровом шламе. Песок улучшает структуру бурового шлама, и увеличивает его фильтрационную способность. Использование коагулянтов (фосфогипс/гипс, оксид кальция) улучшает химические и физические свойства бурового Разработан новый органо-неорганический шлама. деструктор для очистки нефтезагрязненных грунтов, утилизации буровых шламов и очистки промышленных сточных вод, а также метод его получения. В ходе применения технологии протекают физико-химические процессы модифицирования грунта – стабилизация рН, ионный обмен, коагуляция коллоидных частиц бурового шлама, адсорбция и биодеструкция нефтепродуктов и других поллютантов, стабилизация влажности. При этом утилизация отходов бурения и получение экологически безопасного продукта происходит за счет снижения концентрации загрязняющих веществ, нейтрализации токсикантов в структуре искусственного грунта, устранения их миграционной активности и вымывания в окружающую среду.

Утилизация бурового шлама в «Грунт искусственный» производится непосредственно в накопителе отходов бурения без выемки бурового шлама или на специализированной площадке, соответствующей требованиям СанПиН 2.1.3684-21.

Полученный при утилизации бурового шлама техногенный грунт по физико-химическим характеристикам является техногенным дисперсным грунтом по ГОСТ 25100 — 2020 «Грунты. Классификация», не оказывает негативного воздействия на окружающую среду, соответствует ТУ 23.99.19-002-00044428-2019 и может быть использован:

- в качестве нижнего слоя при необходимости размещения плодородного слоя почвы на земельных участках сельскохозяйственного назначения и лесного фонда для всех групп почв;

- в качестве инертного наполнителя при рекультивации НОБ, а также других природных или искусственных понижений рельефа (выемки, котлованы, карьеры, траншеи и др.);
- в качестве изолирующего и подстилающего слоя при ликвидации несанкционированных свалок, полигонов ПО и ТКО;
- при замещении грунта, изъятого при ликвидации нефтяных разливов;
- для сооружения обваловок, отсыпки оснований кустовых площадок и факельных установок;
- в качестве материала для дорожного строительства вне населённых пунктов;
  - других видов работ, где применяются традиционные грунты.

Образующийся при утилизации бурового шлама «Грунт искусственный» способствует активному протеканию почвообразовательного процесса (заселение биотой, гумусообразование, гумусонакопление).

В процессе утилизации бурового шлама в «Грунт искусственный» не образуются вторичные отходы. Изъятая земля в процессе бурения, в том числе под накопитель отходов бурения, после проведения рекультивации возвращается в землепользование.

Технология разработана для умеренного климатического пояса, который располагается между 40-й и 65-й параллелями и адаптирована для природно-климатических условий Самарской области, Оренбургской области, Республики Башкортостан, Республики Удмуртия, Краснодарского края, Ставропольского края и выполнена в соответствии со «Стратегией развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» Российской Федерации.

Технология прошла государственную экологическую экспертизу в Федеральной службе по надзору в сфере природопользования, по результатам которой получено положительное заключение № 00-1-02-1-05-0136-21. Срок действия положительного Заключения — бессрочно.

#### Список литературы

1. Бахтизин Р. Н., Никитин Б. А., Шарафиев Р. Г., Барахнина В. Б., Багаутдинов Н. Я., Ерофеев В. В., Киреев И.Р., Гильманшин Р.А., Докичев В.А., Гильметдинов А.Д. Современные технологии обезвреживания отходов бурения. Челябинск — Уфа: «СИТИ-ПРИНТ», Челябинск. 2015. —351 с.

# БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ БЕЗГИДРАТНОЙ ДОБЫЧИ И ТРАНСПОРТИРОВКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ФЛЮИДА

Д.О. Гнездилов, Р.С. Павельев, М.Е. Семенов, Ю.З. Чиркова, М.А. Варфоломеев

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Газовые гидраты представляют собой льдоподобные клатратные образования, в которых молекулы газа встраиваются в кристаллическую решетку воды. Для образования газового гидрата необходимы четыре сопутствующих фактора: высокое давление, пониженная температура, наличие газа и воды [1]. Проблема образования гидратов заключается в том, что, образуясь лавинообразно, они способны агломерироваться в гидратные пробки и закупоривать стволы газо-нефтеносных скважин, трубопроводы и другое оборудование, тем самым приводя к аварийным ситуациям.

Существует несколько способов борьбы с гидратообразованием. Наиболее распространенными способами является дегидратация газа перед эксплуатацией, термическая обработка, снижение давления или химическая обработка ингибиторами. Наиболее распространенная методика на данный момент — это использование термодинамических ингибиторов гидратообразования (ТИГ), таких как спирты (метанол), гликоли. Но, несмотря на распространённость этого метода, ТИГи имеют ряд недостатков, а именно высокие концентрации, необходимые для достижения эффективности, токсичность, сложности отделения при повторном использовании, высокая летучесть (для метанола), высокая взрывопожароопасность. Ввиду данных недостатков востребованность стал набирать класс кинетических ингибиторов гидратообразования (КИГ). Их конкурентное преимущество в сравнении ТИГ является низкая дозировка (до 2 % масс.), низкая токсичность, легкость хранения и логистики, облегчение нагрузки на технологическую инфраструктуру.

В нашей работе был синтезирован новый класс кинетических ингибиторов гидратообразования низкой дозировки на основе водорастворимых полиуретанов [2]. Ингибирующая активность полученных соединений была на уровне, а для лидерных соединений превосходила коммерческие зарубежные аналоги. Так для лидерного полиуретана показатель температуры переохлаждения составил порядка  $15.1 \pm 0.3$  °C при концентрации 0.5% масс. В процессе разработки реагента было выявлено, что в зависимости от мономе-

ров, входящих в состав полимера, можно варьировать целевые свойства ингибитора, тем самым получая бифункциональный полимер способный противостоять к образованию гидратов и коррозии [3].

Структура полученных соединений была доказана с использованием физико-химических методов (ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, гель-электрофорез). Для определения антигидратных свойств соединений был использован метод осциллирующих ячеек (RC-5), позволяющий моделировать поведение потока флюидов в трубопроводе. Тестирование на антикоррозионную активность была проведена электрохимическим способом с помощью коррозиметра и потенциостата.

На данном этапе работ проводится оптимизация структуры с целью максимального удешевления целевого реагента без потери конечных свойства. Проводится подбор необходимых параметров для крупнотоннажной наработки опытной партии. Исследуется поведение товарной формы раствора ингибитора в различных образцах пластовой воды. Планируется наработка и проведение опытнопромысловых испытаний ингибитора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Исследовательского совета Норвегии в рамках проекта № 20-55-20010.

- 1. Sloan, E. D.; Koh, C. A.; Sum, A. K.; Ballard, A. L.; Creek, J.; Eaton, M.; Lachance, J.; McMullen, N. D.; Palermo, T.; Shoup, G.; Talley, L. Natural Gas Hydrates in Flow Assurance; Elsevier Inc., 2011
- 2. A. Farhadian, A. Kudbanov, M.A. Varfolomeev, D. Dalmazzone; Waterborne Polyurethanes as a New and Promising Class of Kinetic Inhibitors for Methane Hydrate Formation; Sci. Rep., 9 (2019), p. 9797
- 3. Pavelyev, R.S. Performance of Waterborne Polyurethanes in Inhibition of Gas Hydrate Formation and Corrosion: Influence of Hydrophobic Fragments / R.S. Pavelyev, Y.F. Zaripova, V.V. Yarkovoi, S.S. Vinogradova, S. Razhabov, K.R. Khayarov, S.A. Nazarychev, A.S. Stoporev, R.I. Mendgaziev, A.P. Semenov, L.R. Valiullin, M.A. Varfolomeev, M.A. Kelland // Molecules. − 2020. − V.25 (23). − Paper № 5664. 10.3390/molecules25235664

# РАЗРАБОТКА АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ И УПРАВЛЕНИЯ УСТАНОВКАМИ ПОДАЧИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

### М.И. Граденко

### ООО «НК «Роснефть» -НТЦ»

#### Введение

В настоящее время УДХ не имеют в своем составе оборудования КИПиА с возможностью контроля и телеизмерения состава химического реагента, что не позволяет контролировать качество процесса химизации. Телеизмерение расхода реагента предусматривается за счет ходов плунжера насоса, что приводит к расхождениям между рассчитанным и реальным объемом реагента в трубопроводе вследствие недостаточной точности ручного регулирования подачи. Также отсутствует автоматизированная система контроля работы установок дозирования химреагента с возможностью телерегулирования расхода реагента по ходу изменения технологического процесса.

Цель данной работы состоит в усовершенствовании системы автоматизации установок дозирования химреагентов.

Для достижения этой цели были сформулированы следующие залачи:

- дооборудование установок дозирования химреагентов (насос дозировочный с частотным регулированием, датчик дифференциального давления);
- доработка программного обеспечения в части диспетчерского уровня системы АСУ ТП;
- анализ экономической выгоды от внедрения разработанных решений.

Новизна данной работы заключается в создании автономной системы общего сбора, обмена данными, обработки и анализа информации установок дозирования подачи химических реагентов.

# Объем модернизации АСУ ТП УДХ

В настоящее время установка дозирования химических реагентов согласно МУК ЕТТ № П4-08.03 М-0008 должна выполнять следующие функции:

- прием концентрированного химреагента из передвижной заправочной емкости в технологическую емкость с помощью внешнего насоса;

- прием концентрированного химреагента из передвижной заправочной емкости в технологическую емкость с помощью собственного насоса;
  - прием химреагента из стационарной емкости хранения реагента;
  - прием концентрированного химреагента из бочек;
  - перемешивание химреагента в технологической емкости;
  - подогрев химреагента в технологической емкости.

В части КИПиА в состав УДХ входят расходомер (при необходимости), показывающие манометры и термометры.

Для создания автоматизированной системы контроля и управления установками дозирования химреагента предлагается ввести следующее оборудование:

- насос дозировочный с частотным регулированием. С его помощью управление расходом можно осуществлять в автоматическом и дистанционном режиме (по команде оператора).
- датчик разности давления (датчик дифференциального давления). Осуществляет измерение разницы давления химреагента в емкости для косвенного определения отклонения плотности химреагента от установленного стандарта. Это позволяет отслеживать соответствие химреагента, закачиваемого в емкость, химреагенту, требуемому по технологическому процессу.

По мере изменения технологического процесса (изменение добываемого объема жидкости, изменение физико-химического состава добываемой нефтегазоводяной среды, запуск новых скважин, плановая остановка скважин, аварийная ситуация, промывка скважины) необходимо обеспечивать оперативное изменение дозировки химреагента в системе. На практике в среднем время от поступления аварийного сигнала до прибытия обслуживающего персонала на площадку УДХ составляет от 2 до 4 часов, исключая чрезвычайные ситуации. Сокращение времени регулирования дозировки (за счет автоматической системы) позволит сократить количество затрачиваемого химреагента при необходимости уменьшения расхода. В ситуациях, когда расход химреагента необходимо повысить, в течение нескольких часов, пока не осуществится регулировка, в системе образуется дефицит химреагента. Вследствие чего увеличивается износ оборудования и трубопроводов, что при неоднократном повторении таких регулировок в течение года приводит к их выходу из строя и ремонтам. Внедрение автоматизированной системы позволит сократить повышенное коррозионное влияние в системе, что приведет к снижению количества ремонтов трубопроводов и оборудования и, соответственно, увеличению срока эксплуатации.

Расчет расхода реагента по количеству ходов плунжера не отличается точностью, как вследствие несовершенства самой методики такого расчета, так и вследствие влияния человеческого фактора. Замена плунжерного насоса на частотный привод позволяет создать автоматизированную систему регулирования расхода реагента без участия обслуживающего персонала.

Существует проблема контроля качества химреагента непосредственно на месторождении. Из-за сложного процесса контроля расхода реагента и его закупки возникает необходимость в отслеживании состава реагента для исключения влияния человеческого фактора (для исключения ошибки при дозаправке бака УДХ). Для контроля качества предлагается использовать данные датчика разности давления для подтверждения плотности реагента. По разности давлений при погружении обеих частей датчика в жидкость можно определить, отличается ли давление химреагента в емкости от стандартного для эталонной жидкости. Значение давления эталонного химреагента для максимального уровня конкретной установки измеряется на эталонной жидкости и вносится в контроллер, а затем сравнивается с давлением при максимальном уровне химреагента в баке УДХ. Соответственно, если давление отличается от стандартного, то плотность жидкости не соответствует эталону.

### Объем модернизации программного обеспечения АСУ ТП

Информацию о расходе химреагента, его качественном составе и о работе насосов дозировочных с частотным регулированием необходимо передать оператору. Это позволит отслеживать состояние УДХ и оперативно изменять параметры работы насосов, вести статистику расхода и оптимизировать закупку химреагентов на месторождениях.

Информация о работе УДХ передается на шкаф кустового контроллера и далее по сети связи на сервер и APM оператора.

#### Заключение, выводы

Внедрение разрабатываемой автоматизированной системы контроля и управления установками подачи химических реагентов позволит:

- 1) Осуществлять централизованный контроль и управление установками дозирования химреагента на месторождениях.
- 2) Автоматизировать подачу реагента в зависимости от текущего технологического процесса.

- 3) Оптимизировать процесс закупки реагента на месторождениях путем формирования периодического отчета о расходе химреагента за выбранный период.
- 4) Увеличить срок эксплуатации оборудования и трубопроводов.
- 5) Экономить средства за счет сокращения количества ремонтов трубопроводов и трубопроводов.

# МЕТОДОЛОГИЯ ЭКСПРЕСС-ТЕСТОВ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ СИНТЕЗА ДЕЙСТВУЮЩИХ ОСНОВ РЕАГЕНТОВ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ

В.Н. Гусаков<sup>1</sup>, Г.З. Раскильдина<sup>2</sup>, С.С. Злотский<sup>2</sup>, Д.С. Султанова<sup>2</sup>, Ю.Г. Борисова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «Башнефть-ПЕТРОТЕСТ»
<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

*Цель проекта*: экспериментальная оценка возможностей экспрессных физико-химических методов тестирования широкого ряда веществ как потенциальных ингибиторов солеотложений (ИСО) и ингибиторов коррозии (ИК). Сокращение времени на поиск эффективных основ регентов.

Постановка задачи:

Литературные источники [1,3] показывают, что гравиметрический и комплексонометрический методы измерения параметров сред наиболее часто применяется для определения скорости коррозии и интенсивности солеотложений. Однако они имеют ряд существенных недостатков, например, не позволяют смоделировать и замерить скорость локальной коррозии в реальных средах или длительны.

Оценке возможностей альтернативных физико-химических методов измерения свойств модельных сред для тестирования веществ и реагентов как потенциальных ИСО и ИК посвящена настоящая работа.

Эксперимент. Проведено измерение динамики кислотности серии растворов, пересыщенных по карбонату кальция, содержащих различные марки товарных ИСО, а также линейку веществ, проходящих экспресс тестирование.

Определены скорости коррозионного расхода и защитного эффекта в модельных условиях локальной коррозии потенциодинамическим методом растворов, содержащих товарные ИК, а также линейку веществ, проходящих экспресс тестирование.

Результаты и обсуждение.

Выход модельных пересыщенных растворов из метастабильного состояния путем выделения твердой фазы карбонатных или сульфатных солей приводит к изменению таких параметров системы как кислотность и электропроводность среды по причине протекания химических реакций с участием ионов:

$$Ca(HCO_3)^+ \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H^+$$
  
 $Ca^{+2} + SO_4^{-2} \rightarrow CaSO_4 \downarrow$ 

После смешения растворов солей кальция и гидрокарбонатной соли, рН сначала немного увеличивается, выходит на плато. Через определенный период, называемый время индукции  $(t_{ind})$ , рН начинает уменьшается, указывая на то, что начинается осаждение карбонатной соли [2].

Динамика кислотности и время индукции зародышеобразования карбоната кальция позволяют составить рейтинг и оперативно выбрать из большой серии веществ лучших кандидатов для дальнейшего тестирования по стандартной процедуре количественного эксперимента [3].

Авторы определили динамику кислотности пересыщенных растворов в присутствии добавок товарных ИСО или каждого из серии 11 веществ с последующим измерением защитного эффекта выпадения кальцита, которое подтвердило правильность отбора веществ-кандидатов по результатам рН-метрии.

Потенциодинамический метод регистрации поляризационных кривых на стальном электроде (Ст3) использован авторами как экспрессный способ тестирования товарных ИК и серии из 11 веществ для определения коррозионного расхода [4] и оценки защитного эффекта в модельных условиях локальной коррозии.

Металл в области локальной коррозии электрохимически подобен анодно поляризуемому электроду. Моделирование развития локальной коррозии с помощью анодной поляризации электрода проведено следующим образом [5]:

- по данным коррозионного мониторинга выбирается значение скорости локальной коррозии, например, от 1 до 5 мм/год;
- рассчитывается анодный ток локальной коррозии для геометрии электрода и в потенциодинамическом режиме измеряется потенциал локальной коррозии анода в модельном растворе без добавок ингибитора;
- при фиксированном потенциале локальной коррозии измеряется анодный ток в растворах после введения ингибитора, рассчитывается защитный эффект (и абсолютное значение) от локальной коррозии.

Потенциодинамический метод позволил авторам провести тестирование как коммерческих товарных ИК, так и линейки азоткислород- содержащих гетероциклических соединений. Подход позволил смоделировать процесс в условиях кратного превышения локальной коррозии над коррозионным расходом.

Результаты экспресс-тестов линейки веществ использованы для обоснования стратегии их модификации функциональными группами и управления целевыми технологическими свойствами по ингибированию коррозии и солеотложений.

#### Выводы:

- 1. Получено экспериментальное подтверждение возможности рН-метрии и потенциодинамического метода измерения свойств модельных растворов для экспрессного тестирования и ранжирования линейки веществ и товарных реагентов как потенциальных ингибиторов солеотложений (ИСО) и ингибиторов коррозии (ИК).
- 2. Экспрессные физико-химические методы позволяют сократить время тестирования широкого круга веществ для поиска эффективной действующей основы реагента.
- 3. Экспрессные методы тестирования позволяют обосновать стратегию модификации молекул функциональными группами и синтеза веществ с предсказуемыми целевыми технологическими свойствами по ингибированию солеотложений и коррозии.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR — 2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики».

- 1. С.В. Суховерхов, А.В. Бриков, П.А. Задорожный, П.Ю. Денисов, А.Н. Маркин. Современный подход к лабораторным испытаниям и входному контролю ингибиторов коррозии // Нефтепромысловое дело. 2017. № 7. С. 54-57.
- 2. L.Z. Lakshtanov, S.L.S. Stipp. Interaction between dissolved silica and calcium carbonate. Spontaneous precipitation of calcium carbonate in the presence of dissolved silica // Geochimica et Cosmochimica Acta 2010. P. 2655-2664.
- 3. Положение ПАО НК «Роснефть» № П1-01.05 Р-0339 «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья Компании».
- 4. ГОСТ 9.506-87 Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности.
- 5. Е.А. Соснин, Т.А. Сюр. Методические подходы к лабораторным испытаниям ингибиторов коррозии при выборе их к промышленному использованию // Нефтепромысловое дело -2016. № 8. С. 58-60.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДХОДОВ К ВЫБОРУ МЕТОДОВ И СПОСОБОВ БОРЬБЫ С ОСЛОЖНЕНИЯМИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТИПОВ АСПО И КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА

С.В. Жильцова

ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» филиал «ПермНИПИнефть» в г. Перми

#### Актуальность работы:

Выбор методов и способов борьбы с АСПО в основном обусловлен физико-химическим составов нефти, компонентным составом АСПО, температурой плавления парафина, тиражированием на объектах аналогах и экономической целесообразностью.

Одним из часто применяемых методов по удалению АСПО являются – тепловые методы.

Удаление парафиновых отложений в процессе проведения тепловой обработки скважины, осуществляется за счет комплекса воздействий физико-химических процессов:

- расплавление и последующее растворение асфальтосмолопарафиновых масс в потоке горячей нефти (воды);
- снижение адгезии обусловлена межмолекулярными взаимодействиями в поверхностном слое отложений на поверхности контакта с металлической трубой, отделение парафиновой массы и последующий вынос ее с потоком горячей жидкости;
  - комбинированное воздействие первых 2-х факторов.

В пределах одного нефтедобывающего региона и даже отдельного месторождения компонентный состав АСПО изменяется в широких пределах. Образцы АСПО, классифицируются на три типа, в зависимости от отношения содержания парафинов (П) к сумме содержания асфальтенов и смол (A+C):

- асфальтеновый:  $\Pi / (A+C) \le 0.9$ ;
- парафиновый:  $\Pi / (A+C) \ge 1,1;$
- смешанный:  $\Pi / (A+C) = 0,9...1,1.$

Несмотря на условность данной классификации, её использование на практике представляет определенный интерес, в решении вопросов тепловой и химической депарафинизации.

**Цель работы:** Определение единых подходов к выбору методов и способов борьбы с АСПО в зависимости от классификации компонентного состава АСПО и температуры плавления парафинов.

**Объект разработки:** АСПО с добывающих скважины и нефтепровода для которых выполнены исследования. Согласно указанной классификации, 15 объектов относится к асфальтеновому типу, 5 к смешанному и 9 к парафиновому типу.

**Новизна разработки:** В связи с отсутствием единого подхода для выбора метода борьбы с осложнениями, на основе экспериментальных исследований представлено решение по выбору метода борьбы с АСПО тепловым способом, с учётом физико-химических свойств АСПО и добываемого флюида.

В рамках выполнения данной работы:

- 1. Определена моющая способность водных ПАВ, которая характеризуется способностью удалять с поверхности металла парафиновые отложения и переводить их во взвешенное состояние;
- 2. Проведены лабораторные исследования по методу сравнения масс АСПО, наслоенного на стальные пластинки и оставшегося на них после опыта. Для определения эффективности моющей способности водного ПАВ необходимо определить минимальный температурный режим промывок и максимально высокую концентрацию химических реагентов;
- 3. При проведении лабораторного эксперимента установлено, что на всех типах АСПО при температуре теплоносителя 50°С эффективность моющей способности водного ПАВ не превышает 9-12%, кроме проб, в которых температура плавления парафина составляет 56°С-56,5 °С, т.е. близкая к температуре теплоносителя;
- 4. С повышением температуры теплоносителя 60°С-70°С эффективность моющей способности растворов увеличивается. В пределах одного типа АСПО и одного и того же температурного режима водный ПАВ может иметь различную эффективность.

#### Выводы:

- для выбора метода удаления АСПО необходимо изучение состава АСПО, температуры плавления парафина;
- проведение лабораторных испытаний по подбору температуры теплового агента, чтобы обеспечить эффективность проведения регламентных работ, при этом температура теплоносителя на всем участке отложения АСПО должна поддерживаться не ниже 70°C, в некоторых случаях не ниже 60°C;
- разная эффективность реагентов показывает необходимость подбора ПАВ для каждого объекта индивидуально.

# ПЕРЕДОВЫЕ ТРАССЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

А.В. Жонин, Т.М. Мухаметзянов, А.Р. Ахтямов

#### ООО «АЛТИМ»

Современные трассерные технологии идеологически выходят из четырех концепций: цветная жидкость, естественные маркеры, активные трассеры, капсуляция. В данной работе обсуждаются методические моменты каждой из них. Кроме того, общим важным вопросом является контроль качества, в рамках которого обсуждаются технические трудности дизайна и анализа трассерных исследований.

#### Многоскважинные и многоцветные закачки

Теоретический подход к выбору коллекции трассеров для задач оптимизации разработки может быть проиллюстрирован известной задачей о раскраске карты четырьмя красками. В случае регулярной системы разработки достаточно четырех трассеров, чтобы в каждой добывающей скважине однозначно сходилось не более четырех красок. Это верно даже в случае наличия нерегулярных и несимметричных трещин авто-ГРП, которые могут давать гидродинамические связи через ряд. В реальных закачках используется большее число уникальных трассеров из-за переформирования систем разработки, очередности ввода скважин, уплотняющего бурения, повторных закачек и т.д. Тем не менее, на этапе планирования существует возможность минимизирования количества трассеров и преднамеренного выбора трассирующих веществ из одного класса, чтобы химическая аналитика производилась по одинаковым алгоритмам.

Технология многоцветной интерпретации должна производиться за один аналитический прогон по всем трассерам одновременно. Это достигается использованием спектральных методов: L – спектральное измерение по длинам волн или частотам, L-T – спектральное кинетическое исследование,  $L^2$  – двумерное спектральное исследование. Важным моментом в подготовке методики интерпретации становятся вопросы разделимости откликов индивидуальных веществ. Примеры химико-аналитических методов: хроматография, масс-спектрометрия, спектро-флуориметрия, спектро-фотометрия, спектро-фотометрия, спектро-фотометрия, спектро-фотометрия,

### Естественные маркеры

Пластовые воды содержат в себе большое количество растворенных солей, которые выступают естественными маркерами.

Наиболее массовым исследованием вод в данном случае является шестикомпонентный анализ, который уже можно использовать для идентификации. Расширенные методы исследований: массспектрометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия.

Нефть является многокомпонентной по определению. В этом случае уникальные сочетания индивидуальных компонентов называют «отпечатками пальцев». К наиболее популярным и высокоинформативным методам идентификации нефтей относятся: газовая хромато-масс-спектрометрия и изотопная масс-спектрометрия. К экзотическим методам можно отнести палинологический анализ нефтей.

#### Активные трассеры

Требование к абсолютной инертности трассера может быть снято. В этом случае можно говорить об активных трассерах. Основной прикладной задачей при этом является вопрос определения остаточной или текущей нефтенасыщенности. Существует два подхода к проведению таких исследований: односкважинный тест (англ. SWCTT – Single Well Chemical Tracer Test), межскважинный тест (англ. PITT – Partitioning Interwell Tracer Test). Часто используют термин «разделяющиеся трассеры», опираясь на физикохимический механизм, лежащий в основе технологии.

Применимость односкважинного теста — быстрый скрининг методов увеличения нефтеотдачи, т.к. результат можно получить уже за две недели. Межскважинный тест является полноценным опытнопромышленным исследованием технологии заводнения пластов. Интерпретация межскважинного теста часто требует учета подвижности нефти и неоднородности коллектора, что возможно только с использованием численных гидродинамико-геохимических моделей.

# Капсуляция и размещение трассера

Капсуляция — форма гранулирования трассера: гранулы, кассеты, ленты, нанесение на поверхности. Выполняется с целью профилирования притока. Существует два направления: исследование профиля притока в горизонтальной скважине, в т.ч. с множественными трещинами гидроразрыва пласта (ГРП), или зонирование притока в трещине ГРП.

Важным вопросом любой формы капсуляции является кинетика высвобождения трассирующего вещества. Кинетические тесты на высвобождение трассера в термобарических условиях пласта необходимы для подбора и тестирования формы капсулирования трассера. Длительный и стабильный период плато при высвобождении трассера – критерий качества капсулирования.

#### Контроль качества

Вопросы контроля качества начинаются уже на стадии дизайна исследования. Важно провести необходимый перечень совместных лабораторных тестов «трассер – флюиды – керн», определить параметры адсорбции, растворимости, гидролиза, порога определимости, чувствительности метода количественного анализа. Это влияет на количество закачиваемого товарного вещества и экономическую успешность всего мероприятия. Термобарические условия пласта важны, поэтому все лабораторные тесты проводятся на фильтрационной установке и/или установке PVT.

Важным вопросом контроля качества является пробоподготовка. Подавляющее количество методов имеют в своем составе оптическое детектирование, поэтому оптическая прозрачность образца является необходимым шагом в пробоподготовке.

#### Выводы

Современные трассерные методы позволяют получить гораздо больше, чем доказательство связности скважин по данным прорывов воды. Комплексный мониторинг разработки с использованием трассеров предполагает применение разнообразных методов, включая метод естественных маркеров и новые методы с активными трассерами. Разделяющиеся трассирующие методы позволяют уточнить коэффициент извлечения нефти при применении различных технологий увеличения нефтеотдачи, что целесообразно включать в проекты опытно-промышленных работ для скринига технологий. В конечном счете, трассерные методы призваны существенно повысить качество геолого-гидродинамических моделей за счет внесения дополнительной информации о фильтрационных потоках. В то же время можно говорить о том, что интерпретация трассерных исследований во многих случаях требует привлечения гидродинамико-геохимических моделей, что позволяет изначально планировать разработку совместных моделей фильтрации и трассирования.

# ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ МИКРОЭМУЛЬСИЙ С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

Ю.С. Замула<sup>1,2</sup>, М.О. Афанасьев<sup>2</sup>, Э.С. Батыршин<sup>1,2</sup>

 $^{1}OOO$  «РН-БашНИПИнефть»,  $^{2}$ ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»

Микроэмульсии (МЭ) — это сложные многокомпонентные устойчивые системы, образованные несмешивающимися жидкостями в присутствии ПАВ [1]. В некоторых случаях для образования МЭ необходимо присутствие дополнительного ПАВ (соПАВ) для образования микроэмульсии. Характерный размер капель в таких системах составляет 10-200 нм. Микроэмульсии образуются спонтанно при смешивании компонентов, в отличие от эмульсий, для создания которых смесь компонентов нужно подвергать внешнему воздействию. Микроэмульсии нашли широкое распространение в пищевой и нефтегазовой промышленностях, фармацевтике и др. Сверхнизкие значения межфазного натяжения и солюбилизирующая способность микроэмульсий делает их очень привлекательными для использования в нефтегазовой промышленности в качестве агентов для повышения нефтеотдачи продуктивных пластов.

Для характеристики структуры микроэмульсии применяются различные экспериментальные методы [2]. Наиболее простыми и распространёнными являются методы, основанные на реологических измерениях, поскольку эффективная вязкость растворов сильно зависит от структуры упорядочения фаз [3]. Как правило, АСМ используется в качестве дополнительного инструмента для определения характеристик капель нано- и микроэмульсий [4]. Основным преимуществом АСМ является высокая разрешающая способность, достигающая 0,1 нм. В качестве подложек может использоваться как чистая поверхность стекла, так и стекло с напыленным слоем золота, но чаще всего применяется слюда. Обычно АСМ используется для сканирования подложек после высушивания на их поверхности пробы микроэмульсии [5].

Для приготовления микроэмульсии были использованы анионный ПАВ — додецилсульфат натрия (98,5%) и соПАВ — н-бутанол. Соотношение содержания компонентов в смеси ПАВ / соПАВ составляло 1 / 2 по массе. В качестве масляной фазы использовался н-гептан. Водная фаза представляла собой 4% (по массе) водный раствор NaCl. Получена трехкомпонентная фазовая

диаграмма равновесия данной системы и определены области, соответствующие микроэмульсиям различных типов.

В качестве подложек для сканирования выступала слюда, которая представляет собой эталонную гладкую поверхность, которая идеально подходит для визуализации наноразмерных частиц. Поверхность слюды после расщепления имеет высокую плотность отрицательного заряда [6]. Отрицательно заряженные молекулы анионного ПАВ не могут напрямую адсорбироваться на поверхности слюды из-за электростатического отталкивания. Однако, при наличии в растворе катионов, адсорбция ПАВ становится возможной. Сканирование поверхности образцов проводилось на атомносиловом микроскопе Agilent 5500AFM. Использовался полуконтактный режим сканирования с использованием кантилевера NSG30 (TipsNano).

В работе были изучены морфологические особенности структур адсорбированного вещества на поверхности свежерасщепленной слюды при ее контакте с трехкомпонентной системой вода-ПАВ-масло при различном соотношении компонентов. Морфологические особенности структур на изученных поверхностях связываются со структурными особенностями микроэмульсий. На полученных топографиях поверхностей наблюдались качественные и количественные различия в структуре. В зависимости от состава микроэмульсии могут наблюдаться различные характерные картины (отдельные частицы, сложные структуры с развитой морфологией, соответствующие биконтинуальным микроэмульсиям).

В дальнейшем планируется изучение структуры адсорбционного слоя при добавлении наночастиц в микроэмульсии.

Экспериментальная часть работы выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-79-10212.

- 1. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / [Миттел К. Л., Мукерджи П., Принс Л. М. и др.]; Ред. К. Миттел. М.: Мир, 1980. 597 с.
- 2. Mahboob A. et al. EOR Perspective of microemulsions: A review //Journal of Petroleum Science and Engineering. 2022. T. 208. C. 109312.
- 3. Tenjarla S. Microemulsions: an overview and pharmaceutical applications //Critical Reviews<sup>TM</sup> in Therapeutic Drug Carrier Systems. -1999. -T. 16. -N. 5.
- 4. Drmota A. et al. Microemulsion method for synthesis of magnetic oxide nanoparticles //Microemulsions—An Introduction to Properties and Applications. 2012. T. 10. C. 191-215.
- 5. Ho T. M., Abik F., Mikkonen K. S. An overview of nanoemulsion characterization via atomic force microscopy //Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2021. C. 1-21.
- 6. Allen F. J. et al. An anionic surfactant on an anionic substrate: monovalent cation binding //Langmuir. 2017. T. 33. №. 32. C. 7881-7888.

# ПРИМЕНЕНИЕ УТИЛИЗИРУЕМЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ НЕФТЕИЗВЛЕЧЕНИЯ

# Р.А. Ибрагимов

Институт химических технологий и инжиниринга ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На современном этапе развития отрасли нефтегазодобычи большая часть запасов нефти сосредоточена в трудноизвлекаемых зонах с низкими коллекторскими свойствами пластов. Сложившуюся проблему можно решить путем повышения извлечения нефти из недр за счет внедрения методов повышения нефтеотдачи пластов. Эффективность методов воздействия на нефтяные пласты и призабойные зоны добывающих скважин варьируется в широких пределах, поэтому оптимальные методы воздействия на пласт должны быть обоснованы для конкретных геолого-физических условий.

Проблема введения в эксплуатацию малодебитных нефтяных скважин представляет актуальную задачу огромной важности и требует объединения усилий специалистов из разных областей науки.

Традиционным методом повышения нефтеотдачи пластов является эффективный, но трудоемкий и дорогостоящий гидравлический разрыв пласта (ГРП), требующий мощного металлоемкого насосного и вспомогательного оборудования.

За последние десятилетия возрастающий интерес нефтегазодобывающих компаний проявляется к повышению нефтеотдачи за счет воздействия на продуктивные пласты с помощью знакопеременных давлений различной частоты и интенсивности.

Широкое и эффективное применение находят методы, основанные на использовании энергии сгораемых пороховых и твердотопливных материалов.

Известными методами интенсификации нефтеотдачи с применением энергии пороховых газов являются: технология газогидравлического воздействия на пласт и другие, близкие по сущности способы, основанные на применении пороховых и твердотопливных зарядов [1, 2].

Термогазобарическое воздействие в призабойной зоне скважин продуктов горения высокоэнергетических составов в пластах-коллекторах со сниженными фильтрационно-емкостными характеристиками прискважинной зоны позволяет успешно решать задачи

увеличения дебита добычи нефти в эксплуатационных скважинах и приемистости нагнетательных скважин.

Удачными примерами [3, 4] подобного подхода к решению задачи создания конверсионных промышленных взрывчатых веществ для объектов нефтедобычи являются разработки зарядов гидроразрыва пласта, зарядов сейсмических, зарядов кумулятивных для скважинных перфораторов. Необходимы дальнейшие исследования возможного использования широкой номенклатуры подлежащего утилизации сырья.

- 1. Патент № 2693098 Российская Федерация, МПК E21B 43/263 (2006.01), СПК E21B 43/263 (2019.02). Способ газогидравлического воздействия на пласт : № 2018141562 : заявл. 27.11.2018 : опубл. 01.07.2019 / Переверзев Д.В., Воронов И.Л., Ефанов Н.М., Варисов З.Ф., Ибрагимов Р.А. 25 с. : ил. Текст : непосредственный.
- 2. Термогазохимическое воздействие на малодебитные и осложненные скважины / Чазов  $\Gamma$ .А. и др. М.: Недра, 1986. 150 с.
- 3. Патент № 152693 Российская Федерация, МПК Е21В 43/263 (2006.01). Заряд для гидроразрыва пласта : № 2014148679/03 : заявл. 03.12.2014 : опубл. 10.06.2015 / Котова О.И., Ефанов Н.М., Воронов И.Л., Ибрагимов Р.А., Переверзев Д.В. -2 с. : ил. Текст : непосредственный.
- 4. Патент № 2642200 Российская Федерация, МПК F42B 1/04 (2006.01), СПК F42B 1/04 (2006.01). Заряд сейсмический малогабаритный : № 2016122699 : заявл. 08.06.2016 : опубл. 24.01.2018 / Кабиров С.А., Переверзев Д.В., Воронов И.Л., Ибрагимов Р.А. -11 с. : ил. Текст : непосредственный.

# БРЕЙКЕРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ КОРОК РУО

С.В. Игнатьев, М.П. Фролов, Н.С. Ликаровский

ООО «Технологическая Компания Шлюмберже»

При заканчивании добывающих нефтяных и газовых скважин хвостовиком с фильтром или фильтром с гравийной набивкой, а также при заканчивании нагнетательных скважин, на которых не предусмотрена предварительная отработка, применяются специальные брейкерные составы для растворения фильтрационных корок. Такие составы необходимы для достижения плановых показателей продуктивности / приемистости скважин, предотвращения риска закупорки фильтров и гравийной набивки. В данной работе раскрываются подходы к формулированию эффективных и экологичных брейкерных составов на водной основе для растворения фильтрационных корок РУО.

Бейкерные составы — сложные многокомпонентные системы. В качестве базовой жидкости могут выступать пресная или морская вода, рассолы галогенидов моно- и дивалентных металлов, формиатов моновалентных металлов и др. Выбор базовой жидкости обуславливается достижением необходимой плотности для компенсации пластовых / горных давлений.

