

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ТРУХИН ИВАН СЕРГЕЕВИЧ

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ В УЗЛАХ
НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ МОРСКИХ
НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ ПЛАТФОРМ
(НА ПРИМЕРЕ ПРОЕКТА «САХАЛИН-2»)**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Суховерхов Святослав Валерьевич

Владивосток – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Введение	12
1.2 Пластовые воды нефтяных месторождений	13
1.2.1 Классификации пластовых вод нефтяных месторождений	19
1.2.1.1 Промысловая классификация пластовых вод нефтяных месторождений	19
1.2.1.2 Классификация пластовых вод в зависимости от температуры залегания	21
1.2.1.3 Классификация пластовых вод по способу образования	21
1.2.1.4 Химическая классификация пластовых вод	21
1.2.2. Компоненты, входящие в состав вод нефтяных месторождений, и методы их исследования	24
1.2.2.1 Определение хлоридов	26
1.2.2.2 Определение сульфатов	27
1.2.2.3 Определение карбонатов	27
1.2.2.4 Определение неорганических соединений азота	29
1.2.2.5 Физико-химические методы анализа попутно добываемых вод	29
1.2.3. Проблема поступления посторонней воды в добывающие скважины	32
1.3 Отложения в нефтепромысловых системах	36
1.3.1 Процесс солеобразования	36
1.3.2 Виды нефтепромысловых отложений	38
1.3.2.1 Органические компоненты отложений	39
1.3.2.2 Сульфатные отложения	40
1.3.2.3 Карбонатные отложения	41
1.3.2.4 Галит	43
1.3.2.5 Алюмосиликаты	44
1.3.3 Методы борьбы с отложениями	45

1.4 Методы моделирования процессов солеосаждения	48
1.4.1 Прогнозирование образования сульфатов	52
1.4.2 Прогнозирование выпадения карбонатов	54
1.4.3 Прогнозирование солеобразования в процессе смешивания вод	58
1.4.4 Прогнозирование солеотложения на основе компьютерного моделирования.....	59
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	67
2.1 Материалы и методы.....	67
2.2 Технологические схемы подготовки нефти на платформах ПА-А и ПА-Б	68
2.3 Методы определения физико-химических параметров воды и осадков из узлов нефтепромысловой системы	70
2.4 Прогнозирование процессов солеотложения на основе математических расчетов.....	74
2.5 Моделирование осадкообразования в образцах подтоварной воды из скважин платформ ПА-А и ПА-Б и в системе ППД.....	77
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	78
3.1 Физико-химические характеристики попутно добываемых вод Пильгун-Астохского месторождения	78
3.1.1 Определение неорганических и органических анионов в высокоминерализованных водах	78
3.1.2 Физико-химические параметры вод платформы ПА-А.....	81
3.1.3 Физико-химические параметры вод платформы ПА-Б	85
3.1.4 Идентификация прорыва морской воды в пласт при помощи кластерного анализа	88
3.2 Моделирование процесса солеосаждения в технологических узлах платформ проекта «Сахалин-2».....	103
3.2.1 Прогнозирование процессов солеотложения в технологических узлах платформ ПА-А и ПА-Б методами Скиллмена – Мак-Дональда – Стиффа и Ланжелье.....	103

3.2.2 Моделирование солеосаждения в узлах нефтепромыслового оборудования платформы ПА-А	106
3.2.3 Моделирование в узлах нефтепромыслового оборудования платформы ПА-Б.....	111
3.2.4 Моделирование солеотложения в процессе смешивания вод для системы заводнения пласта (ППД).....	115
3.2.4.1 Моделирование осадкообразования при смешивании вод в процессе заводнения пласта на платформе ПА-А.....	115
3.2.4.2 Моделирование осадкообразования при смешивании вод в процессе заводнения пласта на платформе ПА-Б.....	124
3.2.5 Сравнение результатов моделирования осадкообразования для платформ ПА-А и ПА-Б.....	132
3.3 Сравнение результатов моделирования осадкообразования с составом отложений из узлов оборудования платформ ПА-А и ПА-Б.....	134
3.3.1 Химический состав солеотложений из узлов нефтепромыслового оборудования платформы ПА-А	137
3.3.2 Химический состав солеотложений из узлов нефтепромыслового оборудования платформы ПА-Б.....	141
3.3.3 Моделирование осадкообразования в образцах подтоварной воды с платформ ПА-А и ПА-Б и в системе ППД.....	143
3.3.4 Сравнение результатов моделирования осадкообразования с составом отложений из узлов оборудования платформ.....	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	150
Условные обозначения и сокращения.....	152
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	153

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Одна из наиболее распространенных проблем при разработке и эксплуатации залежей нефти – отложение солей в трубопроводах, насосах и другом нефтепромысловом оборудовании. Источником неорганических отложений, в основном, являются компоненты, входящие в состав вод, добываемых вместе с нефтью. Существуют два ключевых фактора, способствующих процессу солеосаждения в нефтепромысловых системах – изменение физико-химических параметров системы и смешивание вод.

Изменение физико-химических параметров системы происходит на всех этапах добычи, подготовки и транспортировки нефти. Продукция нефтяных скважин проходит многоступенчатый процесс извлечения и очистки, в ходе которого происходит выделение газов, испарение и конденсация воды, изменение термобарических условий, что способствует образованию малорастворимых неорганических солей в трубопроводах и другом нефтепромысловом оборудовании.

В настоящее время многие нефтяные месторождения переходят на поздние стадии добычи, и для извлечения нефти, как правило, применяется метод заводнения пласта. Сущность метода заключается в поддержании пластового давления (ППД) путем закачивания в пласт воды. Закачиваемая вода представляет собой смесь отделенной от нефти попутно добываемой воды и воды, находящейся в ближайшей доступности от месторождения. На морских нефтедобывающих платформах наиболее целесообразным является использование морской воды. Смешиваемые воды могут быть химически несовместимы из-за содержащихся в их составе солеобразующих ионов, таких как: Ca^{2+} , Ba^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- .

Попутно добываемые воды каждого нефтяного месторождения имеют индивидуальный состав, который способен изменяться в ходе разработки месторождения. Определение химического состава вод и осадков из нефтепромыслового оборудования является важной задачей, поскольку результат анализа, его точность и правильность позволяют судить о процессах,

происходящих в системах подготовки нефти и воды. Знание состава воды и осадков позволяет осуществлять прогнозирование осадкообразования, выбор оптимальных условий добычи, своевременное введение ингибиторов солеотложений.

В настоящее время на нефтедобывающих предприятиях для прогноза осадкообразования в оборудовании используют программные комплексы, позволяющие наиболее полно произвести моделирование процессов, происходящих в нефтяных системах, варьируя термобарические условия в широких диапазонах, а также дающие возможность моделирования закачивания вод в систему ППД в любых соотношениях смешивания. Однако, несмотря на широкий круг принимаемых в расчет параметров, не всегда удается получить хорошую сходимость расчетных и экспериментальных данных по составу осадков из реальных систем. На практике пластовые и закачиваемые воды участвуют в сложных гидрохимических процессах обмена с пластом-коллектором и пластовыми жидкостями и газами, при которых возможно промежуточное осадкообразование при движении потока к стволу добывающей скважины. Таким образом, использование известных методов прогнозирования осадкообразования не охватывает весь комплекс физико-химических процессов, происходящих в нефтепромысловом оборудовании. Для получения полноценной информации о текущем состоянии оборудования и оценки эффективности прогнозирования становится необходимым исследование состава осадков из ключевых узлов нефтепромысловых систем.

Степень разработанности темы исследования

Анализ отечественной и мировой литературы показал, что исследованию процессов солеотложения в нефтепромысловом оборудовании посвящено большое количество работ. Проведены исследования состава пластовых вод и отложений солей на многих нефтяных месторождениях. Существуют различные методики по прогнозированию процесса солеотложения в нефтепромысловых системах, многие из них находят применение в современных программных комплексах, позволяющих учитывать различные физико-химические параметры

процесса добычи. Тем не менее, в настоящее время многие месторождения находятся на поздних стадиях разработки, и процесс добычи становится все более технологически сложным. Современные методы прогнозирования и контроля солеотложения не способны охватить широкий спектр процессов, возникающих в нефтепромысловых системах, и отложение солей до сих пор является одной из важнейших проблем нефтяного промысла. Таким образом, современная нефтедобывающая промышленность нуждается в разработке новых методических принципов для контроля процессов солеотложения в нефтепромысловых системах.

Целью диссертационной работы является усовершенствование методологических принципов оценки и прогнозирования физико-химических процессов солеосаждения в системах добычи и подготовки нефти на основе комплексного изучения состава попутно добываемых вод и отложений из узлов нефтепромыслового оборудования на примере морских нефтедобывающих платформ проекта «Сахалин-2».

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- определить физико-химические параметры пластовых, морских и технологических вод на нефтедобывающих платформах ПА-А и ПА-Б проекта «Сахалин-2»;
- определить химический состав отложений из узлов нефтепромыслового оборудования нефтедобывающих платформ проекта «Сахалин-2»;
- на основе информации о физико-химических параметрах вод провести математическое моделирование процессов солеотложения в оборудовании для подготовки нефти и в системах ППД при смешивании вод;
- сравнить результаты моделирования процессов осадкообразования с составом реальных отложений солей из узлов нефтепромыслового оборудования морских нефтедобывающих платформ проекта «Сахалин-2»;
- проверить возможность обнаружения поступления закачиваемой воды в продукцию добывающих скважин на основе данных по физико-химическому составу пластовых, морских и технологических вод нефтедобывающих платформ.

Научная новизна диссертационной работы:

- впервые проведено комплексное исследование физико-химических параметров пластовых, морских, технологических вод и химического состава отложений из узлов нефтепромыслового оборудования морских нефтедобывающих платформ шельфового проекта «Сахалин-2» и дана оценка надежности прогноза процессов солеотложения в нефтепромысловых системах по результатам математического моделирования;
- впервые экспериментально доказана возможность образования смешанного карбоната кальция и магния (магнезиального кальцита) в нефтепромысловом оборудовании морских нефтедобывающих платформ;
- разработан новый методический подход для обнаружения поступления и расчета количества закачиваемых вод в продукции добывающих скважин.

Практическая значимость работы:

Применение комплексного подхода к определению химического состава воды и осадков дает возможность получить важную информацию о процессах осадкообразования в нефтепромысловом оборудовании, позволяет создавать химические модели для изучения механизмов образования и удаления отложений солей. Полученные результаты были использованы для разработки и корректировки ряда мероприятий по защите нефтепромыслового оборудования платформ Пильтун-Астохского месторождения от отложений солей. На основании результатов анализа образцов воды и отложений был проведен расчет тенденции к отложению солей и скорректирована дозировка ингибитора солеотложения для системы добычи и подготовки нефти, а также подтверждена необходимость проведения мероприятий по защите от солеотложения оборудования системы поддержания пластового давления, где происходит смешивание различных типов вод, что приводит к увеличению концентрации сульфата бария в отложениях.

Методология и методы исследования

В диссертационной работе использовались современные методы исследования состава и строения вещества. Для исследования физико-химических

параметров образцов попутно добываемой и закачиваемой воды использовались следующие методы: капиллярный зональный электрофорез, высокоэффективная жидкостная хроматография, газовая хроматография, атомно-абсорбционная спектроскопия. Состав нефтепромысловых отложений определяли методами рентгеноспектрального анализа. Определение общей щелочности образцов воды выполняли при помощи метода потенциометрического титрования в атмосфере смеси углекислого газа и азота, определение общей минерализации выполняли путем высушивания образца.

Физико-химические и статистические расчеты в работе выполняли с применением современных программных комплексов. Прогнозирование процессов солеобразования в оборудовании добычи и подготовки нефти, а также системы ППД при смешивании вод – «Phreeqc Interactive» версии 3.3.7-11094. Кластерный анализ и расчет соотношения пластовых / закачиваемых вод в продукции добывающих скважин – «Statistica 12».

Положения, выносимые на защиту:

– результаты исследований по прогнозированию образования солеотложений в нефтепромысловом оборудовании и системе поддержания пластового давления морских нефтедобывающих платформ, сравнение данных термодинамических расчетов с экспериментальными данными по химическому составу осадков;

– обоснование необходимости учета образования смешанного карбоната кальция и магния (магнезиального кальцита) при прогнозировании процесса солеотложения в нефтепромысловом оборудовании;

– способ обнаружения поступления и расчета количества закачиваемой воды в продукцию добывающих скважин на основе данных по физико-химическому составу пластовых, морских и технологических вод методом кластерного анализа.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в следующих пунктах: п.5. Изучение физико-химических свойств систем

при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений; п.6. Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах; п.11. Физико-химические основы процессов химической технологии.

Достоверность и обоснованность результатов подтверждается их воспроизводимостью, применением рекомендованных аналитических методов и поверенного измерительного оборудования.

Апробация работы. Результаты исследований и основные положения диссертационной работы были представлены на следующих научных конференциях: X Международной научно-технической конференции «Наука, образование, производство в решении экологических проблем» (Уфа, 2013); IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика–2014» (Светлогорск, 2014); VII Международном промышленно-экономическом Форуме «Стратегия объединения: Решение актуальных задач нефтегазового и нефтехимического комплексов на современном этапе» (Москва, 2014); IV Международной конференции «Нефть и Газ – АТР 2015. Ресурсы, транспорт, сотрудничество» (Владивосток, 2015); Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии» с международным участием, посвященной памяти проф. М.С. Вигдергауза (Самара, 2015); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); VII Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспортировка нефти и газа» (Томск, 2016); Международной научной конференции «Современные технологии и развитие политехнического образования» (Владивосток, 2016); XV Международной научно-практической конференции «Иониты–2017» (Воронеж, 2017); VII Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2017); Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2018).

Личный вклад автора. Соискателем выполнен анализ литературных данных по теме исследования, определены основные физические показатели и анионный состав воды. Лично Трухиным И.С. проведено математическое моделирование

осадкообразования в нефтепромысловом оборудовании, выполнено сравнение полученных экспериментальных и расчетных данных для состава осадков. Проведены расчеты, связанные с обнаружением поступления закачиваемых вод в продукции добывающих скважин. Часть экспериментальных исследований проведена при участии сотрудников ИХ ДВО РАН.

Публикации. Основные положения диссертационной работы опубликованы в 17 печатных изданиях, включая 7 статей, 10 материалов и тезисов конференций. Из них в изданиях, включенных в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук» – 6 статей.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения и списка использованной литературы. Общий объем работы 176 страниц, включая 45 рисунков, 16 таблиц, 227 литературных ссылок.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Введение

Добыча нефти является сложными многостадийным технологическим процессом. Каждая стадия добычи включает в себя различные физико-химические процессы, от четкого понимания которых зависит эффективность и рентабельность всего производства [1].

Принято выделять три этапа извлечения нефти [2]. На первом этапе нефть поступает из пласта под действием естественного пластового давления, создаваемого весом толщи пласта, расширением газов, растворенных в нефти, а также замещением нефти подземными водами. Как правило, нефть, добываемая на первой стадии, практически безводная. Коэффициент извлечения нефти при этом методе составляет 5–15 %. Когда естественного давления уже недостаточно для подъема нефти, начинается применение вторичных методов, цель которых заключается в поддержании пластового давления. На второй стадии добычи для этого в пласт закачивают, как правило, жидкость или газ. На третьей стадии используется нагревание нефти и закачивание водяного пара, возможно сжигание части нефти непосредственно в пласте. Коэффициент извлечения нефти (КИН) после второго этапа составляет 35–45 %, третий этап позволяет увеличить КИН еще на 5–10 % [3].

В процессе добычи на второй и третьей стадии (более 80% времени разработки месторождения) в нефтепромысловых системах циркулируют большие объемы воды, как извлекаемой, так и закачиваемой [4]. Вещества, входящие в состав и тех, и других вод, создают крайне агрессивную среду для нефтепромыслового оборудования и, наряду с растворенными газами – кислородом (O_2), сероводородом (H_2S) и углекислым газом (CO_2), являются основной причиной солеотложения и коррозии [5, 6]. При этом большинство месторождений России в настоящее время находятся на поздних и заключительных стадиях разработки [7].

Закачиваемые в пласт воды условно можно разделить на 2 типа: попутно добываемые (подтоварные) воды, прошедшие отделение от нефти, и поверхностные воды, находящиеся в ближайшей доступности от месторождения. Если добыча ведется на суше, то источниками воды могут служить реки и озера, в условиях добычи на шельфе – морская вода. Состав закачиваемых вод может отличаться и быть химически несовместим, что при смешивании приводит к выпадению труднорастворимых соединений [8]. На морских нефтедобывающих платформах для закачивания в пласт используется морская вода, богатая сульфатами, ионами кальция и магния [9]. При этом пластовые воды нефтяных месторождений часто содержат высокие концентрации ионов бария, стронция и гидрокарбонат-иона [10]. При смешивании таких вод следует ожидать осаждение сульфатов бария и стронция, а также карбонатов кальция и магния. Эти неорганические соли являются основными компонентами отложений на большинстве месторождений и представляют наибольшую проблему [11].

1.2 Пластовые воды нефтяных месторождений

Вода в резерве нефтяных месторождений может находиться в одном пласте с нефтью или же занимать самостоятельные пропластки, а иногда мощные пласты. Известно, что с нефтью извлекается более 120 млн. тонн в год попутных пластовых вод [12].

Исследование состава пластовых вод является необходимым на любых нефтедобывающих производствах. При прохождении через нефтедобывающую систему пластовая вода участвует в процессах сорбции / десорбции, диффузии, ионного обмена, растворения, выщелачивания и других физико-химических процессах, которые в последующем определяют ее состав [13]. Пластовую воду, добытую вместе с нефтью, принято называть попутно добываемой водой, так как состав и физико-химические показатели пластовой воды на поверхности могут существенно изменяться. Состав попутно добываемой воды является важным носителем информации о процессах, происходящих в пласте и в

нефтепромысловом оборудовании [1, 6], и меняется в зависимости от длительности эксплуатации месторождения, особенно при применении метода заводнения пласта [4].

Состав пластовых вод в первую очередь зависит от пород, в которых она находится. Так, вода, находящаяся в породах из известковистого песчаника или карбоната, обычно содержит избыток Ca^{2+} и Mg^{2+} . Воды, находящиеся в песчанике, обычно содержат Ba^{2+} и Sr^{2+} [6]. В результате обмена с породами пласта-коллектора и пластовыми флюидами вода несет косвенную информацию о внутрипластовых процессах, не доступных для прямого измерения [13]. Согласно [14], свойства пластовой воды являются одним из семи необходимых параметров, несущих информацию о месторождении и его рентабельности. К настоящему времени была разработана широкая методическая база для исследования состава пластовых вод, было проведено изучение вод различных месторождений, сформирован ряд классификаций пластовых вод на основе различных признаков, что позволило выделить общие закономерности влияния пластовых вод на нефтепромысловое оборудование и процесс добычи.

В таблице 1 представлен состав пластовых вод ряда месторождений. Стоит отметить, что в России добыча нефти ведется в основном в неблагоприятных условиях [15]. Видно, что концентрация компонентов, входящих в состав пластовых вод различных месторождений, может отличаться на порядки, более того, такие отличия возможны даже в пределах одного месторождения. Это может быть связано как с тем, с каких горизонтов поступает вода [16], так и с периодическими изменениями состава в течение года [17]. Например, на Уренгойском месторождении «опреснение» воды вниз по разрезу происходит более чем в 3 раза (таблица 1) [18].

Таблица 1 – Физико-химические параметры пластовых вод нефтяных месторождений

Месторождение	Общая минерализация, г/дм ³	Содержание компонентов, мг/дм ³						
		Na ⁺ + K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Месторождения на территории России								
Медвежье (Ямало-Ненецкий а/о) [18]	19–21	6370–6922	804–1022			11557–12436	18	32–246
Кальчинское (Тюменская обл.) [43]	16	5382	40	49	–	5680	–	4880
Уренгойское (Ямало-Ненецкий а/о) [16]	3–19	1351–6760	14–1038	2–100	1–33	1420–11128	3–38	86–1453
Верхнечонское (Иркутская обл.) [20]	427	40530	98193	12000	0	273001	0	598
Иреляхское (Республика Саха) [13]	395	24820	100160	22660	–	244910	1560	450
Ярино-Каменноложское (Пермский край) [28]	196	56660	13250	3250	–	12060	1130	180
Узеньское (Саратовская обл.) [24]	17–78	5469–26037	162–2847	337–1215	–	8388–47313	66–2089	293– 1305
Месторождения за пределами России								
Жетыбай (Казахстан) [22]	184	53000	11500	4500	–	115400	5	20
Гюнешли (Азербайджан) [40]	36	12229	48	101	–	13913	494	5258
Тахе (Китай) [44]	36–307	10800–111361	1065–49071	450–1164	–	16550–186427	100–6000	0
Шэнли (Китай) [45]	35	12422	607	99	–	20406	0	741
Дацин (Китай) [19]	2–5	387–1724	13–79	1–33	–	327–1126	15–137	697–2597
Месторождение Северного моря [46]	72	26998	307	82	643	41767	4	2050
Месторождение дельты Нигера (Нигерия) [47]	30–31	7528–9084	278–343	310–564	–	16235–16617	1082–1235	711–862
Пертский бассейн (Австралия) [23]	4–38	809–12480	44–3260	3–1030	–	514–21900	3–1210	207–2700
Лоудон (США) [10]	102	33669	2603	969	610	60	–	346
Сири (Персидский залив) [48]	129–141	35391–44201	3032–7920	552–2010	0–18	70740–86900	142–635	244–579
Зубайр (Ирак) [49]	207–230	59450–63850	13600–15990	3200–4150	–	120200–129575	270–530	100–170
Нафт-Шахр (Иран) [50]	56	35674	1505	1216	0	52112	8492	1267

Общая минерализация пластовых вод на различных месторождениях может быть от нескольких граммов на литр ($1,7 \text{ г/дм}^3$ на месторождении Дацин [19]) до сотен граммов на литр (427 г/дм^3 на Верхнечонском месторождении [20]). Образование растворов с такими высокими значениями общей минерализации связывают с явлением «подземного испарения», предложенным Альтовским М.Е [21]. Основными компонентами ионного состава пластовых вод, как правило, являются хлориды натрия и калия, концентрации других компонентов варьируют в широких пределах. Так, например, содержание карбонат-иона изменяется почти на три порядка от 20 мг/дм^3 [22] до 2700 мг/дм^3 [23], содержание сульфат-иона варьирует от 0 [20], до 2 г/дм^3 [24]. В условиях высокого содержания кальция (до 100160 мг/дм^3) и магния (до 22660 мг/дм^3) [13] пластовые воды данных месторождений будут способствовать образованию труднорастворимых сульфатов и карбонатов [25, 26].

Кроме того, на нефтегазовых месторождениях для заводнения пласта используются воды с различным составом (таблица 2). В соответствии с классификацией вод по уровню общей минерализации, предложенной Овчинниковым [27], видно, что в мировой нефтедобывающей практике в пласты закачиваются воды, начиная от солоноватых растворов (2 г/дм^3 Ярино-Каменноложское месторождение [28]) до рассолов (285 г/дм^3 Иреляхское месторождение [13]). При этом важно то, что на континентальных месторождениях за счет растворения подземных пород для заводнения иногда используется вода с минерализацией много большей, чем у морской воды [29]. В таких случаях возникает проблема кристаллизации хлорида натрия (галитизация промыслового коллектора) [13].

На примере месторождений Верхнечонского, Пильтун-Астохского и Северного моря видно, что даже в случае использования морской воды для заводнения, ее компонентный состав способен значительно отличаться. Связано это, вероятно, как с отличиями в составе морской воды, так и с процессами водоподготовки [30].

Таблица 2 – Физико-химические параметры закачиваемых вод нефтяных месторождений

Месторождение	Общая минерализация, г/дм ³	Содержание компонентов, мг/дм ³						
		Na ⁺ + K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Месторождения на территории России								
Кальчинское (Тюменская обл.) [43]	1	142,6	18	17	–	36	–	458
Верхнечонское (Иркутская обл.) [20]	33	7772	3247	960	0	20099	433	293
Иреляхское (Республика Саха) [13]	285	114300	2000	120	–	164540	3870	83
Ярино-Каменноложское (Пермский край) [28]	2	20	516	33	–	23	1184	247
Месторождения за пределами России								
Жетыбай (Казахстан) [22]	14	3600	350	750	–	6000	3100	220
Гюнешли (Азербайджан) [40]	13	3288	364	658	–	5169	3045	210
Месторождение северного моря [46]	36	11350	428	1368	0	19800	2960	124
Сири (Персидский залив) [48]	40	11750	267	2996	0	23000	3350	166
Нафт-Шахр (Иран) [50]	31	15372	372	–	–	22167	5450	67

Важным является то, что процесс заводнения и вытеснение нефти закачиваемой водой является не механическим, а сложным физико-химическим процессом, при котором решающую роль играют явления ионообмена между пластовыми и закачиваемыми флюидами с породой [31].

Таким образом, ионный состав закачиваемых вод не только влияет на процессы солеотложения и коррозии нефтепромыслового оборудования, но также оказывает ключевое воздействие на процесс извлечения нефти [32]. Известно [33, 34], что увеличения добычи нефти можно добиться, используя низкоминерализованную воду. Согласно [33], вода с минерализацией менее 5 г/дм³ увеличивает нефтеотдачу в песчаных и карбонатных пластах.

Закачиваемая пресная вода имеет рН более высокий, чем пластовая, что при смешивании приводит к снижению поверхностного натяжения фаз и увеличению вытеснения нефти [35]. Показано, что наиболее оптимальным является значение рН более 10 [36], которое сложно достигнуть в реальных условиях за счет большого количества растворенной углекислоты.

Применение низкоминерализованной воды для заводнения в некоторых случаях также приводит к технологическим осложнениям. К ним можно отнести набухание глин, приводящие к закупориванию пор в пласте, опреснение пластовых вод, способствующие образованию гипсовых отложений и создающее оптимальные условия для развития процесса сульфатредукции [37]. Кроме того, механизм воздействия пресной воды на пласт до сих пор остается неизученным [38]. При этом даже в случае применения высокоминерализованных растворов, удастся успешно контролировать процессы солеотложения и коррозии в нефтепромысловом оборудовании [29]. Следовательно, регулирование минерализации закачиваемой воды может являться инструментом повышения эффективности промысла [39]. Не менее важным является то, что помимо ионного состава, пластовые воды всегда загрязнены взвешенными частицами [1], способными царапать стенки оборудования и создавать центры кристаллизации для отложения солей.

Метод заводнения пласта применяется с 1933 г. [40]. В настоящее время наблюдается тенденция перемещения нефте- и газодобычи с континента на шельф [41]. Следовательно, для заводнения все чаще используется морская вода.

Несмотря на то, что общая минерализация вод, циркулирующих в нефтепромысловых системах, может кардинально отличаться (от 2 до 427 г/дм³), качественный состав макрокомпонентов, как правило, сохраняется. Стоит отметить, что в некоторых случаях в микрокомпонентном составе пластовых вод встречаются ценные элементы (йод, бром, литий, бор, цезий, рубидий и др.), которые служат объектами отдельного промысла [42].

1.2.1 Классификации пластовых вод нефтяных месторождений

В настоящее время существует множество классификаций пластовых вод нефтяных месторождений по различным признакам (рисунок 1). Каждая классификация имеет свою ценность и практическое значение, так как позволяет предсказать влияние воды на нефтепромысловое оборудование.

1.2.1.1 Промысловая классификация пластовых вод нефтяных месторождений

Согласно [51], можно выделить 10 классов вод нефтяных месторождений в зависимости от их пространственно-геологического отношения к залежам: контурные (нижние краевые), верхние контурные (верхние краевые), подошвенные, промежуточные (внутризалежные) верхние воды, нижние воды, тектонические воды, связанные (остаточные) воды, посторонние, искусственно введенные (техногенные).

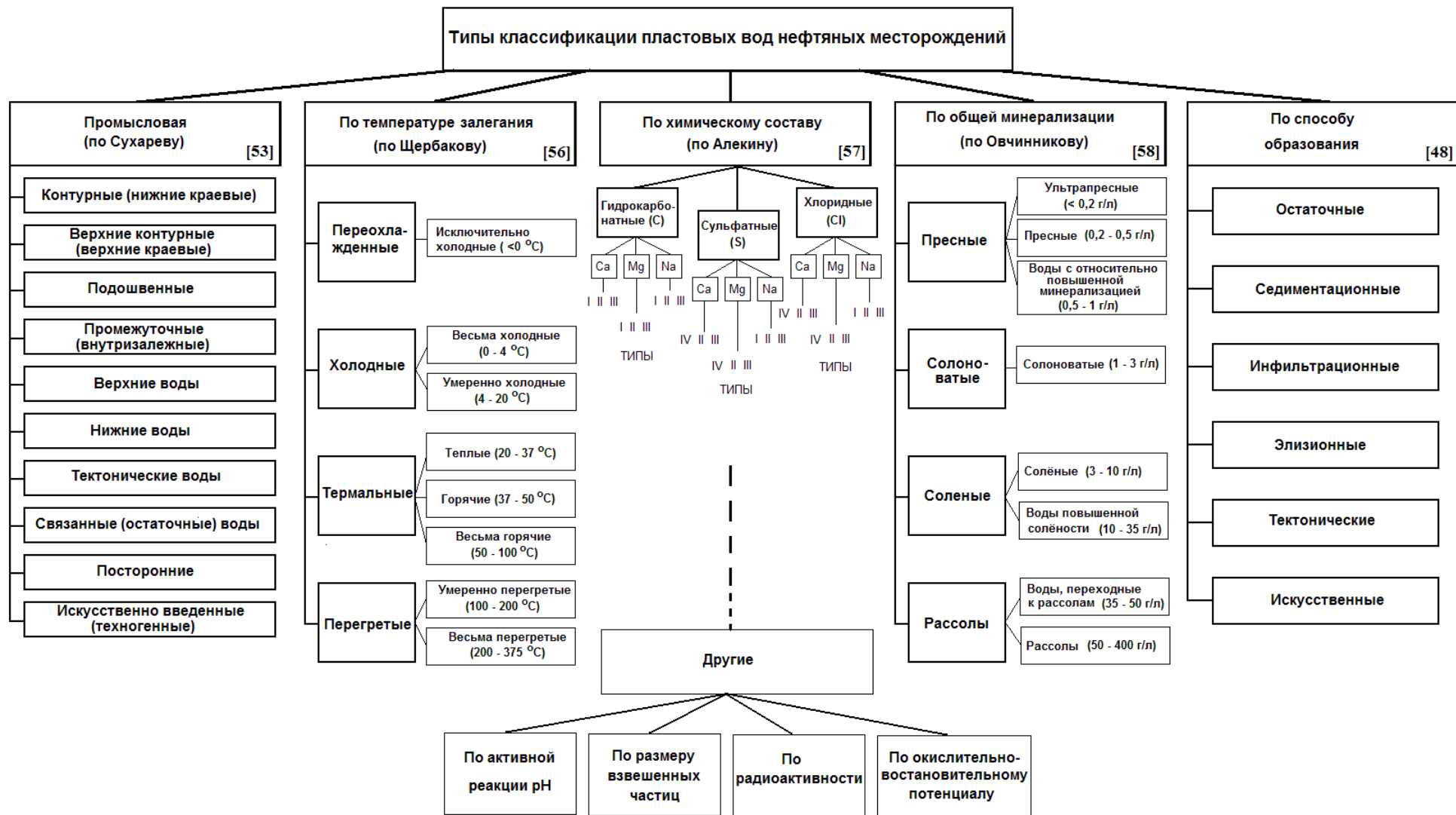


Рисунок 1 – Типы классификации пластовых вод нефтяных месторождений [12, 27, 37, 51, 52, 54, 55]

1.2.1.2 Классификация пластовых вод в зависимости от температуры залегания

В зависимости от температуры ствол скважины разделяется на геотермические ступени. Геотермическая ступень это расстояние, при углублении на которое температура пород изменяется на 1 °С [37]. Отличия температуры воды от своей геотермической ступени свидетельствует либо о появлении тектонических вод по зоне разлома, либо о возможных межпластовых перетоках из-за разницы в пластовых давлениях [52]. Замеры температуры воды в скважинах имеет большое значение, так как в условиях низких температур и высоких давлений промысла возможно образование льда в скважинах и наземном оборудовании, способное привести к закупориванию нефтепромысловых систем [53], кроме того, температура является одним из ключевых факторов возможности осаждения солей в оборудовании [13]. По Щербакову А.В. пластовые воды подразделяются по температуре на 4 класса: переохлажденные, холодные, термальные и перегретые, включающие 8 подклассов от исключительно холодных ($t < 0$ °С), до весьма перегретых (200–375 °С) [52]. Алекин О.А. выделяет 7 видов вод в зависимости от температуры: от исключительно холодных ($t < 0$ °С) до исключительно горячих (> 100 °С) [54].

1.2.1.3 Классификация пластовых вод по способу образования

По своей генетической природе воды месторождений делятся на несколько форм: остаточные, седиментационные, инфильтрационные, элизионные, тектонические или искусственные [37].

1.2.1.4 Химическая классификация пластовых вод

В первую очередь, пластовые воды классифицируются по уровню общей минерализации. Можно выделить три наиболее популярные классификации вод

по этому параметру. Согласно классификациям Овчинникова А.М. и Шварцева С.Л., воды делятся на 4 типа: пресные, солоноватые, соленые и рассолы. По классификации Овчинникова А.М. далее определяется один из 8 классов солености – от ультрапресного ($< 0,2 \text{ г/дм}^3$) до рассола ($50\text{--}400 \text{ г/дм}^3$) [27], а по классификации Шварцева С.Л. один из 11 подклассов вод от ультрапресных ($< 0,2 \text{ г/дм}^3$) до предельно насыщенных ($> 500 \text{ г/дм}^3$) [55]. Согласно классификации Щукарева С.А. с изменениями Славянова Н.Н., выделяются 4 группы вод по общей минерализации (А, В, С, D) и в пределах группы выделяются 49 классов воды в зависимости от преобладающих ионов. Например, класс воды, обозначенный как «А₃₉», будет иметь общую минерализацию до $1,5 \text{ г/дм}^3$ и преобладающие ионы хлориды и сульфаты натрия и кальция [37]. Приклонский В.А. выделяет 5 видов вод от пресных ($< 1 \text{ г/дм}^3$) до рассолов ($> 50 \text{ г/дм}^3$) [55].

Для нефтепромысловой химии наибольший интерес представляют методы классификации природных вод в зависимости от химического состава. В связи с большим разнообразием природных вод многими исследователями были предложены различные системы классификации вод. Большинство классификаций основано на химическом составе природных вод и количественных соотношениях между отдельными компонентами растворенных в воде веществ.

Наибольшую популярность в нефтяном промысле за рубежом получила классификация Пальмера Ч., основанная на характерных соотношениях между ионами и группами ионов. В основу классификации Ч. Пальмера положено соотношение в воде количеств миллиграмм-эквивалентов ионов щелочных металлов $\text{K}^+ + \text{Na}^+$, ионов щелочноземельных металлов $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ и анионов сильных кислот $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ [12].

В нефтегазовой гидрогеологии России наибольшее распространение получила классификация Сулина В.А., использующая элементы классификации Пальмера Ч. [12]. Все природные воды подразделяются на 4 генетических типа: сульфатнатриевые, гидрокарбонатнатриевые, хлормагниевого, хлоркальциевого.

Принадлежность воды к определенному генетическому типу устанавливается по величине отношения чисел эквивалентов отдельных ионов (r). Ключевым показателем является отношение:

$$\frac{r(Na^+ + K^+)}{rCl^-} \quad (1)$$

Каждый тип вод подразделяется на группы: А) гидрокарбонатные, Б) сульфатные, В) хлоридные; группы, в свою очередь, подразделяются на классы и подгруппы.

Отнесение вод к определенной группе или подгруппе проводится на основании величины отношения количеств эквивалентов отдельных ионов. Так, например, величина отношения rSO_4^{2-}/rCl^- дает критерий для отнесения воды к группе сульфатных или хлоридных; величина отношения rCa^{2+}/rMg^{2+} – к подгруппе кальциевых или магниевых [12].

Наиболее информативными показателями, согласно [16], для вод нефтяных месторождений являются:

– натрий-хлорный коэффициент (rNa^+/rCl^-) – показатель метаморфизации вод;

– хлор-бромный коэффициент (rCl^-/rBr^-) – показатель растворения хлоридных солей; позволяет определить происхождение вод (если $rCl^-/rBr^- < 300$, воды являются пластовыми; если > 300 , то, скорее всего, хлориды поступили из внешних источников – технических растворов);

– сульфат-хлорный коэффициент $(rSO_4^{2-}/rCl^-) \cdot 100$ также характеризует возможность попадания вод из внешних источников. В восстановительной обстановке пласта значения данного коэффициента ниже, чем в инфильтрационных водах;

– кальций-натриевый коэффициент $(rCa^{2+}/rNa^+) \cdot 100$ несет важную информацию о присутствии технических жидкостей в пластовых водах при использовании хлористого кальция;

– индекс Ларсена-Скольда $(rCl^- + rSO_4^{2-}) / (rHCO_3^- + rCO_3^{2-})$ характеризует коррозионную способность воды по отношению к низкоуглеродистой стали.

Большинство вод нефтегазовых месторождений по классификации Сулина относится к хлоридно-кальциевому или гидрокарбонатно-натриевому типу [18].

Кроме того, существует классификация Алекина О.А., согласно которой воды делятся на три типа: гидрокарбонатные (С), сульфатные (S) и хлоридные (Cl); далее воде присваивается одна из трех групп: Ca, Mg или Na и один из четырех типов в зависимости от преобладания тех или иных ионов. Данная классификация позволяет предположить происхождение воды. Результатом является индекс воды, например, индекс « C_{III}^{Ca} » свидетельствует о том, что вода гидрокарбонатная с общим преобладанием кальция и преобладанием суммы кальция и магния над карбонат- и сульфат- анионами, вероятно, это морская или седиментационная вода [54].

Возможно также использование других классификаций вод в зависимости от потребностей нефтедобывающего предприятия. Например, по активной реакции рН (от сильноокислых до сильнощелочных) по А.Н. Павлову, В.Н. Шемякину, по размеру взвешенных частиц, по радиоактивности (от весьма слабо радиоактивных до очень сильно радиоактивных) или по окислительно-восстановительному потенциалу воды (обозначается в + / - В); при этом, для вод нефтяных месторождений характерны отрицательные значения [56].

Таким образом, состав пластовой воды несет в себе целый комплекс различной информации, на основе которой становится возможным получить представление о строении литосферных пластов месторождения, стадии разработки месторождения, процессов, протекающих во время добычи. Исследование состава попутно добываемой воды является необходимым для каждого нефтяного предприятия.

1.2.2. Компоненты, входящие в состав вод нефтяных месторождений, и методы их исследования

Информация о составе воды, хотя и не дает напрямую значений скорости коррозии в исследуемой системе, но, тем не менее, является первым шагом к

коррозионному мониторингу [57]. Данные о химическом составе подземных вод нефтяных и газовых месторождений необходимы и при разработке месторождений – для получения информации о нефтегазоносности недр, определения режимов разработки залежей, оценки скорости продвижения водонефтяного и водогазового контактов, определения оптимальных темпов отбора нефти и газа. В настоящее время к анализу воды предъявляются все более жесткие требования, возрастает точность и чувствительность аналитических методов, повышается экспрессность анализа [58].

Исследование вод и осадков из нефтепромысловых систем начинается с пробоотбора. Методы отбора, подготовки к определению состава и свойств, транспортированию и хранению проб должны обеспечить неизменность состава проб в промежутке времени между отбором проб и их анализом [59]. Между отбором пробы и ее анализом всегда существует промежуток времени, за который концентрация вещества, подлежащего определению, может измениться в результате физико-химических реакций. Для того чтобы этого не произошло, пробы консервируют. Методы консервации проб и сроки их хранения приведены в [60, 61].

Исследование воды нефтяных месторождений включает анализ ряда физико-химических параметров [59]:

- содержание механических примесей;
- плотность;
- рН и удельная электропроводность;
- общая минерализация.

Определение ионных компонентов, входящих в состав вод, проводится как химическими, так и физико-химическими методами. В числе последних, для определения катионов, чаще всего используется атомно-абсорбционная спектроскопия [62]. Также ионный состав может быть определен методами капиллярного зонального электрофореза и ионной хроматографии [63,64]. Наибольший интерес представляет анализ содержания ионов, способных образовывать труднорастворимые соединения: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^-

[65]; ионов Na^+ , K^+ , Cl^- , оказывающих непосредственное влияние на процесс коррозии нефтепромыслового оборудования [66, 67]; металлы, являющиеся продуктами коррозии оборудования: Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ; реагентов нефтепромысловой химии и продуктов их распада, продуктов жизнедеятельности бактерий: NO_3^- , PO_4^{3-} , низших карбоновых кислот [68]. Кроме того, для специальных целей может проводиться определение ионов аммония, бора и других компонентов [6].

1.2.2.1 Определение хлоридов

Галогениды представлены в природных водах главным образом хлорид-ионом. Появление хлорид-ионов в природных водах связано с вымыванием хлоридов из осадочных пород и залежей NaCl , а также из продуктов выветривания магматических пород, в которых ионы хлора содержатся в виде хлорапатита [69]. В условиях добычи при помощи заводнения галогениды способны также поступать в пластовую воду при смешивании ее с закачиваемой водой (например, морской). Изменение содержания хлорид-иона является надежным критерием для определения доли пластовой воды и морской в обводненных скважинах.

Присутствие хлоридов является основным корродирующим фактором. Согласно [70], коррозионная активность воды возрастает до концентрации NaCl 10 г/дм³ и затем уменьшается аналогично снижению растворимости кислорода. Это означает, что солоноватые воды более коррозионны, чем рассолы, особенно при рН ниже 10. При подогреве нефти до 120 °С и выше в присутствии даже следов воды происходит интенсивный гидролиз содержащихся в воде хлоридов с выделением сильно корродирующего агента – хлористого водорода HCl .

Концентрацию хлорид-ионов чаще всего измеряют аргентометрически – титрованием раствора азотнокислым серебром в присутствии хромовокислого калия в качестве индикатора, и меркуриметрически – титрованием раствора азотнокислой ртутью в присутствии индикатора дифенилкарбазона [71].

1.2.2.2 Определение сульфатов

Содержание сульфатов в природных водах в присутствии ионов Ca^{2+} не превышает 1500 мг/дм^3 вследствие малой растворимости CaSO_4 , однако в сильноминерализованных водах из-за уменьшения активности ионов концентрации сульфатов могут быть выше этой величины [72].

Появление сульфатов в природных водах обусловлено, в основном, растворением гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а также процессами окисления самородной серы и сульфидных соединений [73]. Сульфаты непосредственно влияют на коррозию металла, увеличивая солесодержание и снижая удельное сопротивление воды, а также косвенно, включаясь в цикл сульфатредуцирующих бактерий, вызывающих биологическую коррозию [74, 75].

Концентрация сульфатов может быть измерена весовым, комплексонометрическим методом и методом потенциометрического титрования [76]. Весовой метод (осаждение в кислой среде хлористым барием) является арбитражным.

1.2.2.3 Определение карбонатов

Углекислота в подземных водах встречается в нескольких формах: свободная (газообразная), растворенная в воде; гидрокарбонатная (или бикарбонатная) в виде иона HCO_3^- и карбонатная в виде иона CO_3^{2-} . Наличие свободной углекислоты во многом обуславливает коррозионные свойства воды [57].

Гидрокарбонат-ионы появляются в пластовых водах вследствие растворения известняков осадочных пород углекислотой. Эти анионы есть во всех водах, кроме мягких вод с рН ниже 4.

Гидрокарбонаты и карбонаты измеряют титрованием раствором соляной кислоты: визуально, с индикатором метиловым оранжевым, или потенциометрически до рН = 4,5 [77].

Авторы [78] предложили метод совместного измерения щелочности и концентрации низших карбоновых кислот (НКК) (как CH_3COOH). Сущность метода заключается в том, что исследуемую воду продувают смесью азота и углекислого газа (с известным парциальным давлением CO_2) для того, чтобы удалить сероводород. После удаления сероводорода в воде остаются две слабые кислоты – угольная и уксусная (под уксусной кислотой мы подразумеваем все НКК, как указано выше), причем концентрация угольной кислоты и, соответственно, концентрация HCO_3^- известны, исходя из парциального давления углекислого газа. Далее воду титруют соляной кислотой до $\text{pH} \approx 3$ и получают экспериментальную кривую титрования. Рассчитывают теоретическую кривую титрования и, изменяя две неизвестные величины $[\text{Alk}]$ и $[\text{Ac}^-]$, добиваются наилучшего совпадения теоретической и экспериментальной кривых титрования, получая расчетные значения щелочности и концентрации уксусной кислоты.

Для проведения измерений собирают установку, схема которой приведена на рисунке 2.

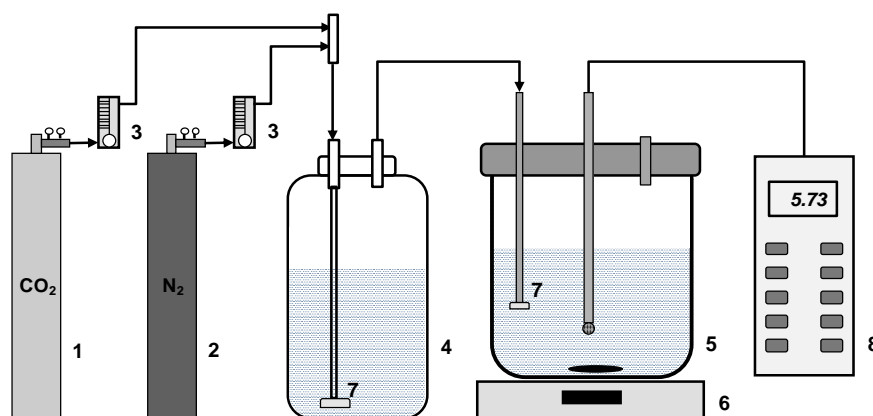


Рисунок 2 – Схема установки для совместного измерения щелочности и концентрации низших жирных кислот: 1, 2 – баллоны с углекислотой и азотом; 3 – регулятор расхода газа; 4 – буферная емкость с дистиллированной водой; 5 – ячейка; 6 – магнитная мешалка; 7 – распылитель газа; 8 – pH-метр

1.2.2.4 Определение неорганических соединений азота

Соединения азота в природных водах присутствуют обычно в виде иона аммония, а также нитрит- и нитрат-иона. Процесс распада органических веществ до аммония протекает значительно быстрее, чем процесс их минерализации до нитритов и нитратов [79].

Ион NO_3^- появляется в пластовых водах под действием денитрифицирующих бактерий: процесс этот протекает при недостатке кислорода в воде и наличии безазотистых органических веществ (крахмала, кислот и др.) [80]. Кроме того, источником нитратов в пластовых водах могут служить реагенты нефтепромышленной химии, в частности, нитрат кальция, которые добавляются для подавления микробиологической деятельности сульфатредуцирующих бактерий, путем стимулирования роста конкурирующих нитрифицирующих бактерий. Индикатором роста нитрифицирующих бактерий в таком случае является содержание ионов аммония в пластовых водах [79, 80].

Концентрацию нитратов по [81] измеряют колориметрическим методом с фенолдисульфоновой кислотой или с салициловокислым натрием.

1.2.2.5 Физико-химические методы анализа попутно добываемых вод

В последние десятилетия в нефтепромышленной химии стремительно растет тенденция замены традиционных химических методов исследования вещества более современными физическими методами. Комплекс физических методов имеет ряд преимуществ, к которым можно отнести, в первую очередь, экспрессность анализа и отсутствие потребности в большом количестве образца [59].

Появляются аттестованные методики анализа нефтепродуктов, водных растворов, реагентов нефтепромышленной химии. Выпускается приборная база, специализированная под потребности современного нефтедобывающего производства. Для анализа воды особый интерес представляют метод атомно-

абсорбционной спектроскопии (ААС), применяемый для анализа металлов; методы ВЭЖХ и капиллярного электрофореза [82]; метод ГХ, применяемый для анализа НКК и других летучих органических компонентов.

Определение концентрации металлов методом ААС

Метод ААС успешно применяется для исследования высокосолёных водных растворов уже длительное время [83]. В нефтепромысловой химии ААС имеет большое значение при определении элементного состава отработанных кислот после обработки призабойной зоны пласта, это является неотъемлемой частью литолого-петрографического исследования коллектора [84]. Кроме того, ААС применяется для определения микроэлементов в составе нефтей [85, 86]. Данным методом могут определяться около 60 элементов (в основном металлы и ряд переходных элементов) [87].

Концентрации натрия, калия, кальция, магния, стронция и железа измеряют пламенно-фотометрическим методом [88].

Концентрацию бария измеряют методом ААС с электротермической атомизацией и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

В настоящее время сформирована широкая база аттестованных методик атомно-абсорбционного определения металлов [89].

Измерение концентраций ионов методом ионообменной ВЭЖХ

Ионообменная хроматография (ИХ) позволяет определять широкий спектр, как катионов, так и анионов [90]. Ввиду широкого применения методов ААС, ИХ для определения катионов используется не так часто. Достоинством метода ИХ служит возможность одновременного определения ионов металлов и аммония. При этом ионы натрия и аммония образуют критическую пару, и их разделение является основной проблемой при анализе высокосолёных вод, когда концентрация ионов натрия на несколько порядков превышает содержание ионов аммония [91]. Основная сложность при исследовании пластовых вод нефтяных месторождений методом ионообменной ВЭЖХ заключается в том, что высокое содержание хлорид-иона часто мешает определению минорных компонентов, что

подразумевает подбор оптимальных условий и соотношения разбавления образцов [90].

Определение анионов – одно из наиболее широко распространенных приложений этого метода. В литературе описано много примеров применения ИХ для вод различной природы и солености [92], при этом возможно одновременное определение хлорид-, нитрат-, бромид-, фосфат- и сульфат- ионов, время анализа составляет менее 10 мин [93]. Более того, при помощи метода ВЭЖХ возможно совместное определение, как анионов, так и катионов [94]. Основную сложность при анализе пластовой воды представляет высокое содержание хлоридов, которое способно давать очень широкий пик, перекрывающий пики других анионов. Чаще всего удовлетворительного разделения компонентов достигают путем разбавления образца. Для анализа карбонатов используют системы, в которых элюентом является раствор гидроксида натрия. Детектирование чаще всего – кондуктометрическое с электрохимическим подавлением [95]. Пределы обнаружения данного метода составляют обычно около $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Определение иодидов проводится со спектрофотометрическим детектированием, что позволяет повысить чувствительность до $0,07 \text{ мг/дм}^3$ [96]. Существует ряд аттестованных методик для анализа компонентов природных вод методом ВЭЖХ [82, 97].

Использование метода зонального капиллярного электрофореза для анализа вод нефтяных месторождений

Капиллярный электрофорез – это физико-химический метод анализа сложных смесей, использующий электрокинетические явления – электромиграцию ионов и других заряженных частиц, а также электроосмос – для разделения и определения компонентов [98]. Метод можно успешно применять для оценки количественного и качественного состава высокоминерализованных пластовых вод с предварительным разбавлением дистиллированной водой [99]. При этом, в отличие от метода ионообменной ВЭЖХ, метод капиллярного электрофореза позволяет определять как катионы [100], так и анионы в рамках одного анализа [63]. Существуют аттестованные в РФ методики определения катионов и анионов с косвенным УФ-детектированием [82]. Определение ионного

состава пластовых вод методом капиллярного электрофореза было успешно применено авторами ряда работ, однако, следует отметить, что в исследованных образцах концентрации определяемых компонентов были сопоставимы между собой [101, 102].

Измерение концентрации НКК методом ГХ

НКК являются индикаторами протекания микробиологических процессов, прежде всего сульфатредукции [103]. Эти вещества могут быть ингибиторами и стимуляторами коррозии. Чаще всего в попутно добываемых водах встречаются муравьиная и уксусная кислоты. При контакте металлов с ними возможно образование питтингов – коррозионных полостей в металле, особенно при увеличении температуры [57].

Для анализа НКК чаще всего используются методы жидкостной [104] и газовой хроматографии [105]. Однако в случае ГХ основную сложность представляет ввод высоко минерализованных образцов. Авторами [59] была предложена методика, позволяющая избежать трудоемкого процесса пробоподготовки и обеспечить непосредственный ввод образца в инжектор газового хроматографа.

1.2.3. Проблема поступления посторонней воды в добывающие скважины

Важной проблемой современного нефтяного промысла является поступление посторонней воды в добывающие скважины [106]. Поступления воды определяются геологическим строением нефтяной залежи и техническим состоянием скважины. Обводнение, связанное с техническим состоянием скважины, обусловлено нарушением герметичности эксплуатационной колонны, которое может возникнуть вследствие коррозии, механических повреждений или проведения технологических операций с повышенным давлением [107]. Обводнение, связанное с геологическим строением залежи, возникает, когда избыточная вода поступает по продуктивным пластам и связано, как правило, с неоднородностью пластов по проницаемости [108]. Одним из наиболее

негативных источников обводнения является поступление закачиваемой воды, так как это приводит к снижению эффективности добычи методом поддержания пластового давления заводнением. Кроме того, благодаря своему химическому составу, закачиваемая вода способна нарушить химическое равновесие в продуктивном пласте и скважине, и способствовать процессам солеотложения и коррозии [6].

Диагностика источников обводнения является важной и сложной задачей, и позволяет своевременно предпринять меры по ограничению водопритоков. Существует множество различных подходов для обнаружения путей поступления воды. В настоящее время наибольшей популярностью пользуется метод трассерных исследований пласта, основанный на добавке в контрольную нагнетательную скважину объема меченой жидкости с последующим контролем концентрации данной жидкости в добывающих скважинах. Этот метод обладает высокой информативностью, но имеет специфические требования к используемым трассерам и требует больших финансовых затрат [109, 110].

Значительно менее затратными, а также технологически простыми методами идентификации притоков посторонней воды в добывающих скважинах являются методы, основанные на исследовании химического состава попутно добываемых вод. Общая суть методов заключается в контроле изменения содержания одного компонента в составе попутно добываемых вод. Например, известен способ выявления притока посторонней воды, основанный на том, что пластовые воды, расположенные в зоне водонефтяного контакта, имеют более высокое содержание меди по сравнению с посторонними водами. В таком случае о поступлении посторонней воды предлагается судить по изменению отношения содержания меди к общей минерализации воды [111].

Для морских нефтедобывающих платформ наиболее удобным индикатором поступления закачиваемой воды в добывающую скважину является изменение содержания сульфатов в попутно добываемой воде, так как для заводнения на платформах используется морская вода с высоким содержанием сульфатов, а в пластовых водах нефтяных месторождений содержание сульфатов, как правило,

на порядки ниже [112]. Главным недостатком такого метода является то, что изменение содержания одного компонента может быть вызвано множеством причин. Содержание сульфатов в пластовых водах нефтяных месторождений способно изменяться при взаимодействии воды с породой пласта, а также вследствие протекания процесса сульфатредукции [55].

Возможно определение источника поступления вод в добывающую скважину на основе гидрогеохимических коэффициентов [16]. Данный способ заключается в использовании информации о химическом составе попутно добываемой воды для расчета гидрогеохимических коэффициентов, служащих индикаторами отнесения воды к определенному источнику. В качестве индикаторов могут использоваться: Na/Cl ; $\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$; $(\text{NaCl}-\text{MgCl}_2)/\text{NaCl}$; $(\text{Cl}-\text{Na})/\text{Mg}$; $(\text{CaCl}_2-\text{CaHCO}_3)/\text{CaCl}_2$ и др. Преимуществом данного метода является использование в качестве индикатора взаимосвязи между несколькими параметрами.

Применение данных методов на практике не всегда позволяет получить достоверные результаты, поэтому вопрос о возможности изоляции притока воды зачастую приходится решать опытным путем, на основании результатов самих изоляционных работ [113].

В геологии часто сталкиваются с необходимостью определения источников поступления вод и их объединения в идентичные группы на основе химического состава. Удобным инструментом для решения таких задач являются многомерные методы статистического анализа. Многомерные статистические методы позволяют разбить множество исследуемых объектов на однородные группы на основе общего набора признаков. Преимуществом данных методов является возможность одновременно исследовать взаимоотношения практически неограниченного количества переменных и выявлять часто неочевидные связи между ними [114].

Для группировки вод на основе общего набора физико-химических параметров могут быть использованы методы кластерного и дискриминантного анализа. Важным преимуществом метода кластерного анализа является

отсутствие необходимости в обучающей выборке. В отличие от дискриминантного анализа, метод кластерного анализа распределяет объекты не к известным группам, а объединяет ближайшие объекты в общий кластер на основе статистического расстояния между ними. К недостатку кластерного анализа можно отнести необходимость в однородности данных, которой приходится добиваться за счет проведения процедуры стандартизации, в ходе которой может быть утеряна часть информации, способной повлиять на разделение [114].

Данные методы используются для установления происхождения вод из разных источников рек [115]. В нефтяном промысле многомерные статистические методы находят применение для прогнозирования нефтегазоносности [116], для идентификации попутного газа [117], в том числе и для определения источников обводнения на основе геофизических и гидродинамических исследований скважин [107]. Однако в литературе не удалось обнаружить применения метода кластерного анализа для определения источников обводнения на основе информации о составе попутно добываемых и закачиваемых вод.

Таким образом, исследование водных растворов циркулирующих в нефтепромысловых системах является одним из важнейших направлений современной нефтедобывающей отрасли. В настоящее время существуют разнообразные методы исследования состава вод нефтяных месторождений. Физико-химические методы нашли широкое применение в силу их высокой чувствительности и экспрессности. Тем не менее, флюиды из нефтепромысловых систем являются достаточно сложными объектами исследования, а в некоторых случаях необходимо индивидуально подходить к их анализу и модифицировать уже существующие методики. Информация о составе воды и области ее залегания служит параметром классификации пластовых вод нефтяных месторождений. Пластовая вода является основной причиной процессов солеотложения и коррозии, наносящих огромные убытки нефтяной промышленности. Состав попутно добываемой воды отражает информацию о процессах, происходящих в пласте. В настоящее время большое внимание уделяется исследованию растворов

нефтяного промысла, а также совершенствованию методов моделирования процессов в системах добычи и очистки нефти [1].

1.3 Отложения в нефтепромысловых системах

Отложение солей является одной из основных проблем нефтепромысловой химии. Отложения способны закупоривать перфорационные каналы, обсадные и эксплуатационные колонны НКТ, клапаны, насосы, а также внутреннюю поверхность скважинного оборудования [6]. Кроме того, солеобразование может происходить в самой породе пласта. Помимо перекрытия потока продукции и снижения дебита такие засоры способны повреждать оборудование и являются благоприятной средой для развития коррозии. Важным является то, что закупоривание оборудования может произойти в некоторых случаях в считанные часы [6].

Таким образом, перед современной нефтедобывающей промышленностью остро стоят вопросы исследования состава нефтепромысловых отложений, процессов их образования.

1.3.1 Процесс солеобразования

Источником солей являются растворы, циркулирующие в нефтепромысловых системах – пластовая вода и вода для заводнения. Образование отложений происходит вследствие изменения физико-химических параметров в участках нефтепромысловой системы. Выделяют несколько причин осадкообразования в нефтепромысловом оборудовании [6, 118]:

1. Смешивание несовместимых по составу вод, в ходе которого происходит обмен осадкообразующими ионами между закачиваемой и пластовой водой.
2. Автоосаждение за счет изменения физико-химических параметров нефтепромысловой системы (давления, температуры, и др.), происходящее в

оборудовании в процессе очистки нефти и при подъеме по скважине в процессе добычи (снижается температура и давление).

3. Испарение газов, пластовых рассолов, обуславливающее уменьшение давления в оборудовании и увеличение концентрации солеобразующих ионов.

4. Закачка газа, представляющая собой заполнение пласта углекислым газом с целью повышения нефтеотдачи, что приводит сначала к растворению «подкисленной водой» кальцита в пласте, и затем, после выделения углекислого газа, осаждению кальцита в оборудовании.

Растворимость каждой соли имеет индивидуальную зависимость от температуры, давления и других физико-химических параметров системы. Например, в типичных условиях добычи с увеличением температуры уменьшается растворимость карбоната кальция, растворимость сульфата бария увеличивается в два раза в температурном диапазоне от 25 °С до 100 °С и далее также уменьшается по мере приближения к 200 °С [6]. Таким образом, изменение условий добычи может приводить к уменьшению осаждения одних солей, и в то же время, к увеличению осаждения других, следовательно, к изменению соотношений компонентов осадка.

В литературе существует ряд работ, посвященных исследованию осадков из узлов нефтепромыслового оборудования [1, 8, 119, 120, 121, 122]. Наиболее часто в составе неорганической части нефтепромысловых отложений встречаются карбонаты кальция и железа, а также сульфаты кальция, бария и стронция [1, 66]. Нефтепромысловые отложения всегда являются смесью солей. И, помимо компонентов, образующихся в ходе добычи, включают в себя песок и глину, выносимые из породы, а также соединения железа и других металлов, являющихся продуктами механического истирания и коррозии оборудования. Такие микрочастицы чаще всего являются центрами кристаллизации других солей. В отсутствие таких кристаллов-зародышей даже в пересыщенных растворах при изменении различных физико-химических параметров осадок не выпадает [123].

Кроме того, возникновение кристаллов также возможно на границе раздела твердой и жидкой фаз, тогда нуклеация будет носить гетерогенный характер. Оптимальными местами гетерогенной нуклеации являются дефекты поверхностей оборудования, неровности, сварочные швы и т.д., ускорить процесс может высокая турбулентность потока [6]. Возможно выпадение трех форм неорганических осадков в нефтепромысловых системах: в виде тонкой накипи или рыхлых хлопьев, в слоистой форме и в кристаллических формах [124].

По структуре отложения бывают мелко-кристаллические, плотные слоистые с различной степенью кристаллизации и крупнокристаллические. Чаще всего встречаются слоистые осадки [55].

В нефтепромысловой инженерии отложения принято разделять на кислоторастворимые (CaCO_3 , FeCO_3 , FeS , ZnS , PbS) и кислотонерастворимые (BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4) [66]. Растворимость в кислоте является ключевым свойством отложений при выборе метода их удаления. Но даже кислоторастворимые соли в условиях нефтяного промысла могут естественным образом быть защищены от кислотного воздействия смолообразными или парафиновыми пленками углеводородов [6].

Знание химического состава отложений играет важную роль в понимании механизма их образования и необходимо для выбора методов ингибирования солеосаждения и очистки оборудования от солей, образовавшихся в результате эксплуатации.

1.3.2 Виды нефтепромысловых отложений

Нефтепромысловые отложения, как правило, состоят из органической и неорганической частей. К органической части относятся АСПО – смесь конденсированных парафино-нафтеновых углеводородов, смолисто-асфальтеновых веществ и связанной нефти [125]. В неорганической части отложений, как правило, встречаются сульфаты (барит, ангидрит, целестит, гипс), карбонаты (арагонит, кальцит, магнезит), сульфиды (пирит, сфалерит, макинавит)

[126], а также алюмосиликаты (мусковит, альбит) и продукты коррозии оборудования (соли различных металлов) [127]. В условиях высокого уровня минерализации попутно добываемых вод возможны отложения хлоридов [69]. Наибольшую проблему для нефтепромысла представляют АСПО, сульфатные и карбонатные отложения [1, 4].

1.3.2.1 Органические компоненты отложений

Значительное влияние на солеосаждение в нефтепромысловом оборудовании оказывают АСПО, содержащиеся в извлекаемой нефти. Химический состав АСПО различен и зависит от добываемой нефти и глубины добычи [128]. Как правило, они состоят из парафинов (20–70 %), нефти (до 45 %), смоло-асфальтеновых веществ (20–40 %), силикагелевых смол, масел, воды и механических примесей [1]. Факторами, влияющими на образование АСПО, являются: снижение давления, интенсивное газовыделение, уменьшение температуры, изменение скорости движения добываемой смеси [129, 130]. Основную сложность представляет перекачивание парафинистых нефтей при температурах ниже температуры выпадения парафинов [131]. Закачивание холодной воды в пласт, содержащий парафинистую нефть, также приводит к осаждению парафинов на стенках капилляров пласта.

Интересным является то, что вероятность закрепления самой частицы парафина на поверхности оборудования небольшая, при этом, не существует связи между содержанием парафинов и интенсивностью их отложения [132]. Причиной интенсивной кристаллизации парафинов является, в первую очередь, переохлаждение [1].

Осаждение АСПО является отдельной широкой проблемой нефтепромысловой химии. Для предотвращения выпадения АСПО используется ряд различных ингибиторов (полиэтилены, полиолефины, полиакрилаты и др.), существуют различные методы по удалению АСПО из оборудования (тепловые, химические и механические). Чаще всего АСПО становятся, своего рода,

связующим веществом осадка. Обладая повышенной поверхностной энергией, они закрепляются на поверхностях солевых частиц и становятся центрами селективной флуктуации, что приводит к ускоренному объединению кристаллов солей, при этом прочность осадка увеличивается до 40 % [1, 133].

1.3.2.2 Сульфатные отложения

Из сульфатов в солеотложениях на нефтепромыслах чаще всего образуются сульфаты бария и стронция. Сульфат кальция может существовать в шести модификациях (три ангидрита и три структуры, включающие воду [134], из них, как правило, в составе отложений преобладает гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который при высоких температурах модифицирует в бассанит ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) и ангидрит (CaSO_4). Установлено, что до 80 °С преимущественно выпадает гипс, а выше 120 °С сульфатно-кальциевый осадок практически полностью состоит из ангидрита. Диапазон температур от 80 до 120 °С является переходным, где наряду с гипсом и ангидритом формируется бассанит, особенно в нетурбулентных системах [135]. Хорошо известно, что образование сульфата кальция сильно зависит от концентрации магния, связано это с образованием MgSO_4 [134]. Содержание барита (BaSO_4) и целестита (SrSO_4) в осадках ниже, по сравнению с другими компонентами, однако, они вызывают наибольшие трудности при очистке оборудования [136]. Основной причиной отложения сульфата бария на нефтяном промысле, является смешивание вод [137]. Сульфатные осадки отличаются высокой устойчивостью, как к химическому, так и механическому воздействию, кроме того, обладают низкой пористостью, что осложняет возможность химической обработки. Существуют способы обработки сульфатов сильными хелатообразующими реагентами, позволяющими разрушить устойчивую к кислотам структуру путем изоляции и связывания ионов металлов в кольцевидную структуру [6]. Известно, что гипс способна растворять соляная кислота и раствор гидроксида натрия [20], при этом для достижения эффекта

соляную кислоту необходимо нагревать, в отличие от щелочи, растворимость сульфатов в которой увеличивается при снижении температуры.

В качестве ингибиторов отложения сульфатов используются: 1-гидроксиэтан-(1,1-дифосфоновая), амино-три(метиленовая) фосфоновая, этилендиамин-тетра(метиленовая) фосфоновая, гексаметилендиамин-тетра(метиленфосфоновая). Фосфобутан-1,2,4-трикарбоновая кислоты эффективно ингибируют осадкообразование как CaSO_4 так и CaCO_3 ; диэтилентриамин-пента(метиленфосфоновая) кислота является ингибитором образования BaSO_4 [1].

1.3.2.3 Карбонатные отложения

Более половины мировой добычи нефти ведется из карбонатных коллекторов [138]. Карбонаты являются самыми многочисленными осадками в нефтяном промысле [139]. Несмотря на большое количество исследований, до сих пор важной задачей остается понимание и, следовательно, прогнозирование процесса осаждения определенных карбонатных форм и равновесий между ними [137]. Известно более 40 форм карбонатов, способных кристаллизоваться из водных растворов с участием газовой фазы [140]. Наиболее распространенным компонентом нефтепромысловых осадков среди карбонатов является карбонат кальция [1], реже встречается карбонат магния [19]. Присутствие Mg^{2+} может по-разному влиять на образование кальцита [141]. Кроме того, возможно осаждение смешанных карбонатов кальция и магния [142], которые, как известно [119], могут составлять большую часть неорганической части осадка (до 50 %). Возможно осаждение трех форм карбоната кальция: кальцита, арагонита и ватерита, которые отличаются строением кристаллической решетки [143]. Кальцит имеет тригональную сингонию, кристаллизуется в виде ромбоэдров и скаленоэдров и является наиболее устойчивым [134]. Арагонит имеет ромбическую сингонию, отличается от кальцита слабовыраженной спайностью,

повышенной твердостью и плотностью. Ватерит представляет собой промежуточную форму [142].

На образование определенной формы карбоната кальция влияют температура, давление, общая минерализация и pH раствора, содержание углекислого газа [144]. Осаждение в форме кальцита происходит при незначительном содержании CO_2 в растворе и нагревании до $100\text{ }^\circ\text{C}$ или в интервале температур $25\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 8\text{--}9$. Образование арагонита происходит при низких давлениях только при слабощелочном pH. Увеличение температуры от 40 до $90\text{ }^\circ\text{C}$ при сохранении прочих условий не приводит к изменению фазового состава карбоната кальция, но в целом снижает скорость образования осадка, вероятно, из-за отрицательной растворимости CO_2 в растворе [140]. Увеличение доли арагонита в осадках наблюдается при добавлении в раствор сульфата и хлорида магния. Вероятно, для его кристаллизации в системе необходимо присутствие примесей со сходной ромбической сингонией в качестве затравок. В целом осаждение карбонатов усиливается с ростом температуры и снижением давления [1, 145, 146]. Особенностью осаждения карбонатов является повышенная чувствительность к изменению давления [147]. Кроме того, осаждение карбонатов зависит от скорости и формы потока раствора. Согласно [143], чем больше скорость потока, тем проще солеобразующим частицам сформироваться в осадок. В работе [26] было установлено, что при увеличении скорости потока жидкости до значения числа Рейнольдса 6487, индукционное время кристаллизации карбоната кальция увеличивается до 28 минут, при этом дальнейшее увеличение числа Рейнольдса результатов не приносит.

Карбонатные осадки отличаются высокой пористостью [142], обеспечивающей высокую площадь реакционной поверхности при кислотной обработке. Они легко растворимы в соляной кислоте, тем не менее, кислотная обработка карбонатных отложений имеет недостаток, заключающийся в том, что раствор кислоты, содержащий растворенные соединения после истощения, способен вызвать повторное осаждение [1]. Кроме того, известны случаи, когда

солянокислые обработки приводят к образованию, так называемого, «шлама» – продукта взаимодействия соляной кислоты и тяжелой нефти [133].

Интересной способностью обладают отложения карбоната железа, образующиеся на поверхности оборудования, так как они способны защищать металл от коррозии и воздействия сульфатредуцирующих бактерий [148].

В качестве ингибиторов осаждения карбонатов используются гидроксипропиламино-ди(метиленфосфоновая) кислота; 1-гидроксиэтан-(1,1-дифосфоновая), амино-три(метиленовая) фосфоновая, этилендиамин-тетра(метиленовая) фосфоновая, гексаметилендиамин-тетра(метиленфосфоновая), фосфобутан-1,2,4-трикарбоновая кислоты, тиамин, пиридоксин [1, 149]. Кроме того, авторами [143] было обнаружено, что в качестве ингибитора может использоваться яблочная кислота, которая адсорбируется на ядрах кристаллов и предотвращает их рост.

1.3.2.4 Галит

Осаждение галита (NaCl) характерно для скважин, продукция которых практически не содержит воды. Чаще – это высокодебитные скважины, оборудованные погружными центробежными насосами [133]. Основной причиной отложения галита является минерализация пластовой воды более 300 г/дм³ [4]. Сильное влияние на отложение галита оказывают резкое снижение температуры и давления, а также дегазация воды, так как пузырьки газа способны забирать влагу из рассолов, увеличивая их концентрацию [4, 69]. Кроме того, благоприятными местами для зарождения кристаллов галита являются границы раздела фаз (водонефтяные эмульсии), которые зависят от формы, скорости потока и обводненности продукции [69]. Авторами [69] отмечается влияние конструктивных особенностей забоя скважины, имеющих низко проницаемые, застойные участки и особенность добычи нефти фонтанным способом. Согласно [133], помимо прочего, на выпадение хлорида натрия влияет вынос связанной воды из пласта потоком нефти. Осаждение галита в нефтепромысловом

оборудовании также может быть связано с введением метанола в пластовую воду [66].

Негативное действие галита заключается в активации процессов коррозии металла в подсолевом слое [133]. Несмотря на свою высокую растворимость, известны случаи, когда галит являлся основным компонентом отложений (до 89 %) [150]. Галит может удаляться простым промыванием пресной водой. Она же используется для ингибирования, путем закачивания для разбавления раствора. Кроме того, существует ряд промышленных ингибиторов на органической основе, а в качестве растворителей таких отложений применяются растворы соляной кислоты и каустической соды (NaOH) в различных соотношениях. Трудность растворения галитосодержащих отложений пресной водой может быть обусловлена тем, что на поверхности его кристаллов способен формироваться барит ($BaSO_4$) [150].

1.3.2.5 Алюмосиликаты

Класс силикатов и алюмосиликатов – самый широко распространенный в природе класс минералов. Они составляют около 75 % массы земной коры и треть всего количества известных минералов [55]. В литературе содержится немного информации о присутствии алюмосиликатов в составе нефтепромысловых отложений. Вероятно, это связано с тем, что появление алюмосиликатов обусловлено, прежде всего, их вымыванием из пород коллектора [134] и принято считать, что они не высаждаются из раствора.

Таким образом, состав отложений зависит как от состава циркулирующих в нефтепромысловом оборудовании флюидов, так и от изменения физико-химических параметров системы: температуры, давления, скорости потока. Кроме того, на солеосаждение оказывают влияние процессы коррозии оборудования, в том числе и микробиологические, вызывающие образование труднорастворимого сульфида железа (FeS) [66].

1.3.3 Методы борьбы с отложениями

Существует два направления борьбы с солеотложениями в нефтепромысловом оборудовании. Это предотвращение осаждения солей и удаление образовавшихся отложений.

Для предотвращения солеобразования применяют физические, технологические и химические методы [6].

Среди физических методов выделяют:

1. Магнитная обработка – позволяет изменять структуру солей, не позволяя мелкодисперсным кристаллам объединяться в крупные твердые отложения [151]. Метод является достаточно простым, однако, не может использоваться в призабойной зоне пласта, кроме того, магнитную обработку желательно проводить до начала зарождения кристаллов солей [152]. Известно, что применение данного метода (системный активатор NBF-1А производства «Нефтегазтехнологии») в «РН Пернефтегазе» позволило увеличить наработку с 146 до 280 суток [153].

2. Акустический метод – предотвращает образование центров кристаллизации солей при помощи акустических колебаний. Метод непрост в исполнении, тем не менее, известны случаи его успешного применения компаниями Expro int. Group PLC и Shell Int. [153]. Преимуществом акустических методов перед магнитными является их хорошая воспроизводимость [154].

К технологическим методам относят:

1. Использование защитных покрытий, имеющих малую адгезию к солям (эмаль, стекло, лаки).

2. Удаление солеобразующих ионов из рабочего агента для ППД.

3. Изменение технологических условий добычи.

4. Ограничение водопритока к скважине.

5. Турбулизация потоков (сокращение времени пребывания насыщенных растворов за счет ускорения их передвижения).

Наибольшей популярностью пользуются химические методы, заключающиеся в применении ингибиторов, которые замедляют, либо полностью предотвращают выделение из растворов кристаллов солей.

Выделяют три механизма действия ингибитора на пересыщенный раствор [1]:

1. Пороговый механизм (стабилизирование раствора). Ингибитор адсорбируется на поверхности кристалла, препятствуя его росту. Пороговые ингибиторы эффективно снижают процесс солеобразования в количествах в 1000 раз стехеометрически меньше относительно отложений [6].

2. Ингибирование роста кристаллов. Ингибитор адсорбируется на дефектах кристаллической решетки, меняя ее или останавливая рост кристалла.

3. Дисперсионный механизм. Ингибитор адсорбируется на поверхности кристаллов и не позволяет им взаимодействовать между собой.

Как правило, вещества, используемые в качестве ингибиторов, способны работать сразу по трем механизмам, однако один из них является основным.

В настоящее время известно большое количество веществ, обладающих ингибирующими свойствами. Это фосфоновые кислоты и их производные, моно- и дикарбоновые кислоты, винилсульфоновая, винилуксусная кислоты и их соли, виниловые спирты, винилхлорид, фосфорноватистая кислота, акриламид, водорастворимые анионные полимеры сложных эфиров (мета-, циан-) акриловых кислот и многие другие [1]. Кроме того, проводятся исследования по изучению взаимного влияния ингибиторов различной природы друг на друга, что позволяет создавать эффективные смеси, обладающие синергетическим эффектом (превышающим их суммарное воздействие по отдельности); в случае, если суммарный эффект получается ниже, его называют антагонистическим [155]. Согласно [26], на эффективность действия ингибитора, помимо физико-химических условий добычи, влияет также время его ввода.

Ингибиторы адсорбируются в пласте, за счет чего время их службы обычно составляет 3–6 месяцев, но может достигать двух лет [6]. Авторы [156] установили, что равновесие после адсорбции ингибиторов в сланцевых породах

достигается в течение 4–8 часов обработки. Существуют методы определения остаточного содержания ингибитора в пластовых водах. Как правило, для этих целей используется ВЭЖХ. Авторами [157] был предложен метод определения ингибитора в пластовых водах при низких концентрациях, позволяющий определять содержание в концентрациях ниже $0,05 \text{ мг/дм}^3$.

Существует два лабораторных метода выбора оптимального ингибитора:

1. Статический, который заключается в осаждении при помощи нагрева исследуемой воды с ингибитором и без ингибитора и последующем определении остаточных солеобразующих ионов в растворе.

2. Динамический, заключающийся в пропускании пересыщенного раствора с ингибитором и без ингибитора через капилляр, с последующей фиксацией изменения давления за счет закупоривания капилляра солеотложениями.

Таким образом, для выбора ингибитора солеотложения ключевым является знание химического состава рабочих вод.

Предотвратить солеотложение проще и дешевле, чем удалить образовавшиеся осадки. Тем не менее, применение ингибиторов не гарантирует невозможности образования осадка.

Удаление образовавшегося осадка возможно химическим или механическим путем.

Химические способы являются более простыми и дешевыми. Основным параметром, влияющим на эффективность процесса химического удаления осадка, является отношение общей площади поверхности к объему или массе отложений, так как растворяющему агенту необходима большая реакционная площадь. Эффективность удаления отложений химическими методами зависит от плотности, состава, кристаллической структуры и условий проведения обработки (температуры, циркуляции реагента) [11].

В качестве растворителей солеотложений используются смеси органических и неорганических кислот с добавкой ПАВ и ингибиторами кислотной коррозии (чаще катапины). Основным требованием к растворителям, помимо

эффективности воздействия на отложения, является отсутствие деструктивного влияния на нефтепромысловое оборудование [1].

Наибольшей эффективностью в удалении солеотложений обладают методы механического воздействия. Одним из первых методов механической очистки предполагалось использование точечных взрывов для разрушений отложений, а также встряхивания трубы. Метод имеет ограничение, заключающееся в отложениях большой толщины, для удаления которых необходима мощность взрыва, способная повредить оборудование. Таким образом, в настоящее время наибольшей популярностью пользуются методы разламывания, измельчения, рассверливания, вымывания высоконапорными струями, иногда очистки скребками. Особенностью данных методов для очистки наземного оборудования является необходимость его полной или частичной разборки [6, 1].

Несмотря на широкий выбор существующих методов защиты оборудования, поиск новых альтернативных технологий является крайне актуальным. Чаще всего на месторождениях применяются химические методы борьбы с солеотложениями, так как технологические методы имеют низкую ремонтпригодность, а результаты использования физических методов не всегда возможно точно спрогнозировать в силу их недостаточной изученности [158]. Выбор используемого метода, а также оценка его эффективности напрямую зависит от химического состава циркулирующих в системе флюидов и отложений, образующихся в результате эксплуатации оборудования.

1.4 Методы моделирования процессов солеосаждения

Прогнозирование солеотложения является в настоящее время неотъемлемой частью процесса добычи на любом месторождении. Каждое месторождение обладает уникальным составом пластовых и закачиваемых вод, способных претерпевать различные изменения в ходе добычи, что обуславливает индивидуальный подход к решению проблем солеотложения не только для

месторождения, но и для каждой скважины. Можно выделить два подхода к осуществлению прогнозирования [159]:

1. Оценка динамики солеобразующего фонда добывающих скважин на перспективу в пределах месторождения, группы месторождений или региона.

2. Прогнозирование для конкретных объектов и условий на основе гидрохимических расчетов.

Чаще прогнозирование проводится по второму направлению.

Для проведения прогнозных оценок необходимым является знание химического состава вод, участвующих в технологических процессах добычи нефти (пластовых, закачиваемых в залежь, попутно добываемых с нефтью и др.), в частности, рН, содержание бария, стронция, кальция, магния, карбонат- и сульфат-ионов. Важны термобарические условия залегания нефти и их динамика в процессе разработки залежей [147]. Используемые в настоящее время методы прогнозирования солеобразования при добыче нефти позволяют предсказывать возможное выпадение солей, выявлять тенденцию к солеотложению при обводнении добывающих скважин, а также выявлять другие факторы, способствующие образованию солевых осадков. Специфика и конкретные приемы прогнозирования зависят от типа солевых осадков (карбонатных, сульфатных, сульфидных или хлоридных), места образования солей (пористая среда пласта, скважина или наземные коммуникации), технологии разработки залежей и других факторов. С развитием компьютерных технологий распространение получают автоматизированные приемы прогнозирования на основе модельных решений.

Выделяется четыре структурных блока прогноза солеотложения в пластовых условиях [28]:

1. Вводятся исходные данные (концентрации компонентов, температура, давление).

2. Задаются соотношения смешивание вод.

3. Рассчитываются физико-химические параметры системы (ионная сила, коэффициент активности, ПР, молярности и т.д.).

4. Проводится оценка масштабов и типов солеобразования (непосредственные расчеты геохимических равновесий в системе минерал - вода).