Для разрушения эмульсии в составе фильтрационной корки РУО, диспергирования углеводородной фазы и изменения характера смачиваемости кольматанта с гидрофобного на гидрофильный могут использоваться смеси неиногенных ПАВ с ГЛБ=10-15 (алкилполигликозиды, этоксилированные жирные спирты и др.) и взаимных растворителей / гидротропов (эфиры этиленгликоля и др.) [1]. Данные компоненты брейкерных составов должны быть совместимы с базовой жидкостью, быть стабильными при низких значениях рН, обладать необходимой термической стабильностью и иметь высокую точку помутнения. При выборе ПАВ и сольвентов необходимо учитывать их влияние на окружающую среду. Современные композиции содержат в своем составе безопасные компоненты и могут применяться на экологически уязвимых Арктических и морских проектах. Производство такого комплексного реагента было локализовано в России в 2022 году.

Для растворения карбоната кальция в составе фильтрационной корки РУО применяются органические кислоты (муравьиная, уксусная, молочная, и др.), гидролизующиеся сложные эфиры таких

кислот, полиэфиры молочной и гликолевой кислот, хелатирующие / (этилендиаминтетрауксусная секвестрирующие агенты (EDTA), N-(2-гидроксиэтил) этилендиаминтриуксусная (HEDTA), глутаминовая кислота-N,N-диуксусная кислота (GLDA), их соли и др.) [2,3]. Для эффективного управления кинетикой растворения карбоната кальция используются различные подходы. Органические кислоты применяются в низкотемпературной области в рассолах как моновалентных, так и дивалентных солей. Хелатирующие агенты EDTA, HEDTA применяются в низко- и среднетемпературной области в рассолах моновалентных солей, а GLDA – в рассолах дивалентных солей. При этом наибольшая скорость растворения карбоната кальция достигается при применении протонированных форм хелатов (pH  $\sim$  2-3), при повышении pH до  $\sim$ 7-10 скорость реакции замедляется. В средне- и высокотемпературной области применяются эфиры и полиэфиры органических кислот. Скорость гидролиза таких соединений зависит от температуры, их природы и состава базовой жидкости. Для предотвращения образования вторичных нерастворимых соединений кальция рекомендуется применять HEDTA и GLDA в качестве секвестрирующих агентов. Для снижения скорости коррозии таких систем используются различные пленкообразующие ингибиторы для органических кислот [4].

Рассматриваемые брейкерные составы для фильтрационных корок РУО широко применяются при заканчивании добывающих и нагнетательных скважин по всему миру, в том числе в России на сеноманских газовых ERD-скважинах на одном из месторождений, расположенном в акватории Тазовской губы Карского моря.

- 1. Patent WO2013181490A1. «Surface active additives for oil-based mud filter cake breakers», 2013.
- 2. Henry A. Craddock. «Oilfield Chemistry and its Environmental Impact», 1<sup>st</sup> ed., 2018.
- 3. Johannes K. Fink. «Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids», 3<sup>rd</sup> ed., 2021.
- 4. Viswanathan S. Saji, Saviour A. Umoren. «Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry», 1<sup>st</sup> ed., 2020.

# ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОЙ РЕЦЕПТУРЫ КИСЛОТНОГО СОСТАВА ДЛЯ УСЛОВИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕРРИГЕННОГО КОЛЛЕКТОРА

А.А. Имамутдинова, А.Р. Хатмуллин, И.А. Таипов, Г.И. Апкаримова, Т.Р. Габидуллин

# ООО «РН-БашНИПИнефть»

В процессе разработки месторождений происходит ухудшение фильтрационных характеристик призабойной зоны пласта (ПЗП), обусловленное выпадением органических и неорганических осадков из добываемых пластовых флюидов, а также набуханием глинистых минералов пород, образованием водных блокад и проникновением механических примесей при производстве ремонта скважин [1-3]. Адресный подбор технологий и реагентов для обработки призабойной зоны (ОПЗ) терригенных пластов осуществляется на основе детального изучения компонентного состава кольматанта и горных пород, характеристик скважины и целевых пластов.

Целью работы является подбор оптимальной рецептуры кислотного состава (КС) для ОПЗ добывающих и нагнетательных скважин в условиях высокотемпературного низкопроницаемого терригенного объекта Фроловской нефтегазоносной области Западной Сибири на основе исследования фильтрационно-емкостных свойств породы, растворимости и состава кольматантов.

Продуктивный пласт приурочен к меловым отложениям (пласт  $AC_{10}$ ) и характеризуется низкой проницаемостью коллектора (менее  $1,5\cdot10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>), высокой пластовой температурой (90 °C), сложным минералогическим составом (кварц -35-40 %, полевые шпаты -40-45 %, глинистые, карбонатные и железосодержащие минералы). По результатам оценки источников кольматации ПЗП скважин рассматриваемого объекта выявлены риски выпадения карбонатных солей в забойных условиях. Закачиваемая в нагнетательные скважины вода характеризуется высоким содержанием механических примесей (количество взвешенных частиц – КВЧ) и остаточных нефтепродуктов. Минералогический состав КВЧ представлен частицами породы (кварц, иллит, ортоклаз) и солями (кальцит, сидерит), образованными из добываемой/закачиваемой воды, также отмечается присутствие продуктов коррозии (оксиды, сульфид и метагидроксиды железа). Растворение подобного кольматанта смешанного состава возможно только последовательной закачкой солянокислотного состава и глинокислоты. С учетом особенностей взаимодействия минералов с кислотами, состава КВЧ выбраны перспективные рецептуры предоторочки и основной пачки КС для дальнейших лабораторных исследований.

С целью определения оптимальных рецептур КС для условий рассматриваемого объекта в качестве основных критериев эффективности действия составов выбраны: растворимость породы и кольматанта, восстановление проницаемости после воздействия и отсутствие негативного воздействия на консолидированность породы. В ходе фильтрационных исследований выявлено, что при применении состава 10 % HCl + 2,0 % HF происходит интенсивное растворение породы – образуется высокопроводящий канал с последующим разрушением и выносом частиц породы, что в условиях ПЗП будет приводить к дополнительной кольматации. Наиболее оптимальными вариантами являются: предоторочка – солянокислотный состав на основе 6-8 % HCl и основной глинокислотный состав – 8 % HCl + 1,0 % HF, так как они в меньшей степени разрушают породу и позволяют без осложнений очистить пористую среду от кольматантов.

Применение оптимальных составов позволит повысить эффективность кислотных обработок и предотвратить снижение продуктивности добывающих и нагнетательных скважин в условиях высокотемпературного низкопроницаемого терригенного коллектора.

- 1. Глущенко, В. Н. Нефтепромысловая химия: Изд. в 5-ти томах. Т.3. Призабойная зона пласта и техногенные факторы ее состояния / В. Н. Глущенко, М. А. Силин. М.: Интерконтакт Наука, 2010.-650 с.
- 2. Economides M. J., Nolte K. G. Reservoir Stimulation. Third Edition. New York: JohnWilley & Sons LTD Publ., 2000. 856 p.
- 3. Сирбаев Р. И., Нурлыев Д.Р., Макатров А.К., Хазиев А.М., Шафиков Э.Р., Волошин А.И. Оценка влияния различных загрязняющих компонентов и агентов вытеснения нефти на проницаемость низкопроницаемых пластов ачимовских отложений //Нефтегазовое дело. -2022. -T. 20. -N0. 6. -C. 39-49.

# ПРИМЕНЕНИЕ «САМОЗАЛЕЧИВАЮЩЕГОСЯ» ЦЕМЕНТА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕРМЕТИЧНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КОЛЬЦА

#### Э.Р. Исмагилова

#### ООО «НИПИ УГНТУ»

Цементная рубашка является основным барьером, защищающим обсадную колонну от воздействия агрессивной среды, препятствует миграции пластовых флюидов. Однако под воздействием регулярных технологических нагрузок нередко нарушается целостность цементной крепи, что приводит к обводнению скважины вследствие заколонных перетоков [1].

Многие российские и зарубежные ученые озадачены вопросом повышения качества крепления скважин и долговечности цементного камня, его способности эффективно (надежно и длительно) герметизировать пространство между стенкой скважины и обсадной колонной, а также исключением вероятности каналообразования до появления системы трещин и заколонных перетоков. В настоящее время перспективным альтернативным направлением в области совершенствования тампонажного материала и одним из перспективных решений вышеуказанных проблем является разработка и применение «самозалечивающихся» цементов [2].

Концепция самовосстанавливающихся полимерных материалов известна с 1980-х годов. Она раскрывает возможности надежного и экологически безопасного залечивания микротрещин в различных материалах с применением полимерных компонентов [3].

Как известно, способность к самовосстановлению может проявляться аутогенным и автономным путем. Аутогенное залечивание цементного камня в первую очередь достигается за счет продолжающейся гидратации клинкера и карбонизации прогидратировавшего цемента, кроме того, способствует срастанию трещин ограниченных размеров. Автономное заживление цементного камня может быть достигнуто за счет первоначального включения залечивающих агентов, представляющих собой определенный спектр материалов, подходящих для внедрения в цементную систему с целью последующего восстановления герметичности цементного камня и эффективного поддержания целостности крепи скважины [4].

Автор данной работы подробно исследовал [5] широкий спектр материалов, подходящих для изготовления залечивающих агентов по автономному способу заживления, поэтому в последующем

предлагает концепцию «самозалечивания» пораженных цементов, заключающуюся в герметизации водопроводящих каналов предварительно введенными в тампонажный цементный порошок химически инертными модифицирующими добавками, которые активируются и приобретают способность к перекрытию трещин в цементном камне только после взаимодействия с пластовой водой.

Добавка разработанной технологии состоит из активного водонабухающего ядра, покрытого прочной водорастворимой оболочкой, которая временно предотвращает контакт водонабухающего ядра с водой. Кроме того, оболочка должна предупреждать преждевременную гидратацию добавки в процессе цементирования, как после закачки тампонажного раствора в скважину, так и во время его схватывания [6].

Рекомендуемая далее рецептура «самозалечивающейся» цементной технологии следующая: вяжущее вещество (99,0-99,5%) и модифицирующие добавки (0,5-1,0%) [7]. В качестве вяжущего вещества используется портландцемент тампонажный ПЦТ-I-G-CC-1. В качестве модифицирующих добавок применяются гранулы водонабухающего полимерного материала на основе анионного полиакриламида (активное ядро), покрытые водорастворимой пленкой полимерного комплекса (превентивная оболочка), приготовленного на основе компонентов карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта [7].

Методика изготовления настроечных испытательных образцов модифицирующей добавки включала предварительную механоактивацию активного водонабухающего ядра и его оболачивание — нанесение пленочного покрытия методом структурной грануляции в аппаратах псевдоожиженного слоя. Вязкость раствора полимерного комплекса была близка к пределу распыляемости и эмпирически подобрана для обеспечения равномерного слоя при диспергировании раствора, а толщина наносимой оболочки на ядро добавки выверена в соответствии со скоростью и степенью ее растворимости в зависимости от температуры, минерализации пластовой воды и времени контакта. Тем самым, учтены все триггерные факторы механизма «самозалечивания» необходимые для исключения преждевременного набухания модифицирующей добавки и обеспечения ее химической инертности к жидкой фазе в течение всего цикла — от приготовления до закачки цементного раствора в скважину [8].

В соответствии с нормативной документацией на тампонажные материалы проводился ряд лабораторных исследований раствора и камня из «самозалечивающегося» цемента, который включал изучение основных показателей реологических, прочностных и фильтра-

ционных свойств. Испытания показали полное отсутствие влияния набухающих добавок на реологические свойства цементного раствора во время затворения, загустевания и его схватывания. Согласно результатам исследований, набухающие добавки не ухудшили механические свойства цементного камня [8].

С целью верификации состоятельности концепции и заявленной рецептуры «самозалечивающегося» цемента была разработана методика с применением специально разработанного стендового оборудования [9].

С целью тестирования «самозалечивающегося» цемента в полевых условиях был смоделирован и проведен мелкомасштабный промысловый эксперимент, позволивший досконально исследовать функциональную активность нетрадиционной тампонажной системы и пронаблюдать ее поведение в реальных пластовых условиях.

Результаты физических экспериментов и вспомогательных методов подтвердили состоятельность разработанной технологии в достижении цели восстановления целостности крепи скважины при помощи «самозалечивающегося» цемента [8].

- 1. Э.Р. Исмагилова, Ф.А. Агзамов. Разработка добавок в «самозалечивающиеся» цементы для восстановления герметичности цементного кольца нефтяных и газовых скважин// НТЖ «Бурение и Нефть». Москва, 05.2016 г., т. 5, №1. С. 36-41. 102 с.
- 2. Э.Р. Исмагилова, Ф.А. Агзамов, А.Д. Аббас. Оптимизация дисперсности добавок в самозалечивающихся цементах //Георесурсы. 2017. Т. 19. № 2. С. 129-134.
- 3. Джуд Дональд, Дж. М. Ватт. Экономика земли, 1981, т. 57, вып. 3, с. 459-470.
- 4. Jianhang и др. Быстрое самозаполнение макротрещин в цементных композитах с помощью альгинатного сшивания на месте// Исследования цемента и бетона. Т.165, 03/2023 г.
- 5. Ф.А. Агзамов, Э.Р. Исмагилова, З.И. Оздоев. Анализ материалов для «залечивания» водопроводящих каналов цементного камня // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2019. № 5 (121). С. 11-27.
- 6. Ф.А. Агзамов, Э.Р. Исмагилова, Бешир М.А. "Разработка специальных добавок для ремонта цементного кольца" // Вестник нефтегазовой отрасли Казахстана. Т. 4, №3.-2022
- 7. Э.Р. Исмагилова, Ф.А. Агзамов. Тампонажный материал. Патент на изобретение №2760860, опубликован 01.12.2021 Бюл. №34
- 8. Э.Р. Исмагилова. Разработка цементной технологии для самовосстановления герметичности крепи скважины // НТЖ «Бурение и нефть», Москва. 2022 г., №4. С. 16-21. 60 с.
- 9. Ф.А. Агзамов, Э.Р. Исмагилова, К. Нгуен. Установка для исследования фильтрационных свойств пористых материалов//Патент на ПМ РФ №154661, 06.08.2015

# ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ УЧАСТКА ВРЕЗКИ ГАЗОПРОВОДА В СИСТЕМУ НЕФТЕСБОРА

Д.Ю. Карачевский

### ООО «РН-БашНИПИнефть»

В различных регионах России активно развиваются нефтяные и газоконденсатные месторождения. Одновременно вместе с этим возникает проблема транспортировки по МН (магистральный нефтепровод) товарной нефти и стабильного ГК (газовый конденсат) до мест их переработки. В основном нефтедобывающие компании сдают либо подготовленную нефтегазоконденсатную смесь, либо смешение с нефтью происходит непосредственно в МН, когда стабильный ГК принимается отдельно через конденсатопровод.

Таким образом, транспортировка углеводородов является одной из самых энергоемких отраслей. Из литературы известно, что затраты энергии на перекачку единицы массы углеводородного сырья в виде газожидкостной системы в 2÷3 раза превышают затраты энергии на его перекачку в разделенном виде [1]. Что касается сохранения энергии при транспортировке энергоносителей, важной задачей является разработка и применение метода расчета расхода газожидкостных углеводородов и тепломассообмен в технологических и магистральных трубопроводах при их проектировании и эксплуатации [2].

В соответствующих нормативных документах ГК и нефть определяются как два самостоятельных полезных ископаемых природного происхождения [1]. В целях прогнозирования нежелательного смесеобразования, а также определения оптимального соотношения смешивающихся жидкостей, необходимо изучение их смесей. Так как совместная транспортировка газа и нефти несет в себе ряд крупных проблем, вероятность выпадения отложений солей и асфальтосмолопарафинистых веществ, увеличение эрозионного и коррозионного эффекта.

Сложное фазовое поведение газонефтяной системы, состав и фазовое состояние извлекаемого сырья и др. – являются ключевым аспектом для изучения физико-химических и термодинамических параметров потока.

Поэтому при проектировании газонефтяных трубопроводов важнейшей задачей является оценка движения газожидкостного потока, его теплофизических свойств и фазовое равновесие транспор-

тируемого газового конденсата [2-3], в условиях сильно меняющегося гидродинамического потока.

Основная цель работы — изучение физико-химических и гидродинамических параметров, для участка смешения газового и нефтяного потока в массовом соотношении 0,75:0,25 (как одно из наиболее сложных состояний). В данной работе были использованы следующие ПО: Aspen HYSYS — для изучения физико-химических показателей потока, а также Ansys CFX анализа модели движения и смешения потока.

По результатам испытаний, проведенных в ПО Aspen HYSYS, получены физико-химические свойства смеси (таблица 1).

Таблица 1 – Физико-химические показатели потока

1 0 0 0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1					
Объект	Физико-химические свойства				
исследования	ρ20, кг/м <sup>3</sup>	$v20,  \text{mm}^2/\text{c}$	<i>P</i> , кПа		
Нефть	906,5	40,42	22		
Смесь нефти (ГК-5%)	899,7	29,35	25		
Смесь нефти (ГК-25%)	873,0	12,00	34		

Из таблицы 1 видно, что с повышением содержания ГК плотность и вязкость нефти заметно снижаются, а ДНП (давление насыщенных паров) увеличивается. При этом, согласно ГОСТ Р 51858-2002, тип нефти по плотности меняется, значения ДНП не превышают допустимой нормы. Изменение физико-химических свойств нефти оказывает влияние на гидродинамические показатели потока.

Движение потока и гидродинамические показатели были рассчитаны в программе Ansys CFX, за основу выбран расчет «Сепаратора», так как данный алгоритм позволяет установить влияние критерия Re и w на осаждение водонефтяной эмульсии на стенке трубы. Общий расход потока  $-3 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

По итогам расчета нами были получены гидродинамические показатели потока (таблица 2), а для наиболее сложного, с точки зрения гидродинамики, режима получены графики движения потока в трубе.

Таблица 2 – Гидродинамические показатели потока

06	Физико-химические свойства		
Объект исследования	Re	λ	
Нефть	800	0,0446	
Смесь нефти (ГК-5%)	1100	0,0281	
Смесь нефти (ГК- 25%)	2700	0,0217	

Из таблицы 2 видно, что с разбавлением нефти при постоянном ее объемном расходе увеличивается число Re, т.е. происходит изменение режима течения от ламинарного к турбулентному потоку, дальнейшее увеличение концентрации приведет к сверхтурбулентному режиму движения потока. Найденные значения λ свидетельствуют о том, что добавление и последующее увеличение содержания в нефти ГК снижают гидравлические потери удельной энергии потока.

В дальнейшем был рассмотрен режим движения жидкости в турбулентном потоке. В результате расчетов получено, что скорость эмульсии значительно изменяется в период полета по траектории движения. Наиболее высокая скорость движения частицы  $6,4 \text{ m} \cdot \text{c}^{-1}$  соответствует моменту, когда направление движения частицы совпадает с вектором силы тяжести. Минимальная скорость движения эмульсии равна  $0,8 \text{ m} \cdot \text{c}^{-1}$ , что соответствует скорости поступления эмульсии на участок смешения потоков (рисунок 1).

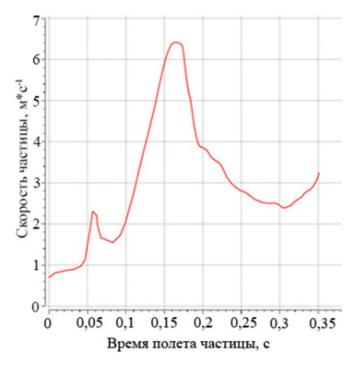


Рисунок 1 – График зависимости скорости движения от времени движения

Для наглядного представления был составлен график зависимости расположения эмульсии по координатной оси Y ко времени (рисунок 2). За ноль по оси Y была принята ось врезки трубопровода. Верхние и нижние значения по оси Y соответствуют стенкам нефтесборной трубы. Эмульсия, смешавшись с газовым потоком такой скорости, достигает нижней точки за 0,23 секунды, при этом она касается стенки сепаратора. Далее за 0,15 секунды эмульсия достигает верхней точки и ударяется, после чего снова устремляется вниз. Все это может привести к тому, что на всей окружности могут происходить отложения солей или асфальтосмолопарафинистых соединений.

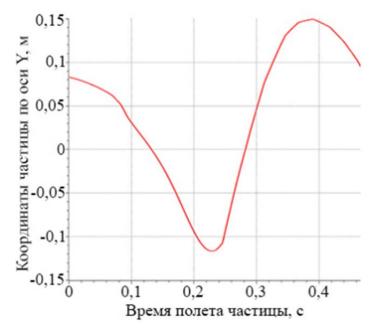


Рисунок 2 — Зависимость расположения эмульсии в координатной оси ко времени.

В результате, можно сказать, что включение газопровода отрицательно влияет на гидродинамические показатели течения газожидкостной системы. Такой характер движения с высоким значением Re способствует увеличению затрат на его перекачку, а также может негативно повлиять на вероятность выпадения отложений солей или асфальтосмолопарафинистых соединений.

- 1. Mirkin, V. Usins, Piping systems: reference edition (Chemistry, Moscow, 1971).
- 2. R. Mamadaliev, V. Kuskov, Yu. Zemenkov, A. Popova, Applied Mechanics and Materials, 770, 19-22 (2015).
- 3. G. Wilson, Modified Redlich-Kwong EOS Application to General Physical Data Calculations (Paper 15C presented at the 1968 AIChE Annual Meeting, Cleveland, Ohio, 1969).
- 4. S. Dudin, Yu. Zemenkov, A. Shabarov, N. Saranchyn, Oil and Gas, 6, 63-68 (2010).

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕЙРОСЕТЕЙ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

#### Д.А. Княжевский

Северо-Кавказский федеральный университет

#### Введение

Резкому скачку развития искусственного интеллекта способствовал выход чат-бота ChatGPT от компании OpenAI, который привлек внимание своими широкими возможностями: написание кода, создание текстов, возможности перевода, получения точных ответов и использование контекста диалога для ответов.

Целые отрасли деятельности будут переориентироваться вокруг данной технологии, и успех компаний будет отличаться тем, насколько хорошо они ей владеют.

В связи с этим, исследование использования нейросетей в области проектирования определяется необходимостью упрощения процесса проектирования без потери его качества и является актуальным. Целью данного исследования является оценка возможностей нейросетей для создания проектной документации, моделирования цифровой документации, моделирования цифровой модели.

#### Нейросеть

Обычная программа может использовать жестко заданные правила и логику для обработки данных, в то время как нейросеть обучается на большом количестве данных, и сама находит закономерности, что позволяет ей обрабатывать более сложные и разнообразные данные. Кроме того, нейросеть может обучаться и улучшаться с опытом, благодаря чему она способна постоянно улучшать свою точность и эффективность. Обычная программа может быть только переписана или доработана для улучшения ее функционала.

#### Применение нейросети

В данном исследовании была изучена бесплатная версия ChatGPT 3.5 как объект исследования. Она представляет собой чатбот, который генерирует текст в ответ на запросы пользователя с помощью нейронной сети.

Для проверки возможностей ChatGPT было проведено тестирование, состоящее в прохождении собеседования на должность инженера. По результатам этого тестирования было выявлено, что нейросеть правильно ответила точно лишь на 3 из 10 вопросов, что свидетельствует о ее недостаточных знаниях в области инженерного проектирования. Тем не менее, ChatGPT продемонстрировала по-

нимание каждого вопроса, умение обращаться к российским нормативным документам и давать развернутые ответы.

Кроме того, была обнаружена способность ChatGPT создавать несложные программные коды для написания скриптов в различных программных комплексах. Нейросеть знакома с различными API, такими как AutoCAD API, Lira API, Autodesk Revit API, Tekla Open API и другие. Однако, для некоторых комплексов, таких как Model Studio и nanoCAD, API документация находится в закрытом доступе, что делает использование нейросети в этом контексте затруднительным.

Для того чтобы проанализировать возможности создания программного кода, был создан скрипт на языке программирования VBA, который создает экспликации свай для 2D проектирования в программном комплексе nanoCAD с помощью ChatGPT. Использование нейросети помогло снизить трудозатраты на разработку временного скрипта без отрыва от производства. Однако, в силу отсутствия документации API в открытом доступе, нейросеть требует дополнительного обучения методам и свойствам объектов, а также ручной корректировки кода. Также была отмечена способность нейросети генерировать программный код на различных языках программирования, что упрощает переход от одной среды разработки к другой, а также переделке кода.

Для написания плагинов и скриптов в программном комплексе Model Studio требуется развернутая документация API, которая находится в процессе создания. На данный момент возможно обращение к свойствам всех объектов Model Studio и строить простые элементы, такие как оборудование и элементы металлопроката.

#### Перспективы использования

Нейросети являются быстроразвивающимися инструментами, о чем свидетельствует выход версия ChatGPT 4 уже спустя 3 месяца, которая имеет возможность использования изображения в качестве исходных данных, что открывает новые возможности в области машинного обучения. Также на основе этой нейросети другие компании создают собственные.

Містоsoft представили Містоsoft 36 Соріют -нейросеть, работающую на основе GPT-4, которая может использоваться в приложениях Microsoft Office, таких как Word и Excel. Она может создавать документы на основе других документов, генерировать презентации и легко работать в Excel. Это позволит пользователям значительно сократить время на создание документов и повысить эффективность работы.

#### Выводы

В результате проведенного исследования и проделанной работы предлагаются следующие выводы:

- 1) Нейросети уже сейчас имеют широкий спектр применения, от обычного тестового консультанта до создания программного кода. Это быстро развивающаяся технология, за которой необходимо следить с целью интеграции в существующие процессы деятельности.
- 2) На данный момент нейросети позволяют снизить трудозатраты для написания скриптов, ускоряющих работу в программных комплексах.
- 3) Необходима разработка собственной нейросети в сфере проектирования, основанной на российских нормах и знаниях специалистов.

# ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ВНУТРИСКВАЖИННОГО ТВЁРДОТОПЛИВНОГО ТЕПЛОГАЗОГЕНЕРАТОРА ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ

В.А. Котельникова, А.Ф. Шагеев, С.А. Долгих

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Запасы высоковязкой нефти и природных битумов в России составляют 75 млрд тонн. Проблема извлечения ВВН и ПБ заключается в их глубоком залегании — до 1500 м. Закачка пара и воды для разжижения и нагрева углеводородов требует их огромных объёмов. Решение проблемы добычи ВВН и ПБ может заключаться в применении внутрискважинного твёрдотопливного нагревателя, далее ТТН.

Предпосылкой создания теплогенераторов послужили теоретические, лабораторные и опытно-конструкторские работы по созданию мобильного источника горения: «сухого», «мокрого» и «суперзамерзающего», разработанные в СССР (Боксерман А.А. ВНИ-Инефть, г. Москва), и за рубежом [1].

В нале 2000-х годов был разработан и успешно испытан на Сугушлинском и Мордово-Кармальском месторождениях ПБ термогазовый генератор конструкции Казанского отдела ТатНИ-ПИнефть, а также начались работы по созданию твердотопливного нагревателя, который прошел испытания на опытных полигонах Бавлынефть и Нурлатнефть (с участием Хисамутдинова Н.И. и Панарина А.Т.). Впервые были изготовлены варианты ТТН, с использованием которых были получены продукты из ПБ, аналогичные продуктам нефтеперерабатывающих заводов, путем высокотемпературной переработка нефти.

Предлагается новая технология извлечения ВВН и ПБ. Данная технология заключается в воздействии на пласт продуктов сгорания. При реализации этого способа на НКТ в скважину устанавливается специальное устройство «твердотопливный теплогазогенератор», который, в свою очередь, представляет собой специальный контейнер, заполненный твердым топливом, и имеющий запальный механизм. Поскольку горячий теплоноситель не транспортируется с поверхности, а выработка тепловой энергии осуществляется непосредственно на забое скважины, с помощью чего возможно значительно снизить потери тепла при нагревании призабойной зоны скважины [2]. Суть процесса заключается в разогреве пласта, при котором

ВВН значительно увеличит свою подвижность. После чего ВВН может быть извлечена стандартным способом. ТТН может обеспечивать температуру в призабойной зоне от 120 до 1200 °С и повысить давление от 30 до 400 атм.

В настоящее время в КФУ ведутся работы по созданию устройства для термического воздействия на пласт непосредственно внутри скважины. Это достигается с помощью специального устройства ТТН, которое позволяет локально воздействовать на пласт без потери большого количества энергии и использования дополнительного оборудования. В результате применения ТТН, будет снижаться вязкость добываемого продукта и улучшаться гидродинамические характеристики разработки месторождений высоковязкой нефти.

Принцип работы данной технологии заключается в прогреве призабойной зоны пласта твёрдыми горючими смесями, где происходит выделение большого количества тепла и одновременно с этим образуется  $CO_2$  из продуктов сгорания топлива. Ещё происходит деформация битуминозных пород, за счёт которых увеличивается проницаемость пласта. Использование ТТН способно одновременно создать ряд факторов для организации внутрипластового подвижного фронта окисления от нагнетательных до добывающих скважин.

Вышеизложенные факторы были подтверждены после опытного испытания ТТН на месторождении Жалынкабак в Республике Казахстан в феврале 2010 года.

Месторождение было сильно истощено и имело низкий коэффициент нефтеотдачи. Нефть на этом месторождении имела вязкость = 381,62 мПа\*с при 20 °C, плотность = 0,913 т/м³ в поверхностных условиях. Отсюда можно сделать вывод, что нефть месторождения Жыланкабак является высоковязкой, а значит применения технологий, использующих в качестве вытеснителей холодную воду, газ, воздух и так далее, не позволят получить большого эффекта. Особенностью этого месторождения является удалённость от источников пресной и технической воды, а также электроэнергии. Все эти условия предопределили применение тепловой технологии с использованием модернизированной конструкции ТТН.

Испытания проводились на нескольких скважинах, на каждой из них наблюдалось положительное изменение дебита. Технология ТТН показала высокую эффективность на объекте. Скважины, эксплуатируемые ТТН, увеличили свой дебит на порядок в короткие сроки. За счёт правильного ведения работы эффект будет продолжительным, а значит извлечение углеводородов вырастет [3].

Эксплуатация ТТН несёт в себе массу преимуществ для месторождений с высоковязкими нефтями, а именно происходит интен-

сивный разогрев пласта, который позволяет разжижать нефть и делать её менее вязкой, так же, за счёт выделения СО<sub>2</sub>, нефть становится более подвижной для её протекания по трещинам, которые, в свою очередь, подвергаются термодеформации и расширяются поры, тем самым, увеличивая проходимость нефти. Чтобы обеспечить такой эффект технология не требует большого количества воды и электричества, поэтому ТТН является наилучшим методом для интенсификации высоковязкой нефти и природных битумов в условиях дефицита пресной и технической воды, а также электроэнергии. Способ извлечения ВВН и ПБ по данной технологии позволяет осуществить глубокий прогрев прибойной зоны пласта с возможной последующей организацией внутрипластового горения.

- 1. Экономическая оценка освоения месторождений природных битумов и высоковязких нефтей Республики Татарстан: Аппарат Президента Республики Татарстан, РНТЦ ВНИИнефть, ОЭНГДУ «Татнефтебитум», Муслимов Р.Х., Янгуразова З.А., Ракутин Ю.В., Абдулхаиров Р.М., Волков Ю.В., Горшенина Е.А..
- 2. Внутрискважинный твёрдотопливный теплогазогенератор. История развития. Шагеев А.Ф., Маргулис Б.Я., Шагеев М.А., Лукьянов О.В., Романов Г.В., Лебедев Н.А. «ОАО НИИнефтепромхим»
- 3. Опыт применения твёрдотопливного нагревателя для разработки залежей высоковязких нефтей и природных битумов. Шагеев А.Ф., Маргулис Б.Я., Лукьянов О.В., Шагеев М. А., Семенов А.В. Материалы Международной научно-практической конференции «Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы и повышение эффективности разведки и разработки месторождений», Казань 5-7 сентября, 2010 г., Изд. «ФЭН», с.345-348
- 4. Техника и технологии для тепловых обработок скважин с высоковязкой нефти. Шагеев А.Ф., Шагеев М.А., Лукьянов О.В., Маргулис Б.Я., Романов Г.В., Хлебников В.Н. г. Казань, Международная научно-техническая и методическая конференция «Современные проблемы специальной технической химии» 2006 г.

## ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ТАМПОНАЖНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ СНПХ-9800 ДЛЯ РЕМОНТА СКВАЖИН

Д.В. Краснов, Р.А. Былинкин, Н.П. Григорьева, М.С. Чаганов

#### АО «НИИнефтепромхим»

Одним из основных видов работ по капитальному ремонту скважин являются ремонтно-изоляционные работы (РИР), цель проведения которых обеспечить оптимальные условия выработки продуктивного пласта и поддержание работоспособности скважин.

Межпластовые перетоки, являющиеся причиной обводнённости, возникают вследствие чередования поглощающих и водопроявляющих пластов, повышенных градиентов давления между пластами. Нередко при освоении и в первый год эксплуатации по причине заколонной циркуляции вода поступает к фильтру, а в процессе последующего функционирования порядка 10 % скважин обводняются водами верхних горизонтов [1].

Методы РИР сводятся в основном к задавливанию тампонажных растворов на основе цемента в нарушенные и обводненные интервалы пласта независимо от характера и причин заколонных перетоков в скважинах, а также потери герметичности обсадных колонн. Широкое применение цемента в составах для РИР обусловлено их доступностью и невысокой стоимостью материала. В то же время их низкая проникающая способность не позволяет полностью изолировать каналы и трещины малых размеров, что снижает качество ремонтных работ. Формируемое цементное кольцо в заколонном пространстве не выдерживает градиента давления более 2 МПа/м [2]. Поэтому применение цементных растворов для такого вида работ не всегда является целесообразным.

В настоящее время АО «НИИнефтепромхим» проводит испытания тампонажных водоизолирующих составов с применением реагента СНПХ-9800, который представляет собой полимернокомпозиционную смесь. Основными требованиями при разработке СНПХ-9800 являлись отсутствие в составе взвешенных частиц, низкая вязкость для снижения гидравлических потерь при нагнетании состава в скважину и фильтрации в поры и каналы пласта.

Композиция технологична и тампонажный состав на её основе готовится непосредственно в промысловых условиях путем смешения СНПХ-9800 с инициатором полимеризации. Время его отверждения регулируется количеством и концентрацией инициатора,

при помощи которого сшиваются функциональные группы композиции и образуется сетчатый полимер, что сопровождается гелеобразованием с последующим отверждением. Известно, что при проведении РИР важное значение имеет продолжительность отверждения тампонажного материала. Скорость отверждения составов на основе СНПХ-9800, как показали лабораторные испытания, можно изменять в широких пределах.

Для определения скорости отверждения тампонажного состава брали за основу смесь с величиной соотношения полимерная композиция/ инициатор: 80/20, 86/14 и 90/10, при которых наблюдались наиболее высокие физико-механические свойства и время жизни состава. В качестве инициатора использовали модифицированный щелочной агент СНПХ-Е с регулируемым содержанием основного вещества (от 10 до 17 %). В каждом случае оценивали время сохранения текучести раствора и состояние тампонажного камня (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты оценки состояния тампонажных составов

таблица т тезультаты оценки состояния тампонажных составов						
		Время	Время			
	Состав, % об.		сохранения	сохранения	Состояние	
Наиме-			текучести при текучести при		тампонажного	
нование		СНПХ-	одностадийном	двухстадийном	камня через 48	
пование	СНПХ-	E/	введении	введении	часов	
	9800	(осн. в-	щелочного	щелочного	часов	
		ва)	инициатора, ч	инициатора, ч		
A	80	20 (12%)	1,0	2,0	Камень	
Б	86	14 (12%)	3,5	4,5	Пластичный	
В	86	14 (15%)	3,0	4,0	Камень	
Γ	90	10 (15%)	5,0	более 5,0	Резиноподобный	

Для увеличения времени сохранения текучести составов предложена к реализации схема «чёточной» закачки композиции, путем двухстадийного введения щелочного инициатора (50 % в композицию СНПХ-9800 с последующей закачкой его в пласт и оставшиеся 50 % после закачки оторочки нефти) с сохранением требуемых физико-механических свойств тампонажного состава.

Согласно предложенной схеме возможно реализовать закачку тампонажного состава на основе композиции СНПХ-9800 для таких видов ремонтно-изоляционных работ, как догерметизация нарушений эксплуатационной колонны с падением давления в добывающих скважинах, ликвидация заколонных перетоков.

Лабораторные эксперименты показали, что полимерная композиция на основе реагента СНПХ-9800 по сравнению с цементными растворами обладает следующими преимуществами:

- хорошая фильтруемость в поры и трещины пласта;
- регулируемость сроков отверждения;
- высокая адгезионная способность к металлу;
- эластичность образующегося тампонажного камня;
- длительность водоизолирующего эффекта;
- возможность работы в зимнее время;
- экологическая безопасность и технологичность.

- 1. К.В. Стрижнёв Ремонтно-изоляционные работы в скважинах: Теория и практика. СПБ.: Недра, 2010.-560 с.
- 2. Р.Т. Булгаков, А.Ш. Газизов, Р.Г. Габдуллин и др. Ограничение притока пластовых вод в нефтяные скважины. М.: Недра, 1976. 175 с.

# ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА И ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ – ИНГИБИТОР СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

И.Н. Куляшова, А.Д. Бадикова, Г.Н. Сафиуллина

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

В нефтепромысловой практике для предотвращения солеотложений приоритетным способом является ингибиторная защита при добыче, транспортировании и переработке нефти.

К ингибиторам солеотложений предъявляется комплекс основных требований: эффективность при малых дозировках, ингибирование солеобразования в пластовых водах различного состава в условиях высоких температур, экологическая безопасность при применении и т.д. [1].

Для выполнения вышеперечисленных требований создаются ингибиторы на основе композиций, обладающих универсальной структурой. В качестве составляющих комплексов композиций, из наиболее распространенных на сегодняшний день, применяются неорганические фосфаты (гексаметафосфат натрия, триполифосфат натрия и т.д.), фосфорорганические соединения (кислоты и их соли), полимерные соединения и другие [2].

Однако используемые в качестве основы ингибиторов солеотложений органические полифосфаты — гексаметофосфат натрия, триполифосфата натрия и т.д. отличаются низкой термостабильностью и при температуре более  $50\,^{\circ}\mathrm{C}$  в водных растворах гидролизуются с образованием солей ортофосфорной кислоты и ортофосфатов с последующим выпадением в осадок в присутствии ионов  $\mathrm{Ca}^{2^{+}}$ . Синтетические полимеры на основе поликарбоксилатов проявляют низкую эффективность в условиях высоких концентраций  $\mathrm{Ca}^{2^{+}}$ , что приводит к увеличению расхода ингибитора солеотложений на их основе. Ингибиторы на основе поливинилсульфоната проявляют высокую чувствительность к pH среды [3].

Представляется интересным рассмотрение способа получения ингибитора солеотложений на основе композиции, состоящей из полимеров природного и синтетического происхождения — полиэлектролитного комплекса.

Приоритетность создания полиэлектролитных комплексов объясняется возможностью варьирования химического состава поли-

электролитов и условий их получения для направленного изменения свойств комплекса, что обуславливают широкое применение полученного продукта в качестве компонентов новых полимерных материалов: флокулянтов, сорбентов, ингибиторов солеотложений и т.д.

Для создания полиэлектролитного комплекса (ПЭК) — ингибитора солеотложений предполагается использование природного полиэлктролита анионного типа — лигносульфоната натрия (ЛС-Na) [4] и синтетического катионного полиэлектролита — полидиметилдиаллиламмоний хлорида (ПДАДМАХ) [5].

Высокая молекулярная масса, сложное строение и наличие разнообразных функциональных групп обеспечивает лигносульфонату натрия высокую поверхностную активностью и устойчивость к действию солей. Следовательно, введение в состав ПЭК лигносульфоната натрия позволит получить реагент, обладающий высокоэффективным ингибирующим действием солеотложений, характеризующийся высокой устойчивостью в условиях высоких температур и отвечающий экологическим требованиям.

В качестве поликатионного компонента для создания ПЭК предлагается использовать хлорид полидиаллилдиметиламмония (ПДАДМАХ).

Введение в состав ПЭК синтетического полимера способствует менее интенсивному развитию микроорганизмов, способных разлагать основной активный компонент, относительно природных соединений – лигносульфоната натрия.

ПДАДМАХ можно отнести к группе катионных ингибиторов, содержащих аминогруппы, рекомендуемых для снижения интенсивности отложений сульфата кальция.

Исследовательскими задачами работы является получение полиэлектролитного комплекса путем подбора мольных соотношений анионных/катионных компонентов и их контроль с использованием аналитического метода импедансной спектроскопии с последующей оценкой эффективности полученного комплекса как ингибитора солеотложения.

Для оценки эффективности полиэлектролитного комплекса были приготовлены образцы № 1-3 при различных объемных соотношениях исходных компонентов ПДАДМАХ и ЛС-Na: 1.1:1.0; 1.1:1.5; 1.1:2.0.

Эффективность ингибитора экспериментальных образцов ПЭК N 1-3 оценивалась по эффективности влияния на солеобразование в пластовых водах различного состава в условиях температуры и времени до и после обработки реагентом в концентрационном диапазоне 10-50 мг ПЭК/л.

По результатам проведенных исследования оценки эффективности ингибитора на основе комплексного соединения следует, что эффективность ингибирования уменьшается при переизбытке катионного компонента ПЭК: чем больше доля ПДАДМАХ, тем меньше эффективность ингибирования. Такое поведение, по-видимому, обусловлено растворением полиэлектролитного комплекса в присутствии избыточного количества катионного ПАВ. Это подтверждают сведения об увеличении эффективности ингибирования при увеличении концентрации ПЭК в растворе. Образец № 3 (приготовленный на основании импедансометрических данных) проявляет наиболее высокую эффективность ингибирования 88-95% уже при содержании активной основы 10 мг/л во всех представленных минерализованных растворах по сравнению с образцами № 1-2.

Таким образом, для получения эффективного ингибитора солеотложений, устойчивого в условиях температур 80-90 °C для различных типов пластовых вод, получен полиэлектролитный комплекс на основе природного анионного полиэлектролита, характеризующегося свойствами поверхностно-активных веществ — лигносульфоната натрия и синтетического катионного полиэлектролита полидиаллилдиметиламмоний хлорид.

- 1. Султанова (Хусаинова) Д.А., Шангараева Л.А., Максютин А.В. Способы предотвращения солеотложения при разработке и эксплуатации залежей нефти // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1. С. 6-18.
- 2. Сибиряков К.А., Коробейникова Д.С., Тархов Л.Г. Исследование разработанного ингибитора комплексного действия для защиты от коррозии и солеотложения в процессе нефтедобычи// Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. 2014. № 4. С. 95-104. https://doi.org/ 10.15593/2224-9400/2016.4.07
- 3. Popov K.I., Kovaleva N.E., Rudakova G.Ya., Kombarova S.P., Larchenko V.E. Recent state-of-the-art of biodegradable scale inhibitors for cooling-water treatment applications // Thermal Engineering. 2016. V. 63. № 2. P. 122-129.
- 4. Badikova A. D., Kulyashova I.N., Fedina R.A., Kudasheva F. Kh., Tsadkin M. A., Mortikov E. S. Modification of neutral sulfite liquors with production of lignosulfonate drilling reagents // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2017. V. 52. №. 6. P. 656-662.
- 5. Begalieva R.S., Kulyashova I.N., Dzhakupova Zh.E., Badikova A.D., Mustafin A.G. Investigation of the physicochemical properties of the initial components for a polyelectrolyte complex a reagent for oil and gas production // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2020. № 6. P. 12-16.

# АДАПТИВНЫЙ ПОДХОД К ПОДБОРУ БЛОКИРУЮЩИХ СОСТАВОВ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ГЛУШЕНИЯ СКВАЖИН В УСЛОВИЯХ ТРЕЩИННО-ПОРОВЫХ КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ ВОСТОЧНОГО УЧАСТКА ОРЕНБУРГСКОГО НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.М. Кунакова $^1$ , Р.Р. Гумеров $^1$ , Д.С. Емаров $^1$ , К.С. Рзаметов $^1$ , Т.Т. Гвритишвили $^2$ , Д.Р. Кашапов $^2$ ,

 $^{1}OOO$  «Газпромнефть НТЦ»,  $^{2}OOO$  «Газпромнефть-Оренбург»

Карбонатные коллекторы продуктивных пластов Восточного участка Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения (ВУ ОНГКМ) с системами сообщающихся трещин разной степени раскрытости и протяженности при условии АНПД требуют особого внимания к контролю процесса поглощения блокирующих составов (БС) при глушении скважин. Дополнительные осложнения в виде высокого газового фактора и содержания сероводорода накладывают жесткие ограничения при подборе эффективных БС и технологий глушения [1, 2, 3, 4].

Эффективность применяемых базовых БС глушения при условии отсутствия на ВУ ОНГКМ системы поддержания пластового давления и постепенного изменения коэффициента аномальности (от 0,9 в 2015 году до 0,7 в 2023 году) также меняется. Отмечается увеличение объёмов поглощения базовых БС на скважинах с коэффициентом аномальности ниже 0,7, что может быть связано с изменением проводящей активности трещин вблизи скважин. Требуется адаптивный подход при подборе эффективных составов глушения.

Необходимость предотвращения поглощений и прорывов газа в ствол скважины устанавливает жесткие требования к физико-химическим, реологическим и фильтрационным характеристикам жидкостей глушения. С целью выявления наиболее значимых показателей при подборе БС для глушения скважин ВУ ОНГКМ был проведён лабораторно-экспериментальный и факторный анализ успешной технологии по результатам ОПИ.

#### Лабораторно-экспериментальный анализ

В рамках лабораторных исследований было испытано порядка 25 образцов БС, в том числе эмульсионные, коркообразующие составы повышенной вязкости, водонабухающие составы, водорастворимые полимерные составы со сшивающими агентами. Физико-

химические испытания проводились в условиях, максимально приближенным к пластовым условиям по следующим показателям: внешний вид, плотность, термостабильность, скорость коррозии, время и степень деструкции, смешиваемость (растворимость) с добываемыми флюидами, совместимость с растворами хлоридов натрия, калия и кальция, время гелеобразования в режиме осциллирующих напряжений. По результатам исследований было выделено 6 образцов БС.

Для эффективной герметизации трещинно-порового пространства призабойной зоны скважины и противодействия поглощению — фильтрации в пласт в связи с аномально низким пластовым давлением БС должен обладать определенными реологическими характеристиками. Для выделенных составов проводились испытания по определению эффективной вязкости при различных скоростях сдвига (таблица 1). Полученные результаты сравнивались с показателями применяемых на ВУ ОНГКМ базовых блокирующих составов (БС-1, БС-2). По результатам лабораторно-экспериментального анализа было выделено 3 состава (БС-3, БС-5, БС-7) с эффективной вязкостью от 638-5580 мПа\*с для проведения ОПИ.

Таблица 1. Результаты определения эффективной вязкости исследуемых блокирующих составов

енедуемых онокирующих составов					
№ п/п	Шифр блокирующего	Эффективная вязкость при			
	состава	N=300 об/мин, мПа*c			
1	БС-1	3480			
2	БС-2	949			
3	БС-3	5580			
4	БС-5	638			
5	БС-7	4948			

Состав БС-7 успешно прошёл ОПИ, причем, в том числе на скважинах, где применение базовых составов БС-1 и БС-2 было малоэффективным. ОПИ остальных составов показали отрицательный результат. Основной причиной в % соотношении неуспешного глушения являлось газопроявление. Таким образом, при условии соответствия качества БС требованиям по физико-химическим показателям, предъявляемым ПАО «Газпром нефть», выбор наиболее эффективного состава по показателю эффективной вязкости оказался недостаточным для успешного применения на ВУ ОНГКМ.

#### Факторный анализ успешной технологии

Для формирования гипотезы и определения основных критериев, влияющих на эффективность технологических составов глуше-

ния в условиях ВУ ОНГКМ, проведены дополнительные лабораторные испытания блокирующих свойств образцов БС в условиях трещинно-порового коллектора с использованием модернизированного высокотемпературного фильтр-пресса высокого давления, предназначенного для тестирования проникающей способности тампонажных материалов, а также для измерения статической фильтрации жидкостно-газовой смеси в ПЗП с искусственно смоделированными трещинами 0,5 и 0,1 мм.

Данное исследование позволяет косвенно сравнивать прочность блокирующих составов, то есть способность образовывать блокирующий экран для удержания давления, необходимого для блокирования прорыва пластового флюида в скважину при восстановлении пластового давления во время операций глушения или ТиКРС.

Полученные результаты показали высокую эффективность состава БС-7 относительно других БС, что так же подтверждается результатами ОПИ, был сделан вывод о том, что прочность состава при глушении скважин является еще одним определяющим фактором, отражающим его эффективность. На основе проведенных испытаний для базовых БС и подобранного состава БС-7, показывающих высокую эффективность при различных коэффициентах аномальности в условиях ВУ ОНКМ, была выведена корреляционная зависимость целевых значений определяющих факторов БС от коэффициента аномальности.

#### Выводы

С учетом проведенных лабораторных и опытно промышленных испытаний была сформирована гипотеза об определяющих факторах, влияющих на эффективность блокирующего состава в условиях трещинно-поровых карбонатных коллекторов ВУ ОНГКМ, и выведена корреляционная зависимость целевых показателей БС от коэффициента аномальности, которые могут быть применимы в дальнейших исследованиях.

- 1. Ovcharenko, Yu. V., Gumerov, R. R., Bazyrov, I. Sh., Kunakova, A. M., Mardashov, D. V., Gunkin, A. S., and V. A. Legkokonets. "Well killing specifics in conditions of fractured and porous carbonate reservoirs of the Eastern part of the Orenburgskoye oil-gas-condensate field (Russian)." OIJ 2017 (2017): 52–55. doi: https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-12-52-55
- 2. Karmushin, S. R., Lezhnev, K. E., Gumerov, R. R., Bazyrov, I. Sh., Gunkin, A. S., and T. T. Gvritishvili. "Estimating well killing fluid volume in the conditions of fractured porous reservoirs based on physical and mathematical modeling and statistical analysis (Russian)." OIJ 2021 (2021): 30–33. doi: https://doi.org/10.24887/0028-2448-2021-12-30-33
- 3. Гумеров, Р. Р. Повышение эффективности подбора блокирующих составов для глушения скважин с высоким газовым фактором и аномально низкими невосстанов-

ленными пластовыми давлениями в условиях карбонатных трещиновато-поровых коллекторов / Р. Р. Гумеров, А. М. Кунакова // Нефтепромысловая химия : Материалы VI Международной научно-практической конференции (XIV Всероссийской научно-практической конференции), Москва, 27 июня 2019 года. — Москва: Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, 2019. — С. 121-122. — EDN RARSAL.

4. Гумеров Р.Р., Кармушин С.Р., Гвритишвили Т.Т., Сагирова Л.Р. Практические аспекты нефтепромысловой химии. Сборник тезисов докладов научно-практической конференции. Уфа, 2022. С. 45-46

## ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ ГИПСООБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ УСЛОВИЙ ЯРАКТИНСКОГО НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.В. Лаврентьева<sup>1,2</sup>, Б.Р. Гильмутдинов<sup>1,2</sup>, И.П.Лебедева<sup>1</sup>, Э.В. Шакирова<sup>2</sup>, А.Е. Фоломеев<sup>1,2</sup>

#### ¹ООО «ИНК» ²ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»

Месторождения Восточной Сибири, относящиеся к Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции, характеризуются высокой минерализацией пластовой воды. Пластовая вода (ПВ) Ярактинского нефтегазоконденсатного месторождения (ЯНГКМ) ярактинского горизонта представляет собой высокоминерализованные мало сульфатные рассолы хлоркальциевого типа. Общая минерализация изменяется от 267,1 до 403,4 г/дм $^3$ , составляя в среднем 330 г/дм $^3$  и богата ионами кальция. Для поддержания пластового давления используется вода литвинцевской свиты (ЛС), которая содержит большое количество сульфат ионов до 2 г/дм<sup>3</sup>. В результате смешения химически несовместимых вод из пересыщенных солями растворов происходит выпадение неорганических осадков, т.о. на данный момент основным фактором, влияющим на интенсивное отложение солей, является несовместимость пластовых и закачиваемых вод. Минералогический анализ осадков показал, что основной минерал в пробе с установки электроцентробежного насоса добывающей скважины Ya  $616 - \text{гипс CaSO}_4*2\text{H}_2\text{O}$ .

Одним из методов минимизации выпадения солей в нефтепромысловом оборудовании является химический с использованием ингибитора солеотложений. Наибольшее распространение в качестве ингибиторов получили реагенты на основе фосфонатов: оксиэтилидендифосфоновая кислота, нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ), этилендиаминтетрауксусная кислота. Фосфонатные ингибиторы выпускаются в виде калийных солей, поскольку этот катион препятствует набуханию породы пласта. Для сульфатных отложений в основном используется НТФ, хорошо ингибирующий образование гипса. Но, тем не менее, с помощью ингибирования полностью избавиться от солей не предоставляется возможным, поэтому используется комплекс мер по борьбе с солеотложениями.

ООО «ИНК» ведет активную работу по поиску эффективных ингибиторов солеотложений. Нами проведены эксперименты и определена эффективность пяти ингибиторов солеотложений, пред-

назначенных для защиты нефтепромыслового оборудования от отложений сульфатных и карбонатных солей в дозировке 30 мг/дм<sup>3</sup>. В качестве объекта исследования взяты пробы ПВ ЯНГКМ и ЛС. Предварительно определен шестикомпонентный состав сред (таблица 1).

Таблица 1- Шестикомпонентный состав ПВ и ЛС

Наименование	Ca <sup>2+</sup> , мг/л	${ m Mg}^{2+}$ , MI/JI	K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup> , мг/л	Fе <sub>общ</sub> , мг/л	СГ, мг/л	НСО₃⁻, мг/л	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	ρ, г/cм <sup>3</sup>	Hd	Общая минерализация, г/л
ЯНГКМ КП 14 скв., Ya_616	56112	9120	86928.5	51.3	259671.3	24.4	199.1	1.216	4.11	412.05
Литвинцевская вода	2004	608	32754.3	1.08	52554.2	109.8	4309.2	1.070	6.84	92.3

Ввод ингибитора солеотложения производился в ПВ, смешение нагретых образцов с пошаговым увеличением количества ПВ: 10:90; 30:70; 50:50; 70:30; 90:10 и термостатирование при температуре пласта +38 °C в течение 12 часов.

По результатам исследования совместимости и идентификации преобладающей соли выбиралось соотношение воды наиболее склонное к образованию солей для подбора ингибиторов солеотложения, ингибирующих отложений гипса, кальцита или сложных (из нескольких составляющих) отложений.

Масса выпавшего осадка соли при смешении ПВ и ЛС без добавления ингибиторов солеотложений в соотношении 10:90-51,5 мг, 30:70- 48,6 мг, 50:50- 60,3 мг, 70:30- 61,9 мг, 90:10- 29,2 мг.

Практически при всех соотношениях смешения ПВ ЯНГКМ с ЛС наблюдается несовместимость. Максимальное количество солей образуется при объемном соотношении 70:30 (таблица 2). Таблица 2- Масса выпавшего осадка при объемном соотношении ПВ и ЛС 70:30

Реагент	Масса выпавшего осадка, мг		
Холостая проба	61,9		
Ингибитор солеотложений 1	38,1		
Ингибитор солеотложений 2	32,6		
Ингибитор солеотложений 3	66,7		
Ингибитор солеотложений 4	32,7		
Ингибитор солеотложений 5	19,3		

В результате проведенного исследования установлен наиболее эффективный ингибитор солеотложения 5, который при дозировке 30 г/м<sup>3</sup> позволяет сократить количество осадка гипса в три раза.

- 1. Келланд М.А. Промысловая химия в нефтегазовой отрасли: пер. с англ. яз. 2-го изд.; под. ред. Л.А. Магадовой. СПб.: ЦОП «Профессия», 2015. 608 с.
- 2. Особенности применения химических реагентов в условиях высокой минерализации попутно добываемых вод /Р.М. Салихов, Е.О. Чертовских, Б.Р. Гильмутдинов [и др.] // Нефтяное хозяйство. -2020, -№9, c.59-62. https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-9-59-62.
- 3. Разработка и реализация мероприятий, направленных на увеличение межремонтного периода механизированного фонда скважин ООО «ИНК» / Р.М. Салихов, И.И. Костюк // Нефтяное хозяйство. -2020, -№9, с.55-58. <a href="https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-9-55-58">https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-9-55-58</a>

#### МАЛОГАБАРИТНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ БОЛЬШИХ ПРОБЛЕМ

#### И.С. Литвяков

#### ООО «РН-БашНИПИнефть»

Проблема наличия сероводорода в добываемой продукции для нефтегазодобывающих предприятий стоит на протяжении долгого времени. Существует огромное количество технологических решений, поставленной перед нефтяниками и газовиками задачи, однако неизменным в предлагаемых решениях является их высокая стоимость внедрения. При этом год за годом появляется все большее количество объектов, на которых меры по десульфуризации продукции требуют незамедлительного решения.

В качестве решения вопроса подготовки попутного нефтяного газа, с доведением до требований оператора газотранспортной системы по содержанию сероводорода, классическая схема предполагает исключительно строительство установок, с крайне высокими капитальными затратами, что исчисляются от сотен миллионов до нескольких миллиардов рублей, и на фоне достаточно низкой закупочной стоимости газа, данные затраты практически невозможно окупить на подавляющем большинстве объектов. Окупаемость может быть достигнута исключительно большим объемом подготовки газа и соседством с таким же крупным его потребителем. Однако в европейской части России, где в основном присутствует конечный потребитель газа, мало крупных газовых запасов, сосредоточенных у одного оператора в рамках одного объекта, чтобы данные вложения можно было окупить.

Нефтегазодобывающим предприятиям давно требуется внедрение технологических решений первой группы технологий, обеспечивающих подготовку газа на небольших объектах при капитальных вложениях на порядок меньших, нежели предусмотрено в классических схемах второй группы. Таким решением является, разработанная и предложенная И.С. Литвяковым ООО «РН-БашНИПИнефть» технология извлечения сероводорода из газа с применением реагентов-нейтрализаторов. Данные реагенты изначально применялись исключительно для связывания сероводорода в нефти и не рассматривались в качестве решения проблем с сероводородом в газе.

Данное оборудование представляет собой газовый гидроциклон с тангенциальным вводом газа и встречным распылением через форсунку облака реагента. Внутрикорпусное устройство направлено

на увеличение массообмена между газообразной и жидкой фазой нейтрализатора сероводорода. Тангенциальная подача позволяет создавать направленный спиральный поток газа и жидкости в пристеночной области, при этом кислые компоненты газа за счет центробежной силы направляются в пристеночную область, где встречаются с нейтрализатором. Насыщенный сероводородом нейтрализатор отводится через нижний клапан, а подготовленный газ через центральную трубу направляется потребителю. Технологический процесс не требует и не предполагает регенерацию абсорбента. Прошедший через аппарат реагент может быть подмешан без негативных последствий на технологический процесс, как в нефтяную фазу, так и в водную для последующей закачки в пласт.

Внедрение данного аппарата позволило достичь товарного качества газа с доведением до 0 мг/м3 содержания сероводорода. Наряду с высокой эффективностью, циклон по массогабаритным характеристикам не попадает под определение «сосудов работающих под давлением», а относится к категории «отвод», что позволяет провести его внедрение без внесения изменений в проектную документацию, что существенно экономит как время реализации, так и деньги, при этом капитальные затраты на проект не превысили нескольких сотен тысяч рублей, а удельные операционные затраты не превышают 150-220 рублей на тысячу кубометров товарного газа. Обслуживание не требует высокой квалификации и осуществляется оперативным персоналом УПСВ. Срок окупаемости проекта составляет несколько дней.

В настоящее время поступил запрос на тиражирование данной технологии на другие объекты Компании. Получен патент на технологию.

### ЭЛАСТИЧНЫЕ ТАМПОНАЖНЫЕ СИСТЕМЫ «FLEX» ДЛЯ ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ СКВАЖИН С ПОСЛЕДУЮЩИМ МГРП

#### М. А. Логинов

#### ООО «Химинтех»

Одним из перспективных направлений заканчивания скважин является проведение многостадийного гидроразрыва пласта (МГРП) в зацементированном горизонтальном участке скважины. Данный технологический прием, по сравнению с обычным гидроразрывом пласта (ГРП), позволяет отказаться от оснастки для манжетного цементирования и заколонных пакеров для разобщения интервалов МГРП, а также обеспечивает возможность проведения МГРП в любом интервале горизонтального участка с необходимым количеством стадий. Внутри обсадной колонны создаются значительные знакопеременные динамические нагрузки, которые негативно сказываются на герметичности затрубного пространства – в результате разрушения цементного камня возникают нежелательные перетоки пластовых флюидов по заколонному пространству. Обеспечить высокие технологические показатели крепи при использовании базовых рецептур цементных растворов не представляется возможным.

Решением данной проблемы является применение «FLEX» систем тампонажных растворов, которые характеризуются широким диапазоном плотностей и высокими эксплуатационными характеристиками цементного камня, позволяющими не только обеспечить высокое качество цементирования скважин, но и сохранить герметичность заколонного пространства после освоения скважины методом кластерных и многостадийных ГРП.

#### Преимущества технологии:

- 1) Высокое качество крепления скважины;
- 2) Устойчивость к экстремальным динамическим нагрузкам;
- 3) Предотвращение возникновения межколонных давлений (МКД) и межколонных перетоков (МКП);
- 4) Долгосрочная устойчивость цементного камня к перепадам температур и давлений

Основные технические параметры «FLEX» систем:

а) Характеристики тампонажного раствора:

Диапазон плотностей:  $1650 - 2050 \text{ кг/м}^3$ 

Условия применения: 5 - 85 °C, пресная и солёная вода

Растекаемость: ~ 220 мм Водоотделение: 0 мм Водоотдача: < 50 мл/30 мин по АРІ

Загустевание: > 180 мин

б) Характеристики цементного камня:

Модуль Юнга: ~ 4500 МПа Коэффициент Пуассона: ~ 0,32 Прочность на сжатие: ~ 45 МПа Прочность на разрыв: ~ 6 МПа Расширение: Безусадочный

При разработке «FLEX» систем был проведен широкий спектр лабораторных испытаний с целью подбора оптимальных параметров тампонажного раствора и камня: времени загустевания и структурирования, фильтрации, реологических параметров, времени смены агрегатного состояния, прочности на сжатие, свободной воды, седиментационной устойчивости, объемных изменений, модуля Юнга и коэффициента Пуассона, прочности на растяжение при расколе. Указанные испытания проводились в соответствии с требованиями стандартов АРІ и АЅТМ.

«FLEX» системы тампонажных растворов в большинстве случаев совместимы со стандартными химреагентами – пластификаторы, понизители фильтрации, замедлители загустевания/схватывания.

Технология «FLEX» благодаря получаемым свойствам цементного камня (пониженный модуль Юнга и увеличенные прочности на сжатие и разрыв) позволяет сохранять его целостность после воздействия многократных экстремальных нагрузок. Выполнение работ по цементированию с использованием системы «FLEX» осуществляется сходным с обычными работами по цементированию образом и не требует специальной модернизации цементировочного флота или использования дополнительного оборудования.

Во всем диапазоне плотностей тампонажный раствор на основе «FLEX» систем без введения химических реагентов демонстрирует отсутствие водоотделения и высокую седиментационную устойчивость. Применение различных замедлителей в составе тампонажных растворов на основе «FLEX» систем позволяет достичь времени загустевания необходимого для проведения безаварийного процесса цементирования. При плотности 1650 кг/м³, 1850 кг/м³ и 2050 кг/м³ тампонажный раствор на основе «FLEX» систем через 72 часа достигает прочности на сжатие не менее 45 МПа (в интервалах МГРП). Тампонажный камень на основе «FLEX» систем характеризуется безусадочностью. Оптимальные рабочие свойства «FLEX» систем достигаются в интервале температур от 5 до 85 °C.

Эффективность применения «FLEX» систем была подтверждена практически при цементировании эксплуатационных колонн

диаметром 140 и 114 мм с дальнейшим освоением скважин методом МГРП. Работы по цементированию были проведены с использованием стандартного цементировочного оборудования: цементировочные агрегаты, цементовозы, осреднительные машины.

Ниже представлены значения прочности и коэффициента Пуассона для «FLEX» систем, в зависимости от плотности.

Таблица 1 – Значения прочности на сжатие «FLEX» систем

Cyromovro	Прочность на сжатие, МПа				
Система	24 ч	48 ч	72 ч		
«FLEX-1650»	40,5	49,5	50,9		
«FLEX-1850»	28,5	42,6	45,3		
«FLEX-2050»	41,6	55,4	57,4		

Таблица 2 – Значения коэффициента Пуассона «FLEX» систем

Система	Коэффициент Пуассона
«FLEX-1650»	0,31
«FLEX-1850»	0,32
«FLEX-2050»	0,32

Значение модуля Юнга для всех «FLEX» систем составило менее  $6000 \ \mathrm{MHa}$ .

Результаты лабораторных испытаний и промыслового применения показали, что применение при цементировании обсадных колонн «FLEX» систем позволяет обеспечить:

- 1) Долговременную сохранность сухой тампонажной смеси (неизменность технологических параметров готового тампонажного раствора/камня при длительном хранении сухой смеси);
- 2) Хорошую транспортабельность (отсутствует необходимость в использовании нестандартной спецтехнике);
- 3) Низкие значения фильтрации тампонажного раствора (исключается возможность загрязнения призабойной зоны фильтратом);
- 4) Линейную зависимость времени загустевания от концентрации замедлителя сроков схватывания;
  - 5) Высокую степень замещения бурового раствора;
- 6) Высокое качество сцепления цемента с колонной и породой по результатам АКЦ;
- 7) Цементное кольцо с высокой степенью надёжности при проведении МГРП (цементный камень сохраняет целостность при давлениях МГРП 80 МПа).

## СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД К БОРЬБЕ С ОТЛОЖЕНИЯМИ ПРИ ДОБЫЧЕ УВС НА ОБЪЕКТАХ ООО «ИНК»

Ю.М. Лужкова<sup>1,2</sup>, А.А. Шустваль<sup>1,2</sup>, А.Е. Фоломеев<sup>1,2</sup>, Б.Р. Гильмутдинов<sup>1,2</sup>, И.П. Лебедева<sup>1</sup>, М.И. Кононов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ООО «ИНК», <sup>2</sup>ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»

Добыча углеводородного сырья затрудняется с появлением отложений, которые могут образовываться в призабойной зоне скважин, в системах сбора и подготовки скважинной продукции. Отложения образовываются из-за несовместимости химического состава вод, высокой температуры и наличия давления. На месторождениях ООО «ИНК» преобладают образования сульфатов, сульфида железа, карбоната кальция и галита.

С целью борьбы с отложениями при добыче углеводородного сырья на объектах ООО «ИНК» разработан системный подход, включающий в себя выявление рисков и/или идентификацию отложений, Для прогнозирования отложений сульфатов и карбонатов используется метод Дж.Е. Оддо и М.В. Томсона. Он позволяет осуществлять оценку выпадения солей на основе индекса насыщения (SI) [1]. При положительных индексах насыщения предполагается выпадение осадка. Для прогнозирования сульфидов используется метод Ф. С. Гарифуллина [2]. Для определения отложений галита используется метод Дебая и Гюккеля [1].

Данные методы позволяют оценить, в каких случаях необходимо проводить ингибирование образования отложений. В случае выпадения большого количества осадка, ингибирование становится не целесообразным, и применяются технологии растворения образующихся отложений. Кроме того, технологии растворения применяются в случае не системного образования отложения.

Для идентификации осадков используются физико-химические исследования, направленные на последовательное растворение отложений в различных растворителях, а также рентгенфлуоресцентный (РФлА) и рентгенофазовый анализы (РФА). Для проведения рентгенофазового анализа используется рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000.

С целью накопления информации разработана база отложений, её наполнение реализовано на производственном портале ООО «ИНК».

База отложений включает информацию о месте отбора пробы (геологическом объекте, скважине, элементе наземного оборудова-

ния), данные о датах отбора и анализа, массовом содержании нефтепродуктов и влаги, концентрации взвешенных частиц (КВЧ), распределении частиц по размерам, округлости, сферичности, твёрдости по шкале Мооса. По результатам РФлА отложений предусмотрено внесение информации по 19 элементам, по результатам РФА — по 35 типовым минералам (также база предусматривает добавление дополнительных элементов и минералов).

Разработана матрица применимости технологий обработок и ингибирования. Выбор технологии производится в зависимости от типа отложений, его количества, места отложения (призабойная зона пласта, глубинно-насосное оборудование, нефтепровод и т.д.), материала исполнения оборудования или минералогического состава породы.

Так, например, для растворения карбоната кальция в системе аппаратов воздушного охлаждения установки подготовки природного и попутного нефтяного газа, состоящие из алюминия, погружали в 17-36,5% водные растворы лимонной кислоты, время отстоя составляет от 14 до 48 часов. Лимонная кислота подходит для поставленной задачи, так как она не приводит к значительной коррозии элементов оборудования. В то время как применение растворов соляной кислоты крайне негативно повлияет на само оборудование [3].

Для растворения цеолита в том же оборудовании использовались растворы уксусной и лимонной кислот [3]. Под воздействием кислот разрушается алюмосиликатный каркас цеолита с переходом в раствор ионов калия, натрия, алюминия. В нерастворённом виде остаётся оксид кремния и аморфная (глинистая) составляющая.

В случае же образуемого кольматанта в призабойной зоне пласта, берется во внимание минералогический состав породы, так в случае наличия значительного количества глин и низкой проницаемости породы необходимо снижать концентрацию применяемых растворов кислот для его растворения [4].

Одной из наиболее распространённых технологий растворения гипса является двух стадийная обработка: щелочью — на первой стадии, соляной кислотой — на второй [5, 6]. Она применяется как для обработки призабойной зоны пласта, для промывки глубиннонасосного оборудования, так и для очистки нефтепроводов и других элементов наземной инфраструктуры.

Разработана база обработок и ингибирования, наполнение которой реализовано на производственном портале ООО «ИНК». В базе обработок и ингибирования имеется информация о наименовании объекта, операторе, состоянии, защищаемом объекте, осложне-

ниях, техническом режиме, дате установки, рабочей дозировке, количестве реагента, технологиях обработки, производителе, наименовании, № БДР, марке и номере насоса и др.

- 1. В. Е. Кащавцев, И.Т. Мищенко. Солеобразование при добыче нефти. // Москва, Орбита-М  $2004-432~\mathrm{C}$ .
- 2. Ф.С. Гарифуллин. Диссертация «Повышение эффективности эксплуатации нефтепромысловых систем, осложненных сульфидсодержащими осадками». // Уфа 2003.
- 3. Р.М. Салихов, Е.О. Чертовских, Б.Р. Гильмутдинов, к.т.н., И.П. Лебедева, к.х.н., Е.А. Анциферов, А.В. Анциферова, А.А. Лычкина. Удаление отложений цеолитов и неорганических солей в нефтегазопромысловом оборудовании органическими растворителями.
- 4. А.Е.Фоломеев, И.С. Давиденко, С.А. Вахрушев, Ф.К. Мингалишев, А.Р. Шарифуллин, Р.А. Фаизов, Р.К. Разяпов. Адаптация технологии обработки призабойных зон скважин Соровского месторождения в условиях солеотложения. // Нефтяное хозяйство. − 2019 − №11. − С. 124 − 129.
- 5. Особенности применения химических реагентов в условиях высокой минерализации попутно добываемых вод /Р.М. Салихов, Е.О. Чертовских, Б.Р. Гильмутдинов и др. // Нефтяное хозяйство. -2020, -№9, c.59-62. https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-9-59-62.
- 6. Разработка и реализация мероприятий, направленных на увеличение межремонтного периода механизированного фонда скважин ООО «ИНК» / Р.М. Салихов, И.И. Костюк // Нефтяное хозяйство. -2020, -№9, c.55-58. https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-9-55-58.

#### РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛИНОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

Л.А. Магадова $^{1}$ , В.Д. Котехова $^{2}$ 

<sup>1</sup>РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина <sup>2</sup>Отделения научного центра мирового уровня (НЦМУ) «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты» РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

В современной нефтегазодобывающей промышленности существует большое количество различных факторов, осложняющих добычу нефти и газа, одним из которых является обводнение скважин, возникающее в ходе разработки месторождений углеводородных ресурсов. При обводнении добывающих скважин возникают такие негативные последствия как: снижение фазовой проницаемости по нефти, образование водных блокад, препятствие движению нефти в пласте, а также проблемы, связанные с коррозией нефтегазодобывающего оборудования. Для минимизации возможности снижения фазовой проницаемости по нефти и образования водных блокад необходимо применять особый класс химических веществ - гидрофобизаторы, которые за счет адсорбции на породе, могут изменять ее смачиваемость. Для борьбы с проблемами, вызывающими коррозию нефтегазодобывающего оборудования, чаще всего используются ингибиторы коррозии. Основными причинами, вызывающими коррозию, являются различные технологические жидкости, применяемые при интенсификации: органические и минеральные кислотосодержащие составы, а также минерализованная вода, содержащая растворенные газы: углекислый газ, сероводород. В качестве ингибиторов коррозии до последнего времени широко применялись четвертичные аммониевые соединения. Однако они имеют ряд недостатков, наиболее важными из которых являются: наличие хлорорганических соединений, высокая токсичность, низкая биоразлагаемость.

В данном исследовании представлена разработка комплексного ингибитора коррозии и гидрофобизатора на основе имидазолина, не содержащая в своем составе четвертичных аммониевых и хлорорганических соединений, что говорит о большей экологической безопасности и меньшей токсичности по сравнению с большинством, применяемых в настоящее время ингибиторов коррозии. Высокая адсорбционная способность имидазолинов за счет хемосорбции и

физической адсорбции позволяет использовать их в качестве ингибиторов коррозии, а также гидрофобизаторов и решить проблему содержания хлорорганических соединений.

Изучение действия поверхностно-активных ингибиторов коррозии обычно проводится путем определения скорости коррозии и вычисления защитного эффекта в агрессивных средах. Однако, для понимания механизма действия ингибитора и процессов, происходящих на границе металла и жидкой фазы, необходимо рассмотреть процессы адсорбции-десорбции молекул ингибирующей композиции в виде моно- и бислоев на поверхности металлических образцов. В данной работе был предложен комплексный подход, в рамках которого можно определить адсорбцию при помощи комплекса косвенных методов: показателя межфазного натяжения растворов до и после процесса коррозии, а также по изменениям краевого угла смачиванию стальной поверхности. Полученные результаты позволяют оценить время достижения максимальной адсорбции на границе в зависимости от скорости движения потока и рН среды. Временной диапазон от 3 до 24 часов используется для определения времени, необходимого для достижения максимальной адсорбции ингибирующей композиции на металле.