Несмотря на то, что вопрос прогнозирования процессов солеосаждения в нефтепромысловом оборудовании к настоящему времени хорошо изучен [4], тем не менее, создание универсального расчетного метода даже для оборудования, эксплуатируемого в сходных геолого-физических условиях, является сложной актуальной задачей [133]. Существует ряд факторов, затрудняющих осуществление корректного прогнозирования. К ним можно отнести быструю изменчивость некоторых параметров после отбора проб воды (температура, давление, выделение растворенных газов и др.), невозможность прямых замеров и неопределенность моделирования внутрислоевых процессов в нефтяном пласте, несовершенство существующих методов расчета [160].

Как правило, прогноз осадкообразования основан на расчете величины пересыщения раствора малорастворимой солью [161]. Термин «величина пересыщения» находит широкое применение в технической литературе [1]. Величина пересыщения раствора (Π) малорастворимой солью Kt_mAn_n , диссоциирующей в растворе по реакции:



равна:

$$\Pi = \frac{[\alpha_{Kt}]^m \cdot [\alpha_{An}]^n}{K_{sp(Kt_mAn_n)}} \quad (3)$$

где a_{Kt} – активность катиона, a_{An} – активность аниона, $K_{sp(Kt_mAn_n)}$ – произведение растворимости соли.

$$\alpha_i = C_i \cdot f_i \quad (4)$$

где a_i – активность i -го иона, f_i – коэффициент активности i -го иона. Использование активностей вместо концентраций приводит к независимости численных значений констант равновесий от присутствия в растворе других ионов. Формула, связывающая коэффициенты активности ионов с ионной силой, имеет следующий вид:

$$\lg f_i = -\frac{A_D Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B_D r_i \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{I}} \quad (5)$$

где A_D и B_D – константы, зависящие от температуры, r_i – эффективный ионный радиус i -го иона, м.

Влияние других ионов в растворе учитывают с помощью ионной силы раствора (I):

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2 \quad (6)$$

где C_i – концентрация i -го иона в растворе, моль/дм³; Z_i – заряд i -го иона в элементарных зарядах.

Формула (5) справедлива до $I < 0,1$. При $0,1 < I < 1,0$ можно воспользоваться третьим приближением теории Дебая-Гюккеля [1]:

$$\lg f_i = -\frac{A_D Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 4,6 B_D \sqrt{I}} + 0,2I \quad (7)$$

где за эффективный ионный радиус принято среднее его значение для всех ионов – 4,6 Å. При больших значениях ионной силы раствора коэффициенты активности берутся из справочной литературы.

Если $\Pi < 1$, то раствор не насыщен рассматриваемой солью, при $\Pi=1$ имеем насыщенный, а при $\Pi > 1$ – пересыщенный раствор соли. В последнем случае возможно выделение осадка малорастворимой соли. На практике чаще используют не величину пересыщения раствора Π , а ее десятичный логарифм – индекс насыщения раствора SI (Saturation Index) [1]:

$$SI = \lg \frac{[\alpha_{Kt}]^m \cdot [\alpha_{An}]^n}{K^{sp}_{(Kt_m An_n)}} \quad (8)$$

При $SI \leq 0$ раствор не выделяет осадок малорастворимой соли, при $SI > 0$ осадкообразование возможно.

Ключевую роль при моделировании осадкообразования в нефтепромысловых системах играют физико-химические параметры процесса добычи, такие как температура, давление и др. Известно, что для большинства солей растворимость увеличивается при высоких температурах и высоком

давлении. Существует эмпирическое правило, согласно которому растворимость большинства минералов уменьшается в два раза на каждые 48 МПа [6]. Однако не все минералы подчиняются данным зависимостям.

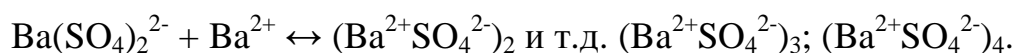
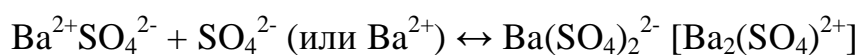
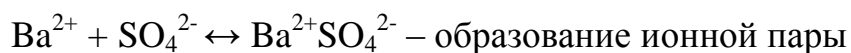
В настоящее время существует множество методов прогнозирования солеосаждения в нефтепромысловых системах. Каждый метод имеет свою область применения и, в зависимости от целей и поставленных задач, в той или иной мере может быть использован. Чем шире диапазон проверенных на практике методов, тем больше возможностей для ведения борьбы с негативными явлениями.

На большинстве нефтяных месторождений основными компонентами, входящими в состав неорганических отложений, являются сульфаты и карбонаты, следовательно, прогнозирование их осаждения является наиболее важной задачей нефтепромысловой химии [6].

1.4.1 Прогнозирование образования сульфатов

Осаждение сульфата бария проходит в четыре стадии [162]:

1. Удаление гидратной воды.
2. Индукционный период – образование кристаллов-зародышей. При объединении двух ионов противоположного знака еще не образуется кристалл, это происходит в несколько промежуточных стадий:



3. Коллоидная стадия. Рост первичных центров кристаллизации, которые еще не способны выделиться из раствора в виде осадка.
4. Образование крупных агрегатов, уже не способных удерживаться в растворе и выделяющихся в виде твердой фазы.

Осаждение сульфата бария происходит согласно уравнению [162]:

$$SI = \log[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] - 4,063\mu^{0,5} + 2,787\mu - 3,33 \cdot 10^{-3}T\mu^{0,5} - 7,561 \cdot 10^{-3}T + 10^{-3}T + 3,775T^{-2} - 7,709 \cdot 10^{-3}P + 10 \quad (9)$$

где μ – ионная сила раствора.

Видно, что данное уравнение учитывает только химические (концентрация ионов, ионная сила раствора) и термодинамические параметры (температура, давление), но не учитывает уже отложившийся в виде твердых взвешенных частиц сульфат бария. Авторы [162] считают, что вклад термобарических параметров в данное уравнение при эксплуатации месторождения с невысоким давлением и температурой пластов составляет не более 3 %, а давления – менее 1 %. Влияние давления на растворимость сульфата бария изучено недостаточно, отмечается увеличение растворимости с повышением давления, при этом, чем выше минерализация, тем меньшее влияние оказывает давление [163]. Известно также, что увеличение давления снижает тенденцию образования сульфата кальция [164].

В литературе известно большое количество методов расчета выпадения сульфатов. Основные – это графоаналитические методы Лондона Э.Е.; Остроффа А. Дж.; Чистовского А.И.; Гаттенберга Ю.П. и Дьяконова В.П.; Стиффиа Х.А. и Дэвиса Л.Е.; Зверева В.П. (при $t \leq 40$ °С и $\mu \leq 5,5$); Скиллмена Х.Л., Мак-Дональда Дж.П. и Стиффа Х.А. (при $t \leq 90$ °С и $\mu \leq 3,6$). Графоаналитические методы прогнозирования солеотложений являются более сложными в реализации и имеют меньшую достоверность [4].

Для программирования и автоматизации технологических процессов предупреждения солеобразования при добыче нефти наиболее удобны расчетно-аналитические методы. Среди них можно выделить методы Панова В.А., Емкова А.А., Позднышева Г.Н. (при $t < 30$ °С) и Узбекова Р.Б., Кучумова Р.Я., Хайруллина Р.Ф. [165]. Эти методы основаны на использовании единичных экспериментальных значений констант произведения растворимости солевых комплексов при равновесном состоянии или же графические зависимости в

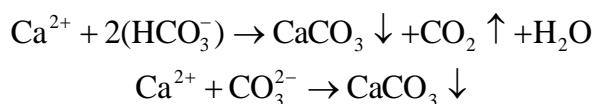
ограниченном диапазоне изменения температуры, давления и компонентного состава растворов, определяющих процесс солеобразования. Экспериментальные значения констант, находящиеся в различных химических справочниках, не всегда достаточны для практических расчетов, так как отражают лишь частные случаи [11]. Необходимы численные модели на основе эмпирических зависимостей. Это методы Антипина Ю.В. и Валеева М.Д. [1]; Южно-Уральского отделения ВНИГНИ [165]; Оддо Дж.Е. и Томсона М.Б. [166]; Кащавцева В.Е. [4]. Последний метод позволяет прогнозировать осадкообразование комплекса солей. Авторы [165] считают методы Намиота и Дж.Е. Оддо и М.Б. Томсона наиболее достоверными в силу учета комплексного влияния температуры, давления и химических свойств пластовой жидкости. Интересным является метод прогнозирования высаждения сульфата бария в нефтепромысловых системах с высоким содержанием хлоридов в воде, предложенный в [167]. Метод основан на корреляции значения растворимости сульфата бария в зависимости от температуры и концентрации хлоридов в попутно добываемой воде. Реализация данного метода была выполнена авторами на программном комплексе Matlab. Похожая модель расчетов была предложена авторами [168]. Метод учитывает изменение только двух основных параметров системы – температуры и содержания хлорида натрия в растворе. Авторы считают, что использование только двух параметров упрощает расчеты, при этом метод показывает приемлемую достоверность для использования в нефтяной промышленности. Тем не менее, несмотря на широкий выбор методов прогнозирования выпадения сульфата бария, остаются параметры, которые оказывают влияние на этот процесс, но не учитываются в большинстве методов, как, например, форма потока пластовых флюидов, способная изменять структуру осадка [169].

1.4.2 Прогнозирование выпадения карбонатов

Карбонатные осадки являются самыми многочисленными в нефтепромысловых системах [119], в основном, они представлены разными

формами карбоната кальция [120]. Несмотря на то, что существует несколько форм карбоната кальция (кальцит, арагонит и ватерит), на нефтедобывающих предприятиях принято считать, что из них осаждаются только кальцит, и расчеты производятся в первую очередь для кальцита [1].

Прогнозирование карбонатов считается наиболее сложным, так как зависит от распределения CO_2 [6, 1, 11]. Следовательно, для прогнозирования выпадения данных солей необходимо получить распределение газов при данных физико-химических параметрах (температуре, давлении и объеме) в трех фазах (вода, нефть и газ) [170], при этом, источником CO_2 в промысловых условиях может являться нефтяная фаза [159]. Выпадение карбонатов определяется карбонатным равновесием [45]. Карбонат кальция, CaCO_3 , образуется в результате реакций:



Одним из продуктов этой реакции является углекислота, поэтому осаждение CaCO_3 зависит от P_{CO_2} – с увеличением парциального давления CO_2 реакция смещается влево. Этот эффект в несколько раз повышает растворимость CaCO_3 в пресной и слабоминерализованной воде при изменении P_{CO_2} от 0 до 1 МПа [1]. Повышение температуры и рН сдвигают реакцию вправо, в сторону образования CaCO_3 . В 1936 г. У. Ланжелье [171] предложил эмпирическое уравнение для определения индекса насыщения воды карбонатом кальция:

$$SI_{\text{CaCO}_3} = pH - pH_s = pH - (pK_2' - pK_s' + p[\text{Ca}^{2+}] + p[\text{Alk}]) \quad (10)$$

где рН – фактическое значение водородного показателя раствора, pH_s – значение водородного показателя данного раствора, находящегося в равновесии с твердым CaCO_3 при данных концентрациях Ca^{2+} , HCO_3^- и остальных веществ, pK_2' и pK_s' – эмпирические константы, $p[\text{Ca}^{2+}] = -\lg[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Alk}]$ – общая щелочность, выраженная в моль/дм³ CaCO_3 .

При $SI_{\text{CaCO}_3} > 0$ CaCO_3 может выпасть в осадок, при $SI_{\text{CaCO}_3} \leq 0$ раствор не выделяет CaCO_3 . В дальнейшем были предложены другие индексы, позволяющие

прогнозировать образование CaCO_3 в различных «специальных» системах: индекс Ризнера [172] для пресной воды:

$$SI_{\text{CaCO}_3} = 2 \cdot pH_s - pH \quad (11)$$

Используется также индекс Стиффа – Дэвиса [173], расширяющий индекс Ланжелье на нефтепромысловые системы; индекс Оддо-Томсона [174] для воды под давлением газовой фазы. Тем не менее, индекс Ланжелье широко применяют и в настоящее время.

Расчет количества осадка карбоната кальция при смешении вод осуществляется на основе уравнения:

$$\frac{[\alpha \cdot m_{1-\text{HCO}_3^-} + (1 - \alpha) \cdot m_{2-\text{HCO}_3^-} - 2G]^2 \cdot [\alpha \cdot m_{1-\text{Ca}^{2+}} + (1 - \alpha) \cdot m_{2-\text{Ca}^{2+}} - G]}{[m_{\text{CO}_2}]} = \frac{L_{\text{CaCO}_3} \cdot K_1}{K_{11} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}^2 \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}}} \quad (12)$$

где G – осадок карбоната кальция, число молей на 1000 г воды в смеси (GM в г/дм³, где M – молекулярная масса CaCO_3), α – доля первой воды в смеси, m_1 и m_2 – концентрация ионов в первой и во второй из смешивающихся вод, соответственно, число молей на 1000 г, m_{CO_2} – концентрация CO_2 в смеси, число молей на 1000 г, K_1 , K_{11} – соответственно, константы диссоциации угольной кислоты первой и второй ступени; L_{CaCO_3} – произведение растворимости CaCO_3 при равновесном состоянии; γ – коэффициенты активности, которые определяются экспериментально.

Таким образом, для получения корректных выводов о возможности образования карбоната кальция важным является знание рН исследуемого раствора. Чем меньше в воде растворенного CO_2 , тем выше рН раствора, и при рН $> 8,5$ содержанием CO_2 можно пренебречь. Следует отметить, что величина рН для пластовых и попутно добываемых с нефтью вод зависит от условий отбора и точности определения характеристик. Автором [175] было продемонстрировано, как изменение значение рН всего на 8 % привело к искажению прогнозов вплоть до противоположных. В связи с этим, в прогнозных оценках более надежным

является использование содержания CO_2 , в значительной степени, влияющее на растворимость карбоната кальция. Так как определить содержание CO_2 в пластовой воде не всегда возможно из-за необходимости отбора глубинных проб, то используется ее мольная доля в газовой фазе при разогревании нефти. В частности, известно [176], что при движении водонефтяного потока по стволу скважины с обводненностью продукции до 20 % содержание диоксида углерода в воде составляет в пределах 10 % от количества его в нефти.

Существуют различные подходы и к определению растворимого в воде CO_2 . Например, в работах Дж. Оддо и М. Томсона [174] показана возможность определения (CO_2) в воде по данным парциального давления (P_{CO_2}), что в метрической системе единиц может быть выражено следующим уравнением:

$$\log C_{\text{CO}_2}^B = \log P_{\text{CO}_2} - 7,7 \cdot 10^{-2} \mu^{0,5} - 5,9 \cdot 10^{-2} \mu - 1,055 \cdot 10^{-2} T + \\ + 3,3 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,87 \cdot 10^3 P - 2,418 \quad (13)$$

где: $C_{\text{CO}_2}^B$ – мольная концентрация растворенной в воде CO_2 , г-ион/дм³; μ – ионная сила раствора; P – общее давление в системе, Мпа; P_{CO_2} – парциальное давление (CO_2) в газе дегазированной нефти, МПа.

Существуют множество методов прогнозирования образования карбонатных солей: Бриль Д.М. и Рашитовой Р.А. (при $t < 40$ °С, $\mu \leq 5,5$ и $p_{\text{CO}_2} < 0,2$ Мпа) [177], Стиффа Х.Ф. и Дэвиса Л.Е. 1952 г. (при $t \leq 90$ °С и $\mu \leq 3,6$) [173]. Методы на основе теории ионного строения Дебая и Гюккеля: Заводнова С.С. [178]; Маричева Ф.Н., Кима В.К. и Глазкова А.А. [179]; Оддо Дж.Е. и Райса У. (при $t < 150$ °С и $p_{\text{CO}_2} \leq 6,2$ МПа) [28].; Намиота А.Ю. [176]; Маринина Н.С. [180]; Волобуева Г.П. и Сокиро Л.Е. [4]. Каждый метод имеет свои преимущества и был испытан в условиях промысла. Например, метод Стифф – Дэвиса основан на сравнении фактического рН с расчетным значением рНs при насыщении данной воды карбонатом кальция. Известно, что для Самотлорского месторождения использование метода Стиффа – Дэвиса в 40 % случаев дало результаты, не соответствующие промысловой обстановке [4]. Авторами [43] была оценена применимость данного метода на месторождениях Тюменской области и

показано, что в ряде случаев метод также дает противоречивые результаты. Связано это, вероятно, с необходимостью измерения рН непосредственно в условиях промысла. На основе алгоритмов Намиота, Дебая и Гюккеля, Оддо и Томсона был создан программный комплекс «Автотехнолог-salt» [165].

1.4.3 Прогнозирование солеобразования в процессе смешивания вод

Образование солей при смешении химически несовместимых вод является сложным процессом и определяется соотношением смешиваемых растворов, термобарическими условиями и влиянием ионного состава на растворимость образующегося солевого осадка в смеси (эффект высаливания).

На основе [48], можно выделить следующие стадии моделирования смешивания вод:

1. Исследование состава воды, термобарических условий, рН.
2. Расчет состава смеси в зависимости от соотношения смешивания.
3. Расчет индексов насыщения образующихся солей.
4. После осаждения первого минерала проводится повторный расчет состава воды и индекса насыщения остальными солями. Данный этап повторяется необходимое количество раз после осаждения каждой последующей соли.

Существует ряд аттестованных методов оценки применимости вод для заводнения, а также их совместимости с пластовыми водами. В основе большей части методов лежит информация об ионном составе смешиваемых вод, но есть также методы, позволяющие оценить применимость закачиваемой воды в зависимости от размеров частиц механических примесей [181, 182], коэффициента проницаемости данной воды в породах продуктивного пласта [183] и др. Некоторые методы, включающие химические расчеты, легли в основу компьютерных программ, например, на основе ОСТ 39-229-89 [184] создан программный комплекс «РОСА».

Существует и ряд других методик, специализирующихся на смешивании вод, их особенностью является то, что каждый метод работает в определенном

интервале условий (общая минерализация растворов, термобарические параметры смешивания и др.) и нацелен на избирательный прогноз выпадения конкретной соли [185]. Таким образом, ни один метод не является универсальным. Авторами [28] была предложена технология автоматизированного выбора метода расчета солеобразования, которая позволила сравнить результаты расчетов, полученные различными методами с составом реальных отложений. Для этого проведено сравнение метода Бриль – Рашитовой [177] с методами Стиффа – Дэвиса [173], Райса – Оддо (в модификации Исаевой Г.Ю. [175]) и Кащавцева В.Е [4] для оценки образования карбоната кальция на Ярино-Каменноложском месторождении. Было показано, что использование метода Панова в данных условиях дает наиболее точные результаты при прогнозировании осаждения кальция. Подобные расчеты были проведены для гипса, наиболее корректной оказалась методика Панова В.А и др. [186]. Таким образом, одна и та же методика может быть как эффективна для месторождения, так и, наоборот, давать противоположные результаты, следовательно, ключевой задачей является правильный выбор метода расчета, который можно осуществить либо параллельным использованием ряда методов с известной параметрической областью, либо сравнением с составом реальных отложений.

1.4.4 Прогнозирование солеотложения на основе компьютерного моделирования

Механизмы солеотложения в нефтяном промысле исследуются долгое время [4, 6], тем не менее, эффективность количественного прогноза солеосаждения как техногенного, так и природного часто не покрывает потребности современной промышленности [187]. К основным недостаткам таких методов можно отнести их способность работать только в определенном интервале параметров, неспособность прогнозирования смешанного осаждения, отсутствие универсальности [175]. Данные недостатки частично могут быть

устранены путем использования современных компьютерных программных комплексов, обладающих более широкими возможностями.

Важной задачей в процессе моделирования является установление последовательности выпадения солей, так как алгоритм расчета подразумевает поочередный расчет выпадения солей, начиная от менее растворимой соли. Сравнение произведений растворимости солей на практике не всегда отражает реальную картину, так как они характеризуют растворимость солей в дистиллированной воде. В гидрохимических и термобарических условиях реального промысла последовательность выпадения солей будет изменяться. Исследования на различных месторождениях показывали индивидуальную очередность выпадения солей (таблица 3).

Таблица 3 – Последовательности выпадения солей при различных условиях

Соль	[6]	[175]	[28]		
			25 °С	100 °С	200 °С
BaSO ₄	1	1	1	1	2
SrSO ₄	2	4	3	4	4
CaCO ₃	3	2	2	2	1
MgCO ₃	4	3	4	3	3
CaSO ₄	5	5	5	5	5

Известно, что в нефтепромысловом оборудовании последним осаждается сульфат кальция, а первым в большинстве случаев сульфат бария [28], исключение составляют температурные условия 200 °С. Это связано с уменьшением растворимости сульфата бария в два раза в интервале 100–200 °С [6]. Последовательность осаждения остальных солей зависит от условий промысла.

Математически проблема выбора порядка осаждения решается привлечением методов итерации и упорядочения по выбранному критерию (условия выбора по наибольшему произведению растворимости) [28].

Другой проблемой прогнозирования солеотложения в нефтепромысловых системах является также совместное осаждение неорганических и органических веществ. Кроме того, важной задачей на современном этапе является исследование осаждения из природных и техногенных вод органических и металлоорганических комплексов [175].

Существует большое количество коммерческих программ для прогнозирования солеотложения в нефтепромысловых системах. На их основе могут создаваться модульные системы различной конфигурации и направленности решаемых задач [28]. Современные программные комплексы ставят перед собой ряд следующих задач:

1. Осуществлять прогноз возможного выпадения комплекса солей по единичным пробам воды из скважин (внутрипромыслового объекта) с учетом термобарических изменений (температуры и давления), химического состава воды и процесса высаливания.
2. Оценивать осадкообразование комплекса солей в процессе смешивания вод с учетом их долевого распределения в смеси при обводнении скважин.
3. Производить расчеты внутрислоевого осадкообразования солей.
4. Производить анализ возможного процесса солеобразования при различных технологических воздействиях на пласт с целью интенсификации и повышения нефтеотдачи.
5. Осуществлять подбор вод для заводнения с учетом их химической несовместимости и процесса солеобразования.
6. Осуществлять оптимальный подбор ингибиторной защиты скважин и нефтяного оборудования от солеобразования с учетом экологической безопасности.

7. Оперативно формировать документы отчетности по текущему состоянию процесса солеобразования на объекте добыче нефти в табличных и графических приложениях.

Основные отличия программ заключаются в различиях исходных данных и использовании различных алгоритмов расчета. Крайне важным при прогнозировании солеотложений смешанного типа является учет последовательности выпадения солей [175]. Наиболее известными из программных комплексов являются [165]:

- SubPUMP (разработчик HIS, Великобритания);
- Prosper (разработчик Petroleum Experts, Великобритания);
- WinGLUE (разработчик Appsmiths, США);
- FloSystem 3 (разработчик Edinburg Petroleum Services, Великобритания);
- WellFlo (разработчик Weatherford, Швейцария);
- Автотехнолог (разработка РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Россия);
- RosPump (разработчик ООО «РН-УфаНИПИнефть», Россия).

Различные программные комплексы имеют свои преимущества и недостатки. Например, программные комплексы ScaleChem (OLI) и Multi-Scale (Expro) нацелены на прогнозирование осаждения карбонатов, так как позволяют учитывать карбонатное равновесие в системе газ-вода, однако они ориентированы только на водные системы, в то время как комплексы Winprop (CMG) и PVTsim (Calsep) сосредоточены на расчетах в углеводородной фазе, но имеют ряд ограничений в водной среде [170]. Следовательно, использование различных программных комплексов для одних и тех же объектов может показывать различные результаты. Согласно сравнительному анализу методов прогнозирования солеобразования, наилучшие результаты показывают методы расчета, основанные на теории растворимости солей Дебая – Гюккеля [4].

Новым направлением компьютерных расчетов последнего времени стало использование искусственных нейронных сетей – программных воплощений математической модели, построенной по принципу организации нервных клеток

живого организма. Данное направление также нашло применение в прогнозировании процессов солеосаждения в нефтепромысловом оборудовании. Авторами [187] было показано на примере образования сульфатов бария и кальция, что результаты, полученные при помощи данной технологии, обладают более высокой достоверностью по сравнению с другими методами прогнозирования. Вероятно, в ближайшем будущем данное направление будет активно развиваться.

Тем не менее, во многих расчетных методах не учитывается изменение термобарических условий и химического состава растворов в процессе солеобразования, не оценивается смешиваемость вод с учетом их совместимости и процесса высаливания. Таким образом, создание и выбор оптимального программного комплекса остается важной задачей для нефтедобывающего предприятия.

Одним из наиболее интересных программных комплексов для расчетов процессов, протекающих в растворах, является «Phreeqc Interactive». Его особенностью является ориентированность на геохимические расчеты кинетики реакций и химического равновесия водных систем, в том числе, в процессах транспортировки жидкости [188, 189]. Данный программный комплекс располагает достаточными возможностями для моделирования смешивания вод различного состава, что находит широкое применение в различных геологических исследованиях [190, 191, 192]. Авторы [193] считают программный комплекс «Phreeqc Interactive» одним из лучших вариантов геохимического моделирования с удобным пользовательским интерфейсом и понятным руководством с разнонаправленными примерами. Кроме того, эта программа позволяет моделировать процессы, происходящие при транспортировке жидкостей. Программа «Phreeqc Interactive» может быть использована также для моделирования лабораторных экспериментов или различных химических реакций и процессов в природных водах. Для моделирования возможных вариантов солеотложения необходимо учесть в определенной последовательности процессы, протекающие как в водотоке в поверхностных условиях, так и в смеси двух типов

вод в пластовых условиях [188]. Используя данные по химическому составу пластовых и закачиваемых вод, термобарическим, окислительно-восстановительным и кислотно-щелочным условиям протекания процессов, минеральному составу кернов пород продуктивных горизонтов в программе «Phreeqc Interactive» можно оценить вероятность выпадения солей в заданных условиях. С помощью полученных моделей можно судить об изменении химического состава пластовых вод в ходе эксплуатации месторождения [46]. Важным является то, что «Phreeqc Interactive» успешно применяется для прогнозирования осаждения солей из высокоминерализованных вод нефтегазовых месторождений [189]. Не редко уровень общей минерализации пластовых вод нефтяных месторождений достигает 120–350 г/дм³ [13]. При таком значении общей минерализации, ионная сила раствора способна увеличиться более чем в 4 раза по сравнению с морской водой [189]. Расчет коэффициента активности при помощи традиционных уравнений в таком случае не способен дать корректного результата, и необходимо использование сложной ионно-интерактивной модели Питцера. Данная модель входит в набор инструментов программного комплекса «Phreeqc Interactive». В работе [194] была продемонстрирована возможность «Phreeqc Interactive» на основе модели Питцера производить расчет равновесия основных хлоридных и сульфатных солей в природных рассолах на примере Верхнекамского месторождения солей. Было показано, что рассолы на данном месторождении близки к равновесию с галитом, сильвинитом и гипсом, а так же насыщены карналлитом и недонасыщены сильвином. Таким образом, программный комплекс «Phreeqc Interactive» практически не имеет ограничений по уровню общей минерализации при расчетах процессов протекающих в водах нефтяных месторождений.

Программный комплекс «Phreeqc Interactive» находит применение при моделировании заводнения пласта морской водой в процессе добычи нефти. Согласно [46], при помощи данного программного комплекса было проведено моделирование смешивания заводняющих вод на одном из месторождений Северного моря. Основными прогнозируемыми отложениями стали сульфаты

бария, стронция. Было установлено, что сульфат кальция выпадает только в случае нехватки бария и стронция в воде, осаждение карбонатов возможно при высокой доле морской воды. Согласно [195] результаты, полученные при помощи «Phreeqc Interactive», хорошо коррелируют с результатами, получаемыми при помощи традиционных методов расчета осадкообразования Намиота А.Ю., Оддо Дж.Е. и Томсона М.В., Чистовского А.И., Гарифуллина Ф.С., а также с реальными промысловыми данными на примере Мишкинского месторождения.

Таким образом, программный комплекс «Phreeqc Interactive» обладает обширными возможностями для расчета равновесия водных систем, включает большой набор инструментов для работы в широком диапазоне вводимых параметров, в том числе в процессах добычи нефти. Достоверность результатов полученных при помощи данного программного комплекса была подтверждена при исследовании объектов различной природы.

Несмотря на широкие возможности, современная методология изучения солеотложения в нефтепромысловых системах продолжает развиваться. Можно выделить следующие направления, требующие развития этой области [28]:

- выпадение органических солей и металлоорганических комплексов;
- исследование условий и механизмов образования многокомпонентных отложений;
- совершенствование алгоритмов математического расчета отложений с учетом всех физико-химических параметров добычи, подготовки и транспортировки нефти.

Обзор литературы, представленный в главе 1, показал, что одной из нерешенных задач, возникающих при добыче и очистке нефти, является корректное своевременное прогнозирование процессов солеосаждения в нефтепромысловых системах, в основе которого лежат расчеты кинетики реакции и термодинамического равновесия системы водных растворов [175]. Прогнозирование выполняется на основе информации о химическом составе вод, циркулирующих в нефтепромысловых системах, при этом важным является выбор комплекса методов анализа воды, обеспечивающий его точный результат

за короткий срок. Используемые в настоящее время методы прогнозирования солеобразования при добыче и транспортировке нефти позволяют предполагать химический состав и количество выпадающих солей, а также выявлять тенденцию к солеосаждению при обводнении скважин и при смешивании закачиваемых в пласт вод. Однако существует ряд факторов, затрудняющих корректное моделирование, в частности, быстрая изменчивость таких физико-химических параметров вод после пробоотбора, как температура, давление, концентрация растворенных газов, а также невозможность прямых замеров этих параметров в нефтяном пласте. Кроме того, существует необходимость подбора метода расчета для конкретных термобарических условий промысла, связанная с несовершенством существующих методов расчета. Необходим комплексный подход к решению проблем солеотложения, включающий, в том числе, исследование химического состава осадков, образующихся в условиях нефтепромысла.

Решению этих вопросов посвящены проведенные ниже исследования на примере проекта «Сахалин-2» для платформ ПА-А и ПА-Б.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и методы

Образцы пластовых, подтоварных и морских вод и отложений были отобраны из нефтепромыслового оборудования платформ Пильтун-Астохская-А (ПА-А) и Пильтун-Астохская-Б (ПА-Б) Астохского участка Пильтун-Астохского месторождения, расположенного на северо-восточном участке шельфа о. Сахалин (рисунок 3). Месторождение было открыто в 1986 году, по величине запасов относится к крупным.



Рисунок 3 – Расположение платформ

Платформа (ПА-А) была установлена на Астохской площади Пильтун-Астохского месторождения в Охотском море в сентябре 1998 года, в 16 км от побережья, глубина моря в месте установки составляет 30 м.

Платформа ПА-Б установлена на Пильтунской площади Пильтун-Астохского нефтяного месторождения, в 12 км от берега на глубине 32 м. Представляет собой буровую и добывающую платформу гравитационного типа. ПА-Б является самой крупной платформой проекта «Сахалин-2». Добыча ведется с июля 2007 года.

Важным является то, что системы нагнетания воды на платформах спроектированы таким образом, чтобы изолировать пластовую воду от морской с целью избегания образования нерастворимых сульфатных композиций, как описано в [196].

2.2 Технологические схемы подготовки нефти на платформах ПА-А и ПА-Б

Продукция нефтедобывающих скважин представляет собой сложную многокомпонентную смесь, включающую органическую и неорганическую части. Последняя состоит из минерализованной воды, твердых частиц породы и продуктов коррозии оборудования. Для получения товарной нефти необходимо проводить подготовку сырой нефти. Такая подготовка включает в себя, в том числе, отделение газа и воды. Общая схема подготовки нефти на морской платформе ПА-А представлена на рисунке 4. Продукция добывающих скважин поступает в двухфазный сепаратор высокого давления (СВД), предназначенный для отделения основного количества газа. Далее поток подается в трехфазный сепаратор среднего давления (ССД), откуда пластовая вода поступает в дегазатор (ДГ) – двухфазный сепаратор, предназначенный для дополнительного удаления летучих углеводородов до подачи подтоварной воды в систему ППД; газ – в систему подготовки и компримирования, нефть – в сепаратор низкого давления (СНД) – двухфазный сепаратор, где происходит окончательная дегазация нефти,

которая затем поступает в два электродегидратора (ЭДГ), установленные параллельно. Вода, отделенная в ЭДГ, также поступает в дегазатор (ДА). Из дегазатора подтоварная вода подается в деаэрационную колонну, где смешивается с деаэрированной морской водой и, проходя через фильтр, закачивается в нагнетательные скважины системы ППД.

Образцы воды были отобраны из 5 скважин, двух ступеней ЭДГ, дегазатора, деаэразатора, насоса морской воды и системы ППД. Осадки были отобраны из двух скважин, дегазатора, ЭДГ и системы ППД (рисунок 4).

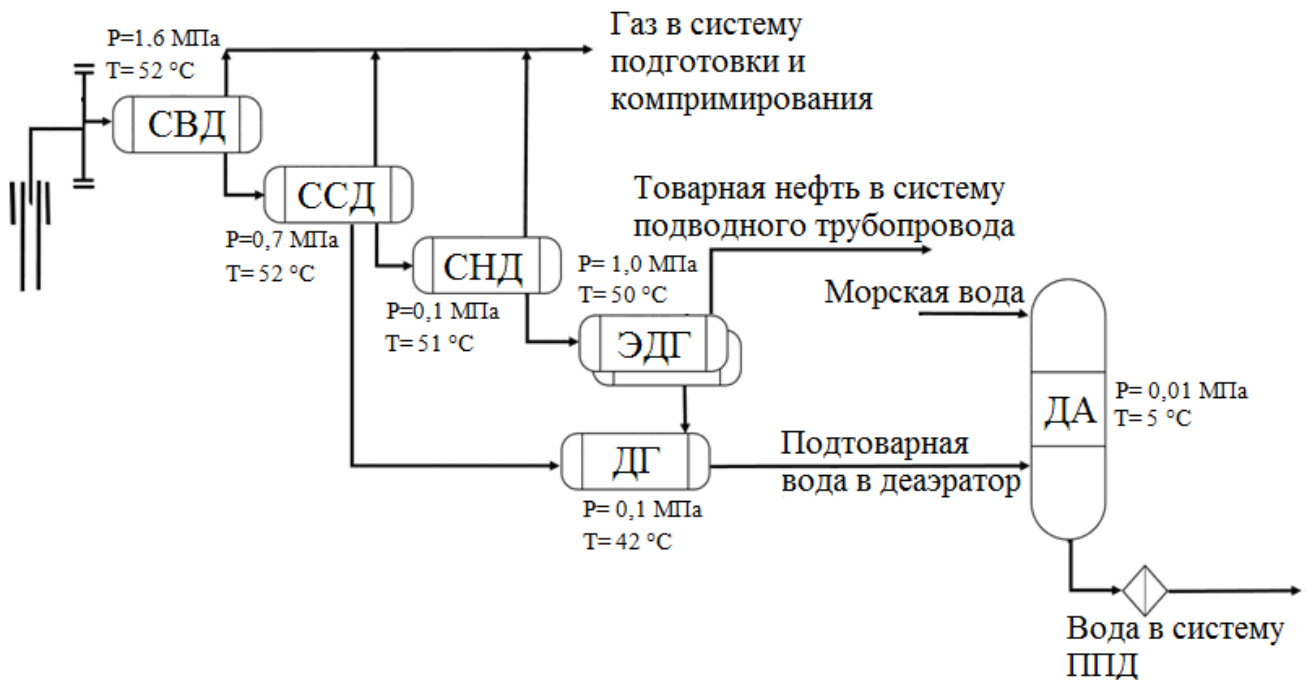


Рисунок 4 – Технологическая схема подготовки нефти на платформе ПА-А

Технологическая схема подготовки нефти на платформе ПА-Б представлена на рисунке 5. Первичное отделение нефти от газа и воды происходит в сепараторе первой ступени (Сеп. 1), из него отделенная вода поступает в систему поддержания пластового давления (ППД), а газ в систему компримирования. Далее нефть, через теплообменник (нагреватель нефти), поступает в сепаратор второй ступени (Сеп. 2). Здесь происходит выделение растворенного в нефти газа, и нефть подается насосом в электродегидратор (ЭДГ), где удаляется остаточная

вода, и подготовленная нефть откачивается в трубопровод насосами высокого давления.

Отбор проб воды был произведен из пяти скважин (устьевые пробы), сепаратора первой ступени, ЭДГ и насоса морской воды. Отбор отложений был произведен из сепараторов первой и второй ступени, нагревателя нефти и ЭДГ (рисунок 5).

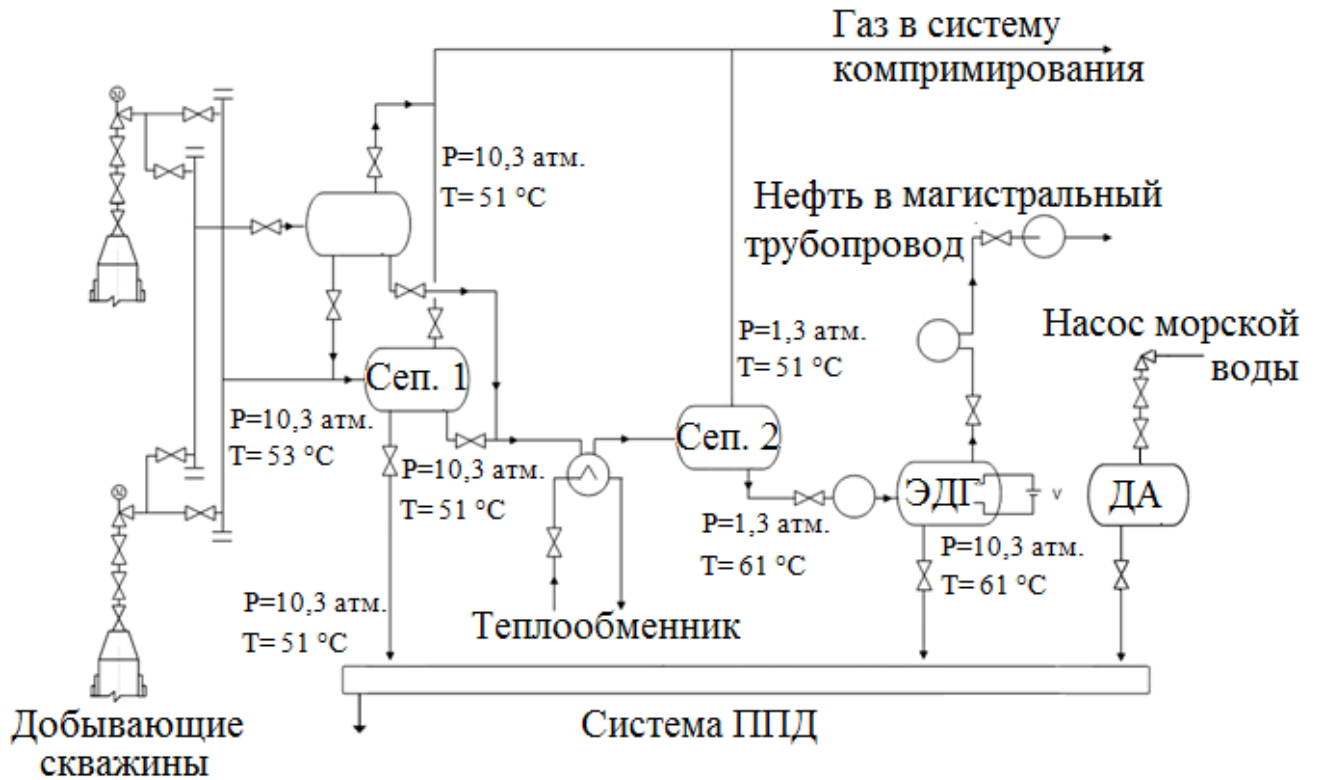


Рисунок 5 – Технологическая схема подготовки нефти на платформе ПА-Б.

2.3 Методы определения физико-химических параметров воды и осадков из узлов нефтепромысловой системы

Определение плотности выполняли пикнометрическим методом.

Удельную электропроводность и рН измеряли на мультиметре Orion-5 STAR (Thermo Scientific, США).

Общую минерализацию определяли весовым (гравиметрическим) методом.

Определение щелочности (как концентрации гидрокарбонат-иона) проводили методом потенциометрического титрования до pH=4,5 по ASTM D3875 – 15 [197]. Также использовали модификацию этого метода [78]: титрование в среде углекислого газа, позволяющую одновременное определение гидрокарбоната и суммарного содержания низших карбоновых кислот (рисунок 2). Особенностью этого метода является расчет теоретической кривой титрования при изменении двух неизвестных величин $[Alk]$ и $[Ac^-]$, и подбор наилучшего совпадения теоретической и экспериментальной кривых титрования, с использованием метода наименьших квадратов. При наилучшем, по методу наименьших квадратов, совпадении теоретической и экспериментальной кривых титрования получают расчетные значения щелочности и концентрации уксусной кислоты.