Предполагается, что в течение процесса коррозии молекулы ингибирующей композиции переходят из объема раствора и концентрируются на поверхности металлических образцов. В результате этого происходит рост показателя межфазного натяжения, что позволяет косвенно судить об адсорбции ингибитора на пластинах. Помимо показателя межфазного натяжения процесс адсорбции можно оценить на основании значений краевых углов смачивания. Считается, что адсорбция ингибитора коррозии на стальной поверхности в виде мономолекулярного слоя будет приводить к ее гидрофобизации за счет наличия в молекулах длинных углеводородных радикалов, которые направлены в сторону агрессивной среды и таким образом будут предотвращать ее воздействие на поверхность металла.

По результатам работы был рассмотрен вероятный механизм взаимодействия компонентов ингибирующей композиции между собой и с поверхностью стали, который носит комплексный характер и складывается из физической и химической адсорбции; показано влияние соляной и сульфаминовой кислот, а также пластовой воды, насыщенной растворенными газами, на активность ПАВ и их способность к адсорбции на металлической поверхности; выявлено, что с ростом скорости потока для всех исследуемых агрессивных сред происходит первоначальное усиление адсорбции за счет уско-

рения процессов диффузии молекул с последующим образованием бислоев на поверхности стали и последующим усилением десорбции более рыхлых и негомогенных продуктов коррозии в объем растворов; предложен комплексный подход по определению адсорбции ингибирующей композиции, основанный на определении значений межфазного натяжения и краевых углов смачивания, который можно применять в качестве одного из возможных подходов к оценке адсорбционных характеристик ингибиторов; проведена оценка характера и типа адсорбции путем применения комплексного метода, которая показала, что время достижения максимальной адсорбции ингибитора коррозии отличается для различных сред.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению №075-15-2022-300 от 18.04.2022 в рамках программы развития НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты».

#### ПРОБЛЕМА УТИЛИЗАЦИИ ИЗБЫТКОВ ТАМПОНАЖНОГО РАСТВОРА

#### В.В. Макаров

ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет»

Тампонажные растворы, необходимые для цементирования скважин, создаются на основе особых видов цементов – портландцементов тампонажных, а также содержат некоторые минералогические и синтетические добавки. Основой для производства тампонажного портландцемента служит измельчённый клинкер (от 80%) и строительный гипс (2-3,5%). Изучение химического состава тампонажных растворов необходимо для того, чтобы наглядно показать: в их состав входят компоненты, которые представляют угрозу для окружающей среды, а значит, возникает необходимость утилизации в случае неверных расчётов и создания избытка данных растворов.

По данным ОАО «Когалымнефтегаз», при бурении скважины на 2600 метров из числа компонентов тампонажного раствора в состав отходов шламового амбара входят: КМЦ – 0,364 т; КССБ – 0,161 т; цемент – 0,722 т; НТФ – 0,045 т. Данная информация позволяет судить о том, что объём отходов действительно представляет опасность для окружающей среды и способствует возникновению риска загрязнения. Перспективным методом ликвидации избытка тампонажных растворов можно считать их отверждение (солидификацию) с последующим захоронением под слой минерального грунта. Однако и этот способ нельзя назвать экологически безопасным: во-первых, для этого необходимо создание грунтовых котлованов, что неизбежно ведёт к нарушению плодородного слоя почвы, вовторых, возможен риск нарушения циркуляции подземных вод, а также их загрязнения продуктами коррозии цементного камня.

В связи с неблагоприятной экологической обстановкой в области утилизации буровых отходов, в том числе тампонажных растворов, возникает необходимость в постановке вопроса о создании альтернатив существующим методам. В литературных источниках [1-8] приводятся различные методы утилизации тампонажных растворов.

Помимо известных, существует и абсолютно другой подход: создание цемента, утилизация которого не вызовет затруднений, так как в своём химическом составе он не будет содержать экологически опасных реагентов. Технология так называемого «зелёного» цемента позволяет снизить нагрузки на окружающую среду, но при

этом не уступает тампонажным растворам на основе клинкера. Для его изготовления необходимо превратить в крошку отслужившие свой век керамические изделия, смешать ее с активатором, например с NaOH (гидроксидом натрия), Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (силикатом натрия) или даже совсем экологичным вариантом — золой рисовой шелухи и водой. Полученную смесь выливают в форму и запекают. Эксперименты доказывают, что такой цемент весьма и весьма прочный, даже прочнее чем промышленный вариант. С экономической точки зрения стоит заметить, что стоимость получаемого на выходе «зелёного» цемента для потребителя ниже, чем у традиционного портландцемента.

В последние годы нефтедобывающими предприятиями в производство внедряются различные технологические решения, направленные на утилизацию отходов бурения. Однако унифицированного способа переработки буровых шламов с целью обезвреживания и утилизации не существует. Поэтому новые альтернативные варианты утилизации избытков тампонажного раствора, такие, как изготовление мелкоразмерных строительных изделий и дальнейшая продажа их потребителю, использование в совокупности со свежим цементом при определённом соотношении, отсыпание дорог и многие другие. Данная тенденция благоприятно сказывается на состоянии окружающей среды, так как способствует появлению новых идей, разработке инновационных технологий (например, «зелёные» альтернативные цементы), направленных на восстановление экологии и поддержании её в должном состоянии.

- 1. Жданов, М.С. Роль и значение нефтегазового комплекса в экономике России [Текст]: /М.С. Жданов// Аллея науки (научно-практический электронный журнал). 2018. №5(21) URL: <a href="https://www.alley-science.ru">https://www.alley-science.ru</a>
- 2. Гусман А.М., Порожский К.П. Буровые комплексы. Современные технологии и оборудование / Коллектив авторов под общей редакцией А.М. Гусмана и К.П. Порожского: Научное издание. Екатеринбург: УГГГА, 2002. 592 с.
- 3. Сайт studwood.ru. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <a href="https://studwood.ru/1597908/tovarovedenie/teoreticheskiy\_razdel">https://studwood.ru/1597908/tovarovedenie/teoreticheskiy\_razdel</a> Вещественный, химический и минералогический состав тампонажного портландцемента
- 4. Vinnichenko, V. Ryazanov, A. / Ecological indices of manufacture of Portland cement clinker and production of the dolomite clinker // MATEC Web of Conferences 116, 2017.
- 5. Stanley E. Manahan / Industrial Ecology: Environmental Chemistry and Hazardous Waste. Boca Raton [etc.]: Lewis, Cop. 1999.
- 6. Ягафарова Г.Г., Барахнина В.Б. Утилизация экологически опасных буровых отходов [Текст]: / Г.Г. Ягафарова, В.Б. Барахнина // Журнал Нефтегазовое дело. -Уфа: УГНТУ, 2006.
- 7. Marjan Mousavi / Life Cycle Assessment of Portland Cement and Concrete Bridge // Master of Science Thesis, Stockholm 2013.

8. Воронина, О.А. Вандышева, А.А. Экологические проблемы цементного производства [Текст]: /О.А. Воронина, А.А. Вандышева // Прогрессивные технологии и процессы. Сборник научных статей Международной молодежной научнопрактической конференции: в 2-х томах. Том 1. 2014. С. 119-121.

# ЛАБОРАТОРНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ САМОНАСТРАИВАЮЩИХСЯ КИСЛОТНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ДОБЫЧИ В КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРАХ

И.И. Маннанов, Г.Р. Ганиева

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты»

В работе рассмотрены результаты лабораторных экспериментов по изучению эффективности применения самонастраивающихся (самоотклоняющихся) кислотных композиций для интенсификации призабойной зоны пласта (ПЗП) в низкопроницаемых карбонатных коллекторах. Проведенные фильтрационные исследования показывают возможность эффективного использования самоотклоняющихся кислотных композиций, за счет охвата воздействием образцов керна и формирования разветвленной сети червоточин. Для решения задачи был выполнен комплекс исследований, сочетающий изучение кинетики процесса взаимодействия породы с кислотой, изменения реологии самоотклоняющихся кислотных составов при нейтрализации породой в результате взаимодействия и непосредственное физическое моделирование процесса кислотной обработки на фильтрационной установке.

На сегодняшний день большинство запасов приурочены к карбонатным коллекторам. Характерной особенностью разработки месторождений карбонатных коллекторов является сложность управления процессами фильтрации обусловленной структурой пустотного пространства матрицы карбонатных пород коллекторов.

Сильная дифференцированность свойств коллектора создает определенные сложности в выполнении традиционных для разработки карбонатных коллекторов технологий кислотного воздействия на пласты. Карбонатные минералы активно взаимодействуют с большинством неорганических и органических кислот. Традиционно, для кислотных обработок применяются растворы соляной кислоты с концентрацией 10–15 %, что связано с ее высокой растворяющей способностью и низкой стоимостью.

С целью проведения кислотных обработок продуктивных пластов применяют сложные композиции на основе соляной кислоты с различными компонентами, позволяющими регулировать свойства. Использование отклоняющих агентов при солянокислотной обработке нередко становится необходимым условием для успешного проведения обработки призабойной зоны.

Перспективным направлением совершенствования кислотных обработок является применение самоотклоняющихся кислотных составов. Принцип применения подобных композиций основан на способности состава при нейтрализации кислоты при взаимодействии с породой изменять реологию, и как следствие, создавать условия для перераспределения последующих порций композиции в менее проницаемые участки. В результате достигается более равномерная обработка по объему с созданием сети каналов-червоточин.

Актуальность представленной работы: совершенствование традиционной кислотной обработки применением самонастраивающихся кислотных композиций.

**Цель исследований:** комплексное изучение вопросов применения самоотклоняющихся кислотных составов, в части изучения кинетики растворения карбонатных пород, изучения динамики изменения реологии составов при нейтрализации кислоты породой и физическим моделированием процесса с учетом характеристик отражающих протекание процессов взаимодействия. В результате исследований кинетики растворения был сформулирована и выполнен фильтрационный эксперимент, отражающий эффективность и потенциал применения настраиваемых кислотных составов в сравнении с традиционными композициями с неизменной реологией при нейтрализации кислот.

Методы исследований: для исследования был использован комплекс лабораторного оборудования, позволяющего оценить кинетику растворения пород с учетом температурных условий (волюметрическая установка), характеристику динамики изменения вязкости раствора кислот при нейтрализации с использованием капиллярных и ротационных вискозиметров и фильтрационная установка моделирующая термодинамические условия. Учет кинетики растворения минеральной составляющей в породе позволяет детализировать дизайн лабораторного эксперимента с учетом оптимальной скорости ввода кислотного состава и скорости реакции в соответствии с числом Дамкеллера.

В сравнительном эксперименте были выполнены эксперименты с использованием:

- 1) кислотной система с присадками и концентрацией НС1 17%;
- 2) кислотная самонастраивающаяся система с концентраций HCl 17%.

**Результаты:** в ходе физического моделирования кислотного воздействия на фильтрационной установке в условиях, приближен-

ных к пластовым были изучены возможности изменения степени охвата кислотным воздействием образцов керна разной проницаемости. Оценка возможной скорости ввода кислотного состава в образец керна на этапе насыщения образца флюидом играет решающую роль. Эксперименты показали, что самоотклоняющиеся кислотные системы позволяют обеспечить формирование сети каналов фильтрации и определяющим фактором эффективности применения является начальная проницаемость кернового материала. Чем выше начальная проницаемость, тем более интенсивное формирование каналов наблюдается в образце керна при использовании самоотклоняющихся систем. В результате фильтрационных экспериментов был сформулирован принцип ступенчатого изменения темпа закачки с учетом скорости реакции и темпа набора реологических характеристик раствора. Сочетание использования разных композиций имеющих самотклоняющие свойства и традиционные свойства с присадками позволяет вовлечь разработку сильно дифференцированные карбонатные отложения.

# ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТИ И НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЯХ

В.К. Миллер, Д.В. Марочкин, Ю.Г. Носков, А.В. Кулик

#### ООО «РН-ЦИР»

Содержание хлорорганических соединений (ХОС) в товарной нефти, поступающей на транспортировку и переработку, согласно ГОСТ Р 51858-2020 ограничивается уровнем не более 6 ppm. Необходимость минимизировать содержание ХОС связана с отрицательным воздействием на технологическое оборудование НПЗ (хлористоводородная коррозия, отравление катализаторов нефтепереработки и др.), что сопровождается сокращением межремонтного пробега и экономическими потерями.

ХОС в нефти и нефтяных фракциях представлены хлоралканами, хлоралкенами и хлораренами, содержащими один или несколько атомов хлора. Природные (нативные) ХОС — высококонденсированные ароматические соединения с различными функциональными группами и гетероатомами, встречаются в тяжёлых нефтяных фракциях и асфальтенах. Соединения, сконцентрированные в лёгких фракциях нефти (выкипающих до 204 °С), принято относить к лёгким хлорорганическим соединениям (ЛХОС), присутствие которых наиболее критично для оборудования НПЗ. ЛХОС представлены преимущественно четырёххлористым углеродом, хлороформом, дихлорметаном, 1,2-дихлорэтаном, тетрахлорэтиленом, трихлорэтиленом и бензилхлоридом. Принято считать, что ЛХОС являются искусственно привнесёнными в нефть с нефтепромысловыми химическими реагентами, применяемыми в процессах добычи, сбора, подготовки и транспортировки нефти [1, 2].

В настоящее время большинство нефтедобывающих компаний, в том числе ПАО «НК «Роснефть», ужесточили требования к качеству применяемых химических реагентов и строго контролируют содержание в них органического хлора, что позволяет предотвратить непосредственное попадание ХОС в нефть.

Однако существуют отдельные классы химических реагентов, которые не содержат ХОС, но могут выступать источником их образования. Например, к таким реагентам относятся четвертичные аммонийные соли, входящие в состав ряда марок ингибиторов коррозии, бактерицидов, ингибиторов парафиноотложений, а также соляная кислота — основной компонент кислотных композиций. Кроме

того, технологический процесс добычи нефти достаточно сложен и предполагает использование широкого спектра химических реагентов различных типов и марок, некоторые компоненты которых вза-имодействия между собой, а также с нефтью могут приводить к образованию ХОС [3].

Таким образом, существует потенциальная вероятность непредвиденного увеличения содержания XOC в нефти выше допустимого норматива. Следовательно, поиск и оценка эффективности технологий снижения содержания хлорорганических соединений в нефти с учётом характера и природы XOC, степени их подверженности тем или иным методам воздействия, является актуальной и практически значимой задачей.

Упоминаемые в литературе методы снижения содержания ХОС в нефти и нефтяных фракциях условно можно объединить в две группы. К первой группе относятся так называемые физические методы, основанные на явлениях физической адсорбции, экстракции и фракционирования ХОС, с сохранением исходной химической структуры органических хлоридов, сопровождаемые неизбежными потерями лёгких углеводородов нефти. Методы второй группы, получившие большее распространение, основаны на химическом воздействии на органические хлориды с разрывом связи С–С1 в молекулах ХОС. К ним относятся каталитическое гидродехлорирование, заместительное дехлорирование щелочными или щелочноземельного металлами, защелачивание водными содо-щелочными или щелочными растворами [4].

Необходимо отметить, что XOC характеризуются достаточно стабильной и прочной ковалентной связью C-Cl, энергия разрыва которой составляет порядка 84 ккал/моль. Поэтому большинство известных химических методов удаления XOC обеспечивают лишь частичное дегалогенирование, при котором возможно образование вторичных XOC, более устойчивых к химическому превращению, чем исходные. Причём эффективность химических методов будет определяться как природой реагента, воздействующего на XOC, так и условиями реализации метода (температура, время контакта, соотношение компонентов, интенсивность перемешивания и пр.), а также исходной концентрацией XOC и их природой. Возможна также комбинация двух или более химических методов для эффективного снижения содержания XOC в нефти и нефтяных фракциях.

В настоящее время в ООО «РН-ЦИР» проводятся исследования возможности реализации химического метода снижения содержания ХОС различной природы и концентрации в нефти, с выбором опти-

мальных условий, обеспечивающих высокую степень снижения содержания XOC в нефти.

Оценку эффективности применения химического метода снижения содержания ХОС в нефти осуществляют по изменению массовой доли органических хлоридов во фракции, выкипающей до температуры 204 °C, до и после проведения химической обработки нефти, рассчитанную по формуле:

$$\gamma = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100\% \tag{1}$$

где у – степень снижения содержания ХОС в нефти, %;

 $m_0$  — массовая доля органических хлоридов во фракции, выкипающей до температуры 204 °C, до обработки нефти, млн. (ppm, мкг/г);

 $m_1$  – массовая доля органических хлоридов во фракции, выкипающей до температуры 204 °C, после обработки нефти, млн. (ppm, мкг/г).

В зависимости от природы ХОС и условий обработки степень снижения содержания ХОС в образцах нефти может достигать 80–94 %.

#### Список литературы

- 1. Миллер В. К., Марочкин Д. В., Носков Ю. Г., Корнеева Г. А. Природа хлорорганических соединений в нефти и нефтяных фракциях // Техника и технология нефти и газа. 2020. № 6(131). С. 3-10.
- 2. Бадамшин А. Г., Носов В. В., Пресняков А. Ю., Волошин А.И., Невядовский Е.Ю., Докичев В.А. Генезис хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах (обзор) // Нефтехимия. -2021. − Т. 61. № 6. − С. 776-787.
- 3. Синёв А.В., Девяшин Т.В., Кунакова А.М., Сайфутдинова Л.Р., Усманова Ф.Г., Крикун А.Н., Лестев А.Е. Образование легколетучих хлорорганических соединений при первичной перегонке нефти в результате разложения химических реагентов, содержащих соли четвертичных аммониевых соединений // РКОНЕФТЬ. Профессионально о нефти. 2019. №4(14). С. 63–69.
- 4. Татьянина О. С., Губайдулин Ф. Р., Судыкин С. Н., Абдрахманова Л. М. Особенности очистки нефти от хлорорганических соединений // Нефтяное хозяйство. -2020. -№ 8. С. 103-105.

### СЕРОВОДОРОД В НЕФТИ И МЕТОДЫ БОРЬБЫ С НИМ

А.А. Мозгалёва $^{1,2}$ , Б.Р. Гильмутдинов $^{1,2}$ , И.П. Лебедева $^1$ , А.Е. Фоломеев $^{1,2}$ 

# <sup>1</sup>ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» <sup>2</sup>ООО «ИНК»

Наличие в добываемой и перерабатываемой нефти сероводорода вызывает серьезные технологические сложности при сборе, подготовке, транспортировке нефти и газа, а также, при закачке сточных вод в продуктивные горизонты. Сероводород независимо от его происхождения: первичного — реликтовый сероводород или вторичного — биогенный сероводород является коррозионно-агрессивным газом, который может привести к снижению эффективности эксплуатации и экологической безопасности скважин, и других объектов нефтепромыслов.

Эта проблема приобретает особую актуальность из-за вхождения большинства нефтяных месторождений страны в позднюю стадию разработки, характеризующуюся высокой степенью обводненности добываемой продукции (до 70...98 %). Сама пластовая нефть не является благоприятной средой для развития микроорганизмов. Однако искусственно заводняемые нефтяные месторождения создают благоприятные условия для активного роста и жизнедеятельности СВБ. В результате происходит микробиологическое заражение и сероводород появляется даже на месторождениях, где его раньше не было. Это так называемый биогенный сероводород (вторичный сероводород).

Выделяют 4 группы коррозионно-опасных бактерий: сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ), тионовые (сероокисляющие) бактерии (ТБ), углеводородокисляющие бактерии (УОБ), железоокисляющие бактерии (ЖБ). Оптимальные условиями для развития СВБ.

Таблица 1

	оптимальные условия для развития СВБ	БКНС-3 УПН Ярактинского НГКМ ООО «ИНК»	
Минерализация	до $100\ 000\ \text{мг/дм}^3$	93 490 мг/дм <sup>3</sup>	
Температура пласта	2040 °C	38 °C	
Концентрация сульфат-ионов, ${\rm M}\Gamma/{\rm Z}{\rm M}^3$	высокая	1 017	
Катионного коэффициент (соотношение ионов кальций+магний/натрий+калий)	менее 0,4	0,1	

Данные условия (таблица 1) являются оптимальными для развития биозараженности месторождений ООО «ИНК». Содержание СВБ в воде для системы ППД БКНС-3 УПН Ярактинского НГКМ ООО «ИНК» может достигать 1000 кл/мл без обработки реагентами. В ООО «ИНК» реализована периодическая подача бактерицидов с дозировкой 170 г/м<sup>3</sup> с целью подавления роста СВБ и предотвращения появления биогенного сероводорода.

Удаление сероводорода из нефтяной продукции возможно, как физическими (сепарация, отдувка) так и химическими (нейтрализации сероводорода) методами. Нейтрализация с получением органических соединений серы (сульфидов, меркаптанов, дисульфидов) и нейтрализация с получением неорганических солей (сульфидов, сульфитов, сульфатов).

Способы антикоррозионной защиты нефтепромыслового оборудования можно разделить на технологические и технические. Технологические методы заключаются в изменении технологии добычи, подготовки и транспорта нефти, газа и воды, что способствует снижению коррозии оборудования. К техническим методам относится применение специальных средств и материалов, для защиты оборудования от коррозии (ингибиторы коррозии, бактерициды, защитные покрытия, антикоррозионные материалы, металлы и сплавы, электрохимическая защита). Эти методы применяются по отдельности, или в комбинации, в зависимости от конкретных условий эксплуатации оборудования.

В настоящее время, для нейтрализации сероводорода широко применяют различные специальные поглотители сероводорода. Они различаются по химическому составу. Наиболее часто используемые комбинации компонентов: вода и формальдегид; формальдегид и метанол; амины; производные триазина. [1, с. 534]. Преимуществами нейтрализации сероводорода химическими реагентами являются низкие эксплуатационные энергозатраты, сохранение потенциала легких фракций нефти, возможность применения к различным типам нефти и газового конденсата, отсутствие необходимости в системе сбора и очистки газа от сероводорода.

В ООО «ИНК» применяются как физические, так и химические методы борьбы с сероводородом. Так для нейтрализации реликтового сероводорода в нефти Большетирского месторождения ООО «ИНК» применяется поглотители сероводорода. Основное требование к поглотителям сероводорода — это обеспечение нейтрализации сероводорода до требований ГОСТ Р 51858-2002 H<sub>2</sub>S не более 20 ррм; и легких меркаптанов MeSH+EtSH не более 40 ррм. Также реагент должен быть совместим с обрабатываемыми среда-

ми, не содержать хлорорганических соединений и формальдегида. Применение формальдегидсодержащих реагентов блокирует действие ингибиторов коррозии, вызывает образование осадков в теплообменном и емкостном оборудовании установки переработки нефти. Обработка нефти и любыми поглотителями подразумевает обязательный стехиометрический избыток реагента по отношению к сероводороду. При переработке непрореагировавший (остаточный) формальдегид способен образовывать не растворимый в воде и плохо растворимый в нефтепродуктах параформальдегид. Существует и экологический аспект применения формальдегида на промыслах. Формальдегид, попавший в подтоварную воду, образует высокотоксичные стоки. ПДК формальдегида составляет 0,5 мг/м<sup>3</sup>, сероводорода в смеси с углеводородами -3 мг/м<sup>3</sup>, т.е. формальдегид в 6 раз токсичнее сероводорода. Таким образом, экологический и технологический вред от применения формальдегида намного выше вреда от присутствия самого сероводорода.

Применяемые в ООО «ИНК» поглотители сероводорода на основе аминоэтилэтаноламина, бициклических амидинов, этилендиамина, ПАВ позволяют обеспечить эффективность удаления сероводорода до 100% при избытке поглотителя реагентов 5 ppм реагента: 1 ppм  $H_2S$  и при времени реакции 2 часа.

Таким образом, для борьбы с сероводородом в ООО «ИНК» реализован комплекс мер, таких как бактерицидная обработка закачиваемых вод в ППД для предотвращения роста СВБ и предотвращения образования биогенного сероводорода, а также обработка нефти поглотителем сероводорода для нейтрализации реликтового сероводорода.

#### Список литературы

- 1. Келланд, Малкольм А. Промысловая химия в нефтегазовой отрасли [Текст] = Production chemicals for the oil and gas industry / Малькольм А. Келланд; пер. с англ. под ред. Л. А. Магадовой. Санкт-Петербург: Профессия, 2015. 607 с. ISBN 978-5-91884-065-8
- 2. Нефтепромысловая химия: Осложнения в системе пласт скважина-УППН: Учебное пособие/ Глущенко В.Н., Силин М.А., Пташко О.А., Денисова А.В.- М.: МАКС Пресс, 2008. 328 с. ISBN 978-5-317-02448-2
- 3. Сбор и подготовка сернистой нефти / В. В. Кудасов [и др.]; под общ. ред. В. В. Шайдакова. Уфа: Монография, 2005. 127 с. ISBN 5-94920-044-6.

# ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА ОБЪЕКТОВ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, ТРАНСПОРТИРУЮЩИХ УГЛЕКИСЛОТНЫЕ И СЕРОВОДОРОДНЫЕ СРЕДЫ

Д.А.  $Moxoba^1$ , А.Ю. Царьков<sup>2</sup>

 $^{1}OOO$  «ПетроИнжиниринг»  $^{2}OOO$  «ПолиЭко-Наука»

**Цель исследований**: разработка ингибитора коррозии в качестве аналога импортному для защиты промыслового оборудования при транспортировке и переработке газоконденсата, содержащего сероводород и углекислотный газ, при повышенных температурах.

#### Объекты и методы исследований.

Подбор ингибиторов коррозии в лабораторных условиях осуществляется с максимальным приближением по физико-химическим показателям добываемой среды и технологическим параметрам объекта.

По причине того, что транспортируемая и перерабатываемая среда — газоконденсат, то предусмотрено 2 этапа в разработке товарной формы ингибитора коррозии:

этап №1 – подбор активной основы ингибитора коррозии;

этап №2 — подбор дополнительных ПАВ к активной основе ингибитора для устранения эмульсеобразования транспортируемой системы газовый конденсат — пластовая вода и пенообразования на установках очистки кислых газов аминами.

Лабораторные испытания по этапу №1 проводились на модели пластовой воды (жидкая фаза) и на модели эмульсии «газовый конденсат – минерализованная пластовая вода» (газопаровая фаза).

В качестве жидкой фазы использовали модель пластовой воды (далее — МПВ), содержащей 3%-ный раствор NaCl с добавлением 0.25~г/л CH<sub>3</sub>COOH, насыщенный углекислым газом из баллона при манометрическом контроле давления. Концентрацию свободной углекислоты определяли согласно ГОСТ 26449.3-85~(п. 2.1) до соответствия pH модели пластовой воды равной 3.5-3.6.

В качестве газопаровой фазы использовали МПВ и смесь дизельного топлива/индустриальное масло И12А в соотношении 90%:8%:2% соответственно.

Оценка защитных свойств синтезированных активных основ осуществлялась гравиметрическим методом по снижению скорости

коррозии пластин из стали Ст3 размером 50\*20\*1,4 мм в ингибированной и неингибированной среде в статических условиях.

Подготовка пластин и проведение испытаний проведены в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007 «Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования».

Время экспозиции составило 24 часа с момента достижения ингибированных растворов температуры 90 °C.

Испытания проводились тремя методами ввода активных основ ингибиторов коррозии в дозировках 10-50 мг/л, как в жидкой, так и в газопаровой среде:

- а) метод впрыска: при введении в коррозионную среду ингибитора с различной концентрацией;
- б) метод смачивания: при нанесении пленки ингибитора на поверхность пластин;
- в) совместный способ: при введении в коррозионный раствор ингибитора и нанесении пленки ингибитора на поверхность пластин.

#### Результаты и обсуждение

В рамках работы по этапу №1 синтезировано 10 форм азотосодержащих пленкообразующих ПАВ (ИК1 — ИК10) с содержанием активного вещества 100%. На основании результатов по ингибированию стальных пластин выбраны 2 образца маслорастворимых форм ИК2 и ИК5. Усредненное значение фоновой скорости коррозии МПВ составило  $0.98 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час} (1.10 \text{ мм/год})$ , а фоновой скорости газопаровой фазы —  $0.010 \text{ г/m}^2 \cdot \text{час} (0.011 \text{ мм/год})$ . По причине того, что фоновая скорость газопаровой фазы оказалась очень низкой и неинформативной при выборе активной формы ингибиторов коррозии из-за незначительных расхождений между ингибированной и неингибированной средой, то отбор образцов осуществлён на основании данных по защитному эффекту в МВП.

Установлено наиболее оптимальное содержание активной основы в товарной форме ингибитора коррозии — не менее 65% мас. Защитный эффект в МПВ при дозировке 50 мг/л 65% растворов активных основ ИК2 и ИК5 в дизельном топливе составил 81-86% и 78-84% соответственно в зависимости от метода ввода образца в испытуемую среду (описаны выше).

В настоящее время ведутся лабораторные испытания в соответствии с этапом №2, направленные на устранение эмульсеобразования на модельных эмульсиях и подавление пенообразования при добавлении товарных форм на основе ИК2 и ИК5 в растворе аминов. Итоговые результаты по разработанному составу товарной формы ингибитора коррозии в качестве аналога импортному на объекте по добыче и переработке газа будут опубликованы позднее.

# РАЗРАБОТКА ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО РЕАГЕНТА НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И ПРИРОДНОЙ КИСЛОТЫ

А.Р. Музафарова $^{1,2}$ , И.Н. Куляшова $^2$ , А.Д. Бадикова $^2$ 

<sup>1</sup>OOO «РН-БашНИПИнефть»
<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Большинство буровых растворов, используемых для бурения в нефтегазовой промышленности, представляют собой растворы на водной основе. Такие растворы обычно состоят из водной основы, либо пресной воды, либо рассола, и агентов или добавок для контроля потери жидкости или фильтрации, а также контроля реологии [1].

Одним из наиболее часто используемых реагентов в буровых растворах является лигносульфонат. Многообразие технологических факторов, состав и свойства древесного сырья приводят, как правило, к чрезвычайно широкому разбросу характеристик качества лигносульфонатов как поверхностно-активных добавок.

Наиболее активно разрабатываемым направлениям улучшения показателей качества лигносульфонат являются модифицирование химической структуры лигносульфонат путем аминирования аммиаком, аминами и аминоспиртами по реакции Манниха, с образованием полиэлектролитных комплексов, а также рядом химических превращений [2].

Набирает актуальность использование в процессе бурения природных оксикислот. Они используются для полной нейтрализации цемента в растворах, эффективно удаляют ионы кальция из бурового раствора.

Существуют комбинации природных и синтетических полимеров, полученных путем введения боковых цепей в структуру природного полимера. Так, например, цепи акриламида придают реагенту хорошие адсорбционные свойства.

Получение модифицированного различными компонентами лигносульфоната является перспективным направлением для получения вещества, обладающего комплексными характеристиками.

В связи с этим, целью данной работы является получение реагента, содержащего различные функциональные группы, а также исследование различными методами процесса синтеза и эффективности проведения модификации.

Объектами исследования выбраны: лигносульфонат натрия (ЛС-Na), акриламид (AA), лимонная кислота (ЛК), синтезированный мономер (AA-N-ЛК), синтезированный мономер (AA-N-ЛК) и опытный реагент комплексного действия [3].

Для идентификации протекания процесса синтеза реагента на основе акриламида и лимонной кислоты, было проведено детектирование компонентов высокоэффективной жидкостной хроматографией. Полученные данные показали, что с увеличением времени процесса отчетливо прослеживается образование новых пиков со временами удерживания 2,6 и 3,2 мин. и динамика накопления новых продуктов – получаемого модификатора на основе акриламида и лимонной кислоты. Их площади увеличивается со временем и на 180 минуте достигают максимального значения, что свидетельствует об образовании новых продуктов в результате взаимодействия акриламида и лимонной кислоты.

С помощью ИК-спектрометрии был определен функциональный состав модифицирующего реагента на основе акриламида и лимонной кислоты. Полоса поглощения вблизи 1690 см-1 соответствует валентным колебаниям -C=C- связи, сопряженной с C=O группой. Полосы поглощения в области 1125 см-1 указывают на образование связи C-O-C в полученном продукте.

Размер частиц опытного реагента осуществлялось на приборе с лазерным анализатором SALD -7101. Предположительно, об эффективности модификации лигносульфоната натрия свидетельствует увеличение среднего размера частицы в растворе реагента до 0,60 мкм относительно исходного лигносульфоната натрия -0,30 мкм.

Таким образом, определен процесс проведения синтеза модификатора на основе акриламида и лимонной кислоты, получен реагент комплексного действия на основе лигносульфоната натрия и синтезированного мономера на основе акриламида и лимонной кислоты. Показана эффективность модификации.

#### Список литературы

- 1. Рязанов, Я.А. Энциклопедия по буровым растворам / Я.А. Рязанов. М.: Недра, 2004.-215 с.
- 2. Шорыгина Н.Н. Реакционная способность лигнина / Н.Н. Шорыгина, В.М. Резников, В.В. Елкин. М.:Изд-во: Наука, 1976. 368 с.
- 3. Куляшова, И. Н. Модифицирование лигносульфоната натрия синтезированным олигомером на основе акриламида и лимонной кислоты / И. Н. Куляшова, А. Д. Бадикова, А. Р. Сафина Башкирский химический журнал. 2022. Т. 29. № 2. С.48-52.

# ЕДИНЫЙ ПОДХОД К ЛАБОРАТОРНОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ ХИМРЕАГЕНТОВ КАК ЗАЛОГ УСПЕШНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РЕМОНТНО-ИЗОЛЯЦИОННЫХ РАБОТ

Р.Р. Мукминов, Т.Э. Нигматуллин

### ООО «РН-БашНИПИнефть»

Современную нефтегазодобывающую промышленность невозможно представить без использования химических реагентов и составов на их основе. Химреагенты применяются на всех стадиях добычи нефти и газа. В частности, их широко применяют при проведении РИР – комплекса мероприятий, направленного на восстановление работы добывающих и нагнетательных скважин при аварийном состоянии эксплуатационной колонны, резком преждевременном обводнении добываемой продукции, прорыве газа (в нефтяных скважинах) [1, 2].

Успешность проведения РИР с применением химических методов в первую очередь зависит от качества исходных реагентов, а во вторую от физико-химических и технологических свойств готовых композиций (составов) на их основе. Учитывая значительное количество производителей и поставщиков химической продукции на отечественном рынке, сервисных организаций и исследовательских лабораторий необходим единый подход к лабораторному тестированию составов для РИР, учитывающий их химическую природу и целевые условия применения. Данный подход должен включать минимальный набор необходимых лабораторных тестов, подтверждающих эффективность реагентов и составов для конкретных условий применения, нормативные значения показателей (при необходимости) и соответствующие методики определения. Кроме того, необходимо предусмотреть многоступенчатый контроль качества химреагентов, позволяющий отсекать применение заведомо неэффективных составов для РИР.

В соответствии с разработанным подходом предлагается следующая процедура контроля качества химреагента. В случае если технология РИР ранее не применялась на данном месторождении, в обязательном порядке проводятся лабораторные испытания (ЛИ) в условиях целевого объекта применения всех химических реагентов или составов, входящих в данную технологию. Цель тестирования — подтверждение качества испытуемого реагента, оценка его технологических свойств и применимости технологии в целом. При условии положительного результата ЛИ технология может быть допущена к

опытно-промысловым испытаниям (ОПИ). Рассмотренная процедура контроля получила название «ЛИ(ОПИ)», т.е. лабораторные исследования, проводимые в испытательной лаборатории перед проведением ОПИ.

Далее, непосредственно при проведении ОПИ, испытуемые составы для РИР подвергаются процедуре контроля «ОПИ», т.е. исследования, выполняемые в полевых условиях в процессе проведения ОПИ. Цель — подтверждение соответствия свойств приготовленного состава для РИР свойствам состава, испытанного в лаборатории. Тестирование проводится для условий конкретной скважины, в которой применяется состав для РИР.

Аналогичные процедуры контроля качества химреагентов необходимо проводить для стандартных, применяемых технологий РИР. Только дополнительно необходимо осуществлять контроль на стадии закупки – «ЛИ(3)» (лабораторные исследования, проводимые в испытательной лаборатории перед закупкой услуг по промышленному применению реагента). А далее, на следующей стадии контроля — «ЛИ( $\Pi$ )» (лабораторные исследования, проводимые в испытательной лаборатории перед применением реагента на целевом объекте) проводится уточнение рецептуры состава для РИР для условий конкретной скважины, подтверждается наличие ожидаемых технологических свойств. Результатом испытания является допуск (или не допуск) технологии к применению. На заключительной стадии контроля – « $\Pi\Pi$ » (исследования, проводимые в полевых условиях, в процессе промышленного применения реагента на целевом объекте) – подтверждается соответствие свойств приготовленного состава для РИР свойствам состава, испытанного в лаборатории.

Каждая ступень контроля качества применяемого химреагента предусматривает выполнение своего набора тестов в зависимости от химической природы и принципа действия тестируемого состава.

По принципу действия все составы для РИР могут быть условно поделены на три группы: образующие изолирующую массу (ИМ) – непроницаемый экран; изменяющие смачиваемость породы (коллектора); не образующие ИМ, но создающие пространственные затруднения для фильтрации флюидов (закупоривающий эффект). В свою очередь составы, образующие ИМ, могут подразделяться на составы, отверждающиеся с образованием тампонажного камня; геле- или осадкообразующие; водонабухающие. Составы, не образующие ИМ, могут быть представлены обратными эмульсиями, суспензиями, растворами ПАВ. Составы, тип изоляции которых основан на изменение смачиваемости породы, как правило, представля-

ют собой особый класс составов для РИР, называемый модификаторами фазовой проницаемости.