Формула теоретической кривой титрования раствора соляной кислотой:

$$[HCl] = [Alk] - \frac{P_{CO_2} \cdot G \cdot K_{H_2CO_3}}{[H^+]f_{H^+}} - \frac{K_{Ac^-} [Ac^-]}{K_{Ac} + [H^+]f_{H^+}} - \frac{K_w}{[H^+]f_{H^+}} + [H^+]f_{H^+} \quad (14)$$

где $[Alk]$ – щелочность; $[Ac^-]$ – содержание уксусной кислоты; P_{CO_2} – парциальное давление CO_2 ; G – константа Генри при растворении CO_2 в воде; $K_{H_2CO_3}$ – константа диссоциации H_2CO_3 по первой ступени; f – коэффициент активности соответствующих ионов; K_w – ионное произведение воды.

Содержание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , $Fe(II)$ и $Fe(III)$ определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на двухлучевом спектрометре SOLAAR M6 (Thermo Scientific, США) в пламенном режиме. Ионы Ba^{2+} определяли в режиме электротермической атомизации на приборе Shimadzu AA-7000 (Япония) в стандартных аналитических условиях ($T_{\text{озоления}} - 900$ °С, $T_{\text{атомизации}} - 2700$ °С). Для построения градуировочных графиков готовили серию стандартных растворов с концентрацией Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} – от 1 до 20 мг/дм³; Fe^{3+} , Mg^{2+} – от 1 до 10 мг/дм³; Ba^{2+} – от 0,01 до 0,1 мг/дм³. путем последовательного разбавления головных растворов анализируемых металлов с концентрацией 100 мг/дм³. Для устранения влияний матрицы на определение

Ca^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , K^+ и для увеличения чувствительности добавляли спектрохимический буфер (30 %-ный раствор $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 10 %-ном растворе HCl) и ионизационный буфер (12,7 %-ный раствор CsCl), соответственно. Концентрация лантана и цезия в калибровочных стандартных растворах и анализируемых пробах составляла 0,2 % и 0,1 %, соответственно. Графики строили на основании данных о поглощении на длине волны, характерной для каждого элемента: натрия – 589,0 нм, калия – 766,5 нм, кальция – 422,7 нм, магния – 285,2 нм, стронция – 460,7 нм, железа – 248,3 нм, бария – 553,6 нм. Анализ проводили в пламени C_2H_2 - воздух для Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Mg^{2+} и смеси C_2H_2 - N_2O для Ca^{2+} , Sr^{2+} .

Определение концентрации ионов аммония проводили фотометрическим методом с реактивом Несслера в модификации для морской воды [198]. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония).

Концентрацию неорганических анионов в образцах воды определяли методом ионной ВЭЖХ. Анализ выполняли на жидкостном хроматографе DIONEX ICS-5000. Разделение проводили на колонке DIONEX OmniPac PAX-100 (длина 250 мм, внутренний диаметр 4 мм) с предколонкой OmniPac PAX-100 (длина 50 мм, внутренний диаметр 4 мм), элюент 3,1 мМ Na_2CO_3 / 3,9 мМ NaHCO_3 - ацетонитрил 95:5, скорость потока элюента 1 мл/мин. [199] Детектирование кондуктометрическое с супрессором Dionex ASRS-300 4 mm (сила тока 25 мА), регенерация супрессора от внешнего источника деионизированной воды. Объем петли инжектора 25 мкл. При необходимости образцы разбавляли деионизированной водой (18,2 МОм). Для определения хлорид- и сульфат- ионов образцы разбавляли деионизированной водой в 1000 раз. Для определения нитрат- и фосфат-ионов образцы разбавляли деионизированной водой в 10 раз. Образцы воды фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Количественный анализ проводили по методу внешнего стандарта [200]. Расчеты проводились в программе Microsoft Office Excel.

Содержание хлорид- и ацетат- ионов определяли также методом капиллярного зонального электрофореза с косвенным детектированием в ультрафиолетовой области. Анализ проводили на приборе Agilent CE, с кварцевым немодифицированным капилляром, эффективная длина 56 см, внутренний диаметр – 50 мкм, с ячейкой детектирования с удлиненным световым путем. Пробы предварительно экстрагировали гексаном, и водный слой фильтровали через 0,45 мк мембранный фильтр. Ввод пробы – гидродинамический, от 1 до 5 с, 5000 мПа. В качестве электролита использовали хроматный буфер, содержащий гидроксид цетилтриметиламмония, согласно методике [201].

Концентрацию низших карбоновых кислот (уксусной, пропионовой, масляной, изовалериановой, капроновой) определяли методом газовой хроматографии (ГХ), на хроматографе Shimadzu GC-2010 с пламенно-ионизационным детектором, многофункциональным инжектором Optric-3, автоматическим инжектором АОС-5000 с системой LINEX. Разделение проводили на колонке Zebtron ZB-FFAP при программировании температуры от 50 до 230 °С, скорость подъема температуры 150 °С/мин.

Химическая классификация попутно добываемой воды проводилась по методу Сулина [12].

Состав отложений исследовали методами рентгеноспектрального анализа. Навеску пробы отбирали после интенсивного перемешивания, образцы промывали последовательно толуолом, изопропанолом и высушивали в сушильном шкафу при 100 ± 5 °С. Сухой остаток измельчали в шаровой мельнице (ступка и шар из оксида циркония) и прессовали излучатель диаметром 20 мм. Измерения спектров проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX-800HS. Время экспозиции 100 с, источник возбуждения рентгеновская трубка с Rh-анодом. Концентрации рассчитывали по методу фундаментальных параметров с помощью программного обеспечения спектрометра. Рентгенограммы образцов отложений записывали на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker) по методу Брег-Бретано с

вращением образца. Идентификацию экспериментальных данных выполняли с учетом всех дифракционных отражений с использованием программы поиска EVA с банком данных PDF-2.

Для количественного анализа использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод, основанный на регистрации характеристического излучения атомов элементов, возбужденных потоком γ -излучения анода рентгеновской трубки. Метод позволяет одновременно качественно и количественно определять элементы от углерода до урана за одно измерение. Идентификацию выполняют по K и L сериям, энергии которых являются индивидуальным для каждого элемента. В случае отнесения элемента по K серии (от углерода до бария) используют наиболее интенсивную K_{α} линию спектра, если же элементы определяют по L серии (от лантана до урана), то во внимание берут L_{α} и L_{β} линии с близкими интенсивностями. Концентрация элемента пропорциональна интенсивности характеристической линии спектра, поэтому расчет концентраций производят с помощью программного обеспечения спектрометра по методу фундаментальных параметров.

2.4 Прогнозирование процессов солеотложения на основе математических расчетов

Прогнозирование процессов солеотложения в нефтепромысловых системах выполняли по величинам физико-химических параметров вод, циркулирующих в соответствующих узлах системы, полученных экспериментально.

Расчет возможности образования сульфатов кальция и бария проводили по методике Скиллмена – Мак-Дональда – Стиффа [1]. Методика основана на сопоставлении равновесной концентрации (S) сульфата (бария либо кальция) с фактической концентрацией (C), взятой по тому иону, которого в растворе содержится в меньшем количестве. Считается, что осадок выпадает в случае $C > S$. Равновесная концентрация рассчитывается по формуле 15:

$$S = 1000 \cdot (\sqrt{X^2 + 4 \cdot K_{sp(\text{CaSO}_4)}} - X); \quad (15)$$

$$X = \left| C_{\text{Ca}^{2+}} - C_{\text{SO}_4^{2-}} \right| \quad (16)$$

где X – избыточная концентрация гипсообразующих ионов,

K_{sp} – произведение растворимости соли при заданных температуре и ионной силе раствора.

$$\lg K_{sp(\text{CaCO}_3)} = -8,482 - 2,6 \cdot \left(1 - \frac{298,2}{t + 273,2} \right) \quad (17)$$

$$\lg K_{sp(\text{FeCO}_3)} = -10,495 - 2,88 \cdot \left(1 - \frac{298,2}{t + 273,2} \right) \quad (18)$$

$$\lg K_{sp(\text{MgCO}_3)} = -4,67 - 7,35 \cdot \left(1 - \frac{298,2}{t + 273,2} \right) \quad (19)$$

$$K_{sp(\text{CaSO}_4)} = \left(\begin{array}{l} 2,6689 - 2,3655 \cdot I^2 + 16,3078 \cdot I + 0,0015 \cdot I \cdot t - \\ - 0,00044 \cdot t^2 + 0,029 \cdot t \end{array} \right) \cdot 10^{-4} \quad (20)$$

$$K_{sp(\text{BaSO}_4)} = (a_1 I^2 + a_2 I + 0,2) \cdot 10^{-9} \quad (21)$$

$$a_1 = 3 \cdot 10^{-5} \cdot t^3 - 0,005 \cdot t^2 + 0,2104 \cdot t - 3,1434 \quad (22)$$

$$a_2 = 0,0048 \cdot t^2 - 0,0538 \cdot t + 6,9190 \quad (23)$$

Индекс насыщения воды карбонатом кальция (SI_{CaCO_3}) рассчитывали по уравнению Ланжелье [1, 171]:

$$SI_{\text{CaSO}_3} = pH - pH_s \quad (24)$$

$$pH_s = pK_2 - pK_{sp(\text{CaCO}_3)} + pa_{\text{Ca}^{2+}} + pa_{\text{HCO}_3^-} \quad (25)$$

где pH – фактическое значение водородного показателя раствора в данной точке системы, pH_s – значение водородного показателя данного раствора, находящегося в равновесии с твердым CaCO_3 при данных условиях (концентрации растворенных веществ, температура, парциальное давление углекислого газа), $p[a_{\text{Ca}^{2+}}] = -\lg[a_{\text{Ca}^{2+}}]$ (здесь и далее знак p означает отрицательный десятичный логарифм величины, стоящей под этим знаком), $a_{\text{Ca}^{2+}}$ – активности соответствующих ионов, K_2 – константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени, $K_{sp}(\text{CaCO}_3)$ – произведение растворимости CaCO_3 .

Значения K_2 , $K_{sp}(\text{CaCO}_3)$, а также активности ионов должны отвечать температуре раствора. Температурные зависимости K_2 и $K_{sp}(\text{CaCO}_3)$ (кальцит) [1]:

$$\lg K_2 = -10,33 + 2,7 \cdot \left(1 - \frac{298,2}{t + 273,2} \right) \quad (26)$$

$$\lg K_{sp(\text{CaCO}_3)} = -8,482 - 2,60 \cdot \left(1 - \frac{298,2}{t + 273,2} \right) \quad (27)$$

Индекс стабильности Ризнера, рассчитывали по формуле:

$$ISt = 2pH_s - pH \quad (28)$$

Химические равновесия в растворах рассчитывали программным комплексом «Phreeqc Interactive» версии 3.3.7-11094 на основе баз данных *lnl* и *sit*.

Программный комплекс «Phreeqc Interactive» представляет из себя компьютерную программу, написанную на языках программирования «С» и «С++», которая предназначена для выполнения широкого спектра геохимических расчетов, включая моделирование обратимых и необратимых реакций, фазового равновесия систем, смешивания растворов, реакций поверхностного комплексообразования, а также обратное моделирование, позволяющие предсказать первоначальный состав системы. В основе данного программного комплекса лежит расчет равновесных процессов, протекающих в водных растворах при взаимодействии с твердыми минералами и газами, в том числе с учетом процессов теплообмена и поверхностной адсорбции. Название программы является акронимом pH-REdox-Equilibrium. Программа содержит ряд узкоспециальных баз данных, а так же позволяет пользователю настраивать алгоритмы и уравнения расчета, корректировать основные операторы и константы самостоятельно [188].

Кластерный анализ и расчет соотношения пластовых / закачиваемых вод в продукции добывающих скважин были выполнены при помощи «Statistica 12».

2.5 Моделирование осадкообразования в образцах подтоварной воды из скважин платформ ПА-А и ПА-Б и в системе ППД

Для исследования процесса солеотложения в подтоварной воде Пильтун-Астохского месторождения взяли образцы пластовой воды одной из скважин каждой платформы ПА-А и ПА-Б и модельный раствор состава: $\text{Na}^+ = 8135$, $\text{K}^+ = 173$, $\text{Ca}^{2+} = 469$, $\text{Mg}^{2+} = 140$, $\text{Cl}^- = 12989$, $\text{SO}_4^{2-} = 731$ мг/дм³.

Для изучения возможности осаждения смешанных карбонатов Са и Mg испытание образцов пластовой воды и модельных растворов проводили следующим образом: в 200 мл исследуемой воды вносили гидрокарбонат натрия, содержащий 300 мг HCO_3^- (двукратный избыток гидрокарбонат-иона по сравнению со средним содержанием этого иона в изученных водах), образцы насыщали газовой смесью $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ 5–95 % об. и выдерживали в герметичном сосуде в сушильном шкафу при 95 °С в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок отфильтровали через бумажный фильтр, высушили на воздухе при комнатной температуре. Минеральный состав осадка определяли методами РФА и ЭД РФА.

Для моделирования осадкообразования при смешивании вод в системе ППД образцы подтоварной воды из электродегидратора платформы ПА-А и дегазатора платформы ПА-Б смешивали с морской водой, отобранной на территории Пильтун-Астохского месторождения. Соотношение образец-морская вода было 10:90 и 50:50. В 200 мл полученной смеси вносили гидрокарбонат натрия, содержащий 300 мг HCO_3^- (образец газовой смесью не насыщали). Выдерживали в герметичном сосуде в сушильном шкафу при 95 °С в течение 3-х часов. Образовавшийся осадок выделяли и анализировали, как описано выше.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Физико-химические характеристики попутно добываемых вод Пильтун-Астохского месторождения

Источником солеотложений в нефтепромысловом оборудовании являются растворенные компоненты, входящие в состав воды, циркулирующей в данных системах: пластовой, подтоварной и морской, закачиваемой в пласт с целью поддержания пластового давления. На основе полученной информации о компонентах, входящих в состав воды, становится возможным прогнозировать состав отложений в соответствующих технологических точках нефтепромысловой системы. Это позволяет своевременно принимать меры по защите или замене нефтепромыслового оборудования. Таким образом, важным является оперативное получение корректных данных о составе воды, что напрямую зависит от выбранного метода исследования. Как показано в главе 1, существует обширная методическая база по анализу природных вод, наиболее часто используются физико-химические методы в силу их более высокой чувствительности и экспрессности.

3.1.1 Определение неорганических и органических анионов в высокоминерализованных водах

При анализе вод морских нефтяных месторождений основная сложность заключается в том, что концентрации некоторых компонентов, прежде всего хлоридов, могут отличаться на порядки и мешать совместному определению других ионов. Первоначально определение анионного состава вод было выполнено методом КЗЭ. На электрофореграмме пики хлоридов и сульфатов имеют близкие времена миграции (рисунок 6).

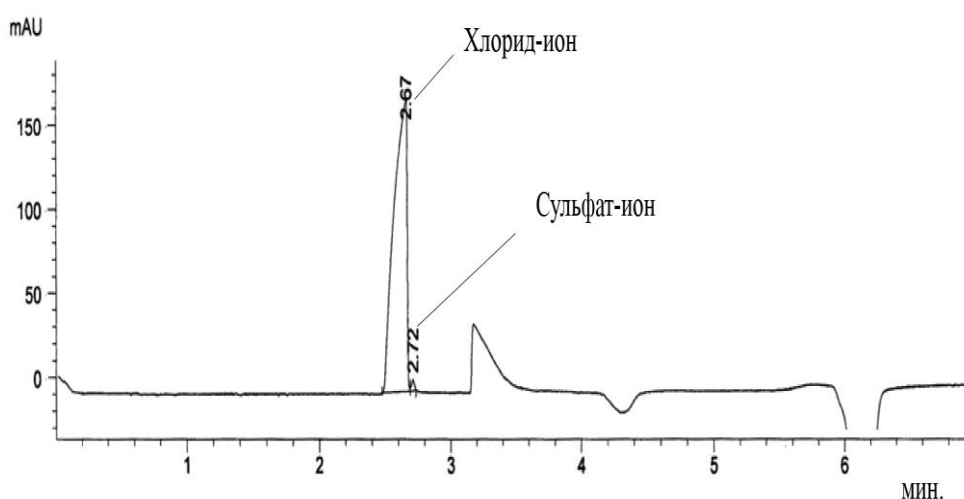


Рисунок 6 – Электрофореграмма образца попутно добываемой воды

Обычно содержание хлоридов на два-три порядка выше, чем сульфатов. Для удовлетворительного разделения пиков, а также количественного определения хлоридов образец необходимо разбавлять. При этом в случае косвенного спектрофотометрического детектирования чувствительность диодной матрицы не всегда достаточна для обнаружения низких количеств сульфата. С помощью изменения времени ввода проб (1 секунда для хлоридов и 3 секунды для сульфатов) эта проблема может быть решена, но разделение для каждого образца приходится проводить по два раза.

В методе ионной ВЭЖХ такие проблемы не возникают, он дает возможность определения большинства основных неорганических анионов за один анализ. Для количественного определения фторидов, бромидов и нитратов образцы разбавляли в 10, а для определения хлоридов и сульфатов – в 1000 раз (рисунок 7). На хроматограмме видно удовлетворительное разделение фторидов, хлоридов, бромидов, нитратов и сульфатов. Чувствительность кондуктометрического детектора позволяет количественно определять содержание данных ионов вплоть до $0,1 \text{ мг/дм}^3$, что значительно превосходит

возможности диодной матрицы в методе КЗЭ. Поэтому дальнейшее исследование анионного состава воды проводилось методом ионной хроматографии.

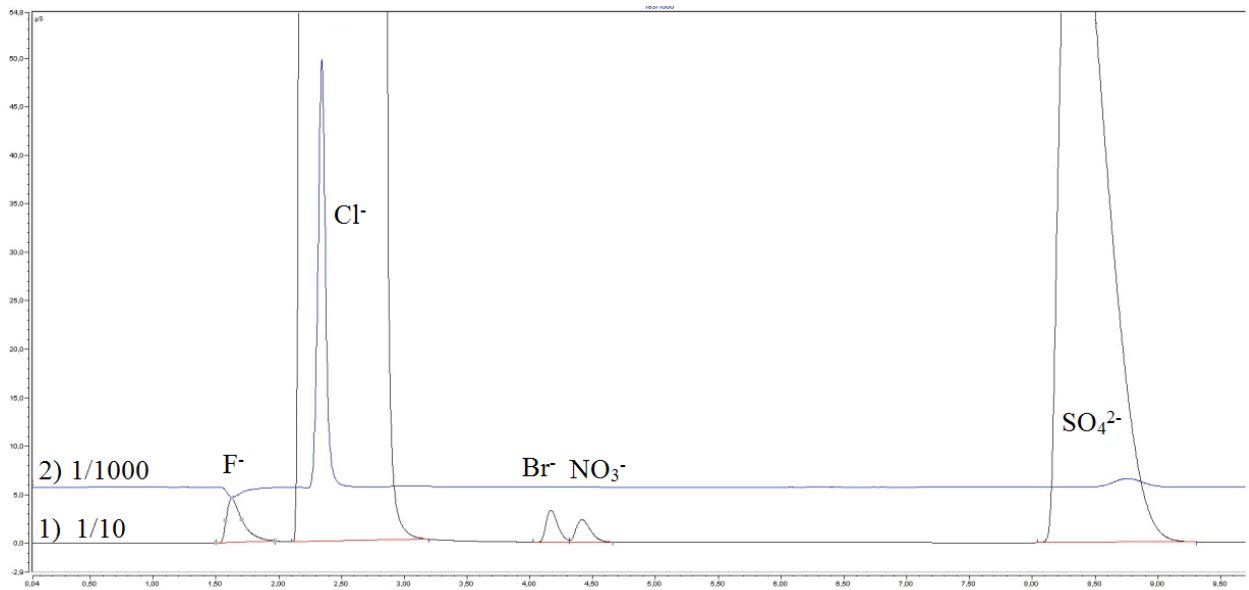


Рисунок 7 – Хроматограмма образца попутно добываемой воды из системы ППД платформы ПА-А

Одной из важных характеристик пластовой воды является содержание НКК, которые способствуют усилению процесса углекислотной коррозии нефтепромыслового оборудования [57, 103]. Существуют два основных метода их определения – потенциометрическое титрование в среде углекислого газа, которое позволяет получить лишь суммарное содержание НКК, и метод ГХ. При определении содержания НКК в соленых водах методом ГХ, основную трудность представляет высокая минерализация этих вод. При непосредственном введении образца, в процессе его испарения, соли откладываются в инжекторе и засоряют его, а вода губительно сказывается на времени жизни колонки. Поэтому для такого типа образцов требуется предварительная пробоподготовка. Использование же многофункционального инжектора OPTIC-3 и системы LINEX позволяет испарять образцы соленой воды непосредственно в инжекторе хроматографа, не причиняя вреда хроматографической колонке и проводить качественный и количественный анализ. Пример хроматограммы образца пластовой воды представлен на рисунке 8.

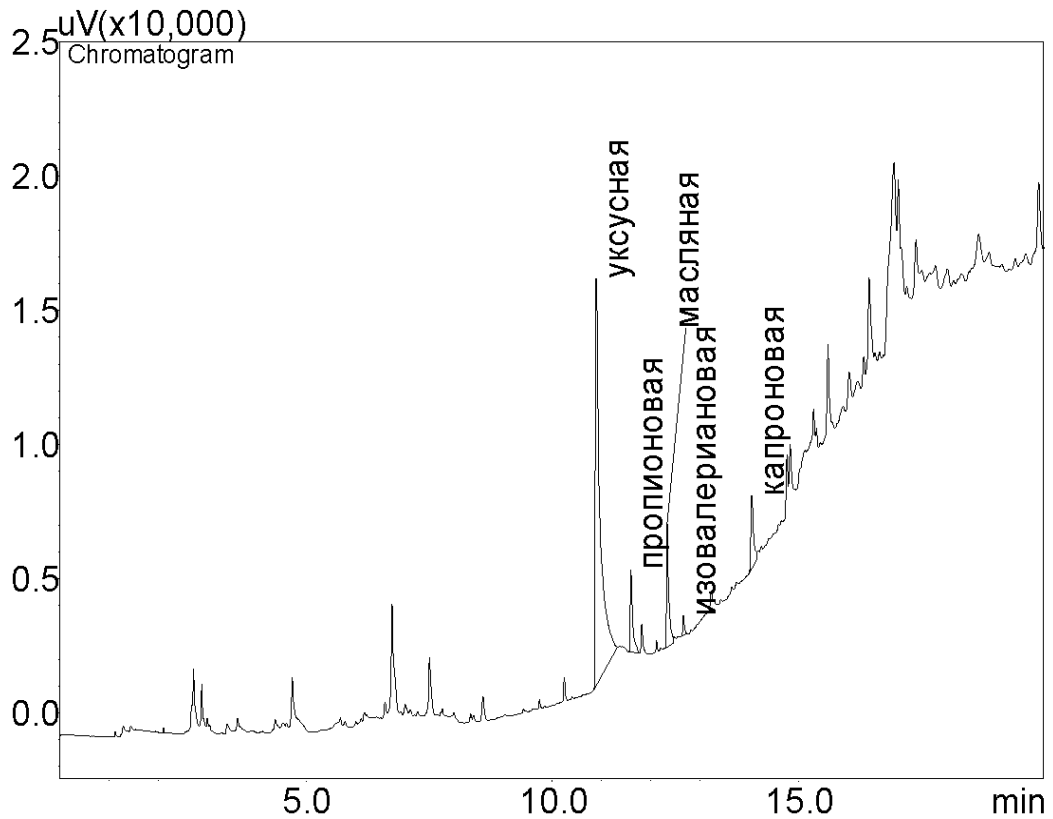


Рисунок 8 – ГХ хроматограмма образца пластовой воды

Результаты исследований особенностей применения методов КЗЭ, ВЭЖХ и ГХ для анализа пластовых вод нефтяных месторождений опубликованы в работах [202–205].

3.1.2 Физико-химические параметры вод платформы ПА-А

Воды, циркулирующие в нефтепромысловых системах проекта «Сахалин-2», можно условно разделить на три типа в зависимости от технологических участков, из которых осуществлялся отбор. Это пластовые воды, являющиеся частью продукции добывающих скважин; воды, циркулирующие в узлах оборудования подготовки нефти, в нефтепромысловой практике их принято называть подтоварными; и воды, находящиеся в системе ППД для последующей закачки в пласт, представляющие из себя смесь морской воды с остатками водных растворов выходящих из системы очистки нефти.

Пластовые воды платформы ПА-А (скважины 1–6) имеют типичный состав для вод морских нефтяных месторождений [12]. Результаты определения физико-химических параметров представлены в таблице 4.

Отметим, что содержание механических примесей в образцах невелико, что редкость для вод, отобранных из нефтепроводов. Общая минерализация для скважин 1, 5 и 6 составляет в среднем около 28 г/дм^3 , что немного ниже, чем минерализация морской воды. Для скважин 2–4 эта величина несколько выше и близка к минерализации морской воды. Высокое содержание сульфатов указывает на возможный прорыв морской или закачиваемой в систему ППД воды. Данные воды относятся к соленым водам по классификации Вернадского [12].

Основными растворенными компонентами солевой матрицы являются хлориды натрия и калия. В пластовой воде содержание ионов магния варьирует в диапазоне $140\text{--}420 \text{ мг/дм}^3$, кальция от 310 до 570 мг/дм^3 . Содержание иона аммония невелико ($11\text{--}19 \text{ мг/дм}^3$). Важным показателем, существенно влияющим на возможное осадкообразование в системе, является концентрация ионов стронция и, особенно, бария. Концентрация ионов стронция составила $17\text{--}27 \text{ мг/дм}^3$. Для бария эта величина изменялась в диапазоне от следовых количеств до $7,6 \text{ мг/дм}^3$. Содержание ионов бария в морской воде ниже $0,05 \text{ мг/дм}^3$, а стронция – $5,9 \text{ мг/дм}^3$, что сопоставимо с данными для вод Тихого океана [206].

Анионный состав пластовых вод данного месторождения представлен фторидами, хлоридами, бромиды, нитратами и сульфатами. Следует отметить, что анионный состав попутно добываемых вод на платформе ПА-А схож с анионным составом морской воды. Отличительной особенностью воды из системы ППД является наличие нитратов, что является следствием добавления нитрата кальция в попутно добываемую воду с целью подавления микробиологической деятельности сульфатредуцирующих бактерий [207]. Содержание сульфат-ионов для разных скважин варьировало в значительных пределах – от 200 до 1900 мг/дм^3 , гидрокарбонатная щелочность была относительно постоянна ($410\text{--}790 \text{ мг/дм}^3 \text{ HCO}_3^-$).

Таблица 4 – Физико-химические параметры вод платформы ПА-А

Определяемый параметр	Точки отбора											
	Скв. 1	Скв. 2	Скв. 3	Скв. 4	Скв. 5	Скв. 6	Сепаратор СД	ЭДГ	Дегазатор	Деаэратор	Насос морской воды	Система ППД*
Общая минерализация, г/дм ³	27,77	35,87	33,52	29,77	26,7	26,57	30,7	27,12	27,18	32,49	34,54	32,97
Уд. эл-ть., мСм/см	43,6	44,8	49,1	47	42,5	43,6	41,9	42,8	43	50	50,5	52,9
ρ, г/дм ³	1,021	1,019	1,019	1,023	1,019	1,018	1,03	1,018	1,018	1,025	1,015	1,024
рН	7,7	7,82	6,86	7,67	7,82	8,08	7,46	8,05	7,87	6,98	7,54	7,54
Содержание ионов, мг/дм ³												
Na ⁺	10540	10930	10480	10070	10100	9200	10490	8510	9110	9700	10230	10090
K ⁺	90	120	110	110	430	560	130	185	170	380	410	740
Ca ²⁺	390	530	570	380	480	310	340	280	470	430	360	420
Mg ²⁺	180	230	420	190	140	140	250	140	140	1240	1220	1310
Fe ³⁺	1,2	2,5	2,4	0,5	2,6	0,8	0,9	0,2	1,6	1,1	2,5	1,2
Sr ²⁺	17	27	19	24	19	21	21,6	17,3	17,6	5,6	5,9	7,4
Ba ²⁺	<0,1	3,9	1,2	<0,1	7,6	1,3	2,4	4,6	3,1	<0,1	<0,1	1,3
NH ₄ ⁺	12	11	19	14	17	12	8,2	10,4	14,8	0,2	<0,1	0,4
Cl ⁻	15700	16570	21200	17070	15500	14000	15040	12960	12900	18150	18480	18000
SO ₄ ²⁻	900	1140	1910	1370	200	200	870	470	720	2350	2580	2420
HCO ₃ ⁻	737	632	410	789	545	566	787	726	732	142	136	186
Содержание НКК, мг/дм ³												
Уксусная	71,5	77,5	92,81	289,3	84	18,4	–	350	104	175,3	33,4	9,7
Пропионовая	8,1	11	13	17,6	14,8	0	–	0,4	0	15,7	7,5	0,2
Масляная	0,6	2,2	2,2	0	0	0	–	0	0	0	0	0,5
Изовалериановая	0	1,9	1,3	0	4,3	0	–	5,65	0	0	0	0
Капроновая	8,4	0,8	13,5	7,9	8,2	9,3	–	10,5	0	0	8,3	2,3
Сумма	88,6	93,4	122,8	314,8	111,3	27,7	–	367	104	191	49,2	12,8

* NO₃⁻ – 6,8 мг/дм³

Минерализация подтоварной воды по сравнению с пластовой, несколько снижается, хотя состав и соотношение основных ионов остается практически неизменным (таблица 4). Одной из важных характеристик пластовой воды является содержание низших карбоновых кислот. Во всех исследованных образцах доминирующей была уксусная кислота. Максимальное содержание органических кислот было обнаружено в электродегидраторе (ЭДГ). Кроме того, в составе пластовых вод данного месторождения было обнаружено невысокое содержание алюминия ($< 1 \text{ мг/дм}^3$) и кремния ($< 15 \text{ мг/дм}^3$).

По классификации Сулина [12], пластовая вода из скважин на платформе ПА-А относится к типам сульфатнатриевых, хлоркальциевых и гидрокарбонатнатриевых вод, к группам хлоридных и гидрокарбонатных, подгруппам кальциевых и магниевых (таблица 5).

Результаты исследований физико-химических параметров попутно добываемых и закачиваемых вод платформы ПА-А опубликованы в работах [208–212].

Таблица 5 – Классификация пластовых вод платформы ПА-А по Сулину [17, 62]

Скважина	$(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / \text{Cl}^-$	$((\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-) / \text{SO}_4^{2-}$	$(\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)) / \text{Mg}^{2+}$	$\text{HCO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^-$	$\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$	Тип, Группа, Подгруппа
1	1,03	0,64	–	0,64	0,04	1,30	Сульфатнатриевые, хлоридная, кальциевых
2	1,01	0,20	–	0,44	0,05	1,38	Сульфатнатриевые, хлоридная, кальциевых
3	0,76	–	4,21	0,17	0,07	0,81	Хлоркальциевые, хлоридная, магниевых
4	0,90	–	2,97	0,45	0,06	1,20	Хлоркальциевые, хлоридная, кальциевых
5	1,02	1,75	–	2,14	0,01	2,06	Гидрокарбонатнатриевые, гидрокарбонатные, кальциевых
6	1,04	3,45	–	2,23	0,01	1,33	Гидрокарбонатнатриевые, гидрокарбонатные, кальциевых

3.1.3 Физико-химические параметры вод платформы ПА-Б

Основные физико-химические параметры образцов попутно добываемой воды, отобранных из различных точек системы подготовки нефти на платформе ПА-Б, представлены в таблице 6. Общая минерализация попутно добываемых вод составляет в среднем 21 г/дм^3 , что значительно ниже минерализации воды с платформы ПА-А (28 г/дм^3) и минерализации вод Мирового океана ($35,5 \text{ г/дм}^3$). Минерализация морской воды, закачиваемой в пласт для поддержания пластового давления ($32,6 \text{ г/дм}^3$), также несколько ниже этого значения. Вероятно, это связано с тем, что платформа ПА-Б находится ближе к крупному пресноводному заливу Пильтун (12 км от платформы), в который впадают основные крупные реки севера Сахалина – Пильтун, Паромай, Кыдыланьи [213].

Основными растворенными компонентами солевой матрицы также являются хлориды натрия и калия, что типично для большинства пластовых вод. Особенностью вод данного месторождения является высокое содержание гидрокарбонат-ионов – $540\text{--}1100 \text{ мг/дм}^3$ против $410\text{--}790 \text{ мг/дм}^3$ для вод ПА-А. Концентрация ионов кальция составила $110\text{--}540 \text{ мг/дм}^3$, магния – $56\text{--}129 \text{ мг/дм}^3$. В пластовых водах данного месторождения наблюдается низкое содержание сульфат-ионов в большинстве скважин ($4\text{--}20 \text{ мг/дм}^3$) за исключением воды скважины 4. Напротив, концентрация ионов бария в пластовой воде довольно высока (за исключением скважины 4) – $9\text{--}17 \text{ мг/дм}^3$. Количество стронция и аммония сопоставимо с пластовыми водами платформы ПА-А. Минерализация и соотношение основных ионов в подтоварной воде практически не отличается от пластовой, за исключением снижения концентрации ионов бария.

Во всех исследованных образцах доминирующей НКК была уксусная кислота, концентрации остальных карбоновых кислот невелики. Наибольшая концентрация уксусной кислоты обнаружена в четвертой скважине, что, возможно, связано с прорывом морской воды и усилением микробиологических процессов.

Таблица 6 – Физико-химические параметры вод платформы ПА-Б

Определяемый параметр	Точка отбора							
	Скважина 1	Скважина 2	Скважина 3	Скважина 4	Скважина 5	Сепаратор 1-ой ст.	ЭДГ	Насос морской воды
Общая минерализация, г/дм ³	21,28	19,73	20,83	24,39	18,61	23,1	22,18	32,63
Уд. эл-ть., мСм/см	37,4	33,8	38,3	42,2	31	38,5	37,6	51,5
ρ , г/дм ³	1,012	1,012	1,015	1,015	1,01	1,013	1,015	1,023
pH	7,49	7,95	7,62	7,62	8,33	7,79	7,14	8,25
Содержание ионов, мг/дм ³								
Na ⁺	7400	6000	7400	8700	6400	7400	8000	10500
K ⁺	94	132	53	86	76	65	77	400
Ca ²⁺	190	110	430	540	220	410	350	390
Mg ²⁺	82	56	103	129	57	104	99	1200
Fe ³⁺	1,9	0,7	2,1	11,7	0,7	4	7,6	2,3
Sr ²⁺	19,2	11,9	21,6	24,8	16,2	21,1	19,7	6,7
Ba ²⁺	17,4	10,1	14,1	0,6	9	7,8	2,8	0
NH ₄ ⁺	8,3	10,3	10,7	11,9	8,7	11	11,3	0
Cl ⁻	13200	9500	13000	15100	10300	13500	13000	18900
SO ₄ ²⁻	16	9	4	373	20	108	130	2722
HCO ₃ ⁻	630	1100	440	540	590	520	400	140
Содержание НКК, мг/дм ³								
Уксусная	88,4	35	12,2	148,3	89,3	72,4	70,7	22,3
Пропионовая	0,7	0	0,3	9,1	6,6	4,4	7,1	0,2
Масляная	0	0	1,7	0,6	0	0,4	0	0
Изовалериановая	0	3,3	0,9	5,1	0	1,4	5	0
Капроновая	1	3,8	0	10,2	0	1,3	2,9	0,6
Сумма	90,1	42,1	15,1	173,3	95,9	79,9	85,7	23,1

В отличие от пластовой воды с платформы ПА-А, пластовые воды с ПА-Б относятся к одному типу – хлоркальциевые, группа гидрокарбонатных, подгруппа кальциевых (таблица 7) по классификации природных вод Сулина [12]. Это может являться индикатором того, что месторождение находится в песчано-алевролитовых пластах глинисто-алевролитовой песчаной пачки [214].

Таблица 7 – Классификация пластовой воды платформа ПА-Б по Сулину

Скважина	$(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / \text{Cl}^-$	$(\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)) / \text{Mg}^{2+}$	$\text{HCO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$	Тип, Группа, Подгруппа
1	0,86	7,88	31,71	1,39	Хлоркальциевые, гидрокарбонатные, кальциевые.
2	0,98	1,00	96,03	1,22	Хлоркальциевые, гидрокарбонатные, кальциевые.
3	0,87	5,69	82,14	2,48	Хлоркальциевые, гидрокарбонатные, кальциевые.
4	0,88	4,87	1,13	2,50	Хлоркальциевые, гидрокарбонатные, кальциевые.
5	0,95	3,14	23,07	2,31	Хлоркальциевые, гидрокарбонатные, кальциевые.
Насос морской воды	0,86	0,75	0,04	0,19	Хлормагниевые, хлоридные, магниевые.

Состав пластовой воды платформы ПА-Б является более однородным по сравнению с водой платформы ПА-А. Различия в минерализации и соотношениях основных неорганических ионов являются следствием различий в минеральном составе пород этих месторождений. Важной особенностью также являются различия в содержании НКК. На платформе ПА-А содержание НКК выше в 2–3 раза, что говорит об активном протекании микробиологической деятельности в узлах очистки нефти на платформе ПА-А.

Исходя из информации о физико-химических свойствах пластовой воды изученных платформ, можно предположить, что основными компонентами осадков в нефтепромысловом оборудовании для ПА-А и для ПА-Б будут

карбонаты и сульфаты щелочноземельных металлов. Воды этого месторождения являются агрессивной средой и могут быть причиной коррозии металлических частей нефтепромыслового оборудования. Также можно ожидать осадкообразования при смешивании подтоварной и морской воды в процессе заводнения пласта.

Данные результаты по составу вод на платформах ПА-А и ПА-Б, представленные в таблицах 4, 6, послужили основой для последующего моделирования процессов солеотложения.

Результаты исследований физико-химических параметров попутно добываемых и закачиваемых вод платформы ПА-Б опубликованы в работах [208, 210, 211, 215, 216].

3.1.4 Идентификация прорыва морской воды в пласт при помощи кластерного анализа

Самой важной частью процесса разработки месторождения является управление потоками вытесняющих вод [106]. Серьезной проблемой современного нефтяного промысла является обводнение нефтяной продукции. Одна из основных причин обводнения связана с поступлением в нефтесодержащий пласт закачиваемых вод, которые используются для поддержания пластового давления. Помимо увеличения обводненности нефти, попадание закачиваемых вод способствует образованию труднорастворимых солей при смешивании вод в порах пласта. Важной задачей является определение источника поступления воды, позволяющее своевременно производить соответствующие водоизоляционные работы.

В данном разделе продемонстрирована возможность использования сведений о составе пластовых и нагнетаемых вод для идентификации прорыва закачиваемой воды с помощью многомерных статистических методов анализа. Многомерные методы анализа находят широкое применение в гидрогеологии

[115–117], однако в литературе не удалось обнаружить применения многомерных методов анализа для идентификации прорыва нагнетаемой воды в пласт.

Предлагаемый подход заключается в группировке пластовых и закачиваемых вод месторождения по совокупности физико-химических параметров, целью которой является выделение промежуточной группы вод, соответствующей участку с прорывом.

В главе 3.1.2 было сделано предположение о возможном прорыве закачиваемой воды платформы ПА-А в пласт скважины номер три (таблица 4). Попутно добываемая вода из данной скважины имеет более высокие значения концентрации сульфатов и магния, которые могут являться следствием поступления закачиваемой морской воды. Рост концентрации сульфатов в скважине является одним из возможных индикаторов прорыва закачиваемой воды на Пильтун-Астохском месторождении. Известно [112], что пластовые воды нефтяных месторождений отличаются от поверхностных или отсутствием сульфатов или их низкой концентрацией. В компании Сахалин Энерджи Инвестмент Компани Лтд принято считать, что поступление закачиваемой воды происходит в скважинах, где содержание сульфатов больше 50 мг/дм^3 . Однако, рост концентрации сульфатов может быть вызван различными причинами, включающими, например, взаимодействие с породой пласта, усиление микробиологических процессов в пластовых водах, богатых серосодержащими соединениями и др. [55]. Следовательно, содержание сульфатов нельзя назвать надежным индикатором. Кроме того, особенностью гидродинамики Пильтун-Астохского нефтегазового месторождения является то, что пластовые и закачиваемые воды обладают близкими значениями общей минерализации и концентрации многих растворенных компонентов. Таким образом, смешивание вод в случае прорыва в пласте не приведет к резкому заметному изменению состава попутно добываемой воды. Преимуществом многомерных статистических методов является то, что они позволяют одновременно исследовать взаимоотношения практически неограниченного количества переменных и

выявлять неочевидные связи между ними. Это позволяет сделать предположение о прорыве воды на основе широкого набора параметров.

Кластерный анализ проводили для 240 образцов воды из 7 добывающих скважин платформы ПА-А, 7 добывающих скважин платформы ПА-Б и участков оборудования систем поддержания пластового давления данных платформ. В качестве статистических характеристик использовались следующие физико-химические параметры вод: общая минерализация (TDS), pH, содержание ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} . В связи с тем, что значения данных физико-химических параметров относятся к различным единицам измерения и отличаются на порядки, перед проведением кластерного анализа была выполнена процедура стандартизации переменных, позволившая добиться их совместимости.

Существует два наиболее популярных метода кластерного анализа – это иерархическая кластеризация и метод k-средних [188]. Метод k-средних распределяет исследуемые объекты на заданное число кластеров, путем их группировки вокруг общего центра. Метод позволяет оценить статистические расстояния, как объектов к центру своего кластера, так и кластеров между собой. Преимуществом метода k-средних является возможность интерпретации каждого кластера при помощи графика средних значений исследуемых параметров. К недостаткам метода можно отнести необходимость изначального представления о количестве кластеров в массиве.

Метод иерархической кластеризации рассчитывает статистические расстояния между каждым объектом и последовательно группирует ближайшие. Результатом метода иерархической кластеризации является древовидная диаграмма, по которой можно судить об общей иерархической структуре исследуемого массива – количестве возможных кластеров, статистической близости объектов. В отличие от метода k-средних, метод иерархического кластерного анализа позволяет получить количество кластеров в исследуемом массиве в качестве результата [188].

Иерархическая кластеризация была выполнена при помощи метода Варда [188], так как он обладает наибольшей наглядностью. Результатами иерархического кластерного анализа является древовидная диаграмма и матрица расстояний между объектами. На общей иерархической диаграмме (рисунок 9), а также на диаграмме статистических расстояний образцов до усредненной закачиваемой воды (рисунок 10) выделяется три наиболее крупных ожидаемых кластера: попутно добываемой воды ПА-А, попутно добываемой воды ПА-Б и закачиваемой воды системы ППД. Это демонстрирует то, что с несложными задачами метод успешно справляется.

Матрица статистических расстояний между образцами в данном исследовании отражает сходство и различие их химического состава, следовательно, уменьшение расстояния между попутно добываемой и закачиваемой водой позволяет сделать предположение о вероятном смешивании вод.

Согласно проведенным расчетам, одними из наиболее статистически близких к морской воде являются три образца пластовой воды из скважины № 3 платформы ПА-А, отобранные 17.08.13, 26.04.14 и 30.06.14 (рисунок 10). На дендрограмме (рисунок 9) видно, что данные образцы составляют одну «гроздь», что является подтверждением не только их отличности от других образцов, но и сходство друг с другом.

При разделении общего массива данных на три кластера в соответствии с иерархической кластеризацией, метод *k*-средних выдает аналогичные результаты разделения воды на попутно добываемую воду ПА-А, попутно добываемую воду ПА-Б и закачиваемую воду. Образцы из скважины № 3 имеют одни из наиболее высоких значений статистического расстояния от центра своего кластера попутно добываемых вод платформы ПА-А. Разделение образцов попутно добываемой и закачиваемой воды платформы ПА-А на три кластера, показывает выделение данных образцов в отдельный промежуточный кластер. Данные образцы принадлежат к одному временному промежутку и, вероятно, в скважине № 3 в период 2013–2014 года наблюдался значительный прорыв закачиваемой воды.

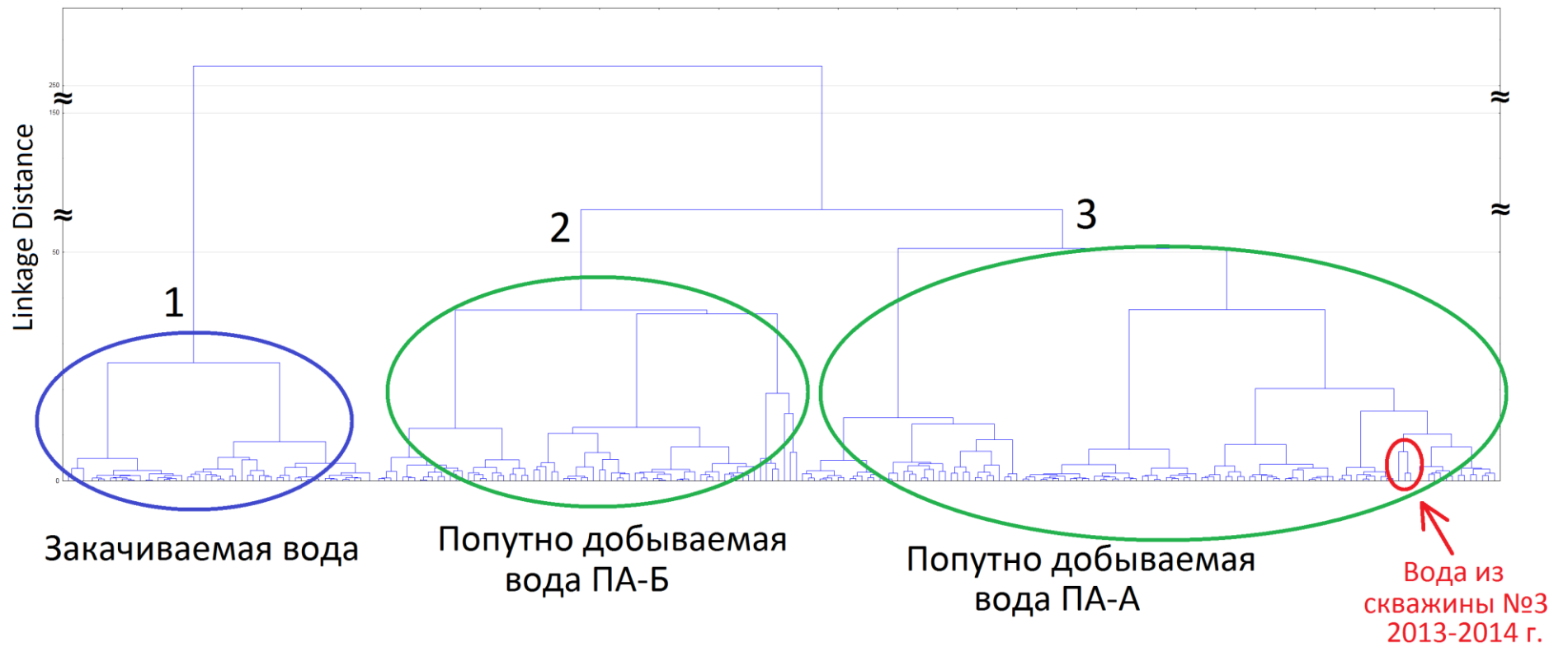


Рисунок 9 – Иерархическая диаграмма полного набора образцов

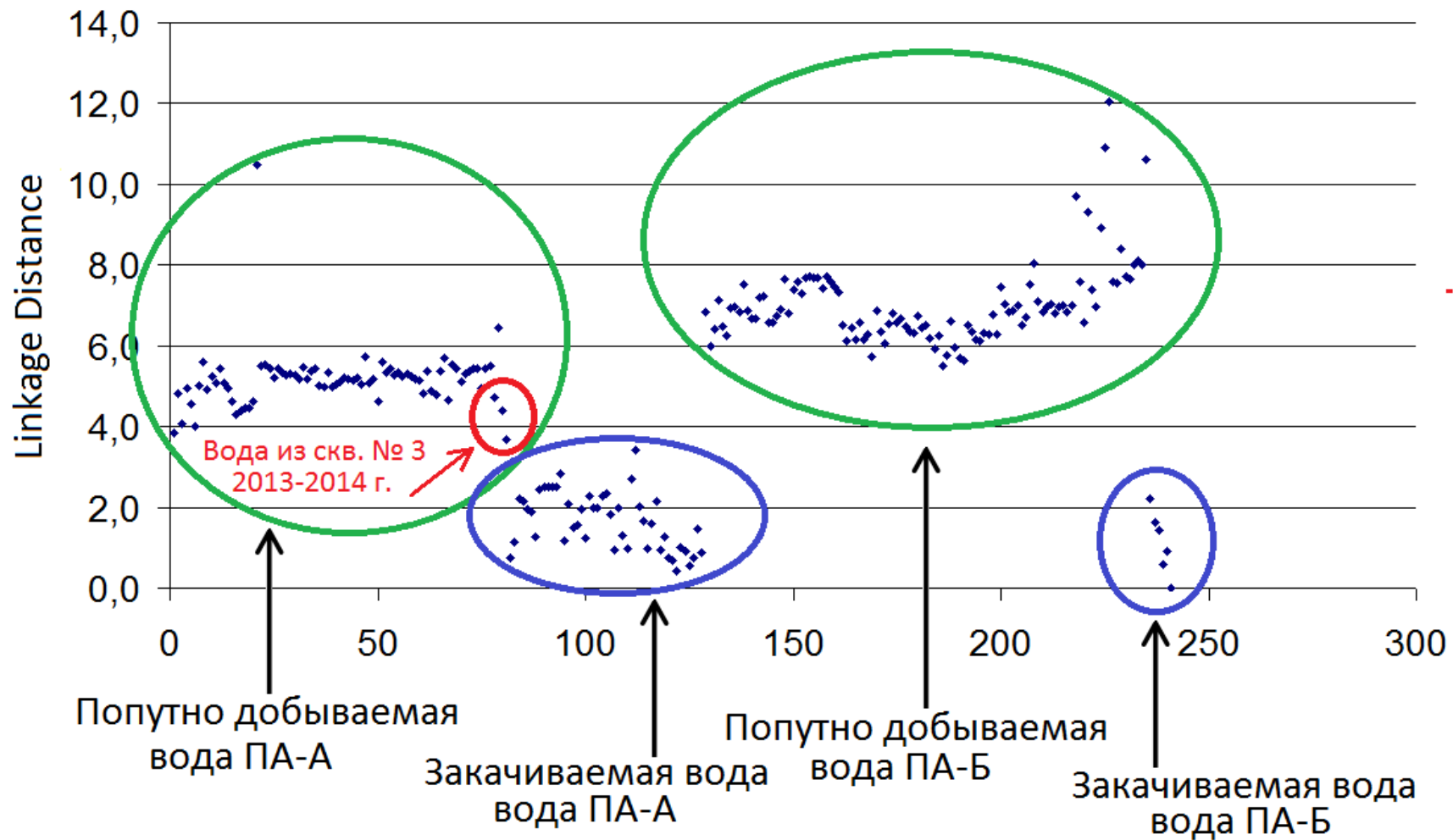


Рисунок 10 – Значения статистических расстояний образцов до усредненной закачиваемой воды Пильтун-Астохского месторождения (до центра кластера закачиваемой воды)

Более того, в зависимости от метода определения центра кластеров, возможно отнесение данных образцов к кластеру закачиваемых вод. Так как существуют условия, при которых данные образцы можно отнести к обоим кластерам, можно сделать предположение, что они являются смесью морской и пластовой воды примерно в равном соотношении.

Статистические расстояния между объектами, лежащие в основе кластерного анализа, являются обобщенными числовыми значениями, полученными на основе разницы объектов по совокупности признаков. Таким образом, статистическая дистанция между объектами является количественной мерой и в случае, если исследуемые объекты лежат на одной прямой изменчивости (пластовая вода – вода с прорывом – закачиваемая вода), дистанция между объектами становится пропорциональна соотношению их параметров, следовательно, становится возможным на основе расстояния между попутно добываемыми и закачиваемыми водами рассчитать их соотношение в местах прорыва. Для реализации данного подхода необходимо задать образцы, которые станут условно 100 % -пластовой и 100 % -закачиваемой водой. Тогда отношение статистической дистанции между образцом в месте с прорывом и дистанцией между «чистыми» пластовой и закачиваемой водой в данной скважине будет соответствовать соотношению вод в данном участке. Подобные расчеты можно выполнять как при помощи иерархического кластерного анализа путем прямого сопоставления расстояний из матрицы, так и при помощи метода k-средних путем выделения исследуемых образцов в отдельные кластеры и сопоставления дистанций между кластерами. Основной сложностью в таком подходе является установление физико-химических параметров, которые соответствовали бы «чистой» пластовой воде из скважины, так как даже если такая информация была, то в процессе добычи пластовая вода способна изменяться вследствие поступления из различных уровней пласта и взаимодействия с его породой. Таким образом, за условно «чистую» пластовую воду можно принять образцы воды, которые имели бы наиболее высокие значения статистических расстояний от закачиваемых вод, а также не противоречащие общему опыту добычи.

В соответствии с результатами разделения методами иерархической кластеризации и k-средних, три образца попутно добываемой воды из скважины № 3 платформы ПА-А, отобранные 17.08.13, 26.04.14 и 30.06.14, были взяты для примера расчета соотношения пластовой и морской воды в скважине с предполагаемым прорывом. В качестве образцов чистой пластовой воды были выбраны два образца из скважины № 3, отобранные 15.04.17 и 23.05.17, так как, согласно методу иерархического кластерного анализа, они имеют одни из наиболее высоких значений статистических расстояний от морской воды, а также, концентрацию сульфатов менее 50 мг/дм³. Расчет выполнялся на основе следующих физико-химических параметров: TDS (общая минерализация), содержание Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺. Содержание железа, аммония, стронция, бария и рН не учитывалось в расчетах соотношения, так как их изменение не связано со смешиванием вод. Содержание железа изменяется из-за коррозии оборудования, аммония – вследствие протекания микробиологических процессов, стронций и барий, входящие в состав пластовой воды, способны полностью осаждаться даже при попадании незначительного количества морской воды, богатой сульфатами, а изменение рН в целом может быть связано с любыми процессами, протекающими в пласте, а также с условиями отбора и хранения проб. Расчеты были выполнены при помощи метода k-средних. Для проведения расчетов был создан массив данных, состоящий из образцов условно чистой пластовой воды из данной скважины (15.04.17 и 23.05.17), образцов закачиваемой воды, и к ним поочередно добавлялись образцы с предполагаемым прорывом (17.08.13, 26.04.14, 30.06.14). Была проведена процедура стандартизации переменных. Программный комплекс в каждом случае успешно разделил созданный массив на три ожидаемых кластера, соотношение пластовая / закачиваемая вода в участке с прорывом рассчитывалось, согласно формулам 29, 30:

$$\omega_f (\%) = \frac{d_{mix-i}}{d_{f-i}} \cdot 100\% \quad (29)$$

$$\omega_i(\%) = 100 - \frac{d_{mix-i}}{d_{f-i}} \cdot 100\% \quad (30)$$

где: ω_f – доля пластовой воды (formation water) в смеси; ω_i – доля закачиваемой воды (injection water) в смеси; d_{mix-i} – статистическая дистанция от смешанного образца до закачиваемой воды; d_{f-i} – статистическая дистанция от пластовой воды до закачиваемой.

Значения статистических расстояний пластовая / морская вода образцов 17.08.13 составило: 17.08.13 – 1,26 / 1,49; 26.04.14 – 1,55 / 1,27; 30.06.14 – 1,55 / 1,21. Таким образом, доля морской воды в образцах составляла: 17.08.13 – 45,8 %, 26.04.14 – 55,0 %, 30.06.14 – 56,2 %. Видно, что доля морской воды увеличивается пропорционально времени добычи.

Иерархическая кластеризация образцов с платформы ПА-Б, в отличие от платформы ПА-А, позволяет во многих случаях достаточно четко разделить образцы попутно добываемой воды на группы соответствующие скважинам (рисунок 11). Вероятно, это связано с тем, что добыча на платформе ПА-Б началась на 9 лет позже и пластовая вода в скважинах еще не успела претерпеть столь значительные изменения в результате различных технологических операций, как на ПА-А.

Разделение образцов воды с платформы ПА-Б на кластеры пластовой, закачиваемой воды и воды участков с прорывом при помощи метода k-средних не позволяет выделить несколько образцов, резко отличающихся по физико-химическим параметрам. Тем не менее, при помощи метода k-средних можно интерпретировать результаты разделения при помощи графика средних значений (рисунок 12). Из графика видно, что разделение образцов платформы ПА-Б на три кластера позволяет выделить кластер закачиваемых вод и два кластера попутно добываемых вод, один из которых по большому числу физико-химических параметров занимает промежуточное положение между вторым кластером попутно добываемой воды и кластером закачиваемой воды, приближаясь к попутно добываемой.

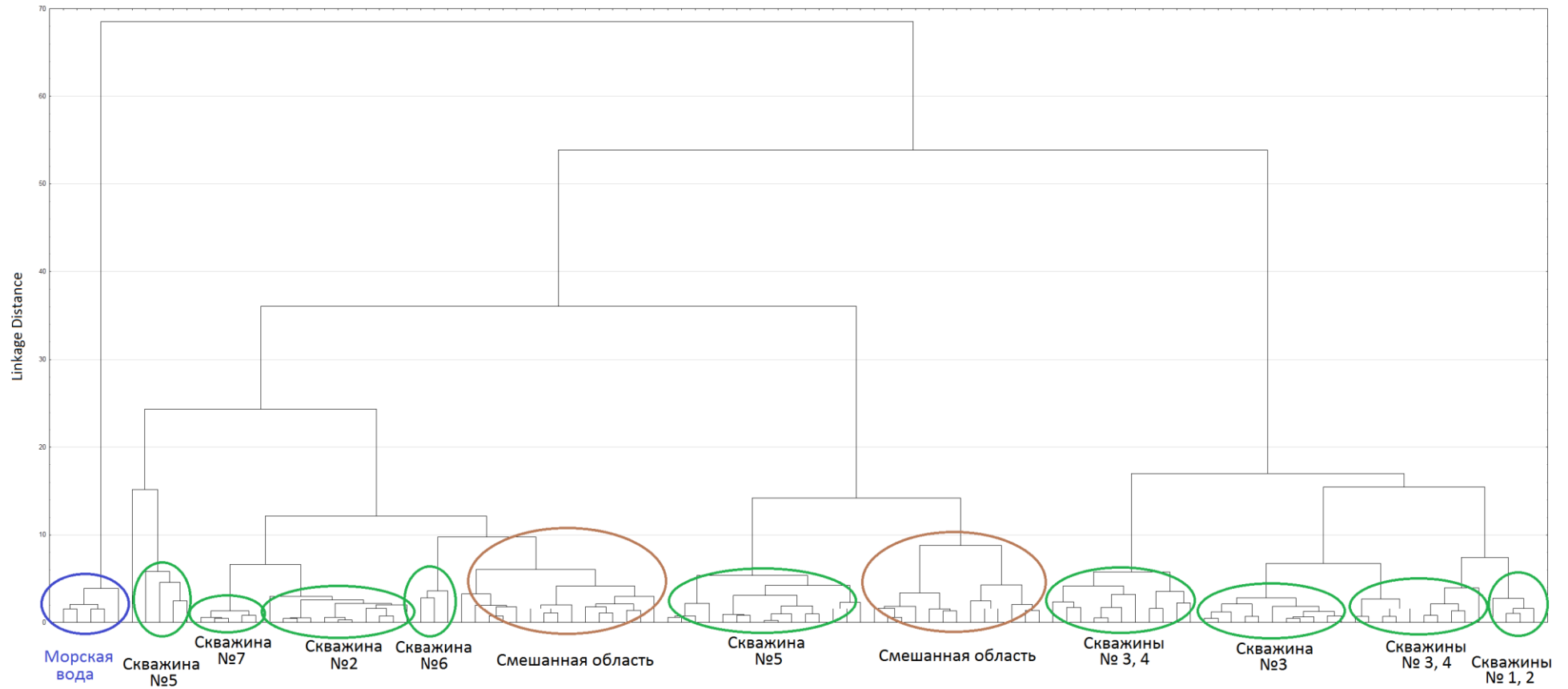


Рисунок 11 – Иерархическая диаграмма образцов воды платформы ПА-Б

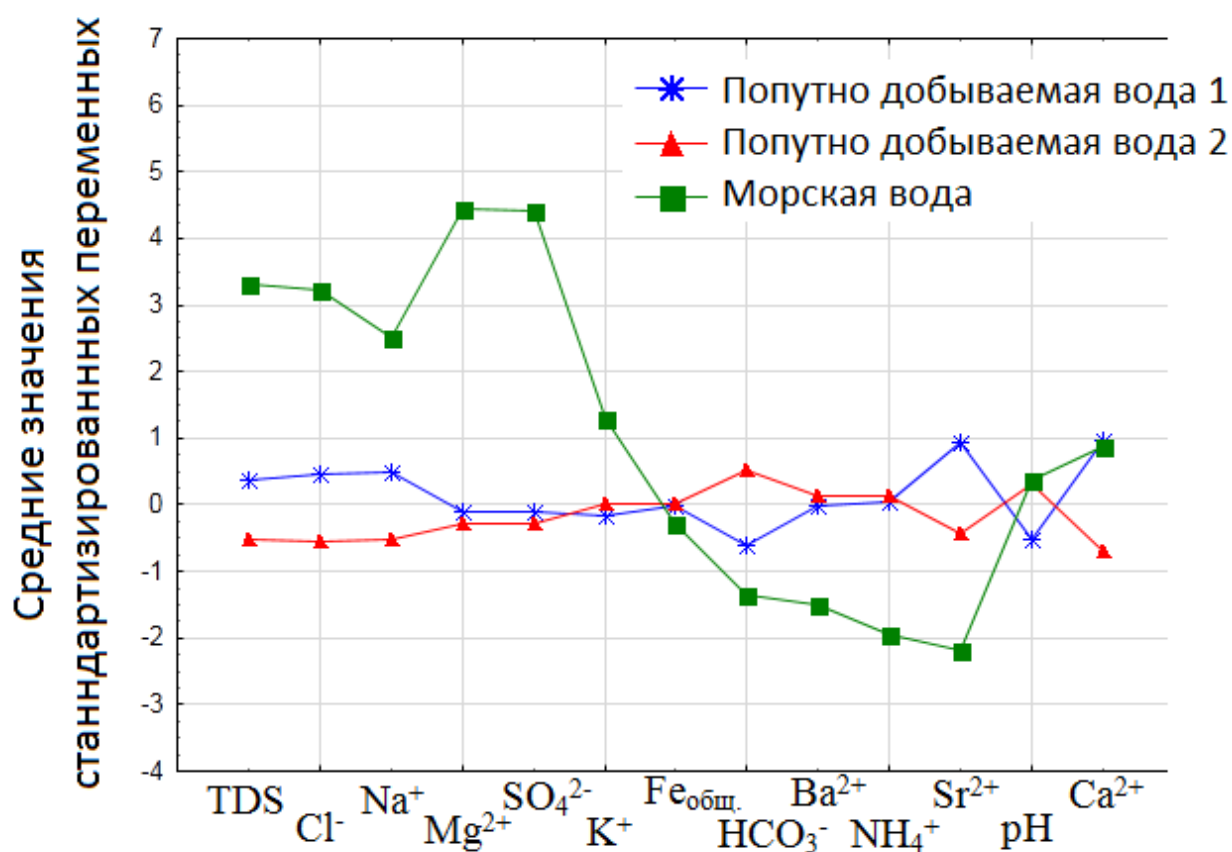


Рисунок 12 – График средних значений стандартизированных переменных платформы ПА-Б

Можно предположить, что вода из этого кластера является результатом начала смешивания вод и, вероятно, в большинстве технологических участков, вошедших в данный кластер, в соответствующие промежутки времени был прорыв закачиваемой воды. Например, образцы попутно добываемой воды из скважины № 5 за период до 2017 года находятся в первом кластере, а после – во втором. В данных образцах наблюдается постепенное возрастание содержания сульфатов, начиная с января 2017 года (таблица 8). На дендрограмме ПА-Б (рисунок 11) видно, что большинство образцов за 2015-2017 годы из данной скважины составляют один кластер, тем не менее, существует несколько образцов, датированные более ранним и поздним периодами, находящиеся по диаграмме в других областях. Это свидетельствует о неоднородности состава

воды и изменением его со временем, что может говорить о прорыве закачиваемой морской воды в данную скважину.

Таблица 8 – Физико-химические параметры образцов из скважины № 5 в период 2016–2018 года.

Дата отбора	TDS, г/дм ³	Содержание компонентов, мг/дм ³						
		HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
01\01\16	17,59	721,60	6376,92	61,64	169,24	44,48	10076,90	24,02
01\02\16	17,05	573,20	6016,40	57,70	166,83	41,56	10054,90	22,35
21\01\17	19,36	796,81	6911,33	0,00	172,31	40,69	11246,60	37,90
24\03\17	17,60	666,45	5825,63	52,28	199,40	47,31	10568,10	42,85
16\04\17	17,94	659,50	6061,19	47,53	165,76	40,18	10749,60	44,54
05\06\17	17,40	691,56	5663,47	79,73	225,73	54,46	10415,00	79,80
06\08\17	17,26	740,00	5610,39	54,54	212,94	49,00	10323,00	78,60
03\11\17	18,26	716,00	5992,00	67,00	232,00	52,00	10937,00	77,84
06\12\17	18,12	682,00	6038,00	55,00	197,00	42,00	10818,00	108,34
13\02\18	17,81	702,00	5819,00	68,00	235,00	57,00	10629,00	117,51
27\03\18	18,25	716,00	5962,00	55,00	244,00	57,00	10888,00	132,98
04\05\18	18,35	724,00	5966,00	70,00	244,00	56,00	10937,00	151,63
12\08\18	18,07	657,00	5838,00	62,00	254,00	69,00	10801,00	147,76
06\09\18	24,58	811,00	7216,00	594,00	389,00	386,00	14047,00	900,66
02\10\18	20,03	738,00	6467,00	97,00	297,00	90,00	11884,00	240,72

Расчет соотношения пластовой / закачиваемой воды в пробах скважины № 5 за данный временной период провели при помощи метода иерархического кластерного анализа. Для этого составили массив из образцов попутно добываемых вод из скважины № 5 и закачиваемых вод платформы ПА-Б. При помощи программного комплекса были получены значения статистических расстояний образцов попутно добываемых вод до закачиваемой морской воды и рассчитаны соотношения пластовой / закачиваемой воды в образцах (согласно формулам 29, 30). Сравнение полученных результатов с соотношением концентраций компонентов (таблица 9) показало, что рассчитанное содержание морской воды хорошо коррелирует только с содержанием сульфатов, что, с одной стороны, подтверждает верность применяемого подхода, но с другой стороны, указывает на то, что данный метод позволяет производить расчет на основе широкого набора физико-химических параметров, использование которых

Таблица 9 – Сравнение рассчитанных значений доли закачиваемой воды в образцах, полученные на основе соотношения компонентов и кластерного анализа

Дата отбора	Рассчитанная доля закачиваемой воды, %									
	TDS	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Кластерный анализ	Кластерный анализ без SO ₄ ²⁻
01\02\16	-1,72	14,76	-4,45	-0,59	-0,55	-0,12	-0,12	-0,03	1,07	1,26
21\01\17	13,00	-29,71	17,64	-17,88	1,95	-0,19	12,83	0,54	1,57	1,73
24\03\17	1,76	-3,79	-9,16	-2,21	14,33	0,35	5,46	0,73	2,04	2,25
16\04\17	3,95	-2,41	-3,34	-3,64	-1,04	-0,23	7,43	0,79	1,29	1,37
05\06\17	0,46	-8,78	-13,16	6,01	26,35	0,94	3,79	2,09	2,78	2,90
06\08\17	-0,38	-18,42	-14,47	-1,54	20,51	0,49	2,79	2,04	0,00	-0,31
03\11\17	6,01	-13,64	-5,05	2,20	29,21	0,74	9,47	2,02	4,89	5,36
06\12\17	5,07	-6,88	-3,92	-1,40	13,23	-0,08	8,18	3,14	3,43	3,48
13\02\18	3,13	-10,86	-9,32	2,50	30,58	1,15	6,12	3,48	4,19	4,31
27\03\18	5,91	-13,64	-5,79	-1,40	34,69	1,15	8,94	4,05	5,32	5,53
04\05\18	6,54	-15,23	-5,69	3,10	34,69	1,07	9,47	4,74	5,73	5,90
12\08\18	4,79	-1,91	-8,85	0,70	39,26	2,14	7,99	4,59	6,74	7,10
06\09\18	46,35	-32,53	25,16	160,11	100,91	28,23	43,28	32,36	30,38	30,08
02\10\18	17,27	-18,02	6,67	11,19	58,90	3,87	19,76	8,02	13,33	14,22

индивидуально не позволяет сделать выводов о соотношении смешивающихся вод. Это имеет большое значение, так как в условиях добычи изменение одного или нескольких параметров может быть не связано с прорывом закачиваемой воды, в том числе и содержание сульфатов, которые могут вымываться из породы пласта, осаждаться с барием и кальцием, а также изменяться вследствие микробиологической деятельности. Если из расчетов исключить сульфаты, то применяемый подход позволяет получить схожие результаты расчета (таблица 9), которые невозможно было бы получить на основе субъективной оценки оператора. Отрицательные значения в таблице указывают на то, что содержание данного компонента в образце попутно добываемой воды находится за пределом интервала концентраций «чистая» пластовая – закачиваемая морская вода, следовательно, могут являться результатом протекания процессов, не связанных со смешиванием вод.

Разделение объектов в кластерном анализе осуществляется последовательно на основе статистического веса параметров, что позволяет уменьшить влияние случайных либо не зависящих от смешивания изменений системы. В таблице 10 в порядке уменьшения влияния на распределение представлено значение уровня статистической значимости и критерия Фишера для физико-химических параметров, на основе которых был проведен кластерный анализ методом k -средних. Как и ожидалось, наибольший статистический вес имеет содержание магния и сульфатов, а наименьший содержание железа, калия и рН. Содержание железа в попутно добываемых водах изменяется вследствие протекания процессов коррозии оборудования и не связано со смешиванием вод; изменение рН зависит от любых, процессов протекающих в пласте, и не может являться значимым параметром. Высокая значимость содержания ионов аммония обусловлена их отсутствием в закачиваемой морской воде. Это имеет большое значение для разделения воды на кластеры, тем не менее, для расчета соотношения вод в смеси данный параметр не подходит, так как является следствием протекания микробиологических процессов, которые носят сложный хаотический характер и способны продолжаться после пробоотбора.

Таким образом, при помощи метода кластерного анализа был обнаружен значительный прорыв закачиваемой воды в скважине № 3 платформы ПА-А в период 2013–2014 годов с содержанием морской воды 45,8–56,2 %. Был проведен мониторинг поступления закачиваемой воды в скважину № 5 платформы ПА-Б в течение 2017–2018 гг.

Метод кластерного анализа позволяет проводить мониторинг поступления закачиваемой воды в нефтесодержащий пласт, выявлять прорывы воды, а также производить расчет соотношения пластовой / закачиваемой воды в технологических участках. Преимущество данного подхода заключается в том, что он позволяет отслеживать неочевидные процессы, не поддающиеся субъективной человеческой оценке, а также позволяет минимизировать влияние случайных или не связанных с прорывом закачиваемой воды факторов. Однако успешное применение данного подхода требует корректного выбора исходных данных и понимания процессов, происходящих в условиях добычи.

Таблица 10 – Уровень статистической значимости переменных при проведении кластерного анализа

Физико-химический параметр	Критерий Фишера	Уровень статистической значимости
Mg ²⁺	1532,87	0,00
SO ₄ ²⁻	1113,08	0,00
NH ₄ ⁺	237,18	1,35·10 ⁻³⁷
Cl ⁻	236,96	1,42·10 ⁻³⁷
TDS	236,85	1,46·10 ⁻³⁷
Sr ²⁺	203,65	8,46·10 ⁻³⁴
Na ⁺	117,03	1,91·10 ⁻²²
HCO ₃ ⁻	95,77	3,18·10 ⁻¹⁹
Ba ²⁺	49,52	2,08·10 ⁻¹¹
Ca ²⁺	45,54	1,13·10 ⁻¹⁰
pH	16,91	5,41·10 ⁻⁵
K ⁺	7,64	6,15·10 ⁻³
Fe _{общ.}	3,64	5,77·10 ⁻²

3.2 Моделирование процесса солеосаждения в технологических узлах платформ проекта «Сахалин-2»

Основную часть отложений в нефтепромысловых системах, как правило, составляют карбонаты и сульфаты щелочноземельных металлов. Следовательно, необходимо в первую очередь учитывать возможность выпадения данных типов осадков. В качестве методов прогнозирования были выбраны: метод Скиллмена – Мак-Дональда – Стиффа для расчета индексов насыщения сульфатов и методы Ланжелье и Ризнера для расчета индексов насыщения карбонатов. Они широко используются в нефтяной промышленности и обладают высокой степенью достоверности при отсутствии трудоемких вычислений [4].

Величина индекса насыщения SI (Saturation Index) служит критерием вероятности выпадения соли из раствора. SI представляет собой логарифм пересыщения раствора, считается, что солеосаждение происходит, когда индекс имеет положительное значение ($SI > 0$).

3.2.1 Прогнозирование процессов солеотложения в технологических узлах платформ ПА-А и ПА-Б методами Скиллмена – Мак-Дональда – Стиффа и Ланжелье

Результаты расчетов индексов насыщения в водах технологических узлов платформы ПА-А в условиях существующего термобарического режима работы приведены на рисунке 13, из которого видно, что значения индексов насыщения растворов резко возрастают в точках очистки нефти от воды и газа (дегазатор и деаэратор). Это связано, вероятно, со снижением общей растворимости солей вследствие уменьшения количества воды и изменения физико-химических параметров. Выпадение карбоната железа ожидается, в основном, именно в этих участках. Выпадение карбоната кальция возможно во всех участках, при этом выпадение карбоната магния маловероятно. Из сульфатов есть небольшая

вероятность выпадения сульфата бария, а образование сульфатов стронция и кальция маловероятно.

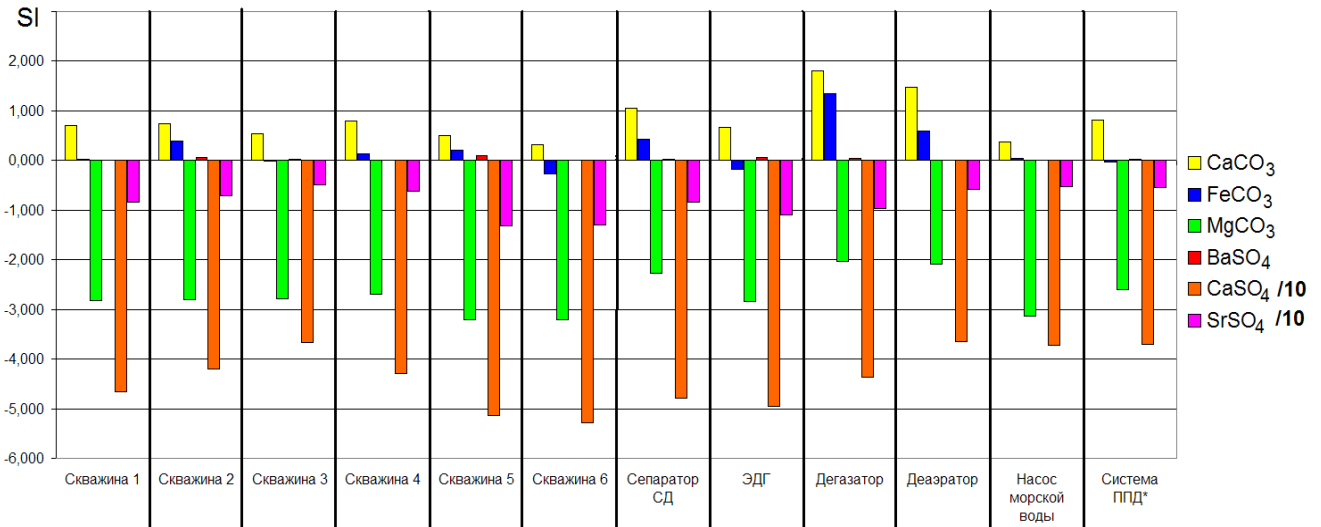


Рисунок 13 – Индексы насыщения солями для образцов вод платформы ПА-А

Результаты расчетов индексов насыщения в водах технологических узлов платформы ПА-Б в условиях существующего термобарического режима работы приведены на рисунке 14. Согласно расчетам, в оборудовании на всех этапах добычи и очистки нефти следует ожидать карбонаты кальция. Осаждение карбоната магния маловероятно, а в некоторых узлах возможно выпадение карбоната железа. Наибольшая вероятность образования карбонатов наблюдается в сепараторе и ЭДГ, что связано с изменением общей растворимости солей в условиях уменьшения содержания газов и воды. Из группы сульфатов в оборудовании платформы ПА-Б возможно выпадение только сульфата бария в незначительных количествах.

При сравнении индексов насыщения вод для платформ, видно, что в оборудовании платформы ПА-А более выражена тенденция к образованию карбонатов, а платформы ПА-Б – тенденция к образованию сульфатов, что связано с различиями в составе и соотношении анионов и катионов исследованных вод.

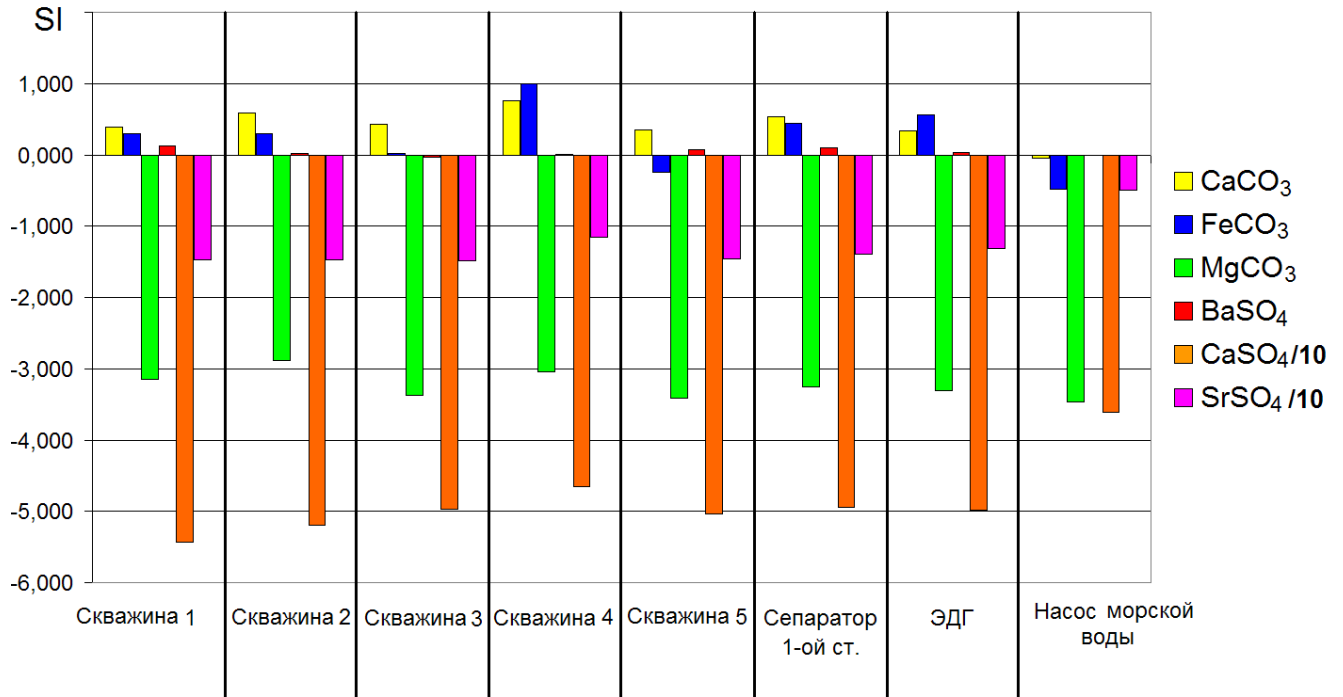


Рисунок 14 – Индексы насыщения солями для образцов вод платформы ПА-Б

Классические методы расчета являются фундаментальными и позволяют оценить тенденцию к выпадению конкретных групп осадков. Однако они не способны учитывать ряд процессов, протекающих в оборудовании, таких, как возможные конкурирующие реакции, форма и скорость потока жидкости, механизм зарождения и образования кристаллов солей. Основные причины образования отложений в нефтепромысловом оборудовании – это изменение термобарических параметров системы в ходе протекания процесса очистки нефти, а также смешивание несовместимых по составу вод с целью последующей закачки в пласт. Таким образом, необходимым является моделирование процесса солеосаждения с учетом возможных изменений системы за счет данных процессов.

В настоящее время широкое применение находят программные комплексы компьютерного моделирования солеобразования. Обладая широкими возможностями, они способны с высокой степенью достоверности решать задачи нефтяной промышленности. Для моделирования процессов солеосаждения на платформах ПА-А и ПА-Б проекта «Сахалин-2» нами был использован

программный комплекс «Phreeqc Interactive» версии 3.3.7-11094, широко применяющийся в геохимических расчетах [188–193]. Несмотря на широкие возможности моделирования физико-химических равновесий водных растворов, в настоящее время в литературе не так много информации по использованию данного комплекса для моделирования процессов солеосаждения в нефтепромысловых системах.

3.2.2 Моделирование солеосаждения в узлах нефтепромыслового оборудования платформы ПА-А

Расчет индексов насыщения проводился на основе данных о составе исследуемых вод, полученных экспериментально (таблица 4,5).

Значения индексов насыщения SI неорганических солей в узлах оборудования платформы ПА-А, полученные Phreeqc Interactive, представлены в таблице 11.

Как показали расчеты (таблица 11), основными компонентами неорганических отложений в узлах оборудования платформы ПА-А ожидаются алюмосиликаты различного состава, карбонаты и сульфаты щелочноземельных металлов. Стоит отметить, что, согласно результатам компьютерного моделирования, возможно выпадение трех форм карбоната кальция – кальцита, арагонита и ватерита, которые отличаются строением кристаллической решетки. Арагонит является нежелательным осадком в нефтепромысловом оборудовании за счет более высокой твердости кристаллов. Ватерит представляет собой промежуточную форму [140]. Наибольшие значения индекса насыщения SI имеет кальцит, его выпадение возможно в скважинах 1, 2, 4–6, сепараторе среднего давления, электродегидраторе и дегазаторе (рисунок 15).