Минимальный необходимый набор тестов для каждого типа состава для РИР можно поделить на четыре части. Первая часть набора тестов обязательна для любого типа состава, независимо от его химической природы и принципа действия. Применяемый состав для РИР, а также исходные реагенты, должны соответствовать требованиям ТУ производителя, ГОСТ или иным нормативным документам.

Вторая часть набора тестов включает в себя стандартные физико-химические показатели исходного рабочего раствора: время приготовления; плотность; рН; реологические характеристики; температура замерзания. В большинстве случаев данные показатели не имеют нормативов и полученные в лаборатории значения используются для контроля качества приготовления составов в промысловых условиях.

Третья часть набора тестов включает в себя специфические исследования, учитывающие химическую природу и принцип действия состава для РИР. Это могут быть тесты по оценке совместимости рабочего раствора состава для РИР с пластовыми и технологическими жидкостями; время образования и возможность разрушения ИМ; прочностные характеристики ИМ; стабильность состава; пенообразующая способность. Полученные результаты позволяют сделать вывод о принципиальной возможности применения данного состава для РИР в конкретных условиях объекта применения.

Четвертая часть набора тестов представляет собой фильтрационные испытания на образцах керна или иных моделях призабойной зоны пласта. Данные исследования проводятся для оценки изолирующей способности состава для РИР по пластовому флюиду в условиях максимально приближенных к пластовым. По полученным результатам может быть сделан окончательный вывод о применимости и потенциальной эффективности состава для РИР в данных геолого-физических условиях.

Разработанный подход к проведению ЛИ химреагентов может стать важной составной частью нормативного документа, регулирующего применение технологий РИР. В результате будет обеспечен единый стандарт по тестированию составов для РИР по общепринятым методикам, что позволит обеспечить надлежащий контроль за качеством применяемых химических реагентов и как следствие повысить эффективность проведения работ.

#### Список литературы

- 1. Малкольм А. Келланд. Промысловая химия в нефтегазовой отрасли / под ред. Л.А. Магадовой. СПб.: ЦОП «Профессия», 2015.-608 с.
- 2. Стрижнев К.В. Ремонтно-изоляционные работы в скважинах: теория и практика / К.В. Стрижнев. СПб.: Недра, 2010.-560 с.

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Э.Д. Муфтахова, И.Ф. Хафизов

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Важнейшая проблема, стоящая перед газовой отраслью России — развитие современных экономически безопасных технологий по переработке газовых конденсатов — ценнейшего углеводородного сырья для нефтехимии и эффективного растворителя для удаления АСПО в нефтегазодобывающей отрасли.

Современные тенденции в газо-нефтедобывающей отрасли — создание простейших установок (мини-заводов) и разработка новых схем на имеющихся технологических площадках по переработке газовых конденсатов в местах добычи сырья, труднодоступных, удаленной промышленных центров и нефтеперерабатывающих комплексов.

В связи с этим исследование жидкого углеводородного сырья, добываемого на месторождениях ООО «Газпром добыча Оренбург» с целью установления составов, анализа их особенностей и определения областей практического использования без применения традиционных термокаталитических и гидрогенизационных технологий предопределяют актуальность и практическую значимость.

Целью работы является разработка технологической схемы получения растворителя на дожимной компрессорной станции добывающего завода для удаления АСПО со скважин. Задача заключается в получении эффективного растворителя с использованием добываемого газового конденсата.

Нами были проделаны лабораторные испытания по разработке модифицированного реагента—растворителя [1-3] с высокими показателями моющей, растворяющей и диспергирующей способностей в соответствии со стандартом [4]. В качестве объекта исследования выступила нефтегазоконденсатная скважина Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения (ОНГКМ), для которой разработали технологическую схему получения растворителя на основе добываемого газового конденсата.

Исследуемый модифицированный реагент—растворитель для удаления АСПО представляющий собой фракцию стабильного конденсата н.к.—150 °C (80% масс.) и присадки РОХ-1, содержащий в себе смесь неполярных неэлектролитов (18% масс.) и ПАВ

(2% масс.). Также для увеличения показателей эффективности, модифицированный реагент—растворитель подвергался ультразвуковой (УЗ) обработке. Результаты испытаний представлены в виде таблицы 1.

Таблица 1. Эффективность растворителя на основе фракции стабильного конденсата н.к.–150°С и присадки РОХ-1 с УЗ

Показатель	Эффективность, %		
Моющая способность	71,1		
Диспергирующая способность	31,7		
Растворяющая способность	39,4		

Результаты испытаний модифицированного реагента растворителя показал достаточно высокие значения моющей и растворяющей способностей.

С целью оптимизации производственного процесса была разработана технологическая схема получения фракции стабильного конденсата н.к.–150 °С из нестабильного газового конденсата для использования на собственные нужды на ОНГКМ, принадлежащему ООО «Газпром добыча Оренбург» (рисунок 1).

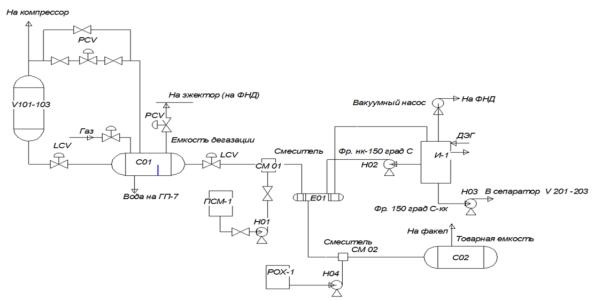
Дополнительное преимущество стабилизации газового конденсата на добывающем предприятии — это снижение дополнительных затрат, улучшение качества получаемой продукции и улучшение экологической обстановки.

Нестабильный газовый конденсат из входных сепараторов V101-103 поступает в емкость дегазации C01. Для вытеснения жидкой фазы из емкости C01 предусмотрена линия подачи газа из сепараторов V101-103. Нестабильный конденсат после сепаратора C01 проходит через смеситель CM01 (гидроакустический аппарат), где происходит его смешивание с реагентом ПСМ-1, для удаления H<sub>2</sub>S и легких меркаптанов. В смеситель CM01 реагент ПСМ-1 подается из емкости хранения реагента насосом H01. После смешения с реагентом ПСМ-1 нестабильный конденсат направляется в теплообменник E01, где подогревается потоком фракции н.к.-150 °C. Подогретый до температуры 80 °C нестабильный газовый конденсат из теплообменника E01 подается в испаритель И-1, где происходит окончательная стабилизация газового конденсата и его разделение на фракции н.к.-150 °C. Нагрев газового конденсата в испарителе И-1 происходит 60% водным раствором ДЭГа до температуры 80 °C.

Фракция н.к.-150 °C на выходе из испарителя И-1 проходит теплообменник Е-01, где охлаждается потоком нестабильного газового конденсата до температуры 20-30 °C, направляется в товарную

емкость С02, проходя при этом через смеситель СМ02 (гидроакустический аппарат) с подачей присадки насосом Н04.

С низа испарителя И-1 вторым потоком выводится фракция конец кипения 150 °С (к.к.-150 °С), которая при помощи насоса Н03 отводится в трехфазные сепараторы V201-203 на собственные нужды завода.



V101-103 – сепаратор; C01 – емкость дегазации; PCV, LCV – задвижки; CM01, CM02 – гидроакустический аппарат; H01, H02, H03, H04 – насос; E01 – теплообменник; И-1 – испаритель; C02 – товарная емкость; POX-1 – присадка

Рисунок 1 – Технологическая схема для получения растворителя

#### Выводы

Получен модифицированный реагент—растворитель на основе фракции стабильного конденсата н.к.-150 °С и присадкой с УЗ обработкой, который показал высокие значения моющей и растворяющей способностей, с возможностью использования его в промышленности в качестве эффективного средства для удаления АСПО.

Разработана технологическая схема, позволяющая стабилизировать нестабильный газовый конденсат и получать эффективное средство для удаления АСПО на добывающем заводе ООО «Газпром добыча Оренбург» с меньшими затратами и снижением воздействия на окружающую среду.

#### Список литературы

1. Васильева Т.В., Муфтахова Э.Д. Растворители асфальтосмолопарафиновых отложений на основе газового конденсата // Актуальные проблемы и тенденции развития техносферной безопасности в нефтегазовой отрасли: матер. II науч.-практ. конф. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2019. С. 163-164.

- 2. Муфтахова Э.Д., Васильева Т.В., Хафизов И.Ф., Хафизов Ф.Ш., Султанов Р.М. Изучение влияния ультразвуковых колебаний на химический растворитель для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений // Техносферная безопасность. 2019. № 2 (23). С. 42-48.
- 3. Муфтахова Э.Д., Васильева Т.В., Баулин О.А., Хафизов И.Ф., Хафизов Ф.Ш. Разработка технологической схемы получения растворителя для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений с целью обеспечения пожарной и промышленной безопасности // Нефтегазовое дело. 2020. №5. С. 27-38.
- 4. СТП-03-153-2001. Методика лабораторная по определению растворяющей и удаляющей способности растворителей АСПО. Уфа: Башнефть, 2001. 9 с.

# ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ТРАНСПОРТИРОВКИ НЕФТИ ПО ПОДВОДНЫМ ТРУБОПРОВОДАМ

#### Р.У. Мухамадеев

# ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть»

Строительство морских объектов, в частности трубопроводных систем, сопряжено с высокими капитальными затратами. В связи с этим актуальна задача по подбору наиболее эффективных технологических процессов и режимов по транспортировке нефти и повышение их производительности.

Одним из наиболее серьёзных осложнений при добыче и транспортировке нефти являются АСПО. Отложения формируются также в системе сбора продукции скважин, затрудняя её транспортировку, требуя периодической очистки внутренней поверхности труб. Одним из методов борьбы с АСПО являются химические методы предотвращения или удаления отложений.

Выпадение парафина из нефти представляет собой сложное явление, в котором принимают участие многочисленные факторы. Действие этих факторов направлено в сторону снижения растворяющей способности нефти, изменения условий ее пластового термодинамического состояния. На основе проведенных исследований сделан вывод о том, что основное влияние на интенсивность выпадения АСПО оказывает температура потока.

С целью оптимизации работы трубопроводной системы и снижения расходов ингибиторов АСПО (вплоть до полного отказа от их использования в летний период), ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть» был проведен аналитический анализ, с дальнейшим выполнением комплекса научно-технических исследований.

Для повышения производительности и эффективности транспортировки нефти широкое распространение получили противотурбулентные присадки (ПТП). На эффективность ПТП, помимо концентрации, влияет целый ряд других факторов: характеристика трубопровода (протяженность трубопровода, его диаметр, шероховатость стенки трубы), свойства перекачиваемой жидкости (температура, содержание асфальтенов, растворимость ПТП в перекачиваемой жидкости), режим течения (число Рейнольдса, напряжение сдвига на стенке трубопровода) и др.

Полученный опыт применения на объектах «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскиефть» позволяет оптимизировать существующие процессы транспортировки нефти по подводным морским трубопроводам, а также учитывать при проектировании новых объектов.

# ОБЩИЕ ОСНОВЫ И КРИТЕРИИ ПОДБОРА КОМПОЗИЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ТРАССЕРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ОСТАТОЧНОЙ НЕФТЕНАСЫЩЕННОСТИ

А.Р. Мухутдинова, А.В. Болотов, М.А. Варфоломеев

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

На поздней стадии разработки месторождений закачка трассерных композиций по технологии SWCTT в пласт является одним из оптимальных методов оценки как потенциала для довыработки, так и эффективности повышения нефтеотдачи за счет применения различных МУН, таких как ПАВ-полимерное заводнение, закачка «умной воды» и газовых МУН. На сегодняшний день известно о проведении более десятков сотен коммерческих тестов в отдельных добывающих скважинах путем закачки различных составов химических трассеров и их обратной добычи с анализом концентрационного профиля. До настоящего времени оценка проведенных тестов не привела к детальному анализу выбора кандидатов в трассеры и пределов их применимости для различных пластовых условий. Исследование кинетических особенностей и экстракционных свойств в процессе гидролиза и распределения трассера в двухфазной системе при влиянии термобарического фактора и свойств пластовых флюидов является критически важным при расчете остаточной нефтенасыщенности и для надежной оценки воздействия МУН. В представленной работе известный массив фактических данных из проведенных SWCTT в полевых условиях с начала 1970-х годов был обработан и сопоставлен с расчетными прогнозными данными, полученными на основе разработанной нами ранее методики [1], связывающей процесс распределения первичного трассера, скорости его гидролиза и соотношения водной и нефтяной фаз в пласте (нефтенасыщенности). На основании взаимосвязи между периодом выдержки скважины и реакционной способностью трассера в нефтяном пласте сделаны обобщающие выводы о применимости линейки трассеров для пластов с различными термобарическими условиями, а также показаны граничные условия (пороговые интервалы) их применимости. Результаты данной работы позволяют на практике снизить риски получения некачественного концентрационного профиля добычи трассеров и риск потери теста при выдержке и обратной добыче трассеров.

#### Список литературы

1. Anikin, O.V.; Bolotov, A.V.; Mukhutdinova, A.R.; Varfolomeev, M.A. Evaluation of the Kinetic and Thermodynamic Behavior of Tracers for Their Applicability in SWCTT. Processes. -2022. -10(11), -2395.

# ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОСТАВОВ ДЛЯ ГЛУШЕНИЯ И КОНСЕРВАЦИИ СКВАЖИН

В.Ю. Никулин, Р.Р. Мукминов

### ООО «РН-БашНИПИнефть»

В связи со сложившейся макроэкономической ситуацией актуальной стала задача ограничения добычи углеводородного сырья. Один из таких методов – временная консервация скважин, или глушение при длительной остановке скважины. Консервация скважин является одним из видов капитального ремонта (шифр КР11-1 согласно [1]). Данный технологический процесс может проводиться при строительстве скважины, её заканчивании и эксплуатации. Успех операции по глушению или консервации скважины во многом зависит от качества и технологических свойств применяемой технологической жидкости.

В мировой практике четкие требования к указанным технологическим жидкостям отсутствуют. Но, как правило, требования, предъявляемые к технологическим свойствам жидкостей глушения, также могут быть распространены и на жидкости для консервации скважин. Различия в требованиях, в основном, обусловлены тем, что процесс консервации скважины занимает гораздо более продолжительное время, чем процесс глушения. В связи с этим, жидкости для консервации должны обладать низкой коррозионной агрессивностью в долгосрочной перспективе, долговременной стабильностью и седиментационной устойчивостью, и стойкостью к микробиологическому воздействию [2]. Следовательно, требуют более длительных по времени исследований по сравнению с жидкостями глушения скважин.

Отдельно следует отметить оценку возможности разрушения применяемых в данных операциях блокирующих составов (БС) деструкторами. Если для разрушения БС при краткосрочном глушения скважин могут быть применены различные механизмы деструкции (особенно для вязкоупругих составов — введение деструктора на этапе сшивки, одновременная закачка с составом деструктора низкой активности, или закачка раствора высокоактивного деструктора непосредственно при освоении), то при длительном глушения или консервации применим только третий вариант, обусловленный требованием долгосрочной стабильности составов.

Но особое внимание среди специальных технологических свойств уделяется оценке выдерживаемой репрессии, создаваемой раствором глушения / консервации на БС — блокирующие свойства. Традиционно репрессия определяется на тестере проницаемости или фильтрационных установках с использованием различных моделей продуктивного пласта — натурных моделей керна или трещин, щелевых дисков, дисков с отверстиями, проппанта и т.д. Для консервации скважины в данных тестах оценивается также возможность формирования «каркаса» для установки цементного моста в интервалах интенсивных поглощений, если это установлено в проектной документации.

Успешность применения суспензионных составов перед установкой цементного моста подтверждена при подборе эффективной технологии глушения в процессе расконсервации и консервации скважин в условиях карбонатных коллекторов месторождений Восточной Сибири, отличающихся аномально высоким пластовым давлением и интенсивными поглощениями дорогостоящих технологических жидкостей. В частности, подобранный в лабораторных условиях БС с разнофракционным кольматантом, а также составаналог, несмотря на высокую потенциальную эффективность для блокирования призабойной зоны, не позволила обеспечить контроль поглощений при расконсервации скважины. БС с разнофракционным гранулярным кольматантом, который содержит в своем составе также синтетическое волокно, позволил достичь частичной циркуляции и расконсервировать скважину с доливом раствора глушения. Для дальнейшей консервации скважины принято решение применить состав с мгновенной фильтрацией, способный быстро формировать корку непосредственно в зоне интенсивных поглощений. В результате достигнута полная циркуляция, консервация скважины проведена без осложнений. Применимость составов данного типа для контроля поглощений также ранее была подтверждена в лабораторных условиях для условий высокопроницаемого терригенного коллектора [3].

В настоящее время актуальным является также вопрос оценки газоудерживающих свойств БС — способность сопротивляться прорыву газа сквозь БС и минимизировать риски прорыва газа из пласта в скважину. Авторами разработана методика оценки газоудерживающих свойств, включающая использование трех методов:

1. Оценка на фильтр-прессе (тестере проницаемости) – позволяет оценить газоудерживающие свойства при условии наличия у состава блокирующих свойств;

- 2. Оценка методом прокачивания газа через БС в капилляре позволяет ранжировать составы по газоудерживающим свойствам и получить абсолютные значения давления прорыва газа при комнатной или пластовой температуре;
- 3. Оценка на фильтрационной установке позволяет ранжировать составы по газоудерживающим свойствам в условиях, максимально приближенным к пластовым, и получить абсолютные значения давления прорыва газа в данных условиях.

Выбор метода исследований в каждом конкретном случае зависит от условий применения БС.

Проведенный авторами комплекс исследований позволил выделить БС, обладающие максимальной потенциальной эффективностью при длительном глушении в условиях рисков прорыва газа (без установки цементного моста): вязкоупругие составы с армирующими твердофазными компонентами, и БС на углеводородной основе с твердой фазой. Лучшими газоудерживающими свойствами обладают сшитые пенные системы, но в условиях длительного глушения данные БС не применимы из-за недостаточной стабильности.

#### Список литературы

- 1. Руководящий документ «Классификатор ремонтных работ в скважинах» РД 153-39.0-088-01 утвержден и введен в действие приказом Минэнерго России от 22 октября 2001 г. № 297.
- 2. Карапетов Р.В., Мохов С.Н., Савельев В.В. Об использовании технологических жидкостей для ликвидации скважин на морских месторождениях // Нефтяное хозяйство. 2017. №11. С.122-125. DOI: 10.24887/0028-2448-2017-11-122-125.
- 3. Обоснование выбора технологий для борьбы с поглощением тампонажных составов при проведении ремонтно-изоляционных работ на месторождениях ООО «РН-Пурнефтегаз» / В.Ю. Никулин, А.Р. Шаймарданов, Р.Р. Мукминов, Т.Э. Нигматуллин, Г.И. Апкаримова, Б.М. Габбасов, И.Б. Давлетбердина, А.Е. Андреев, А.Ф. Абдуллин // Нефтяное хозяйство. 2022. №10. С.48-54. DOI: 10.24887/0028-2448-2022-10-48-54.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

К.Х. Паппел, А.Р. Ракитин, С.А. Киселев

#### АО «ТомскНИПИнефть»

В последние годы средняя обводненность нефтяных месторождений Российской Федерации приблизилась к 90%, чему способствует массовое применение заводнения для поддержания пластового давления. Обводненная продукция скважин чаще всего представляет собой стойкую эмульсию, стабильность которой обусловлена наличием в нефти природных поверхностно-активных веществ. При этом затраты на обезвоживание составляют значительную часть расходов на подготовку добываемой жидкости.

Наиболее распространенным методом разрушения эмульсий является применение химреагентов-деэмульгаторов (ДЭ), от эффективности которых критически зависит нормальный режим работы всего объекта добычи. Товарные формы ДЭ состоят из активной основы, определяющей показатели разделения фаз, и растворителя, отвечающего за технологические свойства. Входной контроль промышленных партий ДЭ осуществляется в соответствии с техническими условиями производителя, обычно включающими ограниченный набор показателей, неспецифичных к химическому составу. Проверка эффективности каждой партии ДЭ согласно Положению Компании требует трудоемких лабораторных испытаний и в условиях месторождения не практикуется. В связи с этим приобретают актуальность экспрессные физико-химическое методы анализа для подтверждения постоянства химического состава ДЭ в промысловых лабораториях.

Методом инфракрасной (ИК) спектроскопии были изучены 25 образцов ДЭ торговых марок Азол, ДИН, Денмастер, Decleave, ИТПС, СНПХ, СОНДЕМ, Унокем, Химтехно и др. из продуктовой линейки основных поставщиков на отечественном рынке нефтепромысловой химии. Измерения проводились в режиме поглощения относительно воздуха в диапазоне 4000...650 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup> и усреднением по 4/64 сканам на ИК-Фурье спектрометре Thermo Nicolet iS5, оборудованном приставкой НПВО (ZnSe). Для каждого образца измерены спектры товарной формы и активной основы после высушивания в течение 2 ч при 105 °C.

Состав растворителя влияет на растворимость и диспергируемость ДЭ в воде. Интенсивные полосы поглощения валентных и

деформационных колебаний ОН-группы воды/метанола, связей С-О метанола и С-Н бензольного кольца отмечаются в спектрах товарных форм около 3400 см<sup>-1</sup>, 1650 см<sup>-1</sup>, 1030 см<sup>-1</sup> и 740...640 см<sup>-1</sup>. Установлено, что для 90% химреагентов растворителем служат смеси метанола с водой (6 образцов), водой и толуолом, *о*-ксилолом (8 образцов) либо только ароматическими соединениями (7 образцов). В четырех композициях растворителем являются чистый метанол или толуол.

Интерпретация спектров активной основы исследованных ДЭ показала, что в 24 из 25 случаев преобладающим компонентом выступают сополимеры окисей этилена и пропилена. Моделирование области поглощения валентных колебаний связей С–Н 3000...2800 см<sup>-1</sup> суммой функций Лоренца позволило выделить вклады метиленовых и метильных групп и ранжировать химреагенты по отношению площадей пиков СН<sub>2</sub>/СН<sub>3</sub>, пропорциональному доле окиси этилена в сополимере. В свою очередь, длина полимерной цепи обратно пропорциональна отношению площадей ОН/(СН<sub>2</sub> + СН<sub>3</sub>). Из литературы известно, что от обоих этих параметров зависят фазовое распределение и кинетика сброса воды при введении в эмульсию сополимеров данного типа.

Примерно в половине ДЭ активная основа содержит от 3 до 10% ароматических соединений, вероятней всего представленных Неонолами, с характеристическими полосами поглощения связей С=С 1,4-дизамещенного бензольного кольца в области 1610...1510 см<sup>-1</sup>. Положение и высота пика С=О при 1740...1730 см<sup>-1</sup> в спектрах сухих остатков четырех ДЭ свидетельствует о присутствии 1..5% сложных эфиров глицерина и жирных кислот. Добавки, как правило, отвечают за усиление действия главного компонента — повышение четкости границы раздела, улучшение прозрачности воды, полноты отмыва нефти от солей.

Настоящая работа продолжает ранее опубликованное исследование авторов, посвященное систематическому изучению состава ингибиторов коррозии для нефтедобычи методом ИКспектроскопии НПВО. Полученные результаты подтверждают практическую ценность выбранного подхода для идентификации рецептуры нефтепромысловых химреагентов по «отпечатку пальца» функциональных групп растворителя и активной основы, который может быть реализован на компактном и относительно недорогом оборудовании в условиях месторождения.

# РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗ В ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ

А.Р. Ракитин, С.А. Киселев, И.В. Литвинец, К.Х. Паппел, И.Р. Долгов, Д.С. Полубоярцев, А.Г. Скрипкин

## АО «ТомскНИПИнефть»

Традиционным методом исследования кинетики и качества разделения водонефтяных эмульсий в лаборатории выступает «бутылочный тест», в ходе которого визуально оценивается положение границы раздела нефть/вода, отбираются пробы нефти на содержание остаточной влаги и воды для определения растворенных нефтепродуктов. Недостаток такого подхода состоит в получении лишь интегральных и точечных значений показателей разделения, в то время как для точной настройки математических моделей процессов гравитационной сепарации в технологических аппаратах необходим полный фазовый профиль по всей высоте столба жидкости.

Рентгенография — неразрушающий метод контроля, нашедший широкое применение в науке о материалах и медицине. Современные рентгеновские установки с плоскопанельными детекторами сцинтилляционного типа дают возможность измерять содержание рентгеноконтрастных компонентов в оптически непрозрачных средах с разрешением в доли миллиметра. Длительность формирования изображения составляет менее секунды, что позволяет проследить за процессом разрушения эмульсии в реальном времени. В АО «ТомскНИПИнефть» накоплен большой опыт фильтрационных исследований керна с рентгеновским контролем насыщенности различными типами флюидов.

Эксперименты проводились на рентгеновском сканере насыщенности установки для определения фильтрационно-емкостных свойств керна «ПИК-АЭИ Геологика» с напряжением источника излучения 120 кВ и пространственным разрешением детектора 200 мкм. Объектом исследований служила водонефтяная эмульсия, приготовленная из легкой малосмолистой нефти одного из месторождений Восточной Сибири и раствора NaI с концентрацией 212 г/л и плотностью 1189 кг/м<sup>3</sup> для усиления рентгеновского контраста. Разделение эмульсии изучалось без деэмульгатора, а также с добавлением 5 и 10 г/т химреагента Азол 6002 С.

Анализ 2D-теневых изображений прямоугольной кюветы с образцом, записанных с интервалом 3...60 мин, позволяет регистриро-

вать динамику разнонаправленного движения нефти и воды в процессе сепарации. В отличие от визуального контроля, характер поглощения рентгеновского излучения в деталях демонстрирует картину вертикальной неоднородности внешне неизменных слоев жидкости, которая особенно заметна на начальном этапе коалесценции глобул воды. Сделанные наблюдения свидетельствуют о том, что добавление обезвоживающего химреагента приводит к увеличению скорости процессов коалесценции, выражаясь в сокращении времени перераспределения воды в нижнюю часть кюветы и снижении толщины слоя концентрированной эмульсии (т.н. «промежуточный слой») в 2...3 раза после 120 мин. Имея точные данные о концентрации воды по вертикальной координате в любой момент времени можно оценить кинетику процесса обезвоживания и определить параметры подготовки фаз.

С целью описания полученных результатов выполнялось математическое моделирование процесса разрушения эмульсии. Для перераспределения капель воды по размерам (коалесценции) использовали дискретный аналог уравнения популяционного баланса. Система дифференциальных уравнений относительно пространственной координаты решалась методом конечных разностей, временной координаты — методом Рунге-Кутты 4 порядка. Подбор коэффициентов модели проводился методом Нелдера-Мида. По итогу настройки модели были определены оптимальные значения коэффициентов, представляющих бинарную и поверхностную коалесценцию при осаждении капель. По своему физическому смыслу эти параметры характеризуют прочностные характеристики бронирующей оболочки на поверхности водяных глобул.

Эксперименты на простой геометрии в статических условиях являются прообразом исследований поведения эмульсии в более реалистичных макетах нефтегазовых сепараторов со специальными элементами для разделения фаз, где по аналогии с установкой подготовки нефти жидкость может двигаться с заданной скоростью.

# ОПЫТ ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ РЕАГЕНТОВ-КОАГУЛЯНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОДТОВАРНОЙ ВОДЫ В УСЛОВИЯХ ОБЪЕКТОВ ПОДГОТОВКИ ВОДЫ ООО «ХАРАМПУРНЕФТЕГАЗ»

В.Н. Рафиков<sup>1</sup>, О.В. Южаков<sup>2</sup>, С.Д. Солодов<sup>3</sup>, А.Н. Колеватов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>OOO «ТННЦ» <sup>2</sup>OOO «Харампурнефтегаз» <sup>3</sup>ЗАО «ИННЦ»

Эксплуатация зрелых нефтяных месторождений в II-IV стадиях разработки сопровождается извлечением значительного объема попутно-добываемой воды. Эта вода, отделенная от нефти на УПН, загрязнена углеводородами (нефтью). Нефть диспергирована в воде, т.е. загрязненная вода фактически представляет собой эмульсию «нефть в воде». На подавляющем большинстве нефтяных месторождений добываемую вместе с нефтью воду закачивают в подземные горизонты: в продуктивные пласты для интенсификации добычи нефти путем поддержания пластового давления либо (реже) в поглощающие горизонты для захоронения. Присутствие нефти в закачиваемой в пласт воде нежелательно как по технологическим, так и по экономическим причинам. [1] Во-первых, нефть снижает приемистость пласта, оседая на породе и закупоривая поры, во-вторых для восстановления приемистости требуется проведение дополнительных мероприятий.

В работе исследована эффективность реагентов-коагулянтов в количестве 7 шт. для условий объектов подготовки воды месторождений ООО «Харампурнефтегаз», где подготовка воды осуществляется методом отстаивания. Испытуемые химические реагенты были представлены органическими полиэлектролитами и полимерами, а также неорганическими солями алюминия.

Целью работы являлось определение технологически эффективных химических реагентов-коагулянтов, представленных заводами-производителями и направленных на эффективную очистку подтоварной воды на объектах ООО «Харампурнефтегаз». Характеристики объектов испытаний представлены в таблице №1.

Таблица 1 – Характеристики объектов испытаний

Характеристики	Наименование объекта подготовки					
объекта	1	2	3	4	5	
Температура подготовки, °С	18-20	25-40	19-30	20-30	20-30	
Время отстоя, ч	28	1,8	0,5	0,5	0,5	
Применение деэмульгатора	Да	Да	Да	Да	Нет	
КВЧ, мг/л	22	24	26	28	30	
Остаточные нефтепродукты, мг/л	45	41	40	49	45	

Критериями эффективности реагентов являлось требование технологического регламента, не более 15 мг/л нефтепродуктов и не более 15 мг/л КВЧ.

Испытания проводились свежеотобранных на подтоварных водах, отобранных на выходе из аппаратов подготовки нефти ООО «Харампурнефтегаз», где происходит естественное водоотделение из поступающей на установку водонефтяной эмульсии (ВНЭ). Испытания реагентов-коагулянтов проводились при дозировках 25-75 г/м<sup>3</sup> обрабатываемой жидкости.

Подтоварная вода, подлежащая испытанию, помещалась в мерный цилиндр вместимостью 1000 см3. Затем дозировалось рассчитанное количество реагента-коагулянта при помощи дозатора. По истечению времени, соответствующего времени отстоя подтоварной воды на соответствующем объекте испытаний, с серединного уровня отбиралась проба подтоварной воды. Полученную пробу анализировали на содержание нефтепродуктов и КВЧ.

Анализ результатов проведенных испытаний показал следующее:

- обработка подтоварной воды лучшими образцами реагентовкоагулянтов для объектов №1 и №2 обеспечивает существенное снижение значений остаточного содержания нефтепродуктов и КВЧ менее 20 мг/л при их среднем расходе 75 г/м3 обрабатываемой жидкости;
- При дозировках, равных 25 г/м $^3$  и 50 г/м $^3$  обрабатываемой жидкости, все испытуемые реагенты-коагулянты не достигли требуемых значений критериев эффективности;
- для объектов с наименьшим временем сепарации (№№3, 4 и 5) испытуемые реагенты-коагулянты не оказали заметного влияния на качество подтоварной воды;

- для условий объектов подготовки воды ООО «Харампурнефтегаз» реагенты-коагулянты на основе водно-спиртовых растворов полигидроксида алюминия наиболее эффективны по сравнению с остальными испытуемыми реагентами.
- по результатам лабораторных испытаний полиэлектролит Унокем 40500 марка А был рекомендован к проведению опытно-промышленных испытаний на объекте № 1, с целью подтверждения эффективности, установления минимальной эффективной дозировки и получения окончательных данных для технико-экономического обоснования промышленного применения.

#### Список литературы

1. А.Н. Маркин, Р.Э. Низамов, С.В. Суховерхов. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. -2011. – С. 229.

# ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ИЗОЛЯЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ ЗОН ПОГЛОЩЕНИЯ

А.В. Рахимова $^1$ , О.И. Валиева $^1$ , И.Б. Давлетбердина $^1$ , Б.М. Габбасов $^1$ , Р.Ф. Газиев $^1$ , Е.А. Левченко $^1$ , А.О. Ширская $^1$ , А.А. Горбунова $^2$ 

 $^{1}OOO$  «РН-БашНИПИнефть»  $^{2}OOO$  «Башнефть-Добыча»

При бурении скважин имеются различные осложнения. Самая распространенная — поглощение бурового раствора, при этом закачиваемая промывочная жидкость, проникает в пласт частично или полностью, что характерно для пористых пород.

В связи с этим, применяют кольматирующие составы, которые упрочняют ствол скважины и предотвращают поглощение.

Как показывает анализ бурения скважин в Республике Башкортостан, временные затраты на ликвидацию поглощений различной интенсивности в среднем составляют 10,9-15%. В связи с этим, выбор эффективной технологии на стадии планирования работ, а также при определении фактических данных по поглощению на сегодняшний день является актуальной задачей, реализация которой позволит в дальнейшем значительно улучшить технико-экономические показатели буровых работ.

На основе анализа перспективных технологий по ликвидации поглощений, лабораторных исследований составов и опытнопромысловых работ были подобраны критерии выбора изоляционных технологий для ликвидации поглощений применительно к горно-геологическим условиям месторождений ООО «Башнефть-Добыча». Сформированные критерии вошли в основу технических и квалификационных требований, предъявляемых сервисным подрядчикам в рамках лабораторных испытаний на этапе оценки технических частей заявок участников закупок сервиса по ликвидации поглощений.

Тестирования проводили в лаборатории ООО «РН-БашНИПИнефть». В рамках закупочной процедуры заявились 4 сервисных подрядчика. От каждого претендента было предложено по два состава с возможностью регулирования их свойств по плотности и срокам структурообразования при условии сохранения ими первоначально заявленных характеристик. В результате проведенных испытаний Заказчиком была получена информация с полным

описанием следующих свойств: описание внешнего вида кольматационных материалов (исходных компонентов), рецептура составов с указанием времени их приготовления, определение сроков структурообразования посредством визуального наблюдения и вискозиметрическим методом с построением кривой набора вязкости, блокирующая способность составов для ликвидации поглощений на тестере проницаемости тампонирующих материалов на щелевых дисков с отверстиями размером от 0,8 мм до 10,0 мм. Проделанная работа позволила Заказчику обоснованно подойти к выбору наиболее подходящих технологий для ликвидации поглощений, опираясь не только на техническую сопроводительную документацию, предоставляемую сервисными подрядчиками, но и на результаты проведенных лабораторных испытаний. В процессе проведения работ по ликвидации поглощений планируются повторные тестирования с целью контроля фактически применяемых на месторождениях ООО «Башнефть-Добыча» составов выбранного сервисного подрядчика для подтверждения эффективности используемых кольматационных материалов требованиям технического задания и скважинным условиям.

Дальнейшее тиражирование подобного опыта проведения предквалификационных лабораторных испытаний, а также тестирований на этапах входного и инструментального контроля качества применяемых составов позволит эффективно развивать сервис по ликвидации поглощений, как направление в сфере оказания услуг при строительстве скважин.

#### Список литературы

- 1. Рябоконь С.А., Вольтере А.А., Сурков А.Б., Глущенко В.Н. Жидкости глушения для ремонта скважин и их влияние на коллекторские свойства пласта. //Сер. нефтепромысловое дело. М: ВНИИОЭГОГ, 1989. 44 с.
- 2. Клещенко И.И., Зозуля Г.П., Ягафаров А.К., Овчинников В.П. Теория и практика ремонтно-изоляционных работ в нефтяных и газовых скважинах // Тюмень: ТюмГНГУ, 2010.-386 с.

# ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ В ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПО ПОДБОРУ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

В.Д. Саранцева, А.Г. Бадамшин, Л.Е. Каштанова

#### ООО «РН-БашНИПИнефть»

Основная цель Компании «НК «Роснефть»» поддержание операционной привлекательности и сохранение рентабельности добычи нефти. Применение химических реагентов на всех стадиях добычи и подготовки нефти является одной из затратных частей. Ассортимент, а также торговые марки производимых реагентов для нефтегазовой отрасли постоянно растет, как растут и объемы их производства и потребления. Что в свою очередь приводит к увеличению трудозатрат при лабораторных испытаниях по определению технологической эффективности реагентов при подборе альтернативной нефтепромысловой химии. В большинстве случаев нефтепромысловые химические реагенты представляют собой смесь растворителей и промышленно производимых действующих веществ, количество новых видов которых практически не меняется. Таким образом, возникает необходимость в оптимизации процесса лабораторных исследований.

Цель работы — оценка возможности и перспективы применения альтернативных методов ТСХ и ИК-спектроскопии в лабораторных исследованиях по подбору химических реагентов.

Выбор данных методов анализа был обусловлен тем, что метод тонкослойной хроматографии является простым и эффективным способом анализа, не требующим сложного лабораторного обеспечения. ИК-спектроскопия была применена для более углубленного анализа химических реагентов и подтверждения полученных результатов методом ТСХ. Следует отметить, что методом ТСХ анализируются только «тяжелые», высококипящие компоненты химических реагентов, без учета растворителя.

При апробации метода ТСХ были проанализированы 25 торговых марок деэмульгаторов, применяемых в Компании «НК «Роснефть»». Нами установлено, что разные торговые марки деэмульгаторов для отдельных месторождений Компании идентичны по характеру пятен, то есть по типу действующих веществ. Дальнейшие лабораторные исследования с применением ТСХ и ИК-

спектроскопии пяти различных деэмульгаторов подтвердили применимость выбранных методов, тем самым было доказано, что идентичные реагенты по действующему веществу проявляют идентичные свойства.

На основе полученных результатов методом ТСХ и ИКспектроскопии была предложена усовершенствованная процедура, которая предполагает предварительные лабораторные исследования и отбор химических реагентов для последующего прохождения независимых лабораторных исследований.

Таким образом, предложенная усовершенствованная процедура по подбору химических реагентов для независимых лабораторных исследований является перспективной и менее трудозатратной, а представленные методы — перспективными при выборе эффективных реагентов других классов нефтепромысловых химических реагентов.

#### ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ДОБЫЧЕ ГАЗА

М.А. Семенов<sup>1</sup>, У. Мирзакимов<sup>1</sup>, А. Семенов<sup>2</sup>, Д. Колотова<sup>3</sup>, М.А. Варфоломеев<sup>1</sup>, А.С. Стопорев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

<sup>2</sup>РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

<sup>3</sup>МГТУ

Остановка добычи углеводородных ресурсов при формировании газовых гидратов является актуальной промышленной проблемой. Традиционные термодинамические ингибиторы, такие как метанол и гликоли характеризуются высокой дозировкой (затраты на транспортировку данных реагентов и их хранение на промысле) и пагубным воздействием на окружающую среду. Разработка и внедрение кинетических ингибиторов гидратообразования, зачастую представленных полимерными соединениями, с их способностью замедлять появление первых центров кристаллизации гидратов (нуклеация) и их дальнейший рост рассматривается в качестве экономически эффективной альтернативы химических антигидратных реагентов. Фактическая эффективность кинетических ингибиторов гидратообразования зависит от таких факторов, как их химическая структура, молекулярная масса, пространственная конфигурация в растворе, концентрация, давление и температуру, применение других добавок (например, синергетиков) и т. д.

Недавно было обнаружено, что в качестве комплексных антигидратных реагентов могут применяться как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные ионные соединения. В частности, использовались ионные жидкости, представляющие собой соли, состоящие из крупных органических катионов и неорганических анионов. Они хорошо растворимы в воде, нелетучи и менее токсичны, чем метанол (наиболее распространенный термодинамический ингибитор гидратов), с сопоставимой термодинамической способностью ингибирования. Предполагается, что природа аниона в ионных соединениях определяет способность ингибировать формирование газовых гидратов по термодинамическому механизму. В то же время структура катиона влияет на процесс формирования центров кристаллизации гидратов. Хотя известны примеры применения полимеров и ионных жидкостей по отдельности, систематическое ис-

следование влияния на процессы гидратообразования высокомолекулярных соединений, сочетающих в себе и полимеры, и ионные жидкости (ионные полимеры), практически не проводилось. Более того, вопрос влияния соотношения концентраций разных ионных полимеров на их способность замедлять процесс формирования гидрата остается открытым.

В настоящей работе изучено формирование гидрата модели природного газа из растворов природных полимеров (желатин, альгинат натрия) и их смесей как друг с другом, так и с коммерческим кинетическим ингибитором гидратообразования на основе сополимера поливинилпирролидона и поливинилкапролактама. Применение биополимеров позволяет, во-первых, решить вопрос токсичности и биодеструкции реагента, во-вторых, изучить влияние суммарной концентрации биополимеров и их соотношения на нуклеацию и рост гидрата, в-третьих, снизить дозировки коммерческих антигидратных реагентов. Анализ полученных данных позволяет предположить наличие экстремальной зависимости (с максимумом эффективности) переохлаждения, требуемого для формирования гидратов, в зависимости от соотношения биополимеров. Поскольку изучаемые природные полимеры являются ионными, наиболее вероятно, что при данном соотношении (с максимальной эффективностью) наблюдается максимальное количество взаимодействий между фрагментами молекул полимеров (желатина и альгината натрия) вплоть до формирования стехиометрических комплексов протеинполисахарид (по соотношению ионных групп), что, безусловно, влияет на конформацию данных соединений в растворе.

Таким образом, выявлено влияние полимерных аналогов ионных жидкостей на нуклеацию и рост гидратов. Варьирование концентрации ионных биополимеров и их соотношения позволяет всесторонне изучить влияние таких параметров, как содержание полимеров в растворе, наличие и характер взаимодействий между их молекулами на формирование газовых гидратов. Более того, природные полимеры могут выступать в роли эффективных синергетиков коммерческих антигидратных реагентов. Дальнейшие исследования позволят раскрыть механизм ингибирования нуклеации гидратов поли (ионными) соединениями и разработать эффективные реагенты для предупреждения формирования гидратов.

Исследования проводились в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-00230).

#### КОНТРОЛЬ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ДОБЫЧИ И ТРАНСПОРТИРОВКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

М.А. Семенов, А.С. Стопорев, Р.С. Павельев, М.А. Варфоломеев

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

В настоящее время в Российской Федерации добыча нефти и газа территориально смещается в сторону Северных регионов и Арктического шельфа, в связи с открытием новых крупных месторождений. Например, в начале 2023 года анонсировано открытие нового «Мухтинского» месторождения в Якутии. Также, в частности, дочерняя компания Роснефти «Таас-Юрях Нефтегазодобыча» открыла новое крупное нефтегазоконденсатное месторождение «Кубалахское» с запасами газа более 9,5 млрд. м<sup>3</sup>. Однако, суровые условия добычи и транспортировки углеводородного сырья, низкие пластовые температуры, особые экологические требования и отсутствие достаточной инфраструктуры в вышеуказанных территориях диктуют иные подходы для полномасштабного освоения разведанных запасов. Поэтому в данной работе мы рассмотрим проблему, связанную с высоким давлением и низкими температурами, а также обводненностью в процессе добычи и транспортировки углеводородов – это проблема образования газовых гидратов. Газовые гидраты являются соединениями включения, состоящими из молекул воды, связанных между собой водородными связями в ячеистые структуры, внутри которых содержатся гостевые молекулы газа. Неконтролируемое образование гидратов может привести к закупорке транспортного трубопровода, различного оборудования и даже скважин, что зачастую приводит к аварийным ситуациям. Нынешние способы борьбы с гидратными осложнениями основаны на предотвращении образования данных соединений путем введения большого количества термодинамического ингибитора гидратообразования (ТИГ) (например, метанола) или работы за пределами зоны стабильности гидратов (при транспортировке, например, за счет подогрева трубопровода). Однако, вышеупомянутые методы менее экономичны, не экологичны и/или непрактичны, например, для глубоководных технологий.

В настоящее время в нефтегазовой промышленности растет понимание того, что гидратные частицы в потоке сами по себе не обязательно являются проблемой. Если частицы не осаждаются на сте-

нах трубопровода или оборудования и не оказывают большого влияния на характеристики потока (то есть их влияние на вязкость потока флюидов невелико), они способны перекачиваться вместе с остальными жидкостями, не создавая проблемной ситуации и не образуя пробки. Таким образом, одним из способов стабилизации потока флюидов является контролируемый процесс получения частиц газовых гидратов, которые в ходе формирования и транспортировки не подвергались бы агломерации с образованием пробки и не осаждались бы на стенках трубопровода.

Для поддержания контролируемого потока гидрата с нефтью нами предложен способ транспортировки, включающий добавление в поток флюидов различных реагентов, ускоряющих процесс гидратообразования (кинетические промоторы гидратообразования) и повышающих стабильность гидратов (термодинамические промоторы гидратообразования), а также предотвращающих агломерацию данных гидратных частиц (антиагломеранты) [1]. На основании данного подхода нами будет представлено экспериментальное подтверждение возможности получения гидратов под реальные условия транспортировки углеводородов путем подбора промотора.

С другой стороны, токсичность применяемого ингибитора гидратообразования (метанола) и связанные с этим расходы принуждают нефтегазовые компании заниматься поиском новых реагентов и ставить стратегические задачи по снижению количества метанола на промысле. В научной литературе имеется множество экспериментальных данных для наиболее известных ТИГ, а также активно разрабатываются ингибиторы кинетического действия (КИГ). Однако большинство работ проведены на дистиллированной воде и на чистом метане или на упрощенной газовой смеси (метан-этан, метан-пропан), тогда как на реальных объектах (месторождениях) вода зачастую минерализована и добываемый/транспортируемый газ имеет сложный состав. Следовательно, необходимо проводить экспериментальные работы с учетом реальных условий добычи или транспортировки на реальных объектах.

Таким образом, в данной работе будут раскрыты некоторые подходы по контролю гидратообразования в процессах добычи и транспортировки углеводородов, а также рассмотрены особенности определения влияния ТИГ и КИГ на условия гидратообразования в процессах добычи углеводородов.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030).

Список литературы
1. Патент на изобретение 2757196 С1, 11.10.2021. Заявка № 2021111400 от 22.04.2021. Способ транспортировки нефти с высоким газовым фактором с использованием контролируемого потока гидратов.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

М.А. Силин, Л.А. Магадова, Л.Ф. Давлетшина, К.А. Потешкина

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, НОЦ «Промысловая химия»

Применение водных растворов полимеров в процессах нефтегазодобычи является неотъемлемой частью эксплуатации многих нефтяных и газовых месторождений. Водорастворимые полимеры (ВРП) зарекомендовали себя, в первую очередь, возможностью регулирования реологических свойств технологических жидкостей, применяемых на всех стадиях нефтегазового производства. Благодаря различному происхождению и наличию всевозможных функциональных групп существует широкий ассортимент ВРП: полинеионогенные ВРП, которые растворяются за счет водородных связей между кислородом оксиэтильных фрагментов полимерной цепи и молекулами воды; полиионогенные ВРП, диссоциирующие на ионы в водных растворах, с образованием полианиона или поликатиона и соответствующих низкомолекулярных противоионов.

Специфику поведения растворов ВРП объясняют закономерности коллоидной химии, описывающие растворение полимера как постепенное набухание и раскручивание «статистических клубков» макромолекул, которые являются дисперсной фазой, несмотря на то, что раствор представляет собой однофазную термодинамически и агрегативно устойчивую гомогенную систему.

Актуальной задачей в настоящее время является поиск полимерных технологических жидкостей с ПАВ и другими добавками для условий конкретных месторождений.

Научно-образовательный центр «Промысловая химия» при РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина постоянно актуализирует рецептуры согласно современным проблемам, существующим в области повышения нефтеотдачи пластов и ремонтно-изоляционных работ.

Ниже выделены наиболее существенные проблемы и описаны пути их решения, предложенные в нашем центре:

1. Поиск полимера с низким временем растворения и высокими реологическими характеристиками для возможности подготовки однородного низкоконцентрированного состава большого объема. Решить данную проблему позволяет создание суспензионного раствора ПАА, обеспечивающего дозирование полимера в скважину

без использования специальной техники для приготовления раствора полимера.

- 2. Изучение эффективных комбинаций полимеров, с целью обеспечения высоких реологических свойств, при низких концентрациях реагентов. Технологическим решением может являться создание раствора, обеспечивающего концентрирование частиц полисахарида в промытых зонах призабойной зоны пласта нагнетательной скважины, с последующим набуханием в пластовой и закачиваемой воде с увеличением вязкости.
- 3. Для увеличения эффективности технологий выравнивания профиля приемистости и ремонтно-изоляционных работ необходимо создание комбинаций полимеров и различных дисперсных частиц, с целью закупоривания трещин. Данная задача решается поиском таких минеральных дисперсных частиц, которые не позволяют языку геля проскальзывать по трещине за счет особенности строения поверхности.
- 4. Создание селективных водоизоляционных составов для тампонирования высокопромытых зон. Разработка эмульсионного комбинированного состава на основе полиакриламида, состоящего из ПАВ-полимерного и сшивающего комплексов, который является устойчивой дисперсией эмульсионного ПАА в углеводороде, позволила получить высоковязкую селективную систему.
- 5. Разработка маловязких жидкостей для гидроразрыва пласта. Создана система на основе ВРП и ПАВ, отличающаяся быстрым растворением и высокой степенью очистки проппантной пачки и имеющая низкие потери давления на трение.

Перечисленные составы, в большинстве случаев, содержат синтетические водорастворимые полимеры, в основном, полиакриламид, однако, до сих пор в РФ нет собственного большого производства. Поэтому еще одной актуальной задачей является поиск российских аналогов полимеров в перечисленных направлениях и подбор эффективных рецептур.

\*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению №075-15-2022-300 от 18.04.2022 в рамках программы развития НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты».

#### ПРИРОДА КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА НЕФТЕПРОМЫСЛОВОМ ОБОРУДОВАНИИ

В.Д. Ситдиков, А.В. Малинин, И.В. Миронов, И.В. Валекжанин, А.А. Николаев, А.К. Макатров

#### ООО «РН-БашНИПИнефть»

Одной из ключевых задач, возникающих при добыче и транспортировке нефти, является борьба с образованием минеральных отложений на нефтепромысловом оборудовании. В частности, минеральные отложения в процессе транспортировки флюидов имеют негативные последствия, часто приводят к ручейковой (канавочной) коррозии, понижая долговечность и безопасность эксплуатации нефтепромыслового оборудования. Для борьбы с коррозией и образованием минеральных отложений обычно используют различные ингибиторы, которые отличаются компонентным составом, а расширение условий их применения отражается в дороговизне самой продукции. С другой стороны, минеральные отложения, обнаруженные на том или ином участке нефтепромыслового оборудования, могут отличаться природой их образования. В частности, в одних случаях они могут быть привнесены из пласта вместе с флюидами при добыче, а в других условиях могут осаждаться внутри оборудования. В этой связи, знание природы образования минеральных отложений помогает эффективнее с ними бороться, оптимизируя как процесс добычи, так и подбор необходимого типа ингибиторной защиты. Последнее является особенно актуальным в нефтедобыче, поскольку подбором необходимого ингибитора коррозии для конкретной скважины месторождения можно заметно снизить экономические затраты при борьбе с отложениями.

В данной работе авторы предлагают использовать метод рентгеноструктурного анализа (РСА) для установления природы образования нефтепромысловых отложений на примере карбоната кальция. В частности, авторами впервые показано, что сравнительные дифрактограммы природных и техногенных карбонатных минеральных отложений существенно отличаются по физическим уширениям дифракционных профилей. Установлено, что для природных карбонатных минералов характерны узкие рефлексы с хорошим разрешением дублетных линий, в то же время у техногенных минералов дифракционные максимумы гораздо уширены. Прецизионный анализ дифрактограмм показал, что причинами таких нетипичных уширений рефлексов у техногенных минеральных отложений являются их

относительно малый размер кристаллитов и высокие микроискажения кристаллической решетки, по сравнению с их природными аналогами. Установлено, что данные РСА микроструктурных характеристик минералов позволяют установить природу образования минералов на нефтепромысловом оборудовании. Для верификации обнаруженного факта также были проведены визуальные исследования с привлечением метода растровой электронной микроскопии. Кроме того, показано, что данная работа имеет практическое применение, поскольку знания о природе минеральных отложений позволяют выбрать оптимальные с точки зрения цены и качества ингибиторы коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования.

### ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНОГО ЭФИРА НЕЙТРАЛЬНОГО ЛИГНОСУЛЬФОНАТА И АМИЛОПЕКТИНА КРАХМАЛА

Г.А. Тептерева, А.А Журавлева, И.Ф. Лукманова

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Сложные эфиры крахмалов получены реакцией этерификации между их спиртовыми гидроксильными группами и ацилирующими или фосфолирующими агентами, в качестве которых в работе использован анион лигносульфоновой кислоты в составе продукта химической переработки древесины — лигносульфоната.

При взаимодействии амилопектиновой фракции крахмала с лигносульфоновой кислотой (продуктом гидролиза лигносульфоната в щелочной среде) нами получен лигнокарбоксиэфир крахмала в две стадии:

стадия 1- окисление первичных гидроксильных групп крахмала пероксидом водорода с получением карбоксикрахмала по следующей методике:

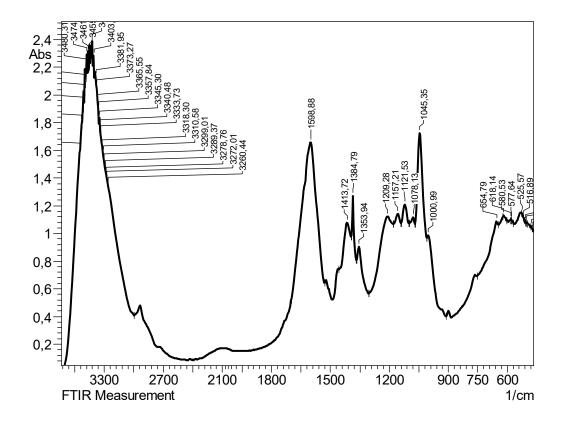
- навеску модифицированного крахмала (амилопектина) растворили в объеме дистиллированной воды, полученную вязкую смесь поместили в термостойкую коническую колбу (1) с притертой пробкой, объемом 100 см<sup>3</sup>, куда для разжижения вязкой смеси внесли объем перекиси водорода.

стадия 2 — сульфатирование карбоксикрахмала тиосульфатом натрия и гидролизованным лигносульфонатом с высаждением осадка лигнокарбоксикрахмала этиловым спиртом по методике:

-навеску разжиженной пероксидом водорода смеси поместили в термостойкую коническую колбу (2) объемом 100 см<sup>3</sup> с притертой пробкой, куда внесли раствор тиосульфата натрия и навеску лигносульфоната, выдержали 20 минут при перемешивании в условиях комнатной температуры. Затем колбу поместили в водяной термостат на 1 час и выдержали при t=50-70 °C, при периодическом перемешивании. Затем колбу быстро охладили, содержимое перенесли в объем этанола, выпавший осадок количественно перенесли в делительную воронку и промыли водным раствором этанола. После разделения смеси осадок отделили и нейтрализовали до рН 8-9.

Далее провели очистку от низкомолекулярных примесей на целлофановых мембранах до отсутствия реакции на сульфат-ион. Полученный субстрат высушили при комнатной температуре; обра-

зец субстрата спрессовали в таблетку с КВr и сняли ИК-спектры на ИК-Фурье-спектрометре в диапазоне частот 400-4000 см<sup>-1</sup>.



Подтверждение образования лигнокарбоксиэфира крахмала установлено по наличию сульфоэфирных групп в составе модифицированных крахмалов и отражено на ИК-спектре полосами поглощения при  $822 \text{ cm}^{-1} \left( v_{\text{C-O-S}} \right)$  и  $1240 \text{ cm}^{-1} \left( v_{\text{S=O}} \right)$ .

Полученный лигнокарбоксиэфир крахмала является основой реагентной системы ЛКР-1, применяемой при строительстве нефтегазодобывающих скважин в условиях набухающих интервалов горных пород. Эффективность реагентной системы ЛКР-1 подтверждена результатами испытаний в промысловых условиях.

#### МЕТОД ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ОПРЕДЕЛЕНИИ СОСТАВА ГЕМИЦЕЛЮЛОЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Г.А. Тептерева, А.А Журавлева, И.Ф. Лукманова

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

В исследовании состава современных нейтральных лигносульфонатов, свойства которых значительно отличаются от лигносульфонатов традиционной бисульфитной варки, практический интерес представляет состав углеводной части, а именно, компонентный состав гемицеллюлоз (нецеллюлозных полисахаридов).

В общем случае, состав гемицеллюлоз представлен такими полисахаридами, как арабинаны, ксиланы, глюканы, ксилоглюканы, маннаны, арабиногалактаны, глюкоманнаны, галактоглюкоманнаны, некоторые галактаны, полиуроновые кислоты и др., названия которых являются производными от названий аналогов мономерных звеньев основной цепи макромолекулы.

В природе гемицеллюлозы сопутствуют целлюлозе, пектиновым веществам и другим структурным полисахаридам клеточных стенок растений. В холодной воде гемицеллюлозы, как правило, нерастворимы и этим отличаются от водорастворимых полисахаридов, камедей, слизей и пектиновых веществ (полиуронидов). Признаками присутствия гемицеллюлоз являются наличие нерастворенного лигнина, значительных количеств уксусной кислоты и ее натриевой соли в составе нейтральных лигносульфонатов. О присутствии гемицеллюлозы может свидетельствовать наличие в составе сульфитных щелоков мономерных звеньев - моносахаридов, физикохимические свойства которых оказывают непосредственное влияние на химические свойства сульфитных щелоков. Например, ксиланы (пентозаны  $(C_5H_8O_4)_n$ .) преобладают в лиственных породах древесины, а также однолетних растениях и гидролизуются до пентоз, дающих при гидролизе в качестве основного моносахарида – Dксилозу.

Гемицеллюлозы классифицируют по: месту нахождения (гемицеллюлозы древесины хвойных пород, гемицеллюлозы древесины лиственных пород, гемицеллюлозы коры, гемицеллюлозы древесной зелени); биохимической роли; химической структуре (однородные, смешанные — построенные из остатков двух и более моносахаридов); химическому характеру (нейтральные — макромолекулы, которые построены только из остатков моносахаридов; кислые — содержащие в составе макромолекул остатки уроновых кислот); природе главных остатков моносахаридов. Последний тип классификации является актуальным для представленной работы, где методом тонкослойной хроматографии выделены пентозаны и гексозаны.

Целью работы является определение процентного содержания моносахаридов в пробах лигносульфонатов.

Экспериментальная часть заключается в применении метода тонкослойной хроматографии к исследованию проб лигносульфонатов, представительность которых обеспечивается встряхиванием и квартованием всего объема пробы и затем взятием навески с точностью 0,01 г.

Навеску растворяли в среде слабощелочного раствора NaOH (0,01 M) с доведением рН раствора до 7,5–8,0; обрабатывали водноорганической средой состава вода: (этанол, диметилсульфоксид, ацетон, изопропанол, этилацетат) в соотношении 1:1, с последующим перемешиванием и отстаиванием в течение 25-30 мин. После отстаивания, органический слой, содержащий ароматическую часты щелока, отбрасывали, а водный слой анализировали методом тонкослойной хроматографии.

В общем случае, проба вносилась на линию старта хроматографической пластинки Silufol—UF с помощью микрошприца, высушивалась в токе воздуха. Пластинка с пробой вносилась в хроматографическую камеру и, после прохождения фронта элюента (смеси уксусной кислоты, бутанола, воды в соотношениях 10:10:5), до линии финиша и испарения растворителя, детектировалась первоначально в парах кристаллического йода, а затем, с целью дополнительного выявления пятен, под УФ-лампой.

Углеводы проявлялись в виде пятен сине-коричневого цвета. Идентификация пятен проводилась по величине коэффициента подвижности Rf с использованием данных литературных источников для идентификации моносахаридов [1]. Достоверность идентификации ксилозы в данной смеси растворителей дополнительно подтверждалась использованием ее фармакопейного препарата в качестве «свидетеля».

Данные экспериментов показали, что при использовании в качестве экстрагентов ацетона, этилацетата и изопропанола можно идентифицировать такие структурные звенья гемицеллюлоз, как ксилоза (Rf =0,37), рамноза (Rf =0,49); для экстрагентов этанола и диметилсульфоксида открыта дополнительно арабиноза (Rf =0,28).

Для проверки достоверности результатов измерений Rf при обнаружении моноструктурных звеньев гемицеллюлозы в составе ще-

локов, проведен обсчет для двух групп коэффициентов подвижности Rf методом математической статистики, по критерию Фишера, и установлена принадлежность групп одной генеральной совокупности при степени вероятности 0,95. В первую группу входили значения Rf для углеводов при использовании этанола и диметилсульфоксида в качестве растворителей, во вторую группу — для дополнительного ассортимента растворителей — ацетона, этилацетата и изопропилового спирта. Получены значения критерия Фишера при степени вероятности 0,95, для расчета дисперсии результатов эксперимента (F=4,5) меньше, чем табличные значения критерия Фишера (F=604), т.е. F<sub>расч</sub> < F<sub>табл.</sub>, что свидетельствует о принадлежности дисперсий результатов к одной генеральной совокупности.

Таким образом, при использовании этанола и диметилсульфоксида, в водной вытяжке лигносульфоната идентифицированы только представители класса пентозанов: ксилоза и рамноза, тогда как использование дополнительных растворителей (ацетон, изопропанол, этилацетат) позволило открыть в составе углеводной части, наряду с ксилозой и рамнозой, также арабинозу.

Указанное позволяет объяснить причины, по которым возникают осложнения при получении реагентов для нефтеотдачи (буровых реагентов) на основе нейтральных лигносульфонатов.

Список литературы

1. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. – М.: Мир, 1981. – 616 с. Пер. с англ.

#### ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ШЛАМАХ ТЭС КАК СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Г.А. Тептерева, Л.З. Рольник, И.А. Бахтигареев, И.Ш. Ишкарин, И.Н. Шкель, Б.Р. Минхаеров

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Потенциальным источником вторичного ванадийсодержащего сырья являются твердые продукты сгорания нефтяных углеводородов на тепловых электростанциях (ТЭС). Шламы, образующиеся при работе ТЭС на мазуте, являются потенциальными источниками вторичного сырья, содержащего соединения ванадия. Суммарный объем образования ванадийсодержащего шлама за последнее десятилетие вырос с 4,43 т. (2010 г.) до 10,39 т. (2020 г.).

Тепловая энергетика производит свыше 2/3 электроэнергии страны. Среди тепловых электростанций (ТЭС) различают конденсационные электростанции (КЭС) и теплоэлектроцентрали (ТЭЦ). Первые производят только электроэнергию, вторые — электроэнергию и тепло.

ТЭС, работающие на мазуте, ориентированы на центры нефтепереработки: Киришская ГРЭС, Волжская ТЭЦ-1, Ново-Салаватская и Стерлитамакская ТЭЦ в Башкирии. Шламы, скапливающихся в шламонакопителях, имеют химический состав, позволяющий перевести их из категории отходов в потенциальный сырьевой резерв для получения соединений ценных металлов.

При сжигании мазута в высокотемпературной зоне котлоагрегата образуются зольные остатки, где содержание  $V_2O_5$  достигает 20%. Шламы, полученные после нейтрализации образовавшихся на поверхности воздухонагревателя твердых продуктов сгорания, содержат до 10% оксида ванадия (V). Наибольшее содержание ванадия наблюдается в золе от сжигания мазута (около 2–3 мас. %).

Исследовались ванадийсодержащие зольные остатки, образующиеся при сжигании мазута и содержащие 4,56 мас. % ванадия в пересчете на  $V_2O_5$ .

Существенное различие растворимости в воде основных компонентов зольных остатков ТЭС обусловливает возможность использования гидрометаллургических и комбинированных способов их переработки. Основными стадиями гидрометаллургического способа переработки ванадийсодержащих промышленных отходов яв-

ляются выщелачивание основных компонентов шламов и выделение ванадийсодержащих соединений из полученных растворов. Для оптимизации стадии выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ванадийсодержащих зольных остатков исследованы особенности процесса их растворения в воде и в водных растворах  $H_2SO_4$ , HCl,  $NH_3 \cdot H_2O$ , KOH, а также в растворах, содержащих окислитель  $(H_2O_2 \text{ или } (NH_4)2S_2O_8)$  [1].

Степень выделения ванадия из шламов ТЭС, в основном, определяется наличием окислителя в составе растворов выщелачивания, поэтому в качестве фонового электролита электрохимического выщелачивания используются растворы HCl, и степень выделения ванадийсодержащих компонентов достигает 40-50%, а с ростом анодной плотности тока от 0.7 до 2.7 А/дм $^2$  способна увеличится более, чем на 30%.

Важным является техническая сложность в процессах выделения соединений ванадия в различных степенях окисления при их совместном присутствии. Поэтому об образовании той или иной формы соединений ванадия можно судить по окраске растворов выщелачивания:

- при обработке растворов выщелачивания пероксидными соединениями в сильнокислой среде (pH < 2) растворы, содержащие пероксосоли радикала  $[V(O_2)]^{3+}$ , имеют коричнево-красную окраску;
- при рН ≥ 2 растворы имеют желтую окраску и содержат монои дипероксованадат-ионы  $[VO_3(O_2)]^{3-}$ ,  $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$ ;
- введение в растворы выщелачивания  $H_2O_2$  и  $(NH_4)_2S_2O_8$  приводит к изменению окраски раствора от зеленой, характерной для растворов выщелачивания, до коричневой, что свидетельствует об образовании в растворе пероксосоли радикала  $[V(O_2)]^{3+}$ .

Степень выщелачивания соединений ванадия из золы превышает 40% от общего количества ванадия, содержащегося в исходном образце.

Выявлено, что оптимальным для выделения  $V_2O_5$  из растворов выщелачивания является следующее соотношение, представленное в формулах (1) и (2):

$$nV_2O_5: nH_2O_2 = 1:2$$
 (1)

$$nV_2O_5: n(NH_4)_2S_2O_8 = 5:1.$$
 (2)

Использование в качестве окислителя персульфата аммония позволяет снизить температуру выделения соединений ванадия из растворов выщелачивания ванадийсодержащих шламов ТЭС. Экспериментально установлено, что при кипячении полученных растворов в течение 5 мин практически весь ванадий, содержащийся в растворах выщелачивания, переходит в осадок.

Анализ элементных составов, который установлен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), показал, что содержание ванадия в продукте, выделенном из предварительно окисленных растворов выщелачивания, превышало 40% в пересчете на  $V_2O_5$ .

В вопросах нефтепромысловой химии, применение оксида ванадия оказалось весьма эффективным для модификации лигносульфонатов, с целью получения реагентных систем-структурообразователей.

Таким образом, использование оксида ванадия в составе шламов ТЭС позволило снизить себестоимость реагента и экологическую нагрузку на окружающую среду, поскольку при расходе 3-5% к объему лигносульфоната, низкая токсичность оксида ванадия, его повышенная комплексообразующая активность, выявили преимущества, по сравнению с солями хрома, используемыми в производстве ФХЛС, что позволило создать бесхромовый продукт — структурообразователь ФВЛС-1. Кроме того, как источник ценного вторичного сырья, ванадийсодержащие шламы не требуют дополнительных этапов получения: обогащения, агломерации, доменной плавки и удаления ванадия из состава сплавов чугуна.

#### Список литературы

1. Возможность использования гидрометаллургических методов для переработки ванадийсодержащих шламов ТЭС / С. Е. Орехова [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. -2012. — Вып. 8. — С. 50—57.

#### ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЕВЫХ ДОБАВОК НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛИГНОСУЛЬФОНАТНЫХ РЕАГЕНТНЫХ СИСТЕМ

Г.А. Тептерева, Л.З. Рольник, И.Ш. Ишкарин, И.А. Бахтигареев

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

В нефтепромысловой химии, при создании реагентов для бурения, используется модификация лигносульфонатной матрицы поливалентными катионами — на этом основано получение феррохромлигносульфонатных реагентов (ФХЛС), особенностью которых и определяющим основанием их востребованности в буровой технологии является не только способность к снижению вязкости и фильтрации глинистых суспензий, но и высокая эффективность их работы в известковых и гипсовых системах буровых растворов, превосходящая параметры работы альтернативных реагентов, например, полисахаридных.

Вопросы совместного воздействия лигносульфонатных систем и соединений кремния на эффективность подавления процессов гидратации глинистых минералов на сегодня изучены недостаточно. Целью работы, в этой связи, является исследование свойств композиции КЛК-5 на основе лигносульфонатных реагентов и соединений кремния. Задачей исследования является поиск оптимальных соотношений ФХЛС и силиката натрия (СН) методом планирования эксперимента. Методика исследования заключается в определении стабильности параметров раствора при варьировании температур от 20 до 190 °C в ячейке старения «БОМБА А-Б-05» в течение 5 часов и проведении не менее трех параллельных определений по каждому соотношению реагентов в композиции по отношению к исходному глинистому раствору (ИГР).

В ходе трехфакторного эксперимента исследовались соотношения ФХЛС-М: СН; влияние термообработки на показатель фильтрации (ПФ) и условную вязкость (УВ) глинистого раствора. Выбрана методика проведения полнофакторного эксперимента (по Боксу-Уилсону) плана типа  $2^k$  (k=3, число факторов). Вариации и уровни выбранных факторов, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Вариации и уровни выбранных факторов

Уровень варьируемых	Кодовое	ФХЛС-М, %	Силикат натрия, %	T, °C	
факторов	обозначение	$X_1$	$X_2$	$X_3$	
Основной уровень	0	1,875	2,875	105	
Среднее значение интервала варьирования	$\Delta x_i$	1,125	2,125	105	
Верхний уровень	+1	3	5	190	
Нижний уровень	-1	0,75	0,75	20	

Минимальный объем пробы -300 мл. Результаты представлены в таблицах 2 и 3.

Обработка результатов экспериментов позволила получить следующее уравнение регрессии для условной вязкости, формула (1):  $y = 14,363 - 1,756 \cdot x_1 + 14,384 \cdot x_2 - 0,016 \cdot x_3 - 2,181 \cdot$ 

$$y = 14,363 - 1,756 \cdot x_1 + 14,384 \cdot x_2 - 0,016 \cdot x_3 - 2,181 \cdot x_1 x_2 + 0,085 \cdot x_1 x_3 + 0,035 \cdot x_2 x_3 - 0,013 \cdot x_1 x_2 x_3;$$

$$(1)$$

где  $x_i$  – натуральное текущее значение фактора,

- а также установить:
- однородность дисперсий по критерию Кохрена;
- статистическую значимость всех коэффициентов по критерию Стьюдента;
- адекватность уравнения регрессии выбранной модели по критерию Фишера.

Таблица 2 — Параметры глинистого раствора при варьировании уровней факторов (ИГР — исходный глинистый раствор; СН — силикат натрия)

Состав раствора	ρ, <sub>Γ/cm<sup>3</sup></sub>	<i>УВ</i> <sub>1</sub> , с	$VB_2$ ,	<i>УВ</i> <sub>3</sub> , с	$VB_{cp},$ c
ИГР: Вода+ 12 % Бентонит ПБМВ	1,09	32	31	32	31,67
ИГР+0,75 % ФХЛС-М + 0,75 % СН (20 °C)	1,09	24	24	24	24
ИГР + 3 % ФХЛС-М + 5 % CH (20 °C)	1,09	51	53	54	52,67
ИГР + 3 % ФХЛС-М + 5 % СН (190 °C)	1,1	90	92	89	90,33
ИГР + 3 % ФХЛС-М + 0,75 % СН (190 °C)	1,1	60	59	61	60,00
ИГР + 3 % ФХЛС-М + 0,75 % CH (20 °C)	1,09	20	20	19	19,67
ИГР+0,75 % ФХЛС-М+0,75% СН (190 °C)	1,09	36	35	35	35,33
ИГР+ 0,75 % ФХЛС-М + 5 % CH (20 °C)	1,09	80	81	80	80,33
ИГР+ 0,75 % ФХЛС-М + 5 % СН (190 °C)	1,1	110	111	109	110,0

Обработка результатов экспериментов с помощью программы позволила получить следующее уравнение регрессии для показателя фильтрации, формула (2):

$$y = 12,295 - 0,955 \cdot x_1 - 0,075 \cdot x_2 + 0,029 \cdot x_3 + 0,308 \cdot x_1 x_2 + 0,003 \cdot x_1 x_3 + 0,004 \cdot x_2 x_3 - 0,005 \cdot x_1 x_2 x_3,$$
(2)

где  $x_i$  — натуральное текущее значение фактора.

Дальнейшую оценку результатов экспериментов по программе STATISTICA 10 проводили на:

- однородность дисперсий полученных параллельных опытов;
- значимость коэффициентов уравнения регрессии;
- адекватность выбранной модели.

Таблица 3 — Влияние различных сочетаний уровней факторов на величину показателя фильтрации (ПФ)

	1				
Состав раствора	ρ, <sub>Γ/cm<sup>3</sup></sub>	$\Pi \Phi_{I}$ , см <sup>3</sup> /30	$\Pi \Phi_2$ , см <sup>3</sup> /30	$\Pi \Phi_3$ , cm <sup>3</sup> /30	$\Pi \Phi_{cp},$ cm <sup>3</sup> /30
		МИН	МИН	МИН	МИН
ИГР: Вода + 12 % Бентонит ПБМВ	1,09	20	21	20	20,33
$И\Gamma P + 0.75 \% \Phi X \Pi C - M + 0.75$	1,09	13	12	12,0	12,33
% CH (20 °C)					Í
ИГР + 3 % ФХЛС-М + 5 % СН (20 °C)	1,09	13	14	13,0	13,33
ИГР + 3 % ФХЛС-M + 5 % CH	1 1	10	1.1	10.0	10.22
(190 °C)	1,1	10	11	10,0	10,33
$И\Gamma P + 3 \% \Phi X \Pi C - M + 0.75 \%$	1,1	15	17	15.0	15 67
CH (190 °C)	1,1	13	1 /	15,0	15,67
ИГР + 3 % ФХЛС-М + 0,75 %	1,09	10	11	11,0	10,67
CH (20 °C)	1,09	10	11	11,0	10,07
$И\Gamma P + 0.75 \% \Phi X J C - M + 0.75$	1,09	17	18	18,0	17,67
% CH (190°C)	1,09	1 /	10	10,0	17,07
ИГР+ 0,75 % ФХЛС-М + 5 %	1.00	13	12	15.0	12.67
CH (20 °C)	1,09	13	13	15,0	13,67
ИГР + 0,75 % ФХЛС-М + 5 %	1 1	10	20	10.0	10 67
CH (190 °C)	1,1	18	20	18,0	18,67

Графическое изображение результатов таблицы 2 позволило решить две задачи:

- поиск оптимальных соотношений компонентов смеси при сохранении значений УВ с ростом температуры;
- определение оптимальной температуры, при которой соотношение компонентов смеси обеспечивает стабильность параметров раствора.

Выполненный регрессионный анализ композиции ФХЛС-М:СН показал, что наибольшее влияние на вязкостные и фильтрационные свойства раствора оказывает содержание ФХЛС-М, однако, в ин-

тервале температур 80-190 °C обосновано соотношение ФХЛС-M:CH, равное 3:5% (добавка CH усиливает воздействие композиции более, чем на 40%).