Таблица 11 – Значения индексов насыщения неорганическими солями для узлов оборудования платформы ПА-А

Компонент осадка	Формула осадка	Скв.1	Скв.2	Скв.3	Скв.4	Скв.5	Скв.6	ССД	ЭДГ	ДГ	ДА	МВ	ППД
Арагонит	CaCO_3	0,19	0,17	-0,15	0,12	0,04	-0,08	-0,04	0,01	1,29	-3	-1,48	-0,81
Кальцит	CaCO_3	0,34	0,32	0	0,27	0,18	0,06	0,11	0,16	1,44	-2,85	-1,32	-0,66
Ватерит	CaCO_3	-0,28	-0,29	-0,63	-0,23	-0,43	-0,57	-0,2	-0,25	0,67	-0,99	-1,6	-1,14
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1,87	1,8	1,37	1,75	1,4	1,35	1,68	1,55	3,86	-3,91	-0,78	0,53
Магнезит	MgCO_3	0,06	0,01	-0,1	0,01	-0,26	-0,19	0,09	-0,09	0,9	-2,81	-1,21	-0,53
Стронцианит	SrCO_3	0,46	0,5	-0,02	0,55	0,27	0,39	0,37	0,46	1,61	-2,76	-1,13	-0,5
Барит	BaSO_4	-0,15	1,51	1,16	0,03	1,09	0,36	0,81	1,33	1,43	0,93	0,96	1,93
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-1,08	-0,88	-0,68	-1,92	-1,62	-1,77	-1,54	-1,42	-1,06	-0,73	-0,77	-0,76
Ангидрит	CaSO_4	-1	-0,8	-0,6	-0,84	-1,54	-1,7	-1,44	-1,36	-1,07	-1,1	-1,14	-1,07
Целестит	SrSO_4	-1,57	-1,31	-1,31	-1,26	-2,16	-2,07	-1,87	-1,77	-1,63	-1,88	-1,82	-1,76
Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	2,15	2,16	2,12	2,14	2,12	2,08	2,69	2,2	2,64	-2,42	-1,31	2,71
Мусковит	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	9,3	9,51	9,6	9,31	10,14	10,29	8,81	9,68	8,79	2,21	4,09	9,27
Оксид железа(II,III)	Fe_2O_3	-0,82	-0,33	-0,65	-1,36	-0,43	-1,56	0,13	-1,81	3,07	11,26	13,13	13,11
Галит	NaCl	-2,68	-2,65	-2,57	-2,61	-2,7	-2,78	-2,17	-2,84	-2,8	-2,65	-2,53	-2,56

Индексы насыщения, полученные для арагонита значительно ниже, его выпадение возможно в четырех скважинах (1, 2, 4, 5), ЭДГ и дегазаторе. Осаждение ватерита маловероятно во всех участках, за исключением дегазатора. Стоит отметить, что в дегазаторе резко возрастают индексы насыщения всех форм карбоната кальция, это связано с тем, что там происходит резкое снижение давления (с 0,7 мПа до 0,1 мПа) и, вследствие отделения газа от воды, в целом значительно снижается растворимость солей. Кроме того, выделение газа происходит через образование многочисленных пузырьков, которые становятся границей раздела фаз – благоприятной средой для зарождения и роста кристаллов солей. В узлах технологической линии, где происходит смешивание пластовой воды с морской, расчеты показывают, что выпадение карбонатов кальция маловероятно (рисунок 15).

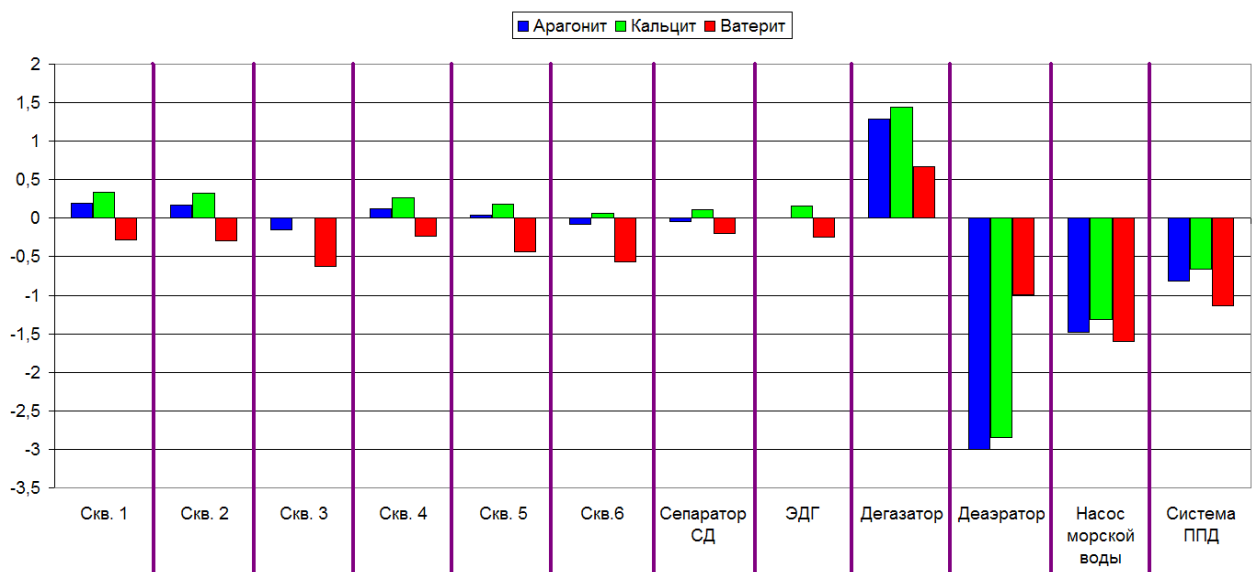


Рисунок 15 – Значения индексов насыщения SI кристаллическими формами карбоната кальция в водах оборудования платформы ПА-А

Похожая картина наблюдается и для других карбонатов (рисунок 16). Наибольшие значения индексы насыщения SI магнезита, стронцианита и доломита в дегазаторе. После смешивания подтоварной и морской воды выпадение этих солей маловероятно. Стоит отметить, что на практике возможно

осаждение смешанных карбонатов кальция и магния, в частности – доломита [217]. Индексы насыщения доломитом в разы выше, чем индексы насыщения карбонатами кальция и магния, поэтому выпадение доломита возможно во всех участках системы за исключением мест отбора и очистки морской воды. Индексы насыщения магнезита невысокие, следовательно, выпадение магния в виде карбоната маловероятно в большинстве узлов. Выпадение карбоната стронция (стронцианита) возможно в незначительных количествах в большинстве участков, за исключением узлов в которых присутствует морская вода.

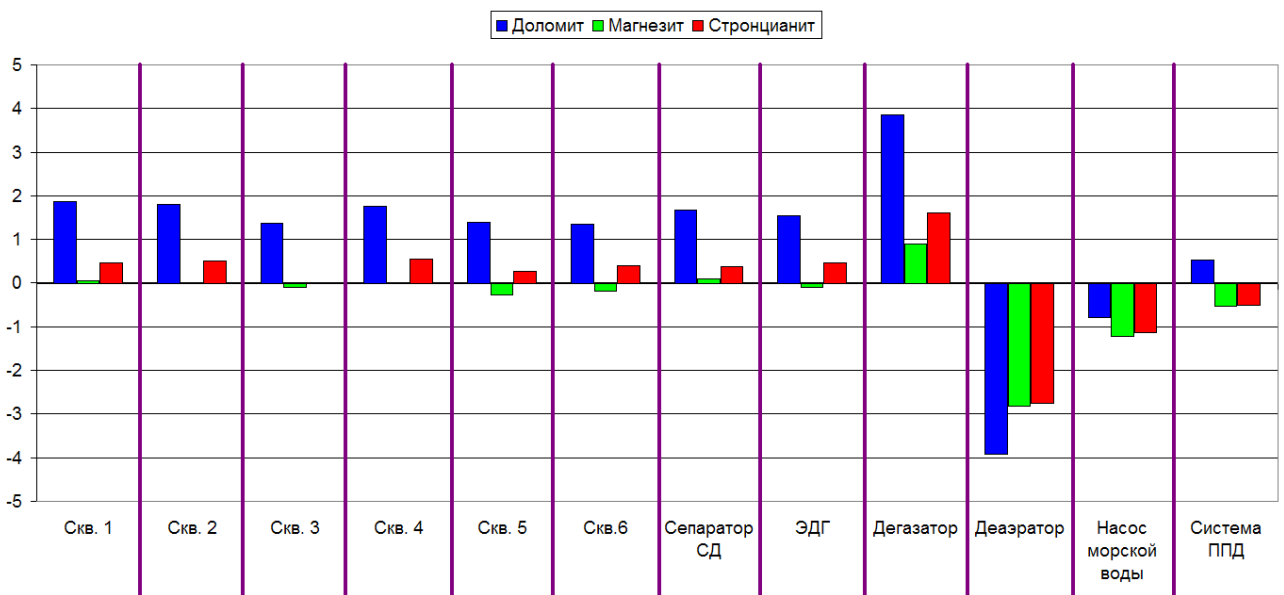


Рисунок 16 – Значения индексов насыщения SI карбонатами в водах оборудования платформы ПА-А

Из группы сульфатов вероятно выпадение только сульфата бария (барита) во всех узлах, кроме первой скважины (рисунок 17), при этом наибольшего значения ($SI = 1,93$) индекс насыщения сульфатом бария достигает в системе ППД после смешивания подтоварной воды и морской.

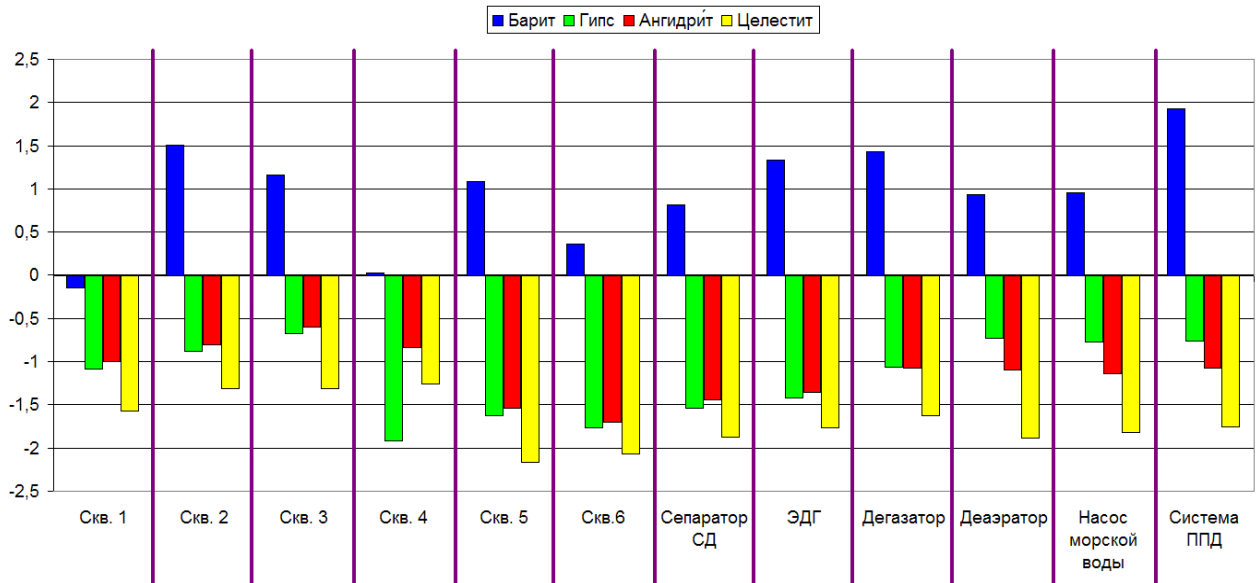


Рисунок 17 – Значения индексов насыщения SI сульфатами в водах оборудования платформы ПА-А

В узлах данной промышленной системы возможно также выпадение различных форм алюмосиликатов, наиболее ожидаемыми из которых являются альбит и мусковит (рисунок 18), при этом значения индексов насыщения мусковитом в среднем в три - четыре раза выше, чем альбитом. Наибольшая вероятность выпадения алюмосиликатов в нефтяных скважинах. При прохождении воды через оборудование по подготовке нефти значения SI незначительно уменьшаются. Важным является резкое увеличение индексов насыщения оксидом железа в дегазаторе и узлах оборудования, содержащих морскую воду, что, вероятно, связано с протеканием процессов коррозии (рисунок 18).

Таким образом, моделирование показало, что на платформе ПА-А основными неорганическими компонентами отложений следует ожидать алюмосиликаты различного состава и сульфат бария на всех этапах добычи. Карбонаты щелочноземельных металлов – во всех узлах оборудования, за исключением участков, связанных с финальным этапом смешивания подтоварной воды с морской. Образование в осадках оксида железа, вероятно, связано с появлением коррозионно – агрессивной морской воды в системе.

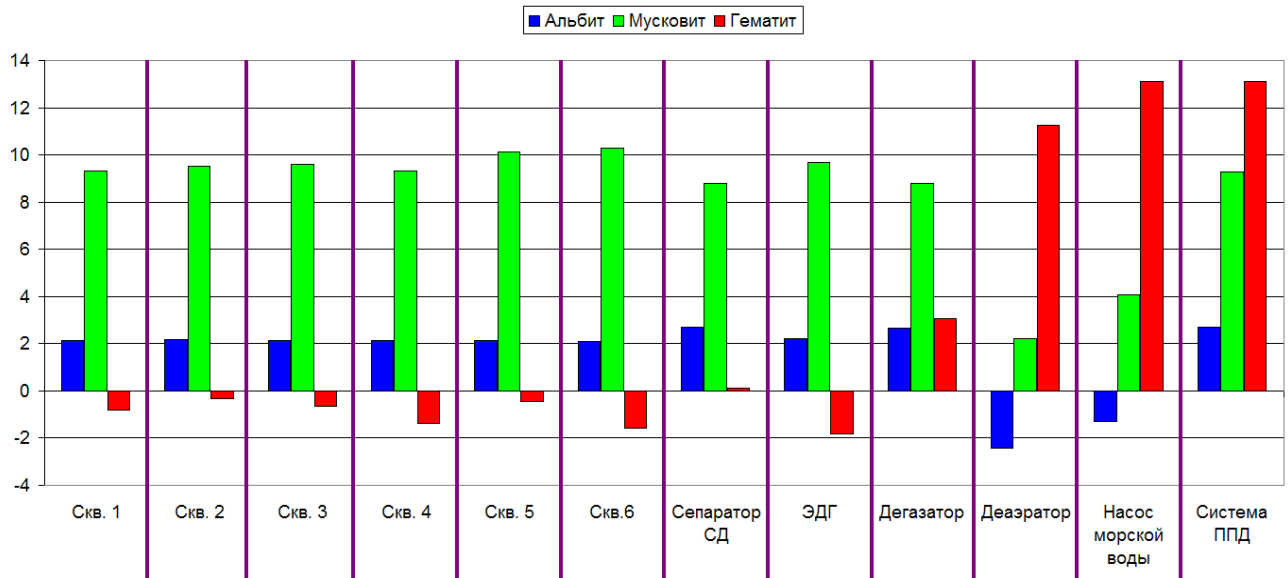


Рисунок 18 – Значения индексов насыщения SI алюмосиликатами и оксидом железа в водах оборудования платформы ПА-А

3.2.3 Моделирование в узлах нефтепромыслового оборудования платформы ПА-Б

Значения индексов насыщения SI неорганических солей в узлах оборудования платформы ПА-Б, полученные при помощи программного комплекса «Phreeqc Interactive» представлены в таблице 12. Неорганическая часть осадков в узлах оборудования платформы ПА-Б в качестве основных компонентов будет содержать алюмосиликаты, карбонаты и сульфаты. Карбонат кальция, преимущественно в виде кальцита, прогнозируется во всех узлах, за исключением электродегидратора и насоса морской воды (рисунок 19). Индексы насыщения арагонита значительно меньше, его осаждение возможно только в двух скважинах и сепараторе первой ступени, а отложение ватерита маловероятно.

Таблица 12 – Значения индексов насыщения, рассчитанные при помощи Phreeeq ПА-Б

Компонент осадка	Формула	Скв. 1	Скв. 2	Скв. 3	Скв. 4	Скв. 5	Сеп.1	ЭДГ	Насос морской воды
Арагонит	CaCO_3	-0,11	0,2	-0,04	0,09	-0,09	0,02	-0,17	-1,2
Кальцит	CaCO_3	0,04	0,35	0,11	0,24	0,06	0,16	-0,03	-1,06
Ватерит	CaCO_3	-0,5	-0,23	-0,47	-0,24	-0,47	-0,38	-0,56	-1,5
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1,28	1,97	1,17	1,41	1,09	1,29	1	-0,26
Магнезит	MgCO_3	-0,23	0,15	-0,41	-0,29	-0,43	-0,35	-0,4	-0,91
Стронцианит	SrCO_3	0,53	0,89	0,29	0,38	0,49	0,37	0,12	-0,93
Барит	BaSO_4	0,47	0,09	-0,25	0,28	0,35	0,95	0,45	–
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-3	-3,4	-3,27	-1,27	-2,77	-1,86	-1,84	-0,74
Ангидрит	CaSO_4	-2,9	-3,31	-3,17	-1,18	-2,68	-1,79	-1,67	-1,03
Целестит	SrSO_4	-3,11	-3,46	-3,68	-1,73	-2,94	-2,28	-2,19	-1,75
Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	1,96	1,9	1,93	2,01	1,9	2,05	1,49	-1,13
Мусковит	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	9,22	9,02	9,19	9,23	9,2	9,43	8,28	5,11
Оксид железа(II,III)	Fe_2O_3	16,43	15,75	16,35	17,96	15,52	16,87	17,98	13,65
Галит	NaCl	-2,89	-3,1	-2,89	-2,77	-3,04	-2,88	-2,88	-2,53

Из карбонатных осадков, как и в случае ПА-А, в оборудовании ПА-Б наиболее высока вероятность выпадения карбоната кальция и магния – доломита (рисунок 20). Также во всех участках, за исключением насоса морской воды, возможно выпадение стронцианита, выпадение магнезита возможно только в скважине № 2.

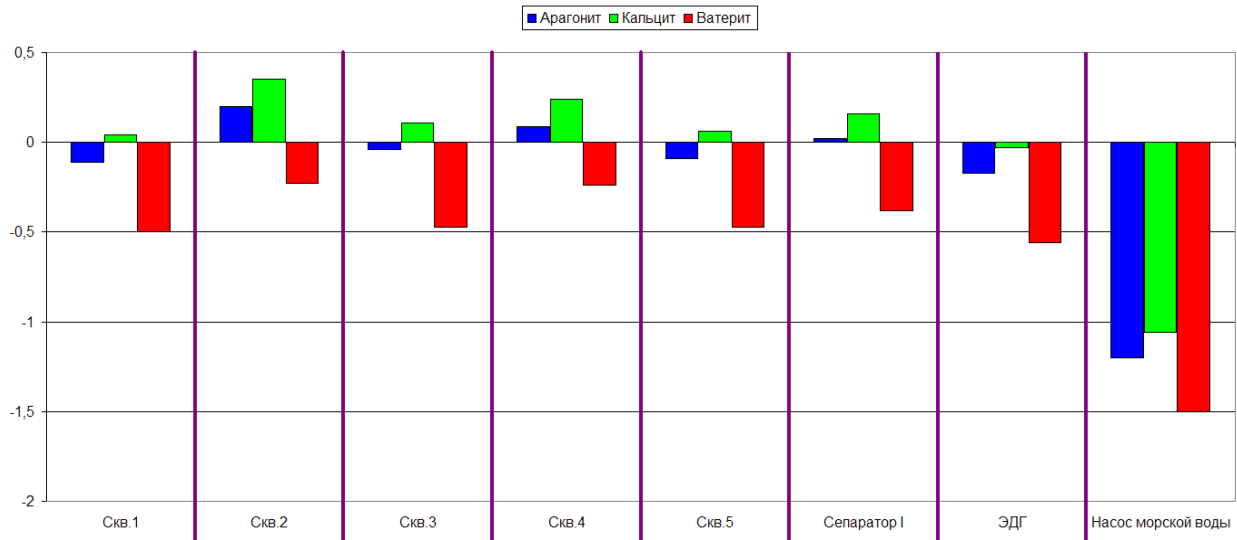


Рисунок 19 – Значения индексов насыщения SI кристаллическими формами карбоната кальция в водах оборудования платформы ПА-Б

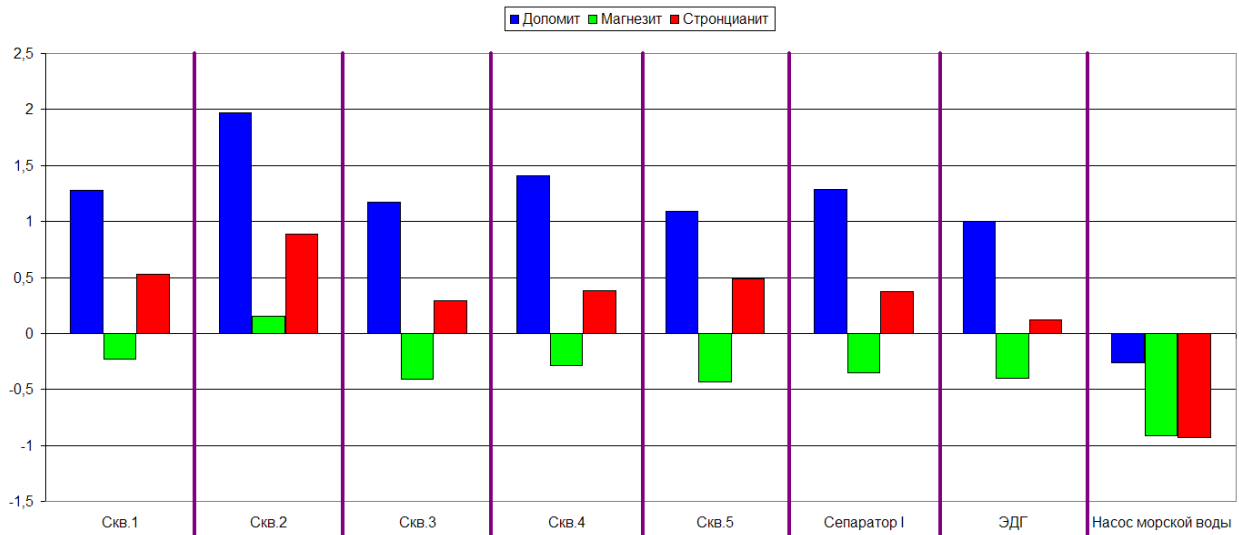


Рисунок 20 – Значения индексов насыщения SI карбонатами в водах оборудования платформы ПА-Б

Сульфаты представлены исключительно сульфатом бария во всех узлах, за исключением насоса морской воды и скважины № 3. Выпадение гипса, ангидрита и целестита маловероятно (рисунок 21).

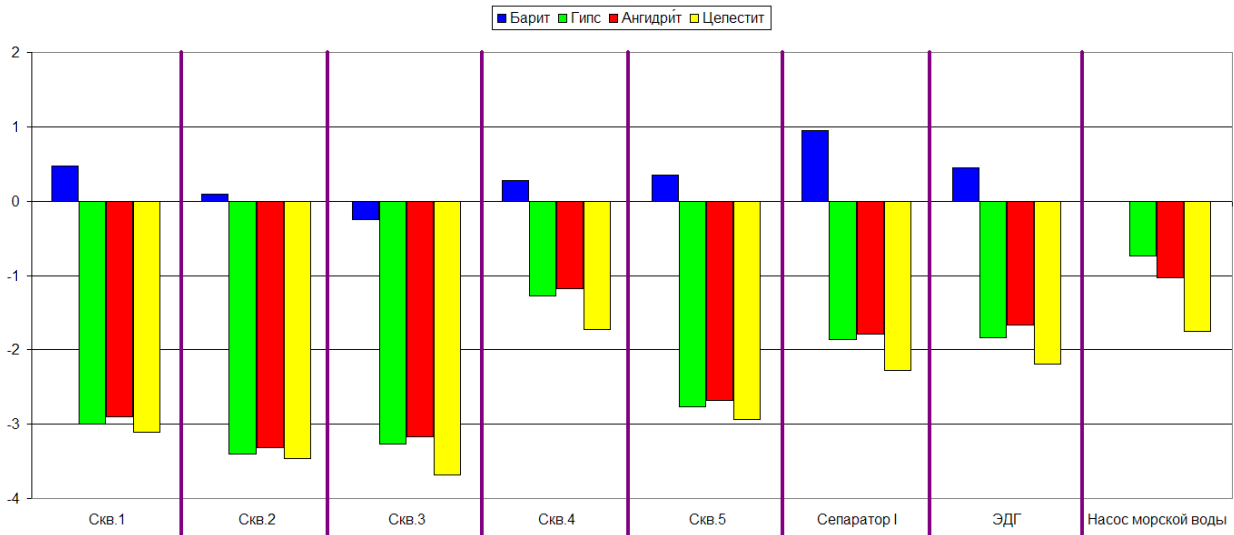


Рисунок 21 – Значения индексов насыщения SI сульфатами в водах оборудования платформы ПА-Б

Из алюмосиликатов наиболее вероятно осаждение мусковита, индексы насыщения альбитом ниже в 3-4 раза. В отличие от оборудования платформы ПА-А, на платформе ПА-Б во всех узлах высока вероятность выпадения оксида железа, при этом значение индекса насыщения оксидом железа в насосе морской воды даже ниже, чем в попутно добываемой (рисунок 22). Вероятно, пластовая вода из скважин платформы ПА-Б обладает более сильным коррозионным воздействием.

Таким образом, согласно результатам моделирования, состав осадков в узлах оборудования платформы ПА-Б должен быть схож с составом осадков платформы ПА-А. В большинстве узлов ожидается выпадение карбонатов, сульфатов и алюмосиликатов. Интересной особенностью являются высокие индексы насыщения оксидом железа во всей нефтепромысловой системе платформы ПА-Б.

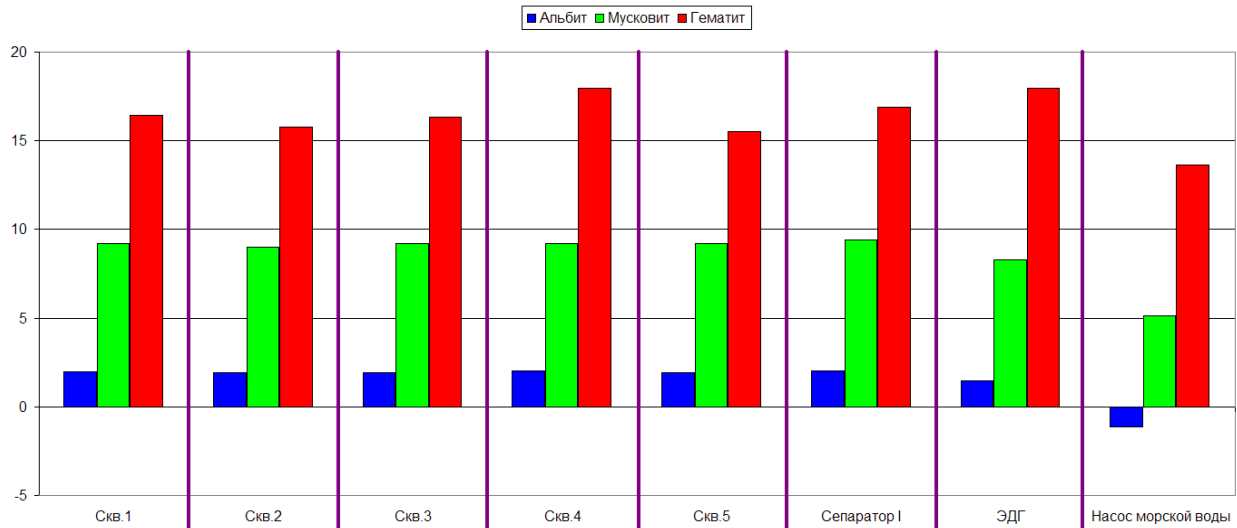


Рисунок 22 – Значения индексов насыщения SI алюмосиликатами и оксидом железа в водах оборудования платформы ПА-Б

3.2.4 Моделирование солеотложения в процессе смешивания вод для системы заводнения пласта (ППД)

Важной задачей нефтепромысловой химии является моделирование солеотложения в процессе смешивания вод, используемых для заводнения пласта. Часто смешиваемые воды могут быть химически несовместимы и образовывать труднорастворимые соли. Компьютерное моделирование процессов, происходящих при смешивании вод, является одним из инструментов, позволяющих выбирать оптимальные условия смешивания. На платформах Пильтун-Астохского месторождения для заводнения пласта используется окружающая морская вода, которая смешивается с отделенной от нефти подтоварной водой.

3.2.4.1 Моделирование осадкообразования при смешивании вод в процессе заводнения пласта на платформе ПА-А

Для изучения осадкообразования были смоделированы процессы, происходящие при смешивании попутно добываемой (подтоварной) и морской воды в разных соотношениях в широком диапазоне рабочих температур (5–50 °C).

На рисунке 23 изображены диаграммы значений индексов насыщения смеси для карбонатов. Видно, что растворимость карбонатов снижается с увеличением температуры и уменьшением доли морской воды в смеси (рисунок 23). Кальцит, арагонит, ватерит и магнезит имеют похожее поведение, их выпадение становится возможным в случае снижения доли морской воды в смеси ниже 60 % при температуре 5 °С, и при дальнейшем увеличении температуры до 50 °С необходимым становится поддержание количества морской воды в смеси более 80 % (рисунки 23а – 23г). Значения коэффициентов индексов насыщения для стронцианита (рисунок 23д) слабо зависят от температуры, и его выпадение становится возможным в случае снижения доли морской воды ниже 60 %. Выпадение смешанного карбоната кальция и магния ожидается во всем диапазоне условий смешивания, при температуре выше 30 °С возможно его осаждение даже в исследуемой морской воде (рисунок 23е). Следует отметить высокую вероятность выпадения всех карбонатов в подтоварной воде при температурах 30–50 °С.

Для сульфатов неизбежно выпадение сульфата бария в любых условиях, при этом с уменьшением температуры и доли морской воды индексы насыщения $SI \text{ BaSO}_4$ растут (рисунок 24а). Целестит, по данным моделирования, должен выпадать в подтоварной воде из дегазатора, но даже при незначительном смешивании ее с морской, вероятность выпадения резко уменьшается (рисунок 24г), зависимость SI от температуры выражена слабо, с ее повышением индексы незначительно увеличиваются. Индексы насыщения раствора ангидритом увеличиваются с ростом температуры и увеличением доли морской воды (рисунок 24в). Индексы насыщения гипсом (рисунок 24б) имеют слабую зависимость от температуры и немного снижаются с ее увеличением, для них характерен рост с увеличением доли морской воды в смеси. Тем не менее, выпадение гипса и ангидрита в данных условиях маловероятно.

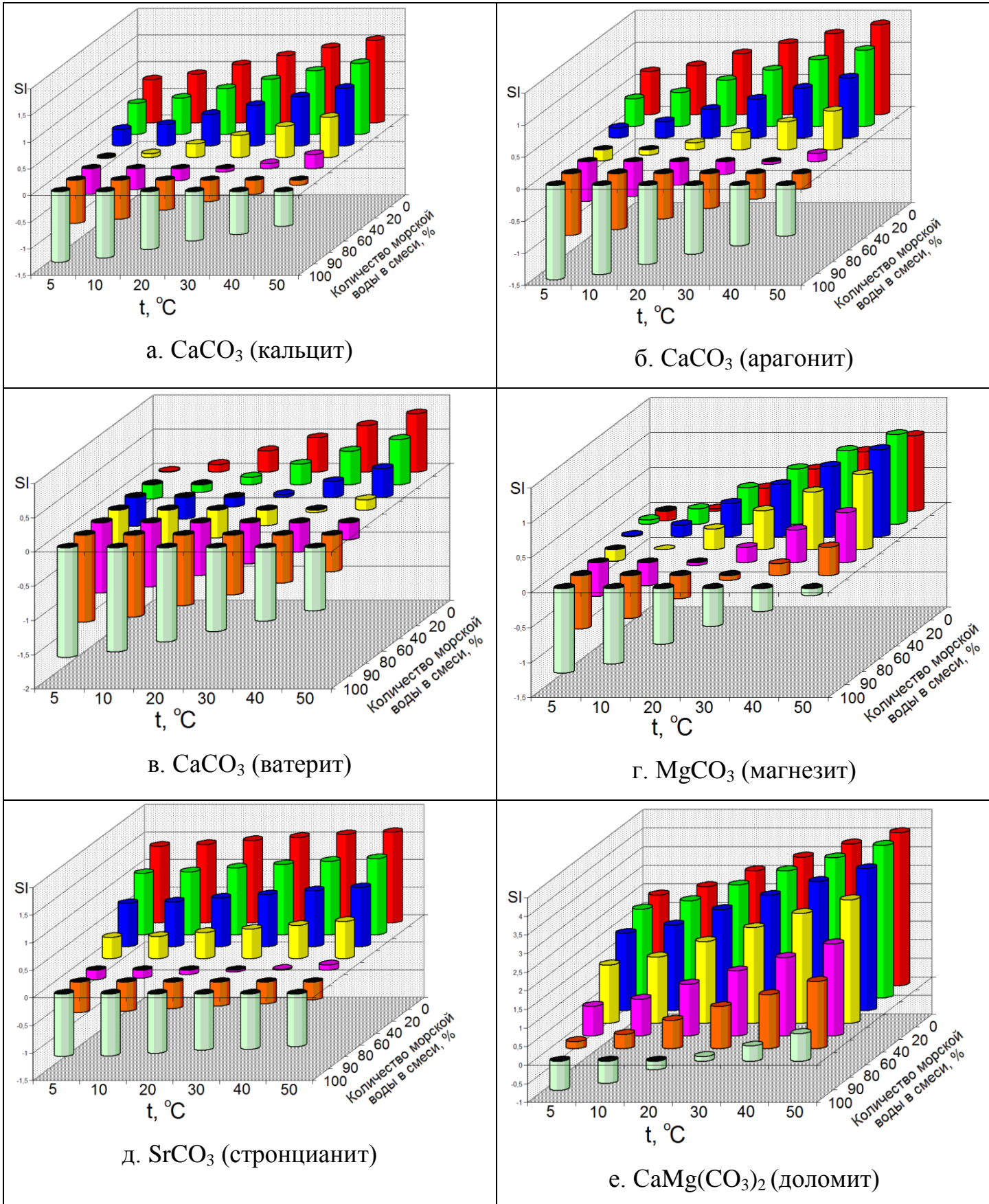


Рисунок 23 – Значения индексов насыщения для карбонатов в зависимости от температуры и доли морской воды в смеси

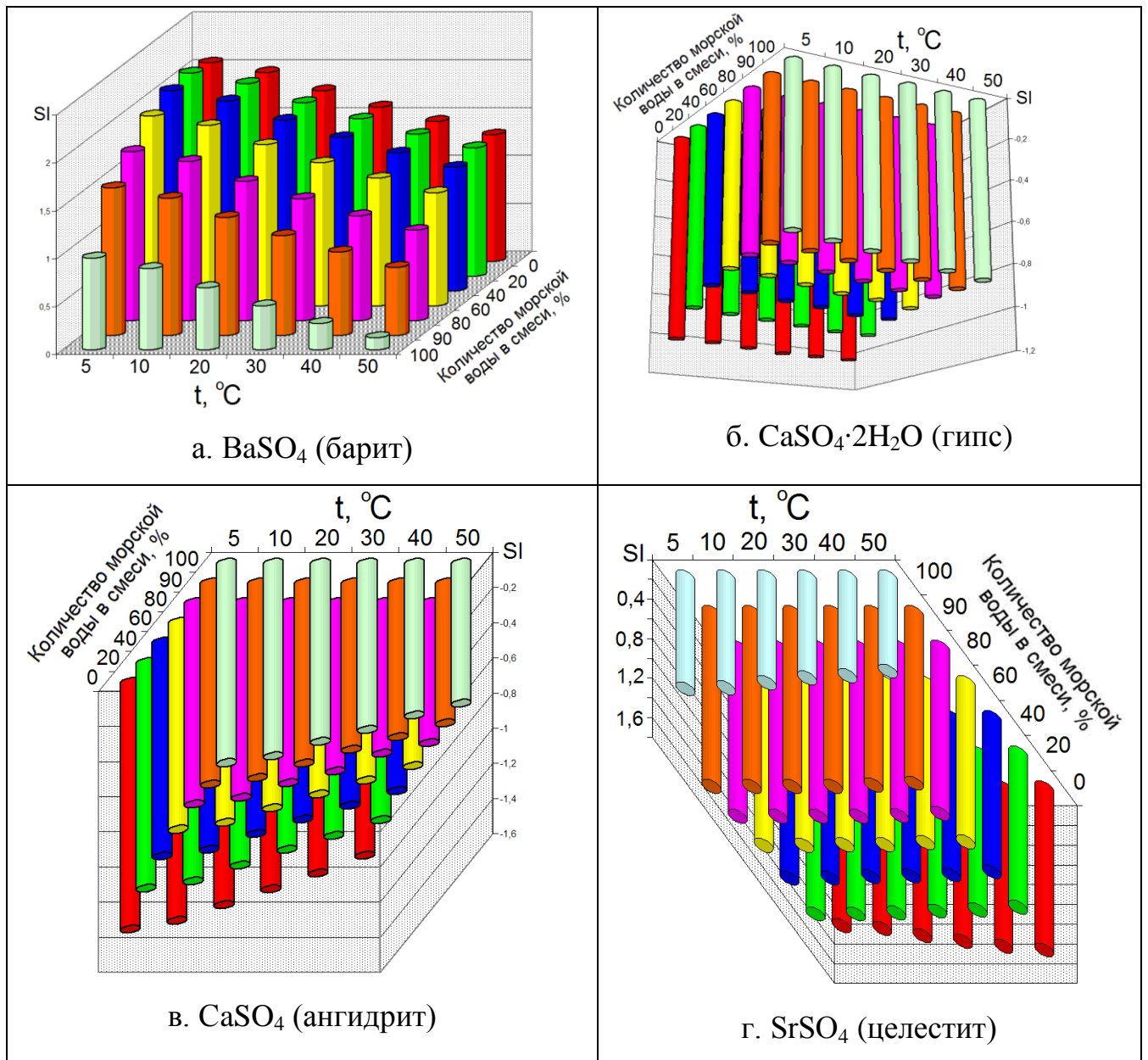


Рисунок 24 – Значения индексов насыщения сульфатами в зависимости от температуры и доли морской воды в смеси

Индексы насыщения раствора алюмосиликатами имеют нелинейную зависимость от температуры (рисунок 25). Максимальные значения SI альбитом и мусковитом наблюдаются при 20 °С, и снижаются как с увеличением, так и с уменьшением температуры. Наименьшие значения наблюдаются при температуре 5 °С. Для кварца индексы насыщения принимают максимальные значения при температуре 5 °С. При увеличении доли морской воды в смеси индексы

насыщения всеми исследуемыми алюмосиликатами снижаются. Согласно расчетам, в исследуемой системе неизбежно выпадение мусковита при любых условиях, осаждение альбита наблюдается в случае уменьшения доли морской воды менее 90 %. Кварц выпадает, если количество морской воды меньше 80 %, при температуре ниже 30 °С.