В диапазоне температур 20-190 °C, для поддержания условной вязкости раствора (УВ) не менее 60 с, требуется содержание силиката натрия не менее 4 %,  $\Phi$ XЛС-М – в пределах 3-5 %.

При температурах 80-120 °C и величине УВ=60 с, состав композиции ФХЛС-М: СН равен 3:4% соответственно; при повышении температуры более 120 °C появляется необходимость увеличения расхода ФХЛС-М. В интервале температур 80-190 °C соотношение ФХЛС-М: СН обосновано на уровне 3:5% соответственно.

Оптимальным, в интервале температур 20-190 °C, в композиции ФХЛС-М: СН является соотношение, равное 0,75: 0,75% соответственно, однако, при этом условная вязкость (УВ) раствора составляет не более 35 с. Снижение показателя фильтрации (ПФ) раствора при температурах до 80 °C обеспечивается использованием в составе композиции менее 2% силиката натрия, а ФХЛС-М в пределах 2-5 %.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В ПЛАСТОВЫХ УСЛОВИЯХ

#### Р.Х. Усманов

#### ООО «РН-БашНИПИнефть»

Исследования механических свойств цементного камня в затрубном пространстве важны с точки зрения прогнозирования режимов работы скважины и проведения различных операций в процессе эксплуатации. Лабораторные исследования механических свойств цементного камня тампонажного раствора могут быть полезны для подбора рецептур с требуемыми упругими свойствами. Это очень важно с точки зрения долгосрочного прогноза эксплуатации камня в условиях естественного пластового напряжения и температур. Формирование упруго-прочностных свойств цементного камня зависит не только от марки цемента и добавок, а так же от того в каких термобарических условиях он будет вызревать и эксплуатироваться. Таким образом, исследование механических свойств цементного камня в термобарических условиях очень важно. Однако, методик и стандартов, которые могут позволить это сделать, нет. Поэтому нами модифицирована методика тестирования образцов горных пород на цементный камень. Результаты, полученные с помощью данной специальной методики, могут быть использованы при выборе дизайна цементных растворов.

Программа исследования образцов цементного камня тампонажного раствора состоит из: замеса цементного раствора, отверждения, подготовки образцов и тест, обработка с целью определения их статических и динамических модулей упругости при трехосном объемном сжатии, в условиях пластовых напряжений и температур. Исследования проводись на установке ПИК-УИДК по ГОСТ 28985-91. Тампонажный раствор заливается в специальную форму, которая в течение заданного времени вызревает в специальной ячейке, в условиях горного давления и температуры. Из сформировавшегося цементного камня выбуривались цилиндрические образцы. Тест был проведен по специальной схеме — образец подвергается осевому нагружению с постоянной скоростью деформации.

Применение данной методики позволит подобрать рецептуру тампонажного раствора с требуемыми упругими модулями.

### КОМПЛЕКС ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ОЦЕНКЕ СОВМЕСТИМОСТИ ФЛЮИДОВ И ПРОГНОЗУ ОСЛОЖНЕНИЙ ПРИ ОДНОВРЕМЕННО-РАЗДЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Ф.Г. Усманова, Е.А. Гусишная, М.С. Пилипенко, А.М. Кунакова

#### ООО «Газпромнефть НТЦ»

Технология одновременно-раздельной эксплуатации широко применяется при разработке многопластовых месторождений и имеет ряд преимуществ. Внедрение технологии ОРЭ позволяет значительно оптимизировать затраты на добычу, однако для обеспечения безаварийной эксплуатации скважин данным способом необходимо проведение комплекса мероприятий по предупреждению возможных осложнений. С целью прогнозирования и снижения рисков возможных осложнений при эксплуатации скважин одновременнораздельным методом, специалистами ООО «Газпромнефть НТЦ» предложен комплекс исследований, направленный на изучение процессов образования АСПО, солей и других нерастворимых осадков при смешивании добываемых флюидов. Объектами исследований являлись образцы нефти и воды пластов Т1 и 3л-Дфм одного из месторождений ПАО «Газпром нефть».

В ходе работы было проведено прогнозирование возможных осложнений с помощью специализированного ПО, что позволило определить совместимость флюидов, добываемых с пластов Т1 и 3л-Дфм при различных пропорциях и термобарических условиях. Расчетное моделирование позволило определить соотношения добываемых флюидов, при которых температура насыщения нефти парафином и расчетное количество отложений согласно кривым осаждения парафинов имеют наибольшие значения. Аналогичные исследования по определению температуры начала кристаллизации парафинов (ТНКП) были проведены на испытательном стенде в лабораторных условиях. Данные исследования подтвердили результаты расчетного моделирования.

Также для выявления рисков возникновения осложнений в условиях совместного сбора, подготовки и транспортировки нефти и воды пластов Т1 и Зл-Дфм, проведены лабораторные исследования реологических свойств нефти с моделированием условий проблемных объектов, определены компонентные составы нефти и пластовых вод. Совместимость вод оценивалась в лабораторных условиях путем термостатирования смесей при различных температурах

и пропорциях, а также расчетным методом прогноза выпадения неорганических солей при смешении вод различного ионного состава Дж. Е. Оддо и М.В. Томпсона.

По результатам проведенной оценки технологических осложнений в условиях одновременно-раздельной эксплуатации для принятия решения о возможности совместного сбора, подготовки и транспортировки нефти и воды пластов Т1 и 3л-Дфм сделаны следующие выводы: прогнозный риск образования солей определен как низкий для индивидуальных составов пластовых вод пластов Т1 и 3л-Дфм отложений, так и для их смесей. Установлено, что смешивание флюидов пластов Т1 и 3л-Дфм в различных пропорциях практически не влияет на процесс образования АСПО. Наибольшее влияние на процесс образования АСПО отмечено для смеси Т1/3л-Дфм (40/60), для которой ТНКП выше на 2-3 °C, чем у исходных образцов нефти (14,0°C), и расчетное количество отложений согласно кривым осаждения парафинов имеет наибольшие значения. Согласно результатам комплексных исследований подтверждено, что в процессе эксплуатации обоих исследуемых пластов, как раздельно, так и в смесях, высок риск образования АСПО в ВСО и нефтесборных трубопроводах. Даны рекомендации о необходимости применения технологий защиты для предотвращения осложнений по причине АСПО и обеспечения стабильной работы скважин и трубопроводов, эксплуатирующих данные пласты.

Комплекс лабораторных исследований в сочетании с расчётным моделированием условий образования отложений в специализированном ПО позволяют обоснованно подойти к вопросу принятия решения о возможности одновременной добычи продукции из 2-х пластов. Кроме того, результаты исследований могут быть использованы для выбора технических решений в случае выявления проблемы и определению типа реагентов, перспективных для предотвращения негативного влияния осложняющих факторов при добыче, транспорте и подготовке нефти.

## ЛИНЕЙКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ИНГИБИТОРОВ ГАЗОГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

А.В. Фахреева<sup>1</sup>, А.И. Волошин<sup>2</sup>, В.В. Носов<sup>2</sup>, С.Н. Греков<sup>3</sup>, М.Р. Гайфуллин<sup>3</sup>, Э.Р. Ишмияров<sup>2</sup>, В.А. Докичев<sup>1</sup>

 $^{1}$ Уфимский Институт химии УФИЦ РАН  $^{2}OOO$  «РН-БашНИПИнефть»  $^{3}OOO$  «Сириус»

Образование техногенных газогидратных отложений во внутрискважинном оборудовании (обсадные и насосно-компрессорные трубы) и наземных коммуникациях (система сбора нефти, узлы сепарации и стабилизации) является одним из осложнений во время буровых работ и добычи нефти. Гидраты закупоривают поры коллектора, тем самым понижают их проницаемость, и отлагаясь на стенках скважины и нефтепромыслового оборудования, уменьшают продуктивность добывающих скважин и пропускную способность технологических трубопроводов, что приводит к потерям при добыче нефти и дополнительным затратам, происходящим в результате снижения дебита и необходимости проведения антигидратных мероприятий.

В настоящее время, для решения проблемы образования техногенных газовых гидратов на нефтегазовых месторождениях, наиболее широкое распространение получили химические методы, в основе которых лежит использование ингибиторов газогидратообразования, действие которых основано на изменении условий образования, ингибирования зарождения и агломерации газовых гидратов. Применение ингибиторов гидратообразования является удобной и экономичной технологией, которая давно доказала свою эффективность и надежность в промышленных условиях.

Современные тенденции управления газогидратообразованием в нефтедобыче направлены на замену токсичного метанола ингибиторами газогидратообразования малой концентрации, которые эффективно работают в дозировках в 100-500 раз меньше метанола (кинетические ингибиторы гидратообразования, антиагломеранты). Требования в области охраны окружающей среды и рационального природопользования обусловливают необходимость разработки новых экологически безопасных ингибиторов газогидратообразования, применение которых значительно снижает отрицательное воз-

действие на окружающую среду. Одним из перспективных направлений в этом отношении является создание новых ингибиторов газогидратообразования на основе природных соединений, в частности полисахаридов [1].

Нами изучена сравнительная ингибирующая газогидратообразование способность ряда доступных и биоразлагаемых полисахаридных полимеров – натриевой и этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы, декстрана, хитозана, арабиногалактана, гуаровой камеди, йота карриганана, альгината натрия и пектина, в условиях квазиравновесного термодинамического эксперимента в изотермических условиях (24.5 °C). В качестве газогидратообразующей модельной среды использовали смесь углеводородных газов, типичную для состава нефтяного газа. Ингибирующую активность определяли в сравнении с широко используемым термодинамическим антигидратным реагентом – метанолом. Исследованные полисахариды по ингибирующей эффективности превосходят метанол в 100-270 раз. По эффективности ингибирования, снижению скорости и времени индукции газогидратообразования декстран и пектин показали наилучшие результаты. С ростом концентрации полисахаридов увеличивается перепад давления газогидратообразования и снижается скорость формирования газогидратов, поэтому по механизму действия исследуемые полисахариды можно отнести как к термодинамическим, так и кинетическим ингибиторам. Реагенты совместимы с пластовой водой и нефтью, не оказывают негативного влияния на водно-нефтяные эмульсии, ингибируют процессы солеотложения и коррозии [2]. Разработаны лабораторные водные препаративные формы ингибиторов газогидратообразования, испытания которых показали высокую ингибирующую эффективность, по сравнению с применяемыми ингибиторами газогидратообразования.

#### Список литературы

- 1. Fakhreeva A.V., Nosov V.V., Voloshin A.I., Dokichev V.A. Polysaccharides Are Effective Inhibitors of Natural Gas Hydrate Formation // Polymers. 2023. 15(7), 01789. DOI: 10.3390/polym15071789.
- 2. Fakhreeva A.V., Nosov V.V., Voloshin A.I., Dokichev V.A. Polysaccharides as Effective and Environmentally Friendly Inhibitors of Scale Deposition from Aqueous Solutions in Technological Processes // Polymers. 2023. 15(6), 01478. DOI:10.3390/polym15061478.

#### СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СВОЙСТВАХ АСФАЛЬТЕНОВ И ИХ СТАБИЛЬНОСТИ В УСЛОВИЯХ ДОБЫЧИ НЕФТИ

А.В. Фахреева<sup>1</sup>, Э.Р. Ишмияров<sup>2</sup>, А.И. Волошин<sup>2</sup>, В.А. Докичев<sup>1</sup>

 $^{1}$ Институт химии УфИЦ РАН  $^{2}$ ООО «РН-БашНИПИнефть»

Асфальтены – самые тяжелые и полярные компоненты нефти, которые обычно определяются по растворимости. Асфальтены растворимы в легких ароматических углеводородах – бензоле и толуоле и нерастворимы в насыщенных углеводородах. Асфальтены, образуя отдельную фазу, отрицательно влияют на различные процессы добычи нефти, включая продуктивность скважин, транспортировку и переработку нефти, поскольку они оказывают некоторые нежелательные воздействия, такие как: изменение проницаемости околоскважинной зоны пласта, увеличение вязкости нефти и стабильности водонефтяной эмульсии, снижение эффективности разделения водной и нефтяной фаз, снижение выхода дистиллятов. Экспериментальные и теоретические исследования показали, что осаждение асфальтенов зависит от нескольких параметров – переменных, включая давление, температуру, насыщенность нефти газом, состава нефти, свойств используемых технологических жидкостей при обработке призабойной зоны пласта и методов увеличения нефтеотдачи, свойств и количества дестабилизирующих асфальтены веществ, а также характеристик пористых сред. Информация о последствиях осаждения асфальтенов, таких как снижение продуктивности скважин и/или отложения в оборудовании поверхностных сооружений, стимулирует развитие эффективных методов снижения рисков, связанных со стабильностью асфальтенов. При разработке, например, низкопроницаемых коллекторов обеспечение стабильности асфальтенов особенно важно для поддержания высоких эксплуатационных характеристик скважин, эффективности процесса управления разработкой месторождения и, в конечном счете, к недопущению снижения коэффициента извлечения нефти и потере потенциально извлекаемых запасов нефти [1,2].

Всестороннее знание предыдущих результатов в рассматриваемой области и адекватное понимание различных аспектов осаждения асфальтенов (например, условий и механизмов), по-видимому, имеют решающее значение. В докладе предполагается рассмотреть различные аспекты этого явления, включая термодинамику осаждения, кинетику флокуляции, механизмы осаждения, методы и способы стабилизации. Накопленный опыт предыдущих исследований и важность проблем связанных с асфальтенами в нефтегазовой промышленности вдохновил авторов на представление данной работы, которая, возможно, поможет глубже понять механизмы поведения асфальтенов в различных условиях, их термодинамическое состояние. В докладе будут представлены теории и механизмы осаждения, экспериментальные методы исследования, подходы к моделированию, влияние эксплуатационных параметров, методы ингибирования и удаления. Кроме того, будет представлен краткий экономический анализ технологий управления стабильностью асфальтенов и наиболее распространенные теоретические и практические проблемы, связанные с осаждением асфальтенов.

#### Список литературы

- 1. Fakher S., Ahdaya M., Elturki M., Imqam A. Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2020, V.10, P. 1183–1200. https://doi.org/10.1007/s13202-019-00811-5.
- 2. Огнева А.С., Волошин А.И., Смолянец Е.Ф., Антонов М.С. Прогноз и борьба с асфальтосмолопарафиновыми отложениями при добыче нефти баженовской свиты Приобского месторождения. Нефтепромысловое дело. 2020. № 6 (618). С. 38-45. DOI: 10.30713/0207-2351-2020-6(618)-38-45.

#### ИННОВАЦИОННЫЕ РЕАГЕНТЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ДОБЫЧИ НЕФТИ

#### Р.Н. Фахретдинов

#### ООО МПК «ХимСервисИнжиниринг»

Компания ООО МПК «ХимСервисИнжиниринг» выпускает собственные реагенты на территории России из промышленно доступных материалов российского производства в необходимом для выполнения договорных обязательств компанией объеме.

Применение реагента AC-13-13 марки В (SPA-Well) на промысле показало хорошие результаты: дополнительная добыча нефти (ДДН) превышает 1,5 тыс.т/скв, а снижение попутно добываемой воды (СПДВ) превышает 3,5 тыс.м³/скв.

Согласно результатам математического моделирования, применение реагента AC-13-13 марки B (SPA-Well), по объему ДДН оказалась в 4 раза эффективнее традиционного ПАА при одинаковом объеме закачки (0,2 порового объема) и в 2 раза по стоимости работ. Причем в последние годы появились публикации о токсичности ПАА. Более того – ПАА производится за рубежом.

Результаты ограничения водопритока (ОВП) показали СПДВ более 40% при небольшом росте ДДН 5-7%.

Технологии освоения и восстановления продуктивности скважин на основе реагентов компании ООО МПК «ХимСервисИнжиниринг» имеют огромные преимущества перед технологиями-аналогами. Возможно использование реагентов при температурах до 180°С, высокой минерализации воды, в присутствии сероводорода.

Щелочная среда реагента РБС-3 позволяет проводить обработки скважин без извлечения внутрискважинного оборудования, по затрубному пространству, что значительно сокращает время и затраты на проведение обработок.

Технология РБС-3 реализует:

- диспергацию и удаление глинистой или полимер-глинистой буровой корки;
  - диспергацию и удаление баритовых соединений;
- очистку ПЗП от отложений нерастворимых солей тяжелых металлов, глинистых частиц, оксидов и гидроксидов железа;
- ингибирование набухания глинистого вещества коллектора повышение проницаемости;

- очистку ПЗП от гелей ВПП на основе ПАА и гелей ГРП на основе ПАА и гуара;
- удаление нерастворимых продуктов реакции соляной кислоты с породой.

Технология РБС-3 успешно использована при освоении поисково-разведочной скважины 1-Барьерная (ЗАО «КалмТатнефть»), характеризующейся аномально сложными пластовыми условиями — глубина — 5400 м, давление — 900 атм, температура — 178 °С, что привело к открытию нового нефтегазового месторождения; а также в скважине №1 Западной-Сайгачной площади, скважинах месторождений ООО «ЛУКОЙЛ-Коми», ООО «Газпром добыча Краснодар», при освоении горизонтальной скважины (длина более 5000 м) на шельфе Каспийского моря.

В целом реализация предлагаемой технологии на 15 скважинах обеспечила получение промышленного притока, включая открытие месторождений, при 100%-ной успешности, рост дебитов по нефти на 30-40%, CO3 = 5-18 млн. руб/скв, и стоимости работ на 0,8 от стоимости работ по технологиям-аналогам.

Технология ДГК-2 предназначена для обработки добывающих и нагнетательных скважин в карбонатных коллекторах в качестве более эффективной альтернативы солянокислотным обработкам, а при определенных условиях — и ГРП.

По результатам фильтрационных исследований на составных моделях, эффективность 5% раствора ДГК-2 в 2,4 раза выше, чем у 12% раствора НС1, а коррозионная активность ниже более чем в 5 раз, причем коэффициент восстановления проницаемости нефтенасыщенного керна на 2-3 порядка выше по сравнению с водонасыщенным керном (реагент обладает селективным действием).

В результате выполненных обработок призабойных зон (ОПЗ) по технологии ДГК-2 в ООО «ЛУКОЙЛ-Коми» достигнут прирост дебитов жидкости в 2,9-4,0 раза, нефти — 2,0-2,7 раза, что сопоставимо с эффективностью ГРП; средний чистый дисконтированный доход (NPV) в 3,5 раза выше по сравнению со стандартной СКО.

Реализация предлагаемой технологии на 4 скважинах в карбонатных коллекторах обеспечила получение промышленного притока, при 100%-ной успешности, обеспечив снижение операционных затрат (СОЗ) 2-5 млн. руб/скв, при стоимости работ на 0,6 от стоимости работ по технологиям-аналогам. Эффективность технологии сравнима с ГРП.

Реагенты РБС-3, ДГК-2 не имеют ограничений по величине пластовой температуры, минерализации пластовой воды, обладают стойкостью к сероводороду и рекомендуются для проведения работ

по интенсификации работы скважин в сложных пластовых условиях.

Неионогенный низкотемпературный ПАВ — ПАВ-НЗ выпускается по ТУ 20.59.59-026-66875473-2021. Реагент стабилен до температуры минус  $45^{\circ}$ C.

Тяжелые жидкости глушения Компании ООО МПК «ХимСервисИнжиниринг» выпускаются на основе технологии «CSE-1800-HT» (ТУ 20.59.42-020-66875473-2017).

Легкие жидкости глушения — это гидрофобно-эмульсионный состав для глушения скважин на основе эмульгатора «CSE-1013» (ТУ 2458-010-66875473-2013 с изм. 1).

Технологии глушения скважин ООО МПК «Химсервисинжиниринг» использовались на 170 скважинах. Плотность растворов составляла 1,1-1,8 г/см<sup>3</sup>. Успешность составила 100% без уменьшения дебитов после пуска скважин, обеспечив СОЗ = 2-4 млн. руб/скв. Стоимость работ составляет 0,7 от технологий-аналогов.

Реализация Программы на 196 скважинах позволит за 12 месяцев получить ДДН в объеме 131 тыс.т, СПДВ — 195 тыс.т. При этом будет обеспечен доход 1310 млн руб недропользователю за счет ДДН. Кроме того, в доход компании-недропользователя придут непотраченные средства за счет СПДВ в размере 390 млн. руб., снижающие на эту величину объем операционных расходов, при затратах только 197 млн руб. (с НДС).

Предлагается включить реагент РБС-3 в качестве средства повышения производительности скважин после бурения и после ремонтных работ в скважинах, что позволит сократить время и затраты на достижение желаемых параметров работы скважин. Предлагается включить реагент ДГК-2 в качестве аналога СКО в карбонатных породах, что позволит получить желаемые параметры работы скважин значительно выгоднее, чем при СКО. Предлагается включить реагент ПАВ-НЗ для проведения очистки внутрискважинного оборудования от загрязнений, а также призабойной зоны пласта от кольматантов (отложения смол, парафинов и асфальтенов).

# РАЗРАБОТКА ГИДРОФОБНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ МИКРОСФЕР ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ СМОЛЯНЫМИ КИСЛОТАМИ, ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Д.Д. Филиппов, А.В. Блинов, М.А. Пирогов, М.А. Тараванов, Д.Г. Маглакелидзе

#### ΦΓΑΟΥ ΒΟ «CKΦΥ»

В настоящее время наноматериалы нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, включая нефтяную и газовую. Одной из основных задач применения наноматериалов в этих областях промышленности стала разработка на их основе защитных покрытий, обеспечивающих защиту металлических поверхностей от коррозии, абразивного износа, ультрафиолетового излучения и других воздействий [1,2]. Гидрофобное покрытие, созданное на основе микросфер диоксида кремния, защищает металл от вредного воздействия окружающей среды гораздо лучше, чем любой тип красок (эпоксидная, полиуретановая, антикоррозионная). Таким образом, целью данной работы стали разработка и исследование гидрофобного покрытия на основе микросфер диоксида кремния, гидрофобизированных смоляными кислотами, для защиты металлических поверхностей в нефтегазовой промышленности.

Гидрофобное покрытие на основе микросфер диоксида кремния, гидрофобизированных смоляными кислотами, получали путем процесса, основанного на методе Штобера, в водно-спиртовой среде [3]. В качестве источника диоксида кремния использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС), а в качестве источника смоляных кислот (пимаровой, изопимаровой, левопимаровой, палюстровой, абиетиновой, неоабиетиновой, дегидроабиетиновой, дигидроабиетиновой и ламбертиановой кислот) – деготь березовый. Осадителем выступал 12,5% водный раствор аммиака, а растворителем – этиловый спирт. На первой стадии деготь березовый полностью растворяли в этиловом спирте. Затем в спиртовую среду вводили ТЭОС, после чего в реакционную массу по каплям вводили 12,5% водный раствор аммиака. Далее золь перемешивали в течение 24 часов. Полученные золи концентрировали и отмывали дистиллированной водой с помощью центрифугирования. Далее сушили образцы при 90 °C в сушильном шкафу. Для дальнейших исследований по данной методике была изготовлена серия образцов с концентрацией дегтя березового от 0,01 M до 1 M.

Полученные образцы наночастиц микросфер диоксида кремния, гидрофобизированных смоляными кислотами, исследовали при помощи метода ИК-спектроскопии на спектрометре ФСМ 1201 с преобразованием Фурье. Анализ полученных данных показал, что вза-имодействие микросфер диоксида кремния со смоляными кислотами происходит с карбоксильной заряженной группой СОО-.

Также проводили компьютерное квантово-химическое моделирование в программе *QChem* с использованием молекулярного редактора *IQmol*. В ходе анализа полученных данных можно сделать вывод о том, что молекулярный комплекс атома кремния и карбоксильной группы дегидроабиетиновой кислоты, абсолютная химическая жесткость которого составила 0,140 эВ, является наиболее стабильным из всех представленных. В результате установлено, что наиболее энергетически выгодным является взаимодействие атома кремния с карбоксильной группой дигидроабиетиновой кислоты, энергия взаимодействия которого равна –1361,256 ккал/моль.

На следующем этапе изучали микроструктуру полученных образцов путем сканирующей электронной микроскопии на приборе *MIRA3-LMH*. Установлено, что микроструктура образцов диоксида кремния, гидрофобизированного смоляными кислотами, представлена агрегатами неправильной формы, состоящими из наночастиц диоксида кремния сферической формы. Стоит отметить, что содержание смоляных кислот значимо влияет на микроструктуру образцов и размер микросфер диоксида кремния. Наименьший диаметр частиц диоксида кремния (от 177 до 410 нм) наблюдается у образца диоксида кремния, гидрофобизированного смоляными кислотами, с концентрацией березового дегтя 0,05 М.

В результате исследования гидрофобных свойств полученных образцов установлено, что покрытие на основе микросфер диоксида кремния, гидрофобизированных смоляными кислотами, для защиты металлических поверхностей в нефтегазовой промышленности обладает супергидрофобными свойствами и краевым углом смачивания более 120°.

В дальнейшем планируется исследовать влияние компонентного состава на структурно-механические и гидрофобные свойства покрытия на основе разрабатываемого материала.

Список литературы

<sup>1.</sup> Прокофьев А. А., Абубязова А. А. Проблема коррозионного разрушения трубопроводов в нефтегазовой промышленности //Молодые учёные россии. — 2021. — С. 74-76.

- 2. Маглакелидзе Д. Г. и др. Гидрофобные композиционные материалы для формирования защитных покрытий на металлических поверхностях в нефтегазовой промышленности //Практические аспекты нефтепромысловой химии. 2022. С. 77-78.
- 3. Елисеева А. С. и др. Спектральный метод исследования кинетики роста частиц диоксида кремния //Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро-и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами. 2017. С. 15-16.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ГИПСОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДОБЫЧЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

A.E. Фоломеев<sup>1,2</sup>, B.B. Баяндин<sup>2</sup>, A.И. Прокофьев<sup>2</sup>

#### <sup>1</sup>ООО «ИНК» <sup>2</sup>ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»

Месторождения углеводородного сырья, приуроченные к Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции, характеризуются высокой минерализацией пластовой воды. Пластовая вода ярактинского горизонта Ярактинского нефтегазоконденсатного месторождения относится к сверхкрепким рассолам и богата ионами кальция. Для поддержания пластового давления используется вода литвинцевской свиты, которая, в свою очередь, содержит большое количество сульфат-ионов. Соответственно, смешение данных вод приводит к выпадению различных форм сульфата кальция, таких как ангидрид, бассанит, гипс.

На Ярактинском нефтегазоконденсатном месторождении проблема гипсообразования характерна как для призабойной зоны пласта (ПЗП), глубинно-насосного оборудования (ГНО), так и для трубопроводов и другого поверхностного оборудования [1]. Как наиболее дешёвую и довольно эффективную технологию для удаления данных отложений чаще всего используют двухстадийные обработки (раствор гидроксида натрия на первой стадии и раствор соляной кислоты – на второй).

Важным показателем при проведении процесса обработки от гипсовых отложений является оптимальная скорость прокачки раствора гидроксида натрия.

Целью данной работы является выбор и апробация метода исследования скорости растворения гипсовых отложений при различных скоростях прокачки гидроксида натрия.

Существуют различные методы исследования растворения карбонатных пород соляной кислотой [2]. Часть из данных методов можно адаптировать для изучения кинетики растворения гипсовых отложений, образующихся при добыче углеводородного сырья.

Существует несколько методов исследования растворения карбонатных пород:

- волюметрический [2];
- манометрический [2, 3];

- гравиметрический с использованием множества кубиков породы/ мрамора [4];
- метод вращающегося диска [5].

Манометрический и волюметрический методы не подходят для исследования растворения гипсовых отложений, ввиду отсутствия выделения газа при реакции гипса с гидроксидом кальция.

Сущность гравиметрических методик заключается в определении изменения массы породы при протекании реакции между кислотой и карбонатной горной породой. Тем не менее, данные методы не учитывают скорость прокачки раствора реагента в ПЗП, ГНО или наземном оборудовании, вследствие которой может меняться скорость растворения. Эту задачу позволяет решить метод вращающегося диска, который основан на определении динамики концентрации раствора реагента или ионов, образующихся в процессе реакции.

Были проведены опыты по растворению цилиндрических образцов гипсовых отложений в 20%-ом растворе гидроксида натрия на изготовленной нами установке и построен график зависимости концентрации сульфат иона в растворе от времени для каждого опыта.

Из образцов гипсовых отложений выбуривались керны и растворялись в щелочном растворе с непрерывным вращением. Из реакционной ванны периодически отбирались пробы, содержащие продукты растворения гипса и анализировались на содержание сульфат-ионов по ПНД Ф 14.1.2.159-2000.

Обработка полученных данных производилась по уравнению Авраами-Ерофеева [3]. Коэффициент корреляции для данной зависимости составил 0.995, что свидетельствует о высокой сходимости данного метода.

Тем не менее, имеет место быть и разрушение гипсовых отложений под воздействием щёлочи. Данным фактом нельзя пренебречь, так как было установлено, что значительное влияние на удаление данных отложений в трубопроводе играет не только их растворение, но разрушение (разрыхление).

Таким образом, данная методика демонстрирует высокую сходимость и ее можно применить для определения скорости растворения гипса в щелочном растворе.

Полученные в данной работе результаты могут быть использованы для оптимизации дизайнов обработки ПЗП скважин, ГНО, трубопроводов и наземного оборудования от гипсовых отложений.

#### Список литературы

- 1. Особенности применения химических реагентов в условиях высокой минерализации попутно добываемых вод /Р.М. Салихов, Е.О. Чертовских, Б.Р. Гильмутдинов [и др.] // Нефтяное хозяйство. -2020, -№9, c.59-62. https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-9-59-62.
- 2. Acidizing Combined with Heat Generating System in Low-Temperature Dolomitized Wax Damaged Carbonates /Aleksey Evgenyevich Folomeev, Azat Failievich Magadiev, Arslan Rustemovich Khatmullin [et al] // SPE-202069-MS 2020. 27 p. (https://doi.org/10.2118/202069-MS).
- 3. Манометрическая установка как инструмент выбора кислотных составов для стимуляции скважин в карбонатных коллекторах / Харисов Р.Я., Фоломеев А.Е., Коптяева Е.И., Телин А.Г. // Материалы V Всероссийской научно-практическую конференции «Нефтепромысловая химия». Москва. 24-25 июня 2010 года. М.: Издательский центр РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2010 С. 91-92.
- 4. Кристиан М., Сокол С., Константинеску А. Увеличение продуктивности и приемистости скважин, Москва: Недра, 1985 184 с.
- 5. Factors Influencing the Reaction Rate of Hydrochloric Acid and Carbonate / Mumallah N.A. // SPE 21036 1991. p.371-383. (https://doi.org/10.2118/21036-MS).

# СРАВНЕНИЕ ПОДХОДОВ К РАЗРАБОТКЕ АДРЕСНЫХ ДИЗАЙНОВ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ СКВАЖИН ДЛЯ УСЛОВИЙ ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

А.Е. Фоломеев $^1$ , Б.Р. Гильмутдинов $^2$ , Р.М. Салихов $^1$ , Д.С. Уолкотт $^1$ , Д.А. Бурдаков $^1$ , И.Г. Иванощук $^1$ , С.В. Поляков $^1$ 

#### <sup>1</sup>ООО «ИНК» <sup>2</sup>ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»

Сокращение затрат на обработку призабойной зоны (ОПЗ) добывающих углеводородное сырьё скважин при отсутствии снижения технологического эффекта является актуальной задачей. Снизить затраты на проводимые ОПЗ скважин можно посредством сокращения ошибок при выборе скважин-кандидатов, снижением затрат на логистику реагентов, поиском альтернативных реагентов и технологий, расчёта оптимального дизайна, контроля за соблюдением дизайна.

В настоящее время существуют программные продукты, позволяющие производить расчеты дизайнов ОПЗ скважин, эксплуатирующих терригенный коллектор. Тем не менее, как показывает практика, зачастую данные симуляторы ОПЗ не позволяют провести корректный расчёт по ряду причин, кроме того, расчетная эффективность ОПЗ отличается от фактической.

Цель – обоснование наиболее оптимального метода расчета дизайна ОПЗ, эксплуатирующих терригенный коллектор.

Первым элементом определения оптимального дизайна ОПЗ является выбор состава. Для условий карбонатных коллекторов выбор концентрации кислоты в кислотном составе и дозировок модификаторов осуществляется на основе комплекса лабораторных исследований, физического и математического моделирования [1], для условий терригенных коллекторов выбор концентрации кислоты в кислотном составе производится на основании минералогического состава и проницаемости породы [2-4].

В отличие от карбонатного коллектора, поиск оптимальной скорости закачки для терригенного коллектора не является актуальной задачей, и вторым шагом к определению оптимального дизайна является расчет объема реагента или комбинации реагентов, необходимых для удаления кольматанта из ПЗП скважины.

Вопрос выбора объема реагента для ОПЗ скважин является в настоящее время самым актуальным в случае терригенных коллек-

торов. Существует несколько подходов к определению объема реагента.

Самым простым подходом к определению объема реагента для ОПЗ является использование нормативных удельных объемов на единицу вскрытой толщины пласта согласно РД 153-39-023-97 [5], в зависимости от проницаемости и количества проведенных ранее обработок. Данный подход позволяет рассчитать объем сразу на большой массив скважин, но не предусматривает индивидуальный подход к каждой скважине.

Второй подходом связан с определением природы и количества кольматанта, образованного в ПЗП. Количества кольматанта может быть определено как расчетным путем, так и экспериментальным способом [6]. На основании определенного количества кольматанта в свою очередь рассчитывается объем реагента, необходимого для проведения ОПЗ. Данный подход с одной стороны, является адресным, с другой стороны, требует большого количества исследований и расчетов для определения количества кольматанта в ПЗП индивидуально для различного состава попутно-добываемых вод, термобарических условий и удельной дебита попутно-добываемой воды на 1 м вскрытого пласта.

Третьим подходом является определение количества реагента исходя из данных, полученных по результатам интерпретации гидродинамических исследований — скин-фактора и глубины кольматации. С помощью данных параметров, зная природу кольматанта, можно определить его количество, и рассчитать количество необходимого реагента для очистки ПЗП.

Четвертый подход представляет собой анализ ранее проведенных ОПЗ, по результатам которых можно выявить наиболее оптимальные параметры дизайна, предварительно разделив ОПЗ на скважинах, в зависимости от различных особенностей последних. В частности, отдельно необходимо разделить ОПЗС в зависимости от конструкции, параметров работы скважины, участков залежи и т.д.

Бесспорно, наилучшим подходом при проектировании дизайна ОПЗ является учет всех данных, полученных по результатам всех вышеперечисленных подходов.

#### Список литературы

1. А.Е. Фоломеев, А.Р. Хатмуллин, А.А. Мещеряков, Н.А. Галиев, Н.Н. Тюгаев. Определение оптимальной концентрации соляной кислоты для обработки призабойной зоны пласта на примере карбонатных объектов Волго-Уральского региона// Тезисы докладов XI Международной научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии». — 27-28 мая 2021 г. — г.Уфа: изд. БашНИ-ПИнефть, 2021. — С. 144-147.

- 2. McLeod H.O. Matrix Acidizing // Journal of Petroleum Technology 36, 1984, p. 2055-2069.
- 3. Economides M.J., Nolte K.G. Reservoir Stimulation. 3-rd Edition. New York: JohnWilley & Sons, LTD, 2000.
- 4. В.Е. Андреев, Ю.В. Котенев, Н.В. Щербинина. Повышение эффективности глинокислотного воздействия на призабойную зону скважин терригенных коллекторов. Уфа: УГНТУ, 2005.
- 5. Правила ведения ремонтных работ в скважинах: РД 153-39-023-97. Введ. с 01.11.1997. М., 1997, 72 с.
- 6. А.Е.Фоломеев, И.С. Давиденко, С.А. Вахрушев, Ф.К. Мингалишев, А.Р. Шарифуллин, Р.А. Фаизов, Р.К. Разяпов. Адаптация технологии обработки призабойных зон скважин Соровского месторождения в условиях солеотложения. // Нефтяное хозяйство. − 2019 − №11. − С. 124 − 129.

#### ОПЫТ БОРЬБЫ С ГИПСООБРАЗОВАНИЕМ В УСЛОВИЯХ АНОМАЛЬНО ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЕОБРАЗУЮЩИХ ИОНОВ

А.Е. Фоломеев<sup>1</sup>, Р.М. Салихов<sup>1</sup>, Е.О. Чертовских<sup>1</sup>, Б.Р. Гильмутдинов<sup>1</sup>, В.В. Рагулин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «ИНК» <sup>2</sup>ООО «Уфимский НТЦ»

Характерной особенностью Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции (НГП) является высокая минерализация пластовой воды продуктивных объектов, и характеризуется значениями 350-500 г/л. Данный фактор, в свою очередь, сказывается на разработке и эксплуатации месторождений, приуроченных к данной НГП, и осложняет добычу нефти. Разрабатываемые месторождения ООО «ИНК» не являются исключением. Пластовая вода ярактинского горизонта Ярактинского нефтегазоконденсатного месторождения относится к сверх крепким рассолам и богата, в том числе ионами кальция (до 20000 мг/л), в свою очередь используемая для поддержания пластового давления (ППД) вода литвинцевской свиты содержит большое количество сульфат-ионов (до 8500 мг/л). Соответственно, их смешение приводит к выпадению сульфатов кальция (гипса, ангидрида, бассанита). Расчётное удельное количество выпадающих сульфатов из попутно-добываемой воды по модели Оддо-Томсона может достигать 5500 г/т воды. Расчетное суммарное количество выпадающего сульфата кальция по кустовым площадкам может достигать более 6000 кг/сут.