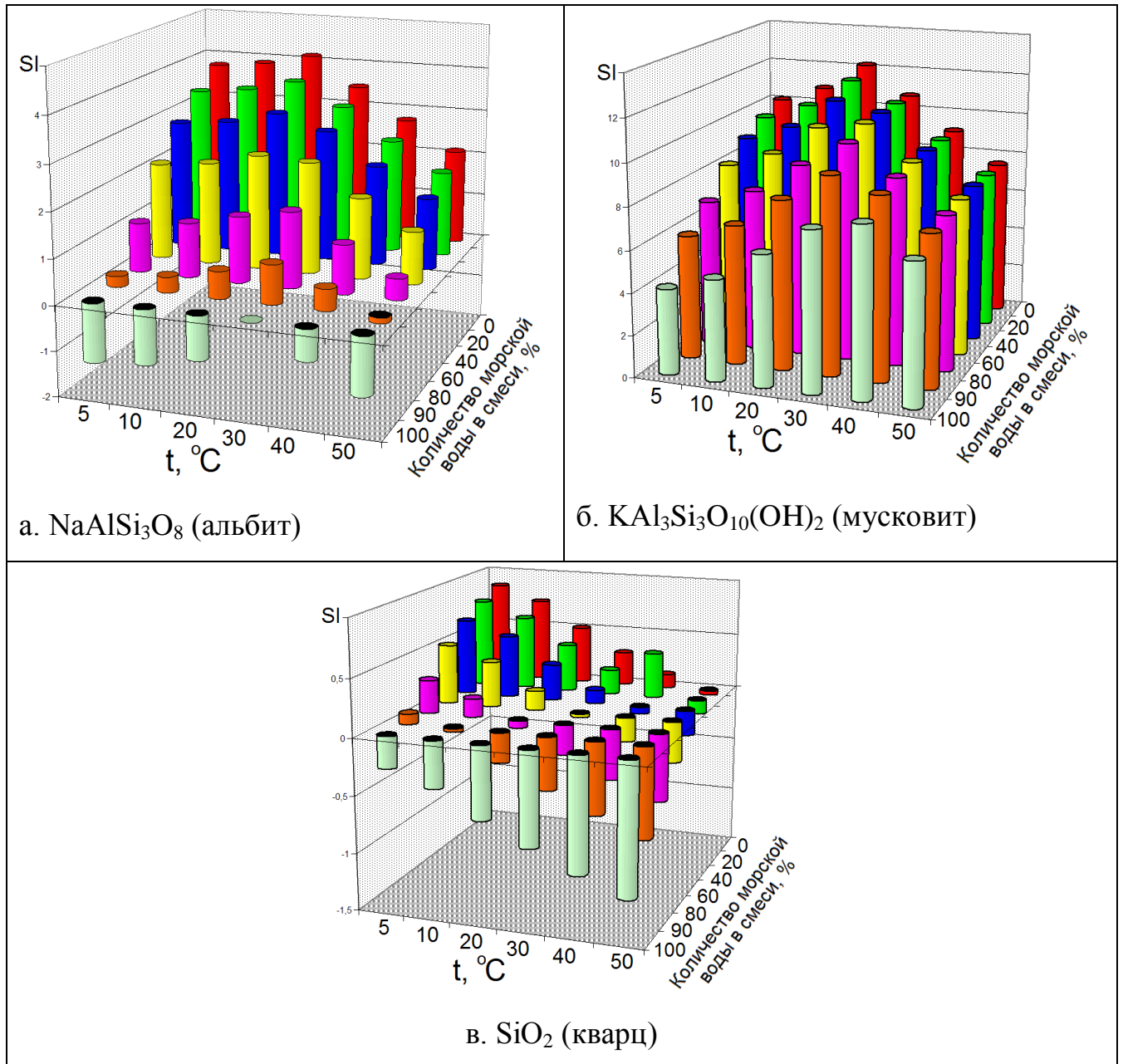


Рисунок 25 – Значения индексов насыщения алюмосиликатами в зависимости от температуры и доли морской воды

Индексы насыщения раствора оксидом железа(III) возрастают с ростом температуры. При температуре выше 20 °С в данной системе неминуемо выпадение оксида железа(III). Особый интерес представляет зависимость SI Fe₂O₃ от соотношения смешиваемых вод (рисунок 26). Наименьшие значения SI принимают при соотношении морская / пластовая вода – 20 / 80. Как увеличение, так и уменьшение доли морской воды в смеси приводит к возрастанию SI. Интересной особенностью является резкий скачок SI в случае увеличения доли морской воды выше 90 %, что, вероятно, является следствием высокой коррозионной активности морской воды [1]. В этом случае, оптимальными условиями смешивания являются – температура не выше 10 °С и количество морской воды в смеси 40–80 %.

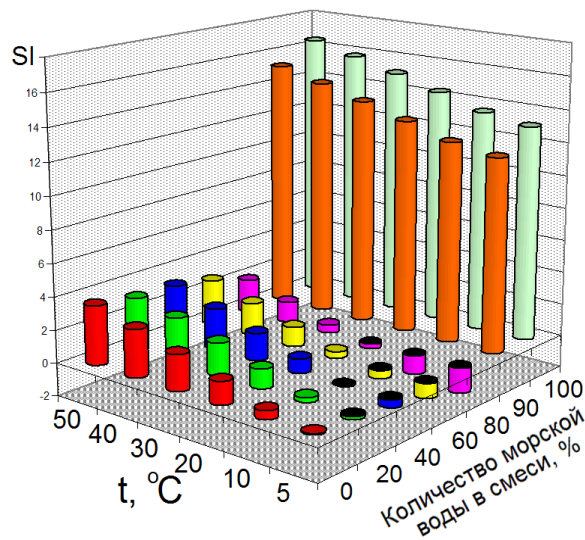


Рисунок 26 – Значения индексов насыщения оксидом железа(III) в зависимости от температуры и доли морской воды в смеси

Согласно расчетам, выпадение галита (NaCl) в данных условиях маловероятно, однако вероятность его осаждения возрастает с уменьшением температуры и увеличением доли морской воды в смеси (рисунок 27).

Таким образом, в процессе смешивания подтоварной и морской воды в процессе заводнения пласта на платформе ПА-А при возрастании температуры и с увеличением доли морской воды уменьшаются индексы насыщения для кальцита,

арагонита, ватерита, магнезита, стронцианита, доломита и кварца (рисунки 23–27), а с уменьшением доли морской воды – гипса, ангидрита и галита. При уменьшении температуры с возрастанием доли морской воды в смеси уменьшаются индексы насыщения для барита, целестита, мусковита и альбита, а с уменьшением доли морской воды уменьшается индекс для оксида железа.

Во всех исследуемых условиях смешивания маловероятно выпадение гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ангидрита (CaSO_4) и галита (NaCl), при этом неизбежно выпадение барита и мусковита. Вероятность образования других осадков в процессе смешивания изменяется в зависимости от температуры и соотношения смешиваемых вод (рисунки 28, 29). На диаграммах темным цветом выделены области, в которых возможно выпадение осадка.

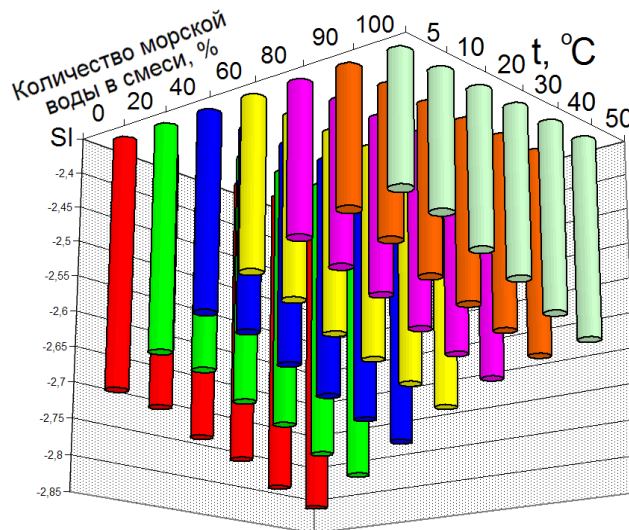
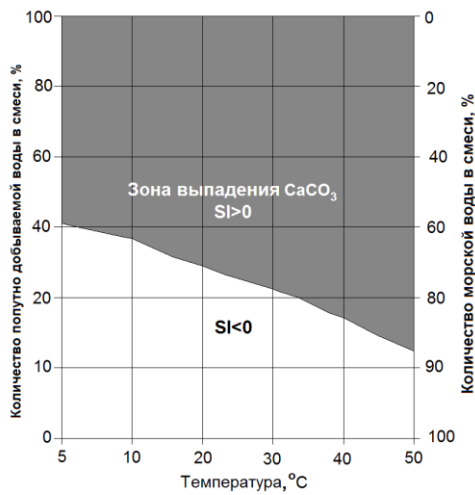
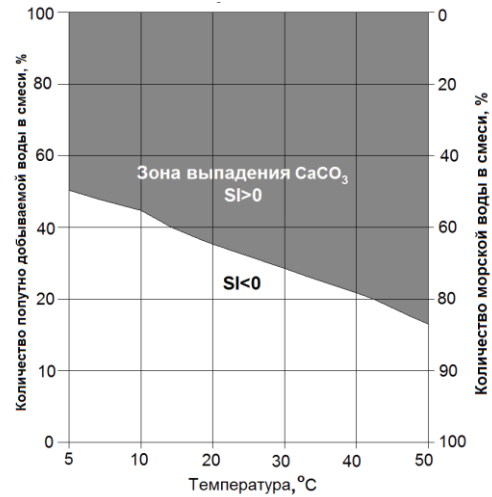


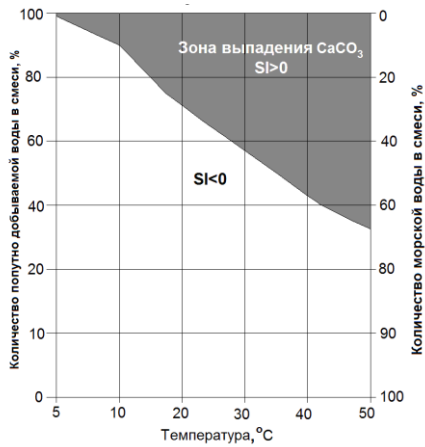
Рисунок 27 – Значения индексов насыщения галитом (NaCl) в зависимости от температуры и доли морской воды в смеси



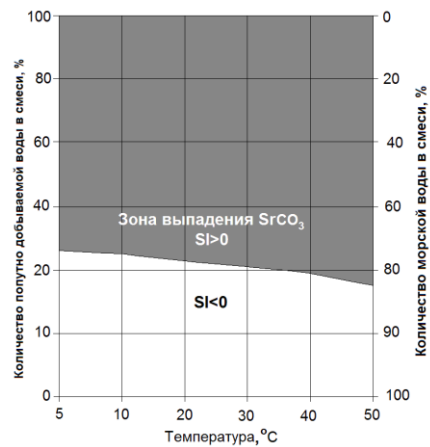
а) Кальцит



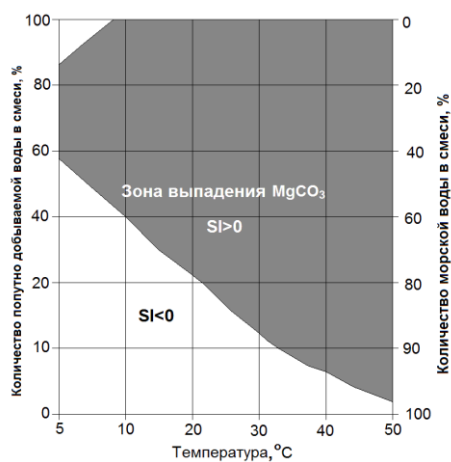
б) Арагонит



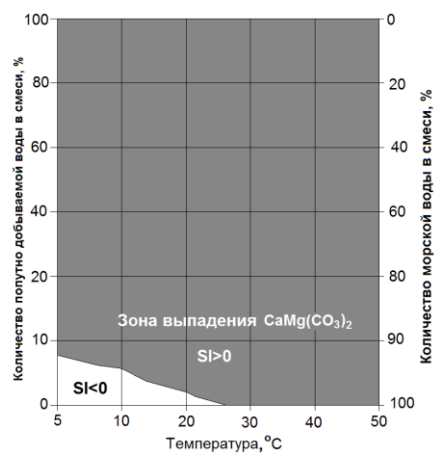
в) Ватерит



г) Стронцианит



д) Магнезит



е) Доломит

Рисунок 28 – Поверхностные диаграммы распределения величин индекса стабильности системы в зависимости от температуры и соотношения смешиваемых вод для карбонатов

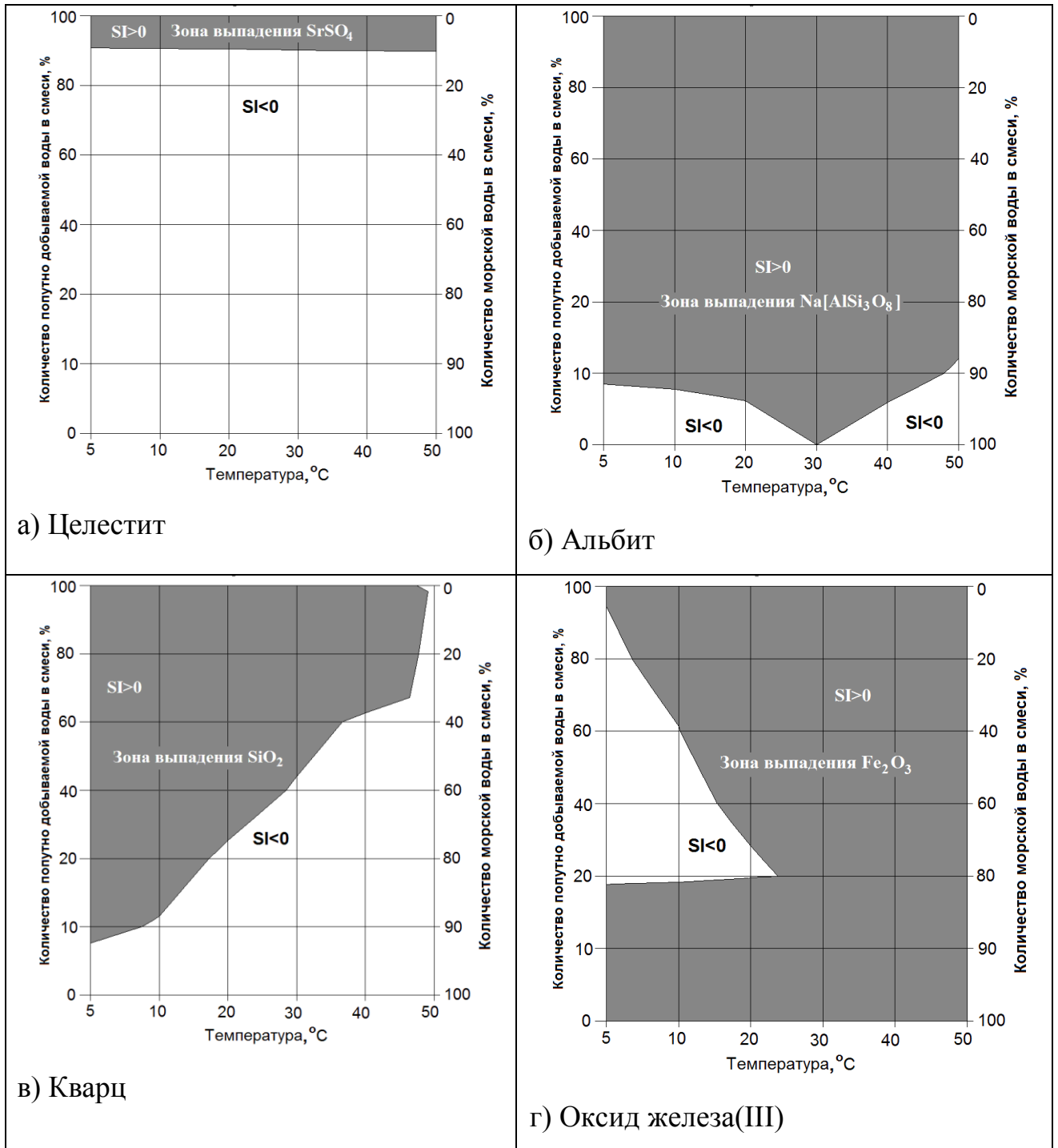


Рисунок 29 – Поверхностные диаграммы распределения величин индекса стабильности системы в зависимости от температуры и соотношения смешиваемых вод для целестита, альбита, кварца и оксида железа(III)

При наложении диаграмм видно (рисунок 30), что оптимальными условиями, при которых из вышперечисленных осадков, согласно расчетам,

выпадает только оксид железа(III), являются область температур 5–15 °С и доля морской воды не менее 90 %.

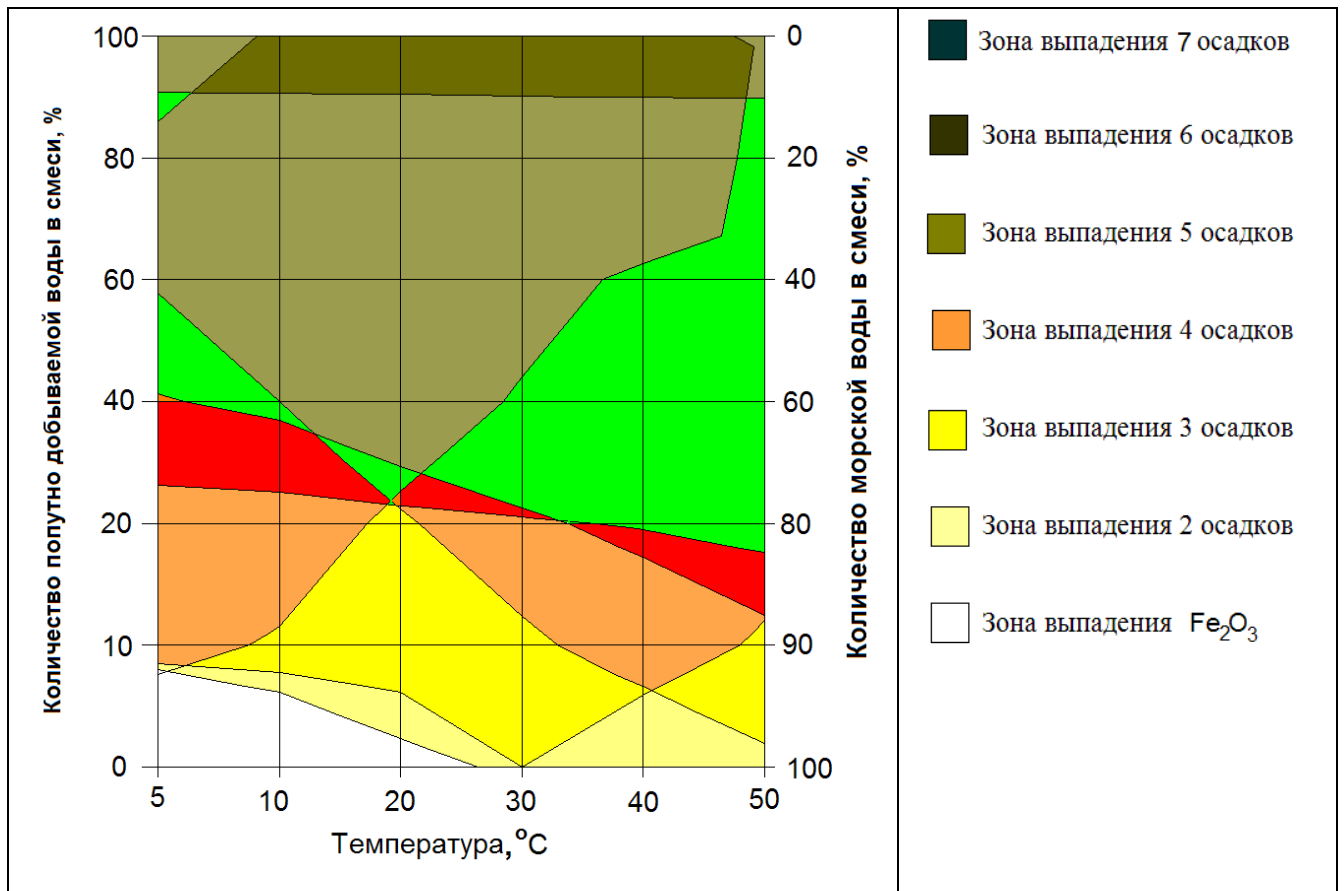


Рисунок 30 – Суммарная поверхностная диаграмма распределения величин индекса стабильности системы в зависимости от температуры и соотношения смешиваемых вод

Таким образом, по результатам моделирования оптимальными условиями смешивания подтоварной и морской воды для закачивания в систему ППД платформы ПА-А являются: диапазон температур 5–15 °С и доля морской воды 90 % и более.

3.2.4.2 Моделирование осадкообразования при смешивании вод в процессе заводнения пласта на платформе ПА-Б

В системе ППД платформы ПА-Б происходит смешивание подтоварной воды, поступающей из сепаратора 1-ой ступени и электродегидрататора, с морской водой, проходящей через деаэратор (рисунок 4). В данной системе, из группы карбонатов (рисунок 31) доломит выпадает практически во всех условиях, за исключением 100 % подтоварной воды и смеси с морской водой в соотношении 10:90, при 10 °С (рисунок 31е). Кальцит и арагонит выпадают исключительно в подтоварной воде при температуре более 60 °С (рисунок 31а, 31б). При этом существует незначительная вероятность выпадения кальцита при той же температуре смеси и долей морской воды до 20 %. Выпадение ватерита маловероятно в данных условиях смешивания (рисунок 31в). Возможность осаждения магнезита возникает при температурах выше 50 °С и практически не зависит от соотношения смешивания (рисунок 31г). Осаждение стронцианита в подтоварной воде происходит при любых значениях температуры (рисунок 31д), однако, при смешивании с морской водой индексы насыщения падают – вероятность осаждения стронцианита резко снижается при увеличении количества морской воды в смеси и температуре не выше 30 °С. В целом, для всех карбонатов характерно увеличение индексов насыщения с ростом температуры и уменьшением доли морской воды в смеси.

В группе сульфатов неизбежно осаждение сульфата бария (барита) при любых исследуемых условиях (рисунок 32а), при этом с уменьшением температуры тенденция к осаждению увеличивается. Интересная закономерность наблюдается с изменением индексов насыщения сульфатом бария в зависимости от соотношения смешиваемых вод. Максимальные значения индексы принимают при доле морской воды в смеси около 40 % и далее снижаются как с ее увеличением, так и снижением. Осаждение других солей из этой группы маловероятно (рисунок 32б – 32г). Индексы насыщения сульфатами слабо зависят от температуры – незначительно увеличиваются при ее возрастании, и возрастают с увеличением доли морской воды в смеси.

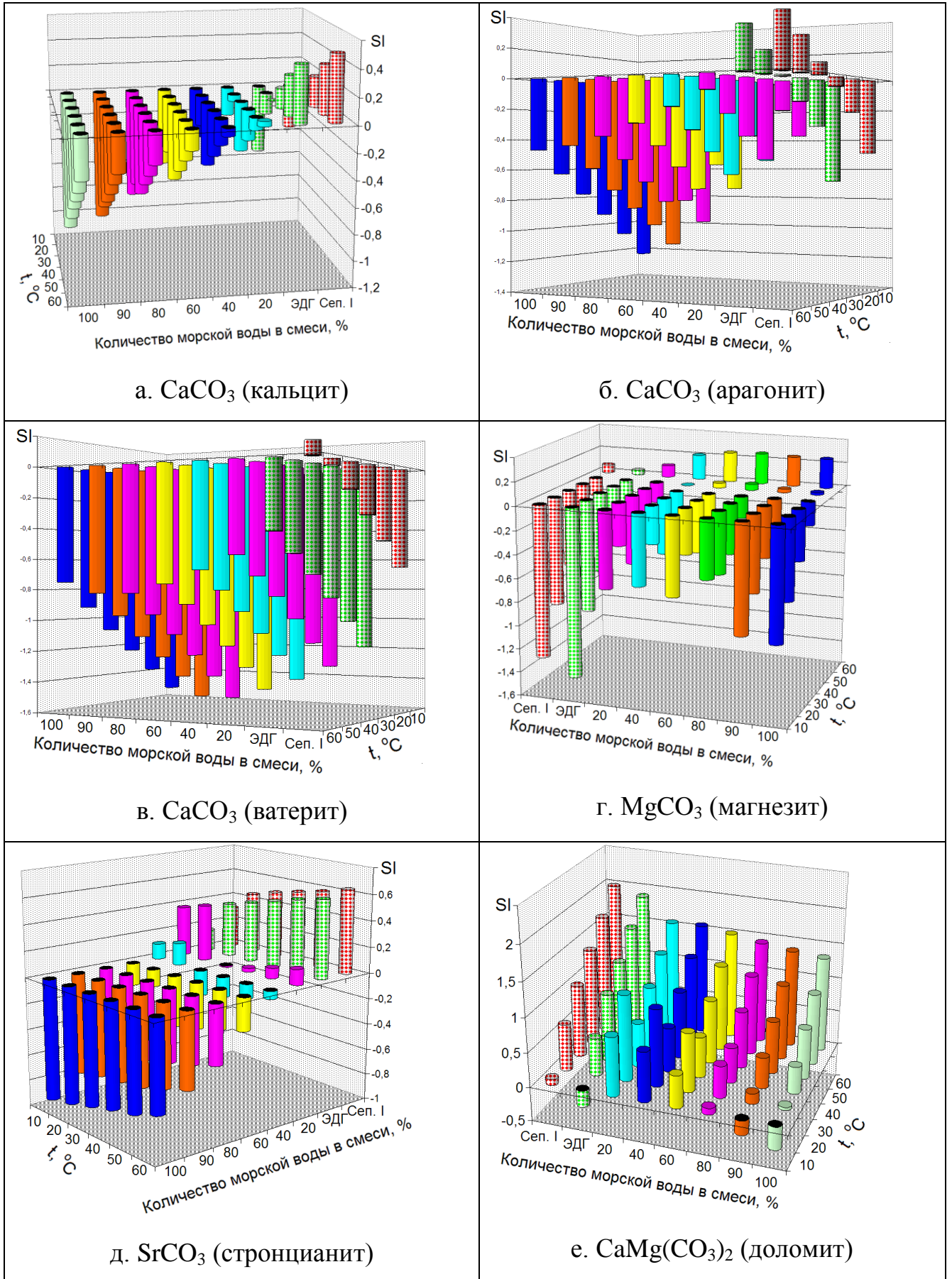


Рисунок 31 – Значения индексов насыщения для карбонатов в зависимости от температуры и доли морской воды в смеси

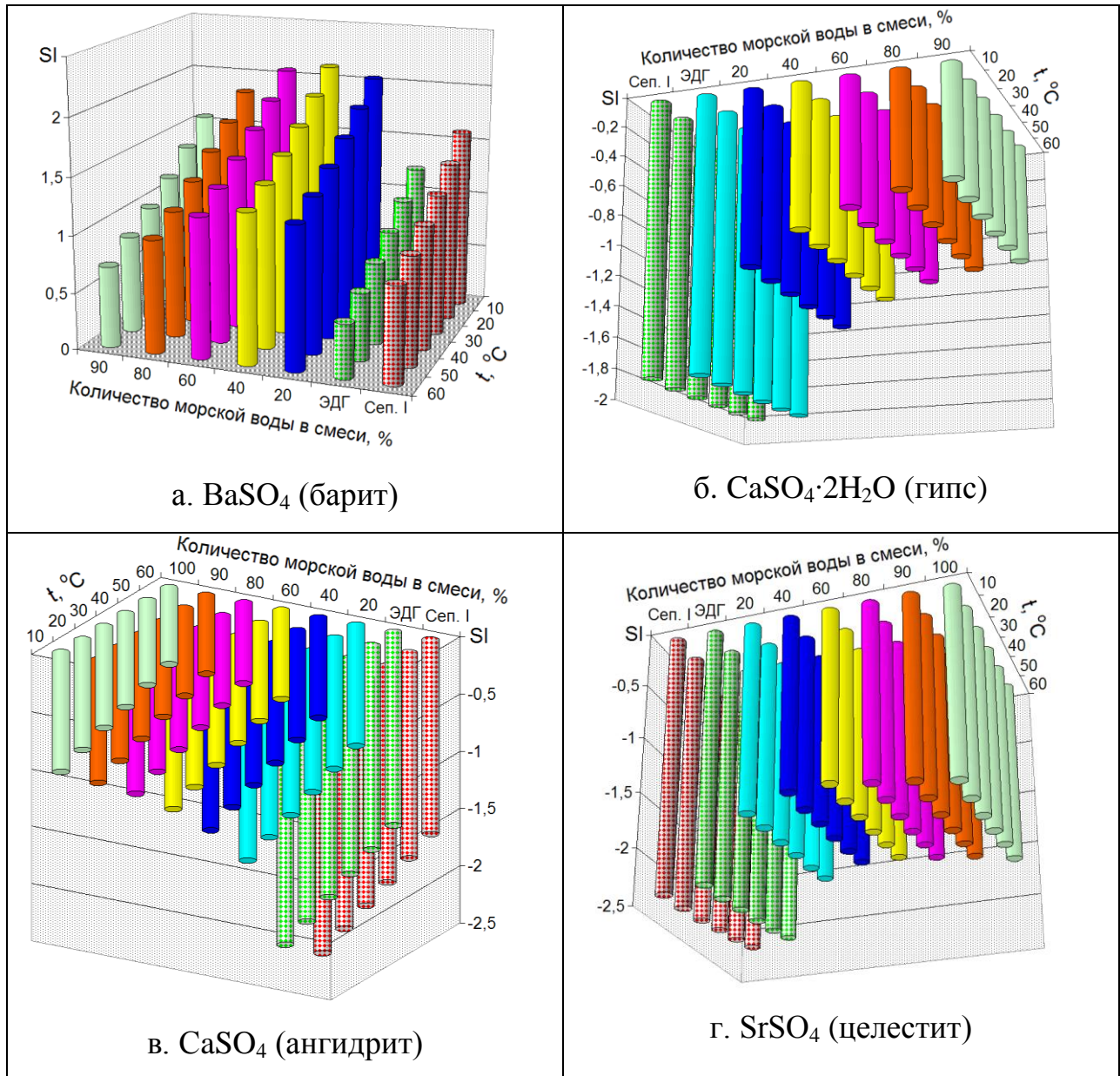


Рисунок 32 – Значения индексов насыщения для сульфатов в зависимости от температуры и доли морской воды в смеси

Из группы алюмосиликатов высокая вероятность выпадения мусковита при любых условиях (рисунок 33б), при этом, аналогично с баритом, значения максимумов индексов приходятся на промежуточную область исследуемых условий (30–40 °С). Но в отличие от барита, для мусковита такая особенность наблюдается при изменении температуры, а не доли морской воды. При этом доля морской воды при смешивании не оказывает существенного влияния – с ее возрастанием индексы незначительно уменьшаются. Выпадение альбита

происходит во всем диапазоне смешивания, за исключением 100 %-ной морской воды (рисунок 33а). С увеличением температуры индексы насыщения раствора альбитом снижаются. Индексы насыщения раствора кварцем возрастают как с уменьшением температуры, так и с уменьшением доли морской воды. Осаждение кварца ожидается при температурах не выше 40 °С и долей морской воды до 80 % (рисунок 33в).

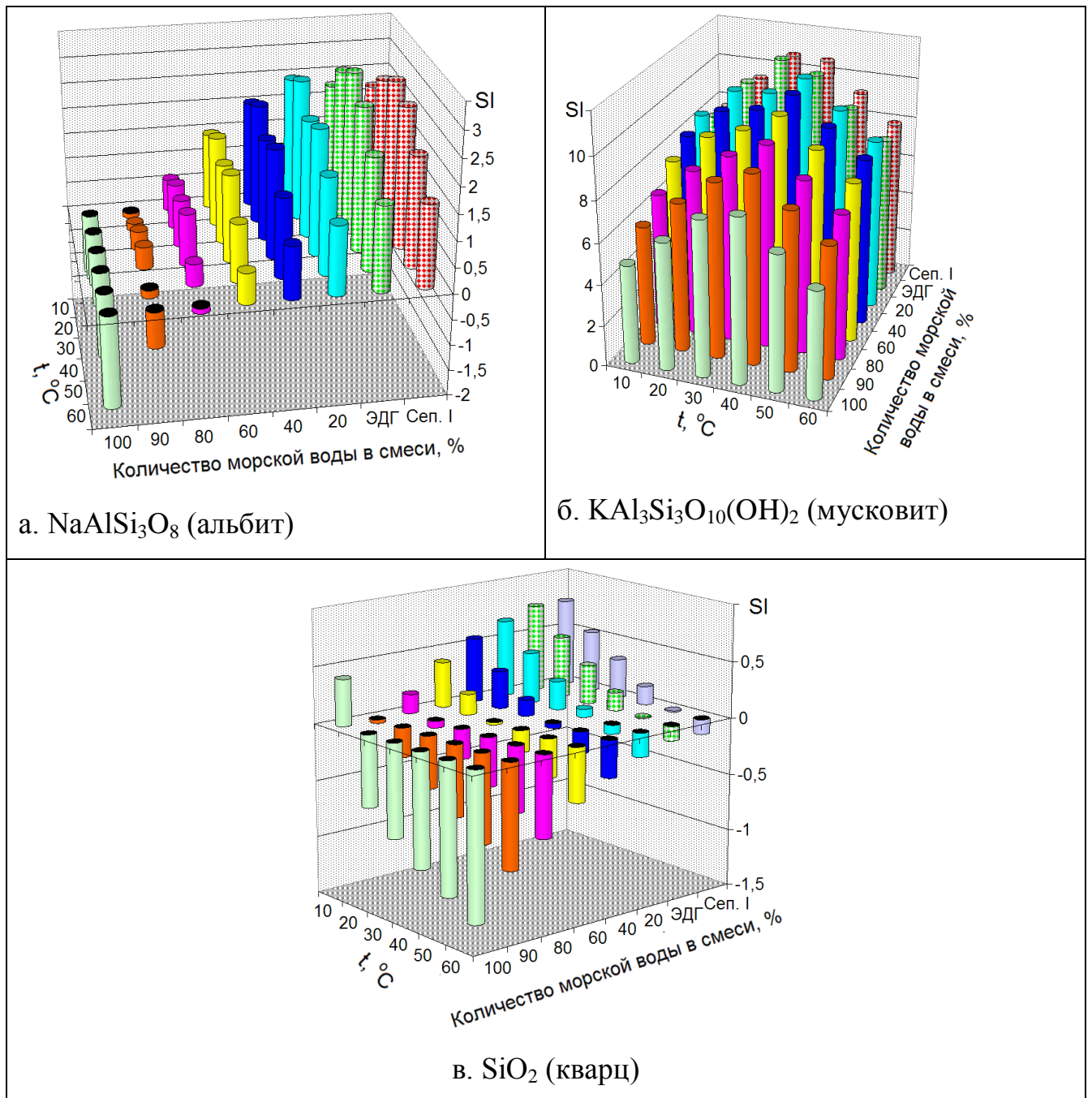


Рисунок 33 – Значения индексов насыщения для алюмосиликатов и кварца в зависимости от температуры и доли морской воды в смеси

Для оксида железа индексы SI резко возрастают при доле морской воды более 80 %. Также существуют сочетания условий, при которых величина SI меняет знак (рисунок 34). Осаждение хлорида натрия (галита), согласно расчетам маловероятно в исследуемых условиях (рисунок 35).

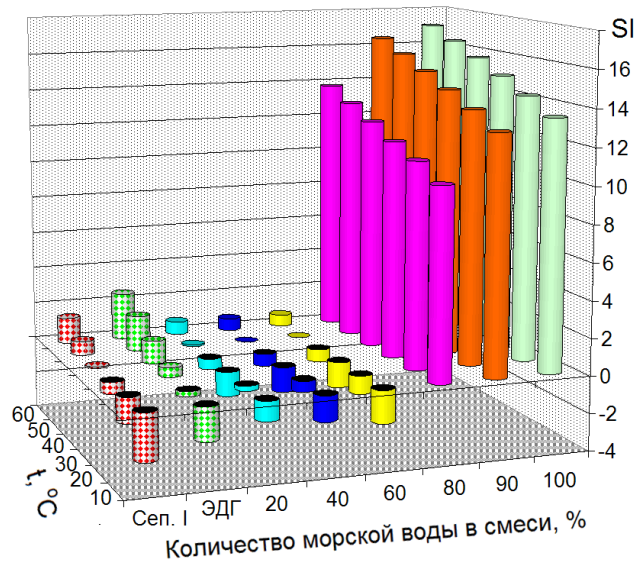


Рисунок 34 – Значения индексов насыщения для оксида железа(III) в зависимости от температуры и доли морской воды в смеси

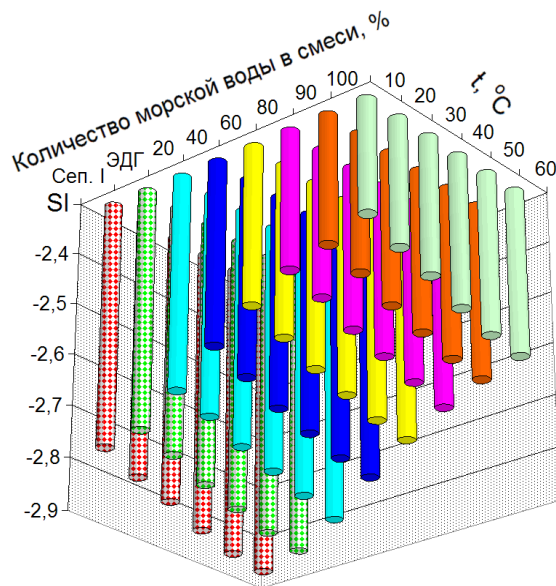


Рисунок 35 – Значения индексов насыщения для хлорида натрия в зависимости от температуры и доли морской воды в смеси

Таким образом, в процессе смешивания подтоварной и морской воды в процессе заводнения пласта на платформе ПА-Б при возрастании температуры и с увеличением доли морской воды возрастают индексы насыщения для целестита, ангидрита и оксида железа(III) (рисунки 32в, 32г, 34), а с уменьшением доли морской воды – гипса и галита (рисунки 32б, 35). При уменьшении температуры с возрастанием доли морской воды в смеси возрастают индексы насыщения для группы карбонатов (рисунок 31), а с уменьшением доли морской воды возрастают индексы для альбита и кварца (рисунок 33а, 33в). В среднем диапазоне температур с уменьшением доли морской воды индексы насыщения раствора мусковитом возрастают (рисунок 33б).

Во всех исследуемых условиях смешивания маловероятно выпадение гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ангидрита (CaSO_4) и галита (NaCl), при этом неизбежно выпадение барита и мусковита. Вероятность выпадения других осадков в процессе смешивания изменяется в зависимости от температуры и соотношения смешиваемых вод (рисунок 36). На диаграммах темным цветом выделены области, в которых возможно выпадение осадка.

На рисунке 37 изображено наложение диаграмм, позволяющее подобрать оптимальные условия смешивания: температура ниже $20\text{ }^\circ\text{C}$ и доля морской воды в смеси более 90 %. Помимо этого стоит отметить обширную область с температурой $10\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ и долей морской воды более 30 %, в которой происходит выпадение только одной соли – доломита. При ингибировании его осаждения, эта область условий может также быть использована в процессе смешивания вод в системе ППД.