Выпадение солей происходит во всей системе: в призабойной зоне пласта (ПЗП) как нагнетательных скважин, так и добывающих, глубинно-насосном оборудовании (ГНО); скважине; наземном оборудовании.

ООО «ИНК» в разное время было испытано и применялись или применяется большое количество методов и технологических подходов к управлению процессом солеобразования: предотвращения выпадения сульфатов кальция, удаления образовавшихся солей, так и управления потоками с целью недопущения смешения несовместимых вод или обратно контролируемого осаждения солей.

В разное время было испытано более 25 марок ингибиторов гипсообразования, ряд из которых находится в промышленном применении. Отечественный рынок ИСО представлен преимущественно реагентами на основе фосфорорганических соединений, в

последнее время появляются отечественные реагенты на основе полимерных соединений акрилового ряда, с которыми в настоящее время проводятся опытно-промысловые испытания. Перспективными, в том числе, являются «зеленые» ИСО. В настоящее время с данными реагентами проводятся лабораторные испытания. В то же самое время, только посредством применения ИСО на объектах ООО «ИНК» проблему солеотложения не решить, вследствие высокой насыщенности вод солеотлагающими ионами. В связи с этим, применяется комплекс мер, в сочетании с ингибированием выпадения сульфата кальция.

Широкое распространение получили технологии последовательной закачки щелочи и кислоты для очистки ПЗП скважин и ГНО [1, 2], нефтепроводов от гипсовых отложений. Очевидно, что в свободном объеме процесс растворения проходит интенсивнее, чем в поровой матрице, ввиду различной поверхности реакции. Особенно при значительной кольматации порового пространства восстановить проницаемость весьма затруднительно. В связи с чем, для недопущения ситуации с безвозвратной потерей продуктивности скважин, периодичность проводимых обработок достаточно высокая и может достигать до 1 обр./мес. Существует также альтернатива двухстадийной обработке – это ОПЗ с использованием хелатных соединений, а именно – Трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты). В мировой практике сейчас существует тенденция перехода к биоразлагаемым реагентам [3]. Так, например, в зарубежной практике применяются GLDA (глутаминовая кислота, N, N-диуксусная кислота) и MGDA (метилглицин N,N-диуксусная кислота) для этой цели. В то же время, данные реагенты являются ещё более дорогостоящими, что сильно снижает рентабельность проводимых мероприятий. Ранее в Компании применялись также двухстадийные промывки и на водоводах. С этой целью была разработана матрица применения промывок и замены водоводов, в зависимости от сечения трубы и остаточного свободного от отложения сечения. В последующее время эти обработки практически потеряли свою актуальность после разделения водоводов на два типа (идущие от водозаборных скважин, и с подтоварной водой), что в свою очередь позволило предотвратить смешение несовместимых вод.

Проведенные как лабораторные, так стендовые испытания для условий объектов ООО «ИНК» показали, что замена стали на альтернативные покрытия, позволит снизить величину до 3 раз в случае эмалевых покрытий, до 1,5-2 раз — в случае покрытий из полипропилена и полиэтилена.

Перспективным направлением для ООО «ИНК» является технология очистки воды от солеотлагающих ионов до закачки её в нагнетательные скважины. Испытывались различные виды мембран (мембрана ультрафильтрации, мембрана нанофильтрации, обратный осмос).

Применяется также и частичное опреснение закачиваемых вод на различных участках, которые показали свою эффективность.

Одними из перспективных направлений развития технологий борьбы с гипсообразованием являются технологические подходы, связанные с управлением потоками несовместимых между собой вод, включающие как намеренное их смешение, или же наоборот недопущения их смешения. В этот ряд можно отнести технологии применения гипсосборников, предварительный сброс воды непосредственно на кустовых площадках, перевод наиболее обводненных солеотлагающих скважин в нагнетательные, контролируемое смещение вод (гипсообразование).

#### Список литературы

- 1. Особенности применения химических реагентов в условиях высокой минерализации попутно добываемых вод /Р.М. Салихов, Е.О. Чертовских, Б.Р. Гильмутдинов и др. // Нефтяное хозяйство. -2020, -№9, с.59-62. https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-9-59-62.
- 2. Разработка и реализация мероприятий, направленных на увеличение межремонтного периода механизированного фонда скважин ООО «ИНК» / Р.М. Салихов, И.И. Костюк // Нефтяное хозяйство. -2020, -№9, c.55-58. https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-9-55-58
- 3. Келланд М.А. Промысловая химия в нефтегазовой отрасли: пер. с англ. яз. 2-го изд.; под. ред. Л.А. Магадовой. СПб.: ЦОП «Профессия», 2015. 608 с.

### МИКРОФЛОРА НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ЕЁ ВЛИЯНИЕ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ПРИМЕРЕ ОБЪЕКТОВ АО «НК «КОНДАНЕФТЬ»

К.С.  $\Phi$ от<sup>1</sup>, И.В. Валекжанин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>AO «НК «Конданефть» <sup>2</sup>OOO «РН-БашНИПИнефть»

В ходе разработки и эксплуатации нефтегазовых месторождений происходит бактериальное заражение попутно-добываемой продукции скважин путем антропогенного воздействия на пласт и призабойную зону. В результате, с течением времени общая бактериальная обсемененность различных штаммов микроорганизмов способна достигать от десятков до миллионов клеток в миллилитре. В свою очередь, данное явление имеет как положительные, так и негативные последствия для добычи нефти и целостности подземного оборудования и наземной инфраструктуры.

В связи с этим, целью данного исследования являлось выявление влияния жизнедеятельности микробиоты попутно-добываемых и закачиваемых вод нефтяных месторождений АО «НК «Конданефть» (Западная Сибирь, ХМАО-Югра) на технологические процессы, осуществляемые при эксплуатации месторождений.

В ходе проведенных лабораторных испытаний обнаружено, что микробиологической зараженности попутнорезультаты добываемых и закачиваемых вод (далее – ПДВ и ЗВ), определенной методом последовательного разведения на питательной среде Постгейта, не коррелирует с результатами по методу высокопроизводительного масс-секвенирования. Биозараженность по методу разведения подразумевает выявление сульфат-восстанавливающих бактерий (далее – СВБ) в испытуемых пробах вод и, в большинстве случаев, является сильно завышенной, по сравнению с количеством СВБ, выявленных методом масс-секвенирования. Помимо этого, общая бактериальная обсемененность, выявленная по методу разведения, не позволяет идентифицировать полный перечень всех штаммов микроорганизмов, в том числе, коррозионно-опасных, и демонстрирует заниженные значения, по сравнению с методом масс-секвенирования.

Проанализированные ПДВ и ЗВ нефтяных месторождений АО «НК «Конданефть» методом высокопроизводительного масс-секвенирования содержат до 135 различных родов бактерий, при общей бактериальной обсемененности некоторых вод, достигающей

до 22113 кл/см<sup>3</sup>. Бактериальная обсемененность представлена основными родами бактерий таких, как Pseudomonas, Alishewanella, Phenylobacterium, Brevundimonas, Proteiniphilum, Paludibacter, Arcobacter, Stenotrophomonas, Peredibacter, Rhizobium, Erysipelothrix, Fusibacter, VadinBC27 wastewater-sludge group, Magnetospirillum, Acholeplasma, а также другими родами и семействами. СВБ представлены родами Desulfovibrio, Desulfomicrobium, Desulfobulbus, с максимальным количеством бактериальной обсемененности по разным пробам вод, по методу масс-секвенирования, достигающей от 5 до 53 кл/см<sup>3</sup>. В то время как обсемененность, определяемая методом разведения на питательной среде Постгейта, достигла зараженности вод СВБ в количестве, достигающем от 10<sup>1</sup> до 10<sup>4</sup> кл/см<sup>3</sup>.

Исследование компонентного состава некоторых ПДВ с добывающих скважин Кондинского месторождения методом газовой хроматомасс-спектрометрии показало наличие повышенного содержания как низших (уксусная, пропионовая кислоты), так и средних (изобутановая, масляная, валериановая, изовалериановая, пивалиновая, 2-метилбутановая, капроновая, 2,2-диметилпентановая кислоты) карбоновых кислот. Так, содержание карбоновых кислот по добывающей скважине №2626 Кондинского месторождения составило 2982 мг/дм $^3$  (уксусная — 1145, пропионовая — 581, изобутановая — 313, пивалиновая — 68, изовалериановая — 103, масляная — 638, валериановая — 114, капроновая — 10, 2,2-диметилпентановая — 10), по добывающей скважине №1713 Кондинского месторождения  $-2614 \text{ мг/дм}^3$  (уксусная -2074, пропионовая -126, изобутановая -335, пивалиновая — 36, изовалериановая — 12, 2-метилбутановая — 31), в то время как по добывающей скважине №206 Кондинского месторождения обнаружено только незначительное количество пивалиновой кислоты с содержанием 10 мг/дм<sup>3</sup>. Наличие аномального содержания карбоновых кислот в ПДВ месторождения, вероятнее всего, объясняется результатом жизнедеятельности микроорганизмов (продукты метаболизма в ходе брожения углеводородов) и может способствовать интенсивному развитию локальной коррозии (в частности адгезированные формы) как подземного оборудования, так и поверхностной инфраструктуры.

Проведены фильтрационные исследования по выявлению влияния 3B с бактериальной зараженностью на проницаемость кернового материала пласта AC10-1 (категория TPИ3) Кондинского месторождения (проницаемость с поправкой по Клугу -1,02 мД, пористость -16,5%). Перед проведением фильтрационных экспериментов производилась специальная пробоподготовка агента закачки для минимизации рисков, связанных с возможной кольматацией керна

присутствующими взвешенными веществами, остаточными нефтепродуктами и выпадением солеотложений, при соответствующих термобарических условиях. Установлено, что при фильтрации агента закачки с бактериальной зараженностью (общая бактериальная обсемененность по методу разведения на питательной среде Постгейта —  $10^4$  кл/см<sup>3</sup>) наблюдается снижение проницаемости поровой среды кернового материала на 11%. Обнаружено, что при последующей фильтрации данного агента закачки (без бактериальной зараженности), проницаемость восстанавливается до исходных значений, что свидетельствует об обратимости данного процесса. Данное явление способно приводить к кольматации порового пространства призабойной зоны пласта, что, в свою очередь, может способствовать планомерному снижению пластового давления, депрессии, притоку жидкости и падению дебита добывающих скважин.

Обнаружено, что выделяемые микробиотой карбоновые кислоты, как продукты метаболизма, способны предотвращать выпадение карбонатных солеотложений (в частности кальцита). Так, проведены исследования, в результате которых выявлено, что с увеличением концентрации уксусной кислоты до 1000-2000 мг/дм<sup>3</sup> в воде происходит значительное снижение (до 5,6 раз) или полное отсутствие выпадения карбонатного осадка (в зависимости от ионного состава воды).

Таким образом, в ходе проведенных лабораторных испытаний продемонстрировано как негативное, так и положительное влияние микробиоты ПДВ и ЗВ месторождений на технологические процессы при эксплуатации месторождений.

#### ВЫБОР РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ КАМЕДЕЙ В СОСТАВЕ БИОПОЛИМЕРНЫХ БУРОВЫХ РАСТВОРАХ

И.А. Четвертнева, А.М. Шаммазов, Р.А. Исмаков, Э.М. Мовсумзаде, М.Е. Логинова

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Известно, что с 90х годов XX в. в отечественной нефтепромысловой химии начали использоваться реагенты на основе камедей, применению которых в составе промывочных жидкостей посвящены работы О.К. Ангелопуло, Б.А. Андресона, А.И. Булатова, Г.В. Конесева, В.Н. Кошелева, А.И. Пенькова, С.А., Рябоконь, А.У. Шарипова и др., но вопросы исследования камедей как растительного, так и ферментативного способов получения в настоящее остаются недостаточно изученными [1, 2].

В последние годы при заканчивании скважин, особенно горизонтальными стволами, получили широкое применение системы биополимерных буровых растворов, стабильность свойств которых напрямую связана с природой и происхождением применяемых в составе растворов высокомолекулярных компонентов — камедей. Биополимерные буровые растворы обладают уникальными псевдопластичными свойствами, которые обеспечивают: эффективную работу бурильного инструмента (породоразрушающего) за счет высокой «мгновенной» фильтрации; хорошую удерживающую и выносящую способность благодаря структурированию при низких скоростях сдвига.

Псевдопластичные свойства растворов биополимеров оцениваются в соответствии с реологической моделью, математически описываемой уравнением Освальда де Ваале (1):

$$\tau = K \cdot \gamma^n, \tag{1}$$

где  $\tau$  — динамическое напряжение сдвига; K — показатель консистенции — повышение вязкости при скорости сдвига 1 с<sup>-1</sup>; n — коэффициент нелинейности (величина отклонения от ньютоновской жидкости);  $\gamma$  — скорость сдвига.

Данная способность биополимерных буровых растворов не только облегчает работу бурового и бурильного оборудования, но и в целом положительно влияет на технологический процесс бурения скважин. Например, наличие псевдопластичных свойств биополимерных буровых растворов способствует снижению значений усть-

евое давление на величину до 3,5–5,5 МПа по сравнению с растворами, не обладающими данными свойствами [3-6].

При проектировании рецептур биополимерных буровых растворов на этапе лабораторных исследований, различные реагенты на основе камедей обычно показывают одинаковые оптимальные значения реологических и псевдопластичных свойств (значение коэффициента нелинейности составляет 0,310-0,355; значения показателя консистенции составляет 6,5-9,5 Па·с<sup>n</sup>; значения ВНСС составляют 29500-35000 мПа·с), однако производственный опыт применения различных биополимерных реагентов не всегда подтверждает положительные результаты лабораторных исследований псевдопластичных свойств реагентов на основе камедей.

Например, применение в составе биополимерных буровых растворов реагентов на основе камеди марки Робус на Кошильском, Приобском, Хохряковском месторождениях Западной Сибири приводило к тому, что биополимерные буровые растворы утрачивали псевдопластичные свойства после 50-100 м бурения при вскрытии продуктивных пластов горизонтальными стволами. наблюдалось резкое ухудшение не только псевдопластики, но и реологических характеристик биополимерных буровых растворов, что могло повлечь аварийную ситуацию, так как низкие значения реологии буровых растворов могли способствовать образованию шламовых «подушек», неэффективному выносу выбуренной породы на поверхность, затяжкам и посадкам бурильного инструмента при бурении горизонтальных стволов. Кроме того, для достижения и поддержания проектных значений реологических и псевдопластичных свойств биополимерных буровых растворов возникала необходимость в регулярной обработке их биополимерными реагентами на основе камедей, что приводит к дополнительному незапланированному расходу реагентов и, как следствие, удорожанию работ по строительству нефтегазовых скважин.

С целью обеспечения стабильных технологических свойств биополимерных реагентов на основе камедей в процессе бурения горизонтальных стволов разработан способ определения качества биополимерных реагентов на этапе лабораторных экспериментальных исследований [5]. Предложенный способ [6] моделирует сдвиговые нагрузки, которым подвергаются биополимерные реагенты на основе камедей при прохождении 50-100 м горизонтального участка турбинным способом бурения. Моделирование скважинных условий позволяет определять стабильность и качество реологических и псевдопластичных свойств различных биополимерных реагентов на основе камедей, значения которых различаются в диапазоне сверх-

низких скоростей сдвига, определяемых на вискозиметре Брукфильда.

Таким образом, применение разработанного способа позволяет на этапе входного контроля поступающих реагентов для строительства нефтегазовых скважин для использования в составе биополимерных буровых растворов определить качество и стабильность свойств реагентов на основе камедей методами лабораторных экспериментальных исследований до их применения в промысловых условиях. Поскольку обеспечение стабильности и качества реологических и псевдопластичных свойств реагентов на основе камедей при бурении скважин горизонтальными стволами способствует снижению рисков осложнений, более эффективного разбуриванию горных пород и выносу выбуренной породы на поверхность, а также качественному вскрытию продуктивных пластов [7].

#### Список литературы.

- 1. Четвертнева И.А., Тептерева Г.А., Шавшукова С.Ю., Конесев В.Г. Появление, развитие и совершенствование различных типов буровых растворов в мировой и отечественной практике / // История и педагогика естествознания. -2019. -№ 2. ℂ. 25-29.
- 2. Ахтямов Э.К., Шаммазов А.М., Четвертнева И.А., Севостьянова М.В.,Каримов О.Х., Логинова М.Е., Мовсумзаде Э.М., Колчина Г.Ю. Исторические факты зарождения материалов и их свойств из возобновляемого сырья. Нефтегазохимия. 2022. № 4. С. 43-47.
- 3. Четвертнева, И.А. Применение продуктов химической переработки природного сырья в качестве основы реагентов буровых растворов в решении вопросов нефтепромысловой химии / И.А. Четвертнева; под ред. чл.-корр., д-ра хим. наук Э.М. Мовсумзаде, д-ра техн. наук Г.А. Тептеревой. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2021. 128 с.
- 4. Логинова М.Е., Мовсумзаде Э.М., Четвертнева И.А., Шаммазов А.М. О профилях скоростей биополимерных буровых растворов. Российский химический журнал. 2022. Т. 66. № 3. С. 50-55.
- 5. Псевдопластичные свойства реагентной системы на основе природных полимеров / М.Е. Логинова, И.А. Четвертнева, Э.М. Мовсумзаде, Н.С. Тивас // Нефтепромысловая химия: материалы VIII Международной научно-практической конференции IX Международной (XVII Всероссийской) научно-практической конференции РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина (Москва, 2022 г.). М., 2022. С. 67-69.
- 6. Пат. 2022120549 Российская Федерация. Способ определения качества буровых биополимерных реагентов на основе камедей. / И.А. Четвертнева, Э.М. Мовсумзаде, М.Е. Логинова и др; заявитель и патентообладатель Четвертнева И.А., Мовсумзаде Э.М.; заявл. 25.07.2022;
- 7. Логинова М.Е., Четвертнева И.А., Мовсумзаде Э.М., Тивас Н.С., Чуйко Е.В./Оптимизация концентраций буровых реагентов на основе камедей с применением методов математического моделирования. Российский химический журнал. 2023. Т. 67. № 1. С. 3-

#### ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДОТОПЛИВНОГО ТЕПЛОГАЗОГЕНЕРАТОРА НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

А.Ф. Шагеев, С.А. Долгих, К.Р. Касабулатова,

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет

**Ключевые слова:** тепловые методы увеличения нефтеотдачи, теплогазогенератор, твердотопливный нагреватель, тепломассоперенос, высоковязкие нефти.

Государство обладает ограниченной территорией и ограниченными природными ресурсами, локализировать все новые «легкие» месторождения с каждым годом становится все сложнее. Такие источники заканчиваются, в то время как от поддержания объемов добычи горючих полезных ископаемых на одном уровне зависит благосостояние страны. В этих условиях нефтегазовые компании зацикливают большее внимание на уже открытые и разведанные залежи, стремясь достигнуть в них максимального значения коэффициента извлечения нефти (КИН), а также обращают свой взор на трудноизвлекаемые запасы (ТРИЗ). На территории России запасы природных битумов и высоковязких нефтей составляют по примерным подсчетам 75 млрд. тонн. Однако добыча подобных ресурсов сопровождается определенными трудностями.

На данный момент для улучшения показателей добычи на месторождениях битумов существует множество устройств, спускаемых в скважину как для обработки призабойной зоны пласта для очистки от асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), так и для разогрева призабойной зоны пласта (ПЗП) в целях снижения вязкости нефти и увеличения дебита скважины. Одним из решений в области подобных устройств стал твердотопливный теплогазогенератор, разработанный базе Казанского (Приволжского) Федерального Университета.

Устройство может применяться для теплового воздействия на пласт с целью интенсификации добычи нефти и природных битумов, а также для снижения загрязненности призабойной зоны скважин благодаря их прогреву.

Технология отличается конструктивно от подобных механизмов, ее преимущества состоят в эффективности наряду с дешевизной применения в сравнении с закачкой кислорода или методами, предусматривающими поддержание температуры за счет электропрогрева. Кроме того, коэффициент полезного действия (КПД)

твердотопливных теплогенераторов всегда отличался высокими показателями, в отличие от электрических нагревателей — также подобные технологии обычно не применяются на больших глубинах ввиду возрастающих с длиной ствола скважины расходов. ТТН же, благодаря экзотермическим химическим реакциям в основе работы, имеет намного меньшую зависимость от глубины залегания пластов (единственным аспектом здесь будет являться мощность компрессора для закачки кислорода, необходимого для запуска реакции).

Данная статья является обзорной, собравшей в себе опыт применения новой технологии ТТН. В ней приведены ранее неопубликованные расчеты, сделанные для создания опытного образца ТТН.

В статье представлен анализ данных геологических, геофизических исследований месторождений, расположенных на территории Западного Казахстана: Жолдыбай и Жыланкабак. Анализ был проведен с целью поиска скважин, подходящих для применения ТТН, а также анализ эффективности предлагаемого метода по результатам экспериментальных данных, полученных на промысле после испытаний ТТН. Произведено сравнение по критерию коэффициента полезного действия (КПД), в сравнении участвовали альтернативные тепловые методы: электропрогрев, паротепловая обработка скважин (ПТОС) и ТТН. По результатам анализа ТТН показал хорошие результаты промысловых испытаний, зарекомендовав себя как перспективный метод интенсификации добычи высоковязких нефтей.

Методы исследований. Для получения данных, использованных при написании статьи были применены следующие методы: анализ данных, проведение опыта, наблюдение. Для получения опытного образца было использовано компьютерное моделирование. После получения данных по результатам практических экспериментов, основным методом стал анализ этих данных для подведения итогов проделанной работе.

Для месторождения было предложено три метода повышения нефтеотдачи, Сопоставление результатов электропрогрева и циклической закачки пара по большому числу обработок показывает, что при обработке ПВС паром на получение1 т дополнительно добытой нефти расходуется в среднем в 2,8раза больше теплоты, чем при электропрогреве (333 тыс. кДж на 1т нефти при обработке паром и 120 тыс. кДж на 1т нефти при электропрогреве).

Таким образом, КПД циклических обработок паром ПЗС, примерно в 3 раза ниже, чем при электопрогреве. Это объясняется потерями теплоты в стволе скважины при его закачке и возвратом большого количества теплоты вместе с конденсатом при пуске

скважины после обработки. Для ТТН экспериментальные результаты на промысле показали увеличение дебита нефти отдельной скважины в три раза, что представляет собой отличные результаты для пилотного запуска. При запуске устройства также возникли некоторые проблемы: разрыв трубы, не выдержавшей слишком высоких температур, в одной из экспериментальных скважин. Данная проблема решаема снижением объемов закачиваемого кислорода, а также автоматическим регулированием его уровня — этому направлению и следует посвятить дальнейшие исследования для доработки механизма для получения стабильно отличных результатов.

### ОСОБЕННОСТИ ТЕЧЕНИЯ СШИТЫХ И ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ГРП

Р.Р. Шарипов, Э.С. Батыршин

#### ОО «РН-БашНИПИнефть»

Метод гидроразрыва пласта прошел путь от применения в качестве жидкости носителя технической воды до сложных полимерных составов, обеспечивающие эффективный транспорт расклинивающего агента. Специфические требования и условия, накладываемые на материалы, используемые в операциях метода, накладывают ряд ограничений на применяемые жидкости, однако основополагающая роль отдается в их реологии. Наиболее распространенными на данный момент являются сшитые гуаровые гели ГРП. Являясь структурированными жидкостями, такие гели могут иметь сложное реологическое поведение, зависящее от состояния их внутренней структуры. В данной работе экспериментально изучено тиксотропное поведение таких систем, а именно обратимое изменение эффективной вязкости с течением времени, вызванное структурными изменениями гелей при вариациях скорости сдвига. Произведена качественная и количественная оценка течения сшитых и линейных полимеров.

В данной работе использовалась установка с трубным и щелевым реометрами. Применялись измерительные трубы круглого сечения с внутренним диаметром 9.4мм и 15.8мм длиной 5.3м. Интерпретация исходных данных, представляющих собой зависимости перепада давления от расхода, производилось с использованием основного соотношения трубной реометрии — уравнения Рабиновича-Муни-Вайсенберга. Визуализация течения гелей производились в оптически прозрачном плоском канале прямоугольного сечения размером 10мм×200мм×2000мм.

Установлено, что растворы полимеров (линейный гуаровый гель, раствор полиакриламида и др.) с высокой степенью точности описываются степенным реологическим законом Оствальда-де-Виля. Для сшитых гуаровых гелей было обнаружено сложное реологическое поведение, выражающееся в немонотонной зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига. Сделано качественное сравнение структуры течения сшитых и линейных гуаровых гелей. Течения линейного геля происходит без отрыва от стенок и соответствует монотонному изменению скорости сдвига. Сшитый гель те-

чет с образование плоскостей скольжения, прерывисто и с отрывом от стенок ячейки.

Полученные результаты позволят определить более корректную реологическую модель для описания течения сшитых гелей и повысить точность моделирования гидроразрыва.

## ДВОЙНЫЕ И ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ КАК ОСНОВЫ КИСЛОТОЙ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ

М.Р. Шолидодов, Л.К. Алтунина, В.В. Козлов, В.А. Кувшинов, Л.А. Стасьева, А.Р. Сайденцаль

#### ИХН СО РАН

Неуклонно растущие потребности мировой экономики в углеводородах, согласно прогнозным оценкам, будут удовлетворяться освоением ресурсов новых нефтедобывающих регионов, преимущественно в Арктической зоне планеты, а также за счет разработки месторождений тяжелых, высоковязких нефтей и битумов, запасы которых в мире оцениваются примерно в 1 трлн тонн. Для эффективного освоения запасов тяжелых и высоковязких нефтей и дальнейшего увеличения их добычи необходимо создание и широкомасштабное применение новых комплексных технологий увеличения нефтеотдачи, сочетающих базовое воздействие на пласт закачкой воды или водяного пара с физико-химическими методами, увеличивающими охват пласта и коэффициент нефтевытеснения при одновременной интенсификации разработки [1].

В последние годы в научной периодике по химии и химической технологии появились сообщения о применении глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) (впервые представленные Эбботом и др.) для увеличения нефтеотдачи тяжелых и высоковязких нефтей в лабораторных условиях. В промышленном масштабе ни в мире, ни в России пока еще не реализованы [2-3].

ГЭР образуются путем самоассоциации или комплексообразования донора и акцептора водородных связей. ГЭР имеют белее низкую температуру плавления по сравнению с температурой плавления отдельных компонентов.

Для решения проблемы разработки нефтяных месторождений северных регионов и Арктики на принципах «зеленой химии» в Институте химии нефти СО РАН была разработана кислотная нефтевытесняющая композиция на основе двойных и тройных систем ГЭР.

В работе представлены результаты исследования бинарных систем ГЭР «борная кислота — карбамид», «борная кислота — пентаэритрит (ПЭР)» и «ПЭР — карбамид» и тройной системы «ПЭР — карбамид — борная кислота» лежащей в основе кислотной нефтевытесняющей композиции.

Для исследования фазового равновесия бинарных систем ГЭР готовили смеси компонентов в мольном отношении 1:10 ÷ 10:1, с последующим нагреванием и определением температуры плавления или кристаллизации. Установленные зависимости температуры плавления и кристаллизации бинарных систем «борная кислота — карбамид», «борная кислота — ПЭР» и «ПЭР — карбамид» от мольного соотношения их компонентов позволили построить фазовые диаграммы и определить точки эвтектики, характеризующиеся более низкой температурой кристаллизаций, чем у отдельных компонентов.

В Бинарной системе «борная кислота — карбамид» борная кислота является акцептором электронной пары донора, а карбамид — основанием Льюиса, донором электронной пары. Из диаграммы видно, что система «карбамид — борная кислота» имеет одну точку эвтектики при соотношении 40~% мол.  $(NH_2)_2CO$  и 60~% мол.  $H_3BO_3$ , характеризующуюся температурой плавления ГЭР  $67~^{\circ}C$ .

В ГЭР на основе ПЭР – борной кислоты, борная кислота – является акцептором электронной пары донора, а ПЭР – является донором электронной пары, координирующим растворителем. В результате из одной молекулы борной кислоты и двух молекул ПЭР образуется молекула координационного соединения – пентаэритритборная кислота, на четыре порядка более сильная, чем борная кислота.

Для бинарной системы «ПЭР — борная кислота» характерна одна точка эвтектики при  $58\,^{\circ}$ С для состава  $50\,\%$  мол. ПЭР и  $50\,\%$  мол. борной кислоты.

Для бинарной системы «ПЭР — карбамид» характерна одна точка эвтектики при температура кристаллизации  $100\,^{\circ}$ С для состава  $40\,\%$  мол. ПЭР и  $60\,\%$  мол. карбамида. В Бинарной системе «ПЭР — карбамид» также является ГЭР, в котором карбамид является акцептором электронной пары донора, а ПЭР — донором электронной пары.

На основе фазовых диаграмм бинарных систем ГЭР была построена диаграмма фазового состояния тройной системы «борная кислота — карбамид — ПЭР», температура эвтектической точки составляет 78 °C.

На основе данных двух и тройной систем ГЭР с добавлением ПАВ была создана кислотная нефтевытесняющая композиция. Композиция будет оказывать двойное действие на карбонатный коллектор и карбонатный цемент терригенного коллектора:

 при низких температурах пласта взаимодействие кислотной нефтевытесняющей композиции с карбонатными породами и карбонатными цементами терригенных пород приведет к восстановлению исходной проницаемости коллектора с образованием водорастворимых солей и снижению набухаемости глин, при этом выделяющийся  $CO_2$  будет растворяться в нефти и снижать ее вязкость, в результате будет происходить доотмыв остаточной нефти;

при повышении температуры в пласте выше 70 °C скорость гидролиза карбамида, входящего в состав композиции, возрастет, будет происходить дальнейшее выделение СО₂, сопровождающееся снижением вязкости нефти, при этом рН композиции будет повышаться с 2.6–3.2 до 9.0–10 ед. рН. В результате непосредственно в пласте образуется щелочная нефтевытесняющая система с высокой буферной емкостью, обеспечивающая эффективное нефтевытеснение.

Таким образом, на основе двойных и тройной системы ГЭР была приготовлена кислотная нефтевытесняющая композиция, обладающая уникальными свойствами, обеспечивающими такие преимущества, как высокая нефтевытесняющая способность; комплексное воздействие на пласт (взаимодействие с породой коллектора и пластовыми флюидами); регулируемая вязкость; эволюция под действием пластовых условий с формированием щелочной буферной системы высокой емкости, приводящей к образованию благоприятных условий для работы ПАВ; способность к выравниванию и перераспределению фильтрационных потоков; и, наконец, низкая температура замерзания, что актуально для применения в Арктической зоне и северных районах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

#### Список литературы

- 1. Тенденции и перспективы развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи месторождений тяжелой нефти (обзор) / Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов, Л. А. Стасьева, И. В. Кувшинов // Химия в интересах устойчивого развития. -2018. Т. 26. № 3. С. 261—277.
- 2. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids / Andrew P. Abbott, David Boothby, Glen Capper, David L. Davies, Raymond K. Rasheed // Journal of the American Chemical Society. 2004. V. 126. No. 29. P. 9142–9147. 162
- 3. Samin, A. M. Protein foam application for enhanced oil recovery / A. M. Samin, M. A. Manan, A. K. Idris, N. Yekeen, M. Said, A. Alghol // J. Dispers. Sci. Technol. 2017. 38. P. 604–609.

### ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СВОЙСТВ АСФАЛЬТЕНОВ И СМОЛ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ ДОБЫЧИ, ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

#### М.Р. Якубов

#### ИОФХ им.А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН

В настоящее время в общем балансе нефтедобычи наблюдается неуклонное увеличение доли нетрадиционной нефти, к которой относится и тяжелая нефть (ТН). В отличие от маловязких нефтей для ТН характерно повышенное содержание неуглеводородных компонентов — смол и асфальтенов.

Асфальтены играют первостепенную роль в структурировании нефтяных дисперсных систем и влияют на стабильность коллоидной структуры нефтей в условиях пласта, при последующей подготовке и транспортировке. Особенности состава и структуры молекул асфальтенов, а именно расположение функциональных групп, полиароматических и нафтено-алифатических фрагментов, оказывают значительное влияние на устойчивость к выпадению в условиях пласта. Влияние асфальтенов на смачиваемость породы, например, в смешанных и карбонатных коллекторах, в значительной степени определяет нефтеотдачу пласта. Фазовые переходы асфальтенов – один из известных факторов в проблемах устойчивости водонефтяных эмульсий.

Структура асфальтенов является дискуссионным вопросом уже несколько десятилетий. В настоящее время накопились экспериментальные данные, полученные с использованием многих физикохимических методов исследования, по которым рассчитываются различные структурные параметры  $-{}^{13}$ C,  ${}^{1}$ H ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света; рентгеноструктурные исследования дают информацию о макромолекулярной структуре; масс-спектрометрические и пиролитические методы позволяют получать ценную информацию о гетероатомах и молекулярной массе. В результате сопоставительного анализа ароматичности, конденсированности, светопоглощения и парамагнитных свойств асфальтенов тяжелых нефтей выявлены их основные отличительные особенности по сравнению с асфальтенами традиционных нефтей. В результате сопоставительного анализа ароматичности, конденсированности, светопоглощения и парамагнитных свойств асфальтенов ТН выявлены их основные отличительные особенности по сравнению с асфальтенами традиционных нефтей.

В процессах добычи, транспортировки и переработки нефти существует проблема осаждения асфальтенов при изменении давления, температуры и состава нефти. Флокуляция и выпадение асфальтенов зависит от коллоидной устойчивости нефтяной системы, которая связана с составом и содержанием дисперсной фазы и дисперсионной среды в нефти. Для решения данной проблемой- в нефтяной промышленности в некоторых случаях применяют ингибиторы осаждения (стабилизаторы) асфальтенов. Ингибиторы осаждения асфальтенов способны кинетически замедлять процесс образования твердой фазы асфальтенов, таким образом, обеспечивается стабильность нефтей и нефтяных объектов в процессах их добычи, транспортировки и переработки. Кроме того, ингибиторы осаждения асфальтенов могут действовать как дисперсанты для стабилизации относительно мелких асфальтеновых частиц размером менее микрометра и сохранять частицы диспергированными в нефти. Механизм ингибирования агрегации асфальтенов может быть представлен на основе молекулярной термодинамики. В соответствии с этой моделью молекулы ингибиторов присоединяются к асфальтеновым агрегатам через активные места и образуют часть окружения полиароматического ядра. На основе анализа изменения светопоглощения нефти в зависимости от содержания асфальтенов разработаны методологические подходы, позволяющие оценивать устойчивость нефти к осаждению асфальтенов и определять минимальное количество ингибиторов, необходимых для полного предотвращения выпадения асфальтенов при разбавлении нефти легкими налканами.

Асфальтены, учитывая многообразие молекулярных структур в их составе, являются неоднородной системой по таким характеристикам, как молекулярная масса, растворимость, полярность, элементный состав и др. Для более глубокого понимания особенностей состава асфальтенов может использоваться их фракционирование, основанное на различной растворимости в смеси ароматического растворителя (толуол) и выступающего в качестве антирастворителя или осадителя *н*-алкана (пентан, гексан или гептан). Показано, что устойчивость асфальтенов к осаждению, наряду с ароматичностью и конденсированностью, определяет молекулярная масса и полярность асфальтенов.

Ассоциация асфальтенов и смол представляет особый интерес и до сих пор является предметом активной дискуссии до последнего времени. Молекулы смол оказывают стабилизирующее действие на асфальтены в нефтяных системах и количество смол, которое необходимо для пептизации какой-либо конкретной молекулы асфальте-

нов, определяется содержанием активных гетероатомных и ароматических центров в асфальтенах. Модель стабилизации асфальтенов смолами условно происходит в четыре стадии:

- адсорбция смол на поверхности асфальтенов;
- проникновение смол в микропористую структуру асфальтенов;
  - разрушение смолами микропор асфальтенов;
  - диффузия частиц асфальтенов-смол в растворитель.

Смолы разных нефтей отличаются по активности ингибирования осаждения асфальтенов. Показано, что на сорбцию смол влияет их полярность и ароматичность. В составе смол ТН с повышенным содержанием ванадия особое влияние на стабильность асфальтенов могут оказывать ванадилпорфирины. В данном случае ванадилпорфирины, характеризующиеся квадратно-пирамидальной геометрией с кислородом в апикальном положении, и имеющие в своем составе парамагнитный ванадил-ион, а также алкильные заместители на периферии кольца, могут оказывать значительное влияние на процессы флокуляции асфальтенов. Показано, что добавка нефтяных ванадилпорфиринов к смолам усиливает их активность по ингибированию осаждения асфальтенов. Кроме того, в результате сопоставительного анализа различных фракций смол ТН выявлено стабилизирующее влияние выделенных их них концентратов азоторганических оснований на устойчивость тяжелых нефтей к осаждению асфальтенов. Показано, что с увеличением содержания основного азота, ванадия и ванадилпорфиринов в составе фракций смол повышается их активность в качестве ингибиторов осаждения асфальтенов.

#### ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ

Тезисы докладов научно-практической конференции



Подписано в печать 17.05.2023 г. Формат издания 60х90 1/16. Бумага писчая. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 12,09. Тираж 170 экз. Заказ 1-23

Отпечатано в корпоративной типографии ООО «РН-БашНИПИнефть» с оригинал-макета Академии наук Республики Башкортостан

450006, Башкортостан, Уфа, Ленина, 86/1, ООО «БашНИПИнефть» E-mail: mail@bnipi.rosneft.ru