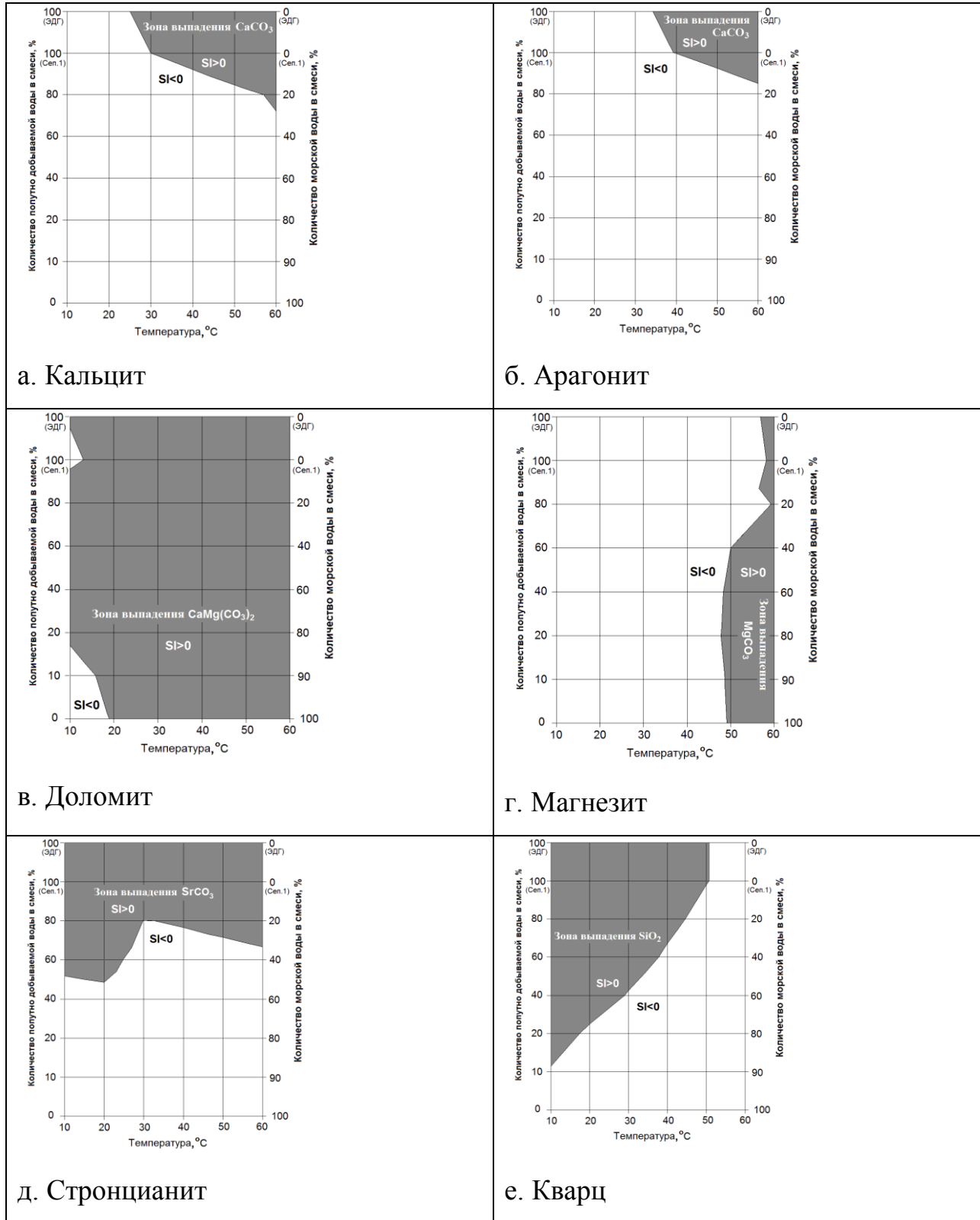


Рисунок 36 – Поверхностные диаграммы распределения величин индекса стабильности системы в зависимости от температуры и соотношения смешиваемых вод для кальцита, арагонита, доломита, магнезита, стронцианита и кварца

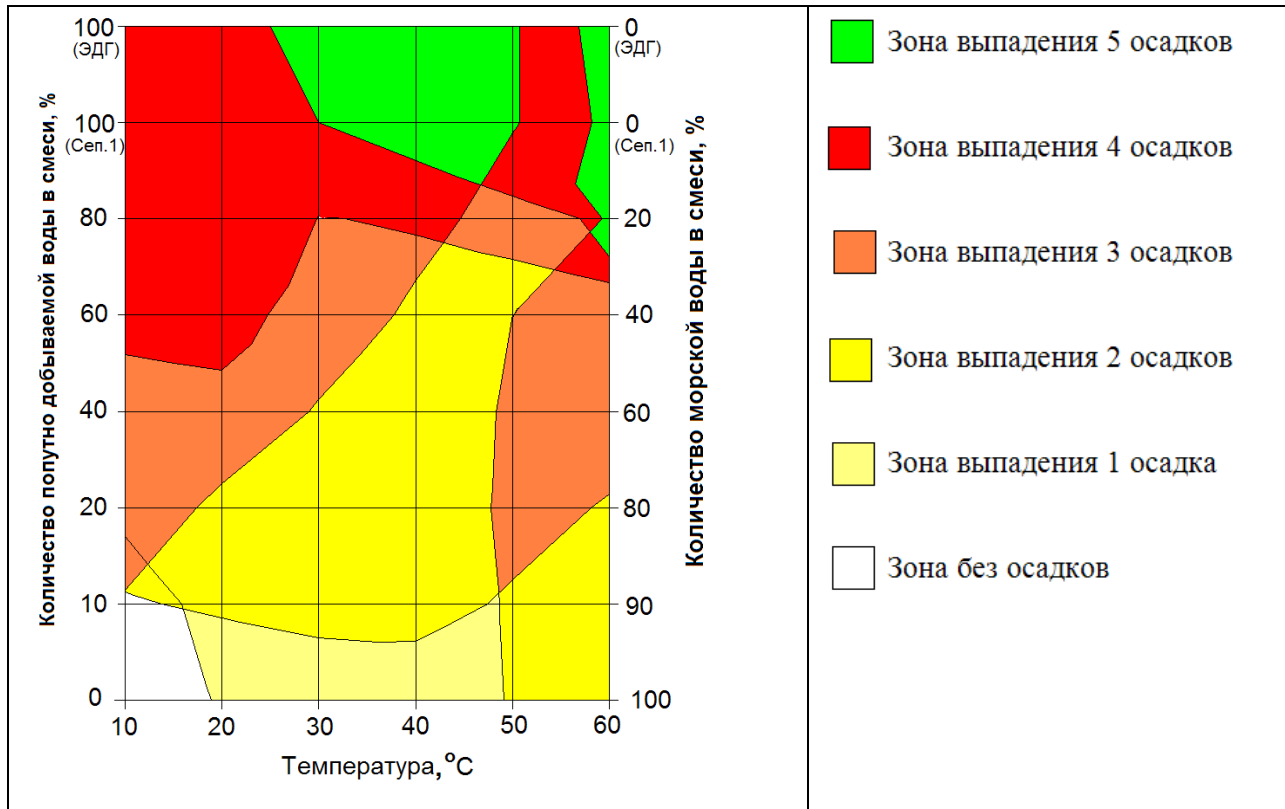


Рисунок 37 – Суммарная поверхностная диаграмма распределения величин индекса стабильности системы в зависимости от температуры и соотношения смешиваемых вод

3.2.5 Сравнение результатов моделирования осадкообразования для платформ ПА-А и ПА-Б

Несмотря на близкое расположение и принадлежность к одному нефтегазовому месторождению (рисунок 3), состав попутно добываемой воды на платформах отличен (таблицы 4–7). В частности, среднее значение общей минерализации пластовой воды с платформы ПА-Б ниже – 21 г/дм³ против 28 г/дм³ для платформы ПА-А. Различия в составе могут быть вызваны строением литологических пород, в которых находятся скважины, общей минерализацией окружающих морских вод, а также периодом разработки месторождения. Несмотря на различия, основными неорганическими компонентами осадков на обеих платформах следует ожидать барит, мусковит, оксид железа(III), при этом осаждение гипса, галита и ангидрита маловероятно.

Моделирование осадкообразования в процессе смешивания вод показало, что подтоварная вода платформы ПА-Б имеет меньшую тенденцию к солеотложению в процессе смешивания, что, вероятно, является следствием ее меньшей солености. В отличие от ПА-А на ПА-Б маловероятно выпадение целестита и ватерита. В целом области возможного смешивания вод на платформе ПА-Б шире. Так, например, смешивание 2/3 морской воды с подтоварной при 40 °С на платформе ПА-А приводит к переходу индексов насыщения практически всех исследуемых солей в положительную область (рисунки 30, 37), в то время как на платформе ПА-Б смешивание при этих же условиях помимо неизбежных барита и мусковита, спровоцировало бы выпадение только доломита и альбита. Однако, как правило, в условиях реального промысла смешивание проходит при температурах близких к морской воде со значительным превышением ее доли, что как раз приближается к оптимальным расчетным областям для обеих платформ.

Стоит отметить разнонаправленное изменение индекса насыщения для некоторых солей в процессе изменения условий смешивания на платформах. Противоположные изменения индексов в зависимости от соотношения смешиваемых вод связаны с их составом, как, например, индексы насыщения для целестита (SrSO_4) в пластовой воде платформы ПА-А (таблица 4), возрастают с уменьшением доли морской воды в смеси. Вероятно, это связано с тем, что содержание стронция в морской воде почти в 2,5 раза ниже, чем в подтоварной и в условиях близких значений концентрации сульфатов, морская вода, в данном случае, работает как растворитель. А на платформе ПА-Б, где содержание сульфатов в пластовой воде на порядки ниже (таблица 6), значения индексов насыщения для целестита с добавлением морской воды возрастают, так как здесь она является источником солеобразующего сульфат-иона.

Противоположные изменения индексов также наблюдаются при изменении температуры. В частности, на платформе ПА-Б индексы насыщения раствора карбонатами возрастают с увеличением температуры (рисунок 31), в то время как на платформе ПА-А – с ее понижением (рисунок 23). Согласно литературным данным [143], с ростом температуры осадкообразование карбонатов растет;

вероятно, данная особенность связана с влиянием конкурирующих реакций, протекающих при высоких температурах.

Таким образом, как показало моделирование процессов солеотложения, даже в пределах одного месторождения возможны разные механизмы осадкообразования в узлах нефтепромысловых систем разных платформ. Следовательно, требуется индивидуальный подход при разработке мер по защите оборудования, включая выбор ингибиторов осадкообразования, подавления микробиологических процессов и коррозии.

3.3 Сравнение результатов моделирования осадкообразования с составом отложений из узлов оборудования платформ ПА-А и ПА-Б

Наряду с отбором проб воды, был произведен отбор отложений из различных участков нефтепромысловой системы платформ. Отложения представляли собой сложные смеси, состоящие из воды, нефти, остатков реагентов нефтепромысловой химии и буровых растворов, песка и неорганических солей, причем их соотношение варьировало в широких пределах (таблица 13).

Исследование неорганической части отложений проводилось методами РФА и ЭД РФА. Для определения химического состава неорганической части осадка использовали метод рентгенофазового анализа. На рисунке 38 в качестве примера приведена типичная рентгенограмма неорганической части образца солеотложения из одной из скважины исследуемых платформ. На рентгенограммах исследуемых образцов чаще всего наблюдаются пики карбонатов кальция и магния, сульфата бария, хлорида натрия, диоксида кремния, различных алюмосиликатов, а также оксидов и солей железа.

Для количественного анализа использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод.

Таблица 13 – Состав отложений из узлов оборудования платформ, % масс

Точка отбора осадка	Вода	Орг. часть.	Неорг. часть
Платформа ПА-А			
Скважина 3	19,14	1,7	79,16
Скважина 5	13,3	2,93	83,77
Дегазатор	34	26,96	39,04
ЭДГ	77,4	19,11	3,49
Система ППД	–	60,92*	39,08
Платформа ПА-Б			
Дегазатор	18,5	68,9	12,6
Сепаратор 1-ой ступени	15,5	76,3	8,2
Нагреватель нефти	11,5	49,3	39,2
Сепаратор 2-ой ступени	15,5	24,6	59,9
ЭДГ	7,5	85,9	6,6

* В том числе 22,85 % углеродной смазки

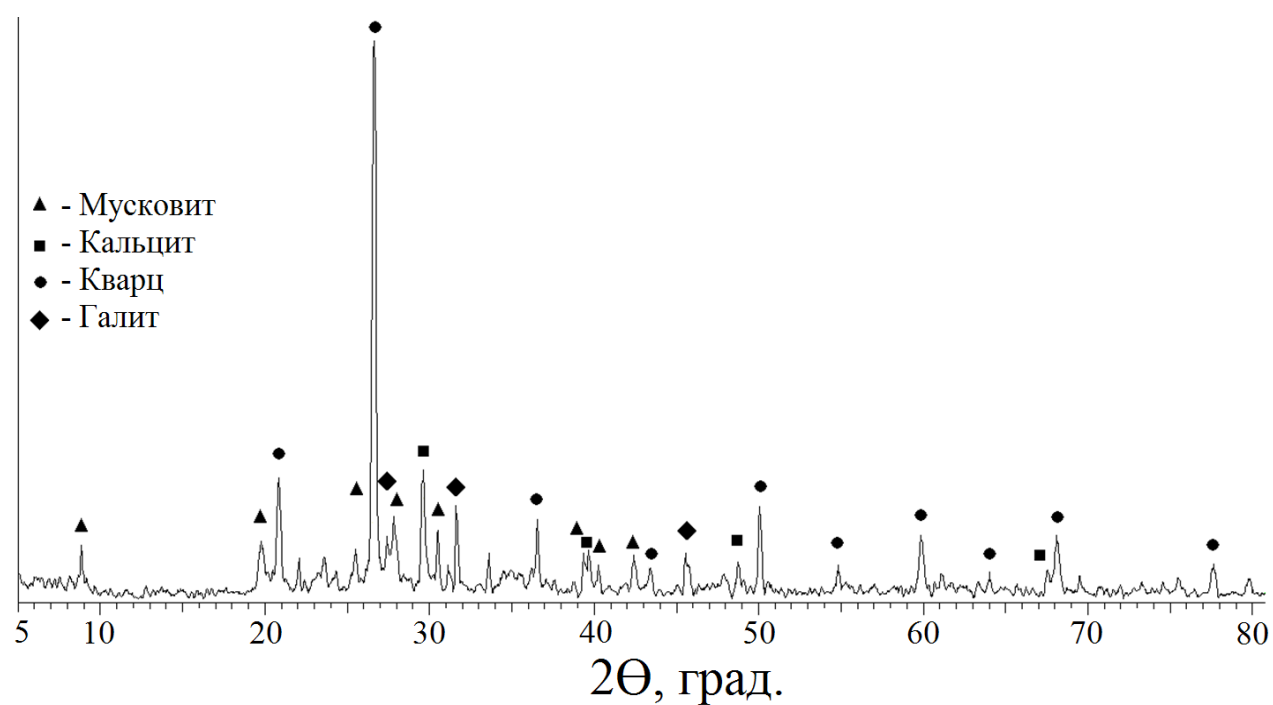


Рисунок 38 – Рентгенограмма образца отложения из скважины

На рисунке 39 представлен энергодисперсионный спектр очищенного осадка из скважины ППД платформы ПА-А. В спектре исследуемого образца присутствует широкий набор линий (рисунок 39). Самая интенсивная линия в спектре отнесена нами к K_{α} (3,6 кэВ) линии кальция, наличие кальция в виде карбоната хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Кроме того, по K_{α} серии были идентифицированы следующие элементы: алюминий (1,5 кэВ), кремний (1,7 кэВ), сера (2,3 кэВ), хлор (2,6 кэВ), калий (3,3 кэВ), титан (4,5 кэВ), марганец (5,9 кэВ), железо (6,4 кэВ), медь (8,0 кэВ), стронций (14,1 кэВ), барий (32,1 кэВ), а по L_{α} , L_{β} серии – вольфрам (8,4 кэВ L_{α} , 9,7 кэВ L_{β}), свинец (10,5 кэВ L_{α} , 12,6 кэВ L_{β}).

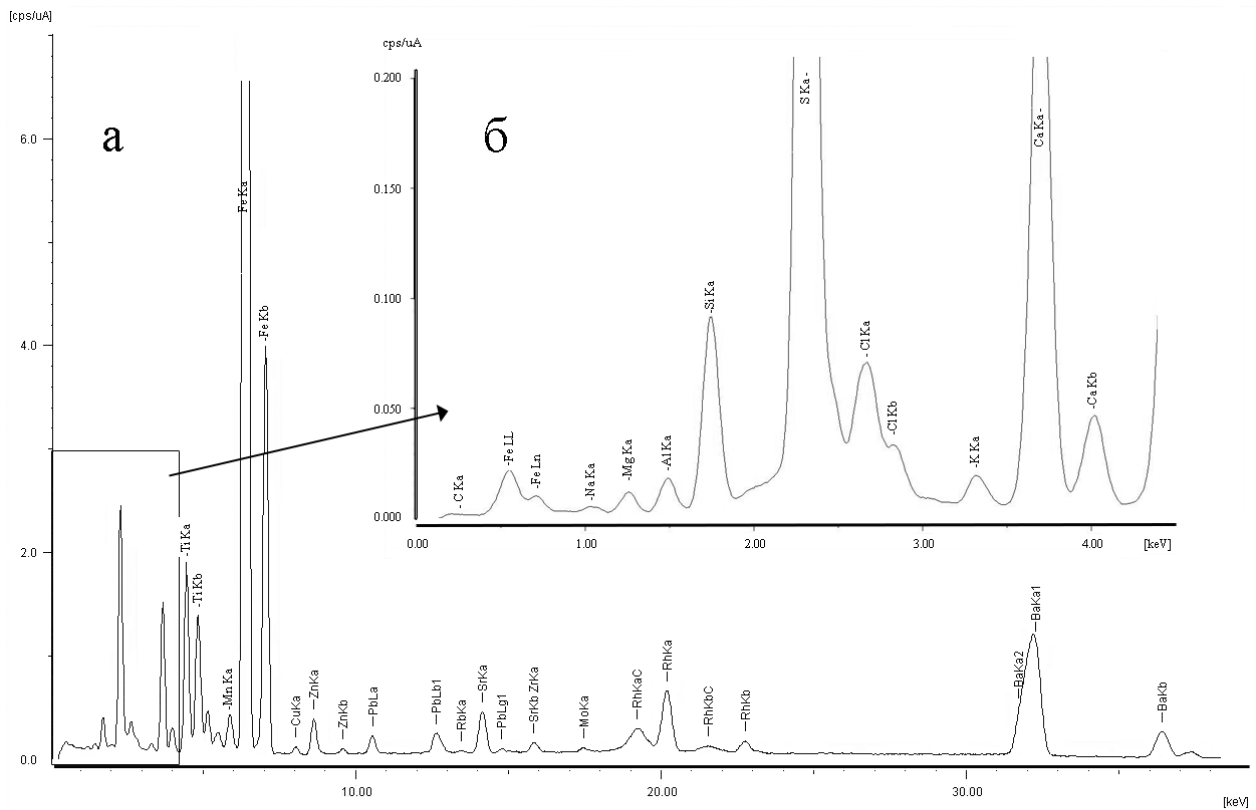


Рисунок 39 – Спектр образца отложения из системы ППД платформы ПА-А: а – общий вид спектра в диапазоне 0–40 кэВ; б – спектр в диапазоне определения легких элементов 0–5 кэВ.

3.3.1 Химический состав солеотложений из узлов нефтепромыслового оборудования платформы ПА-А

В таблицах 14, 15 приведены результаты определения химического состава неорганической части солеотложений из узлов платформ ПА-А и ПА-Б соответственно.

Основными компонентами изученных отложений с платформы ПА-А являются песок, глина, труднорастворимые сульфаты и карбонаты щелочноземельных металлов, продукты коррозии труб и оборудования (как соединения железа, так и обнаруживаемые в небольших количествах соли переходных металлов Cr, Mo, Zr и др.).

Солевой состав отложений отличается в зависимости от места отбора (рисунок 40). В процессе подготовки нефть проходит несколько технологических стадий (рисунок 4). В частности, в процессе дегазации скважинной продукции происходит общее понижение растворимости солей. В осадок могут перейти даже растворимые в обычных условиях соли, например хлориды натрия и калия [24].

Одним из самых нежелательных компонентов неорганических отложений является сульфат бария из-за его низкой растворимости и трудноудаляемости. Сульфат бария присутствовал во всех исследованных отложениях. Наибольшее его количество было обнаружено в дегазаторе и системе ППД. Это связано, вероятно, с тем, что в системе ППД попутно добываемая вода смешивается с морской, а в дегазаторе происходят значительные изменения физико-химических параметров за счет удаления основного количества растворенных газов и остаточной воды. Кроме того, в дегазаторе осаждается наибольшее количество карбонатов, как кальция, так и магния. Наибольшее количество алюмосиликатов было обнаружено в устьях скважин, что вероятно, является результатом выноса песка и глины из породы пласта. Преобладающими компонентами осадка из ЭДГ являются хлориды натрия, калия и кальция; несмотря на высокую растворимость, хлориды способны осаждаться в ЭДГ, так как там происходит удаление основного количества воды, что приводит к резкому пересыщению раствора.

Таблица 14 – Химический состав неорганической части солеотложений из узлов платформы ПА-А (% масс.)

Осадок	CaCO ₃	MgCO ₃	SrCO ₃	CaSO ₄ , MgSO ₄	BaSO ₄	Al ₂ O ₃	SiO ₂	KAlSi ₃ O ₈	NaAlSi ₃ O ₈	NaCl, KCl, CaCl ₂	FeS	Fe ₃ O ₄	Zn,Cu,Zr,Mo, Cr, Ni, Rb...
Скв. 3	1,5	0,2	0,4	–	1,6	–	–	18,8	74,2	2,7	0,6	<0,1	<0,1
Скв. 5	24,5	1,1	0,2	–	4,2	–	–	0,6	61,8	–	0,4	6,6	0,6
Дегазатор	31,7	1,1	0,4	–	9,4	0,7	0,7	6,7	20,7	0,2	14,4	11,4	2,4
ЭДГ	–	0,6	0,9	–	2,2	–	–	6,9	–	60,1	14,6	12,3	2,4
Система ППД	11,5	6,6	0,3	14,8	7,9	–	–	0,8	13,1	–	3,4	38,9	2,7

Таблица 15 – Химический состав неорганической части солеотложений из узлов платформы ПА-Б (% масс.)

Осадок	CaCO ₃	MgCO ₃	SrCO ₃	CaSO ₄ , MgSO ₄	BaSO ₄	Al ₂ O ₃	SiO ₂	KAlSi ₃ O ₈	NaAlSi ₃ O ₈	NaCl, KCl, CaCl ₂	FeS	Fe ₃ O ₄	Zn,Cu,Zr,Mo, Cr, Ni, Rb...
Дегазатор	51,3	1,2	0,7	–	2,1	–	–	6,0	24,5	8,3	0,8	4,1	0,1
Сепаратор 1–ой ст.	30,5	1,8	0,4	–	1,2	–	–	5,1	38,2	20,6	0,6	1,2	0,1
Нагреватель нефти	75,3	2,5	0,9	–	1,3	<0,1	4,6	3,5	4,5	3,3	0,2	3,3	0,1
Сепаратор 2–ой ст.	27,7	1,6	0,3	–	0,2	3,7	27,3	19,1	15,7	2,5	0,7	0,7	0,4
ЭДГ	50,4	<0,1	0,4	–	0,3	–	–	3,2	32,3	10,3	1,0	1,3	0,4

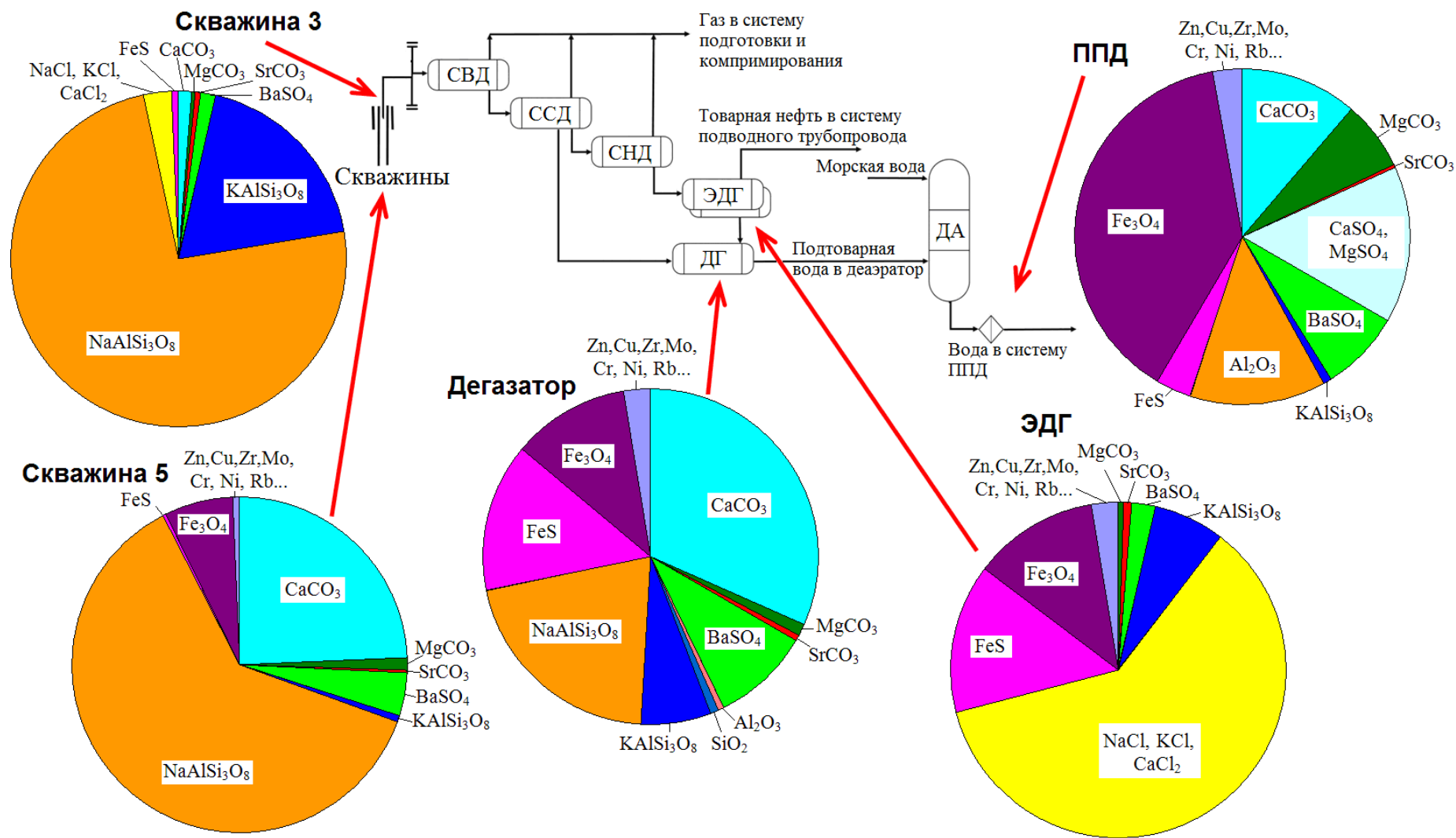


Рисунок 40 – Состав неорганической части солеотложений из узлов платформы ПА-А

Особенностью осадков из дегазатора и ЭДГ является присутствие значительных количеств сульфида железа (рисунок 40). Этот факт подтверждается как данными рентгенофазового анализа, так и качественными реакциями на сульфид-ион с солями кадмия и свинца. По данным [103] появление сульфидов связано с биогенными процессами сульфатредукции, питательной средой для которых являются некоторые органические соединения, окисляемые до уксусной кислоты и углекислого газа. Данные участки нефтепромысловой системы обладают благоприятными термобарическими условиями для развития сульфатредуцирующих бактерий. Согласно [218], сульфатредуцирующие бактерии активно растут при температуре 5–45 °С и давлении до 65000 кПа. В образцах подтоварной воды из ЭДГ и дегазатора наблюдаются высокие показатели щелочности ($726\text{--}732 \text{ мг/дм}^3 \text{ HCO}_3^-$), и растет концентрация уксусной кислоты, достигая максимума в ЭДГ (350 мг/дм^3 , таблица 3), где также наблюдается максимальное содержание сульфида железа (таблица 14). Образцы из системы ППД отличаются от других изученных образцов. Нагнетаемая в систему вода представляет собой смесь подтоварной и морской воды с преобладанием последней. По своему составу она близка к морской воде и характеризуется высоким содержанием сульфат-ионов на фоне низкой карбонатной щелочности (таблица 4). Как следствие, доминирование сульфатов в неорганической части осадка (таблица 14). Также отметим высокую коррозионную активность данной системы – наличие в осадке больших количеств окислов железа и других металлов.

3.3.2 Химический состав солеотложений из узлов нефтепромыслового оборудования платформы ПА-Б

В таблице 15 приведены результаты определения химического состава неорганической части солеотложений из узлов платформы ПА-Б.

По данным РФА и ЭД РФА, основными неорганическими соединениями изученных отложений, как и в случае осадков с платформы ПА-А, являются: карбонат кальция (кальцит), алюмосиликаты натрия и калия, хлорид натрия (галит), а также продукты коррозии труб и оборудования, обнаруживаемые в небольших количествах (таблица 15). В отличие от осадков платформы ПА-А, преимущественным компонентом отложений из всех участков оборудования платформы ПА-Б является карбонат кальция. Наибольшее его количество наблюдается в осадке из нагревателя нефти (рисунок 41). Наибольшее количество хлорида натрия обнаруживается в сепараторе первой ступени, это связано с отделением основного количества воды в данном участке. В целом, минеральный состав осадков из узлов нефтепромыслового оборудования обеих платформ схож, но наблюдаются различия в количественном соотношении компонентов. Так, в отложениях платформы ПА-А содержание сульфата бария значительно выше, чем в осадках платформы ПА-Б, что обусловлено, по-видимому, разной концентрацией ионов бария в попутно добываемой воде соответствующих платформ (таблица 4, 6).

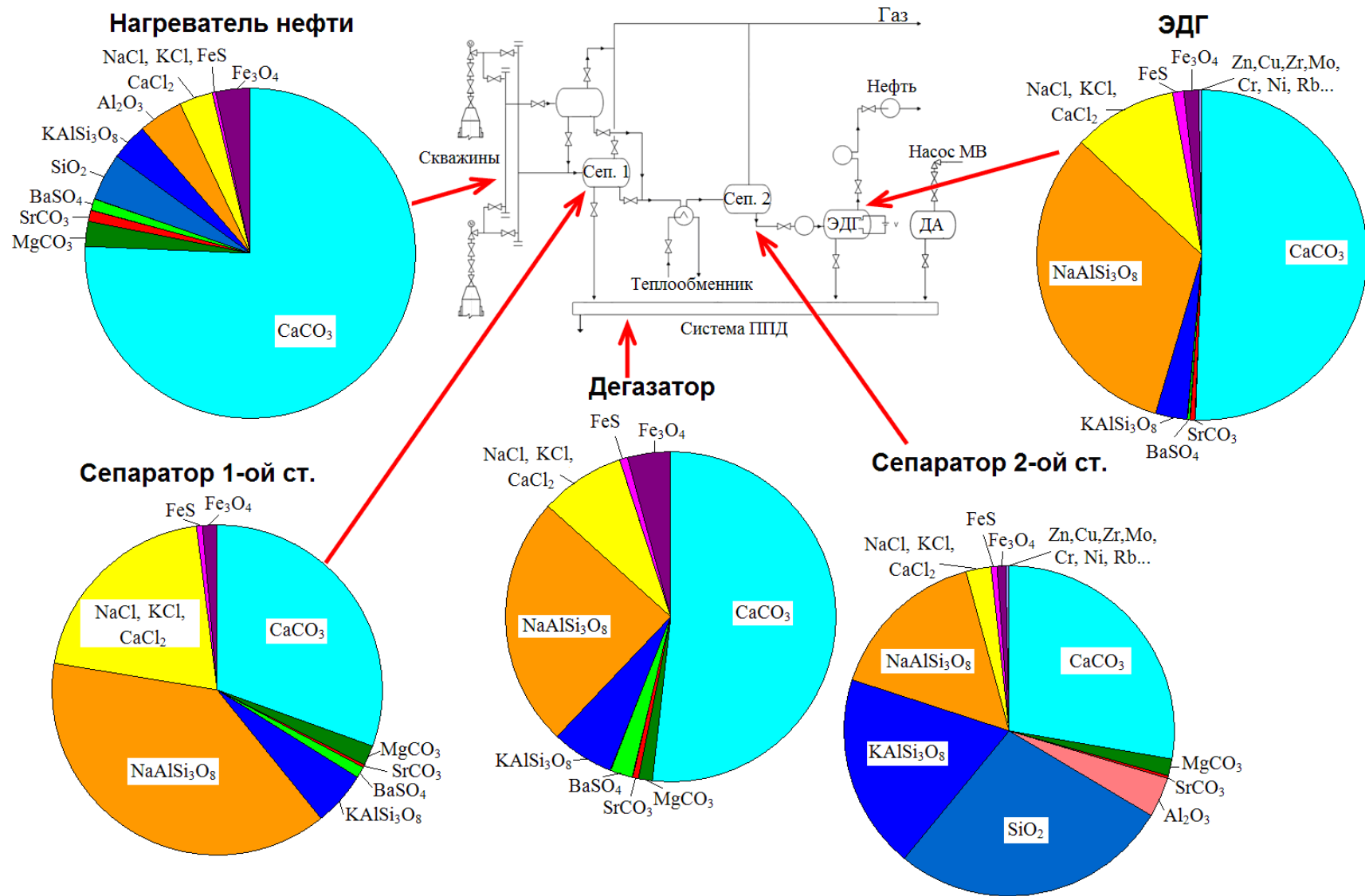


Рисунок 41 – Состав неорганической части солеотложений из узлов платформы ПА-Б

3.3.3 Моделирование осадкообразования в образцах подтоварной воды с платформ ПА-А и ПА-Б и в системе ППД

Несмотря на то, что при термодинамических расчетах вероятно выпадение смешанного карбоната кальция и магния $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (доломита), известно, что на практике магнием, как осадкообразующим элементом, в расчетах пренебрегают [219, 220]. Авторы [221] упоминают возможность образования смешанных карбонатов Ca и Mg с минорным содержанием последнего. При исследовании осадков из оборудования Пильтун-Астохского месторождения были обнаружены смешанные карбонаты Ca и Mg (рисунок 38), при этом концентрация Mg в осадках достигала 6,6 % масс.

Поэтому для изучения возможности образования таких карбонатов, были проведены эксперименты с образцами пластовой воды из скважин платформ ПА-А и ПА-Б, модельным раствором, а также смесями подтоварной и морской воды (раздел 2.5). Полученные осадки были исследованы методами РФА и ЭД РФА.

По данным ЭД РФА состав осадков из реальных вод более сложен (таблица 14). В нем присутствуют следующие элементы: Ca, Sr, Si, Fe, Ba, S, Mn, Zn, Ni, Cu, K (рисунок 42). Следует отметить, что в большинстве образцов был обнаружен магний, что подтверждает возможность его осаждения из пластовых вод нефтяных месторождений. Для установления формы нахождения магния использовали метод РФА (рисунок 43). На рентгенограммах осадков, помимо карбоната кальция, присутствуют сигналы смешанных карбонатов Ca и Mg с различным стехиометрическим соотношением этих металлов со значительным преобладанием первого. Аналогичные результаты показал эксперимент с модельным раствором пластовой воды (рисунок 43а).

Количество карбоната магния в составе неорганической части отложений может достигать до 6,6 % масс. (таблицы 14, 15). Концентрация карбоната магния в нашем эксперименте может достигать 10,57 % масс. (таблица 16). Полученные

данные говорят о том, что осаждение смешанных карбонатов Ca и Mg нужно принимать в расчет. С учетом больших объемов циркулирующих флюидов в условиях промысла, такое количество способно оказывать существенное влияние на процессы солеотложения в трубопроводах и другом нефтепромысловом оборудовании.

Таблица 16 – Элементный состав осадков, % EDX

Элемент	Осадок из воды ПА-123	Осадок из воды ПБ-305	Смесь ППД ПА-А 1:9	Смесь ППД ПА-А 1:1	Смесь ППД ПА-Б 1:9	Модельный раствор пластовой воды
Ca	82,07	86,23	93,69	81,61	91,86	87,03
Mg	6,95	8,51	–	10,57	2,23	9,50
Sr	3,04	1,84	2,32	3,18	2,93	0,03
Si	2,64	1,23	1,88	2,34	1,38	0,64
Fe	2,29	0,06	0,13	0,16	0,18	0,4
Ba	1,73	0,43	–	–	0,16	–
S	1,02	1,47	1,49	1,91	0,72	2,39
Mn	0,09	0,15	–	0,06	–	–
Zn	0,07	0,02	0,05	0,09	0,02	–
Ni	0,06	–	–	0,03	–	–
Cu	0,05	0,04	0,05	0,04	0,10	–
K	–	–	0,40	–	0,43	–

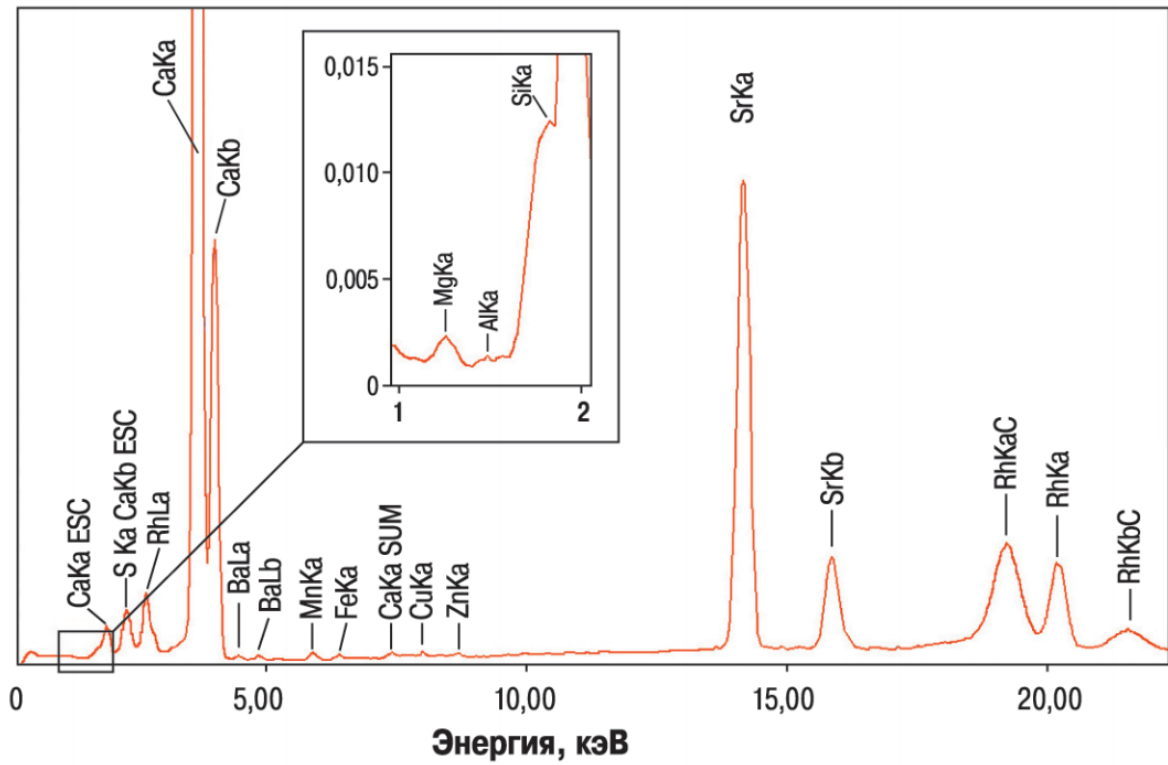


Рисунок 42 – Спектр осадка, полученного из пластовой воды платформы ПА-Б

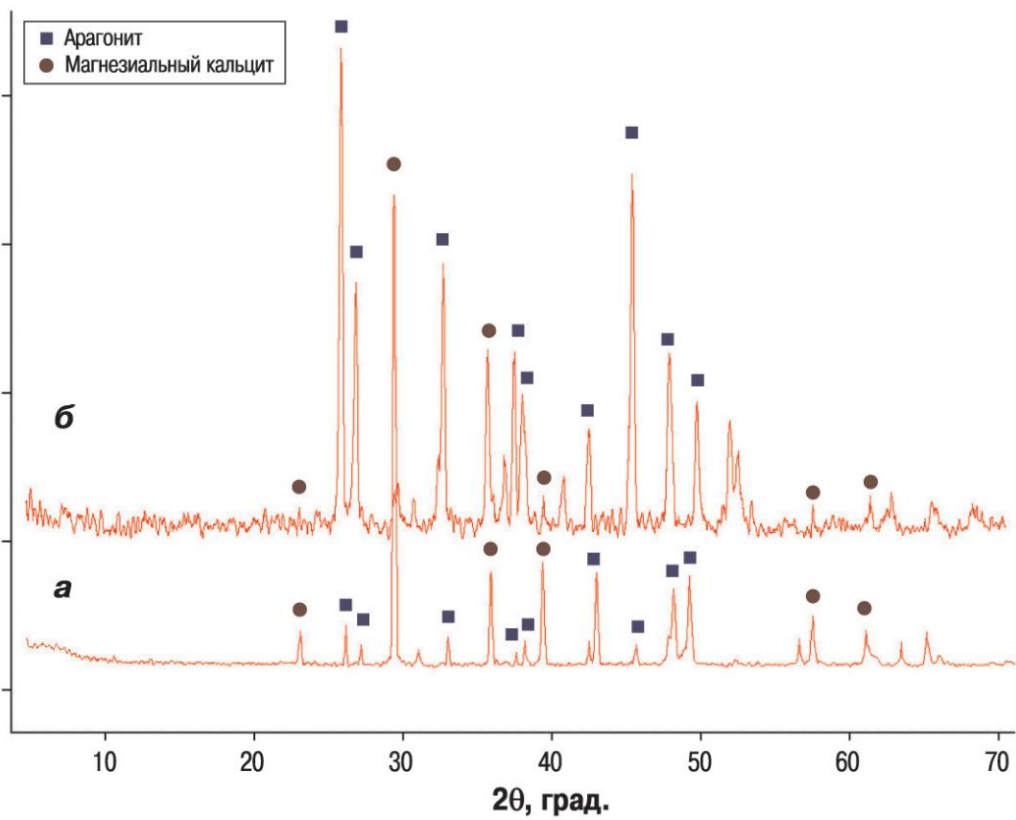


Рисунок 43 – Рентгенограмма осадка, полученного из модельной пластовой воды (а) и пластовой воды платформы ПА-Б (б)

3.3.4 Сравнение результатов моделирования осадкообразования с составом отложений из узлов оборудования платформ

По результатам моделирования основными компонентами отложений следует ожидать алюмосиликаты натрия и калия, карбонаты смешанного типа, сульфат бария, а так же соединения железа. Сравнение результатов моделирования и состава неорганической части реальных осадков из узлов нефтепромыслового оборудования платформ ПА-А и ПА-Б (таблица 11, 12) показывает, что результаты расчетов и состав отложений хорошо коррелируют: высокая концентрация ионов HCO_3^- в воде способствует образованию карбонатов щелочноземельных металлов в большинстве исследованных проб отложений (рисунки 44, 45). Теоретически возможно выпадение трех форм карбоната кальция – кальцита, арагонита и ватерита, однако вероятности осаждения арагонита и ватерита низки, что подтверждается данными рентгенограмм: на них присутствуют только сигналы кальцита.

Незначительные концентрации сульфат-ионов в воде не приводят к существенному выпадению осадков, обнаруживаются лишь небольшие количества самой малорастворимой соли – сульфата бария. Сульфат бария присутствует во всех исследованных отложениях, однако его содержание снижается в процессе подготовки нефти. В составе осадков присутствует хлорид натрия (галит), однако выпадение его по результатам моделирования маловероятно (рисунки 44, 45). Осаждение галита характерно, прежде всего, для месторождений, состав пластовых вод которых по уровню минерализации приближается к рассолам ($< 300 \text{ г/дм}^3$) [69]. В данном случае выпадение галита связано, вероятно, с тем, что в процессе подготовки нефти на всех этапах происходит выделение растворенного газа, который способен частично забирать с собой воду, концентрируя раствор, что приводит к общему снижению растворимости солей.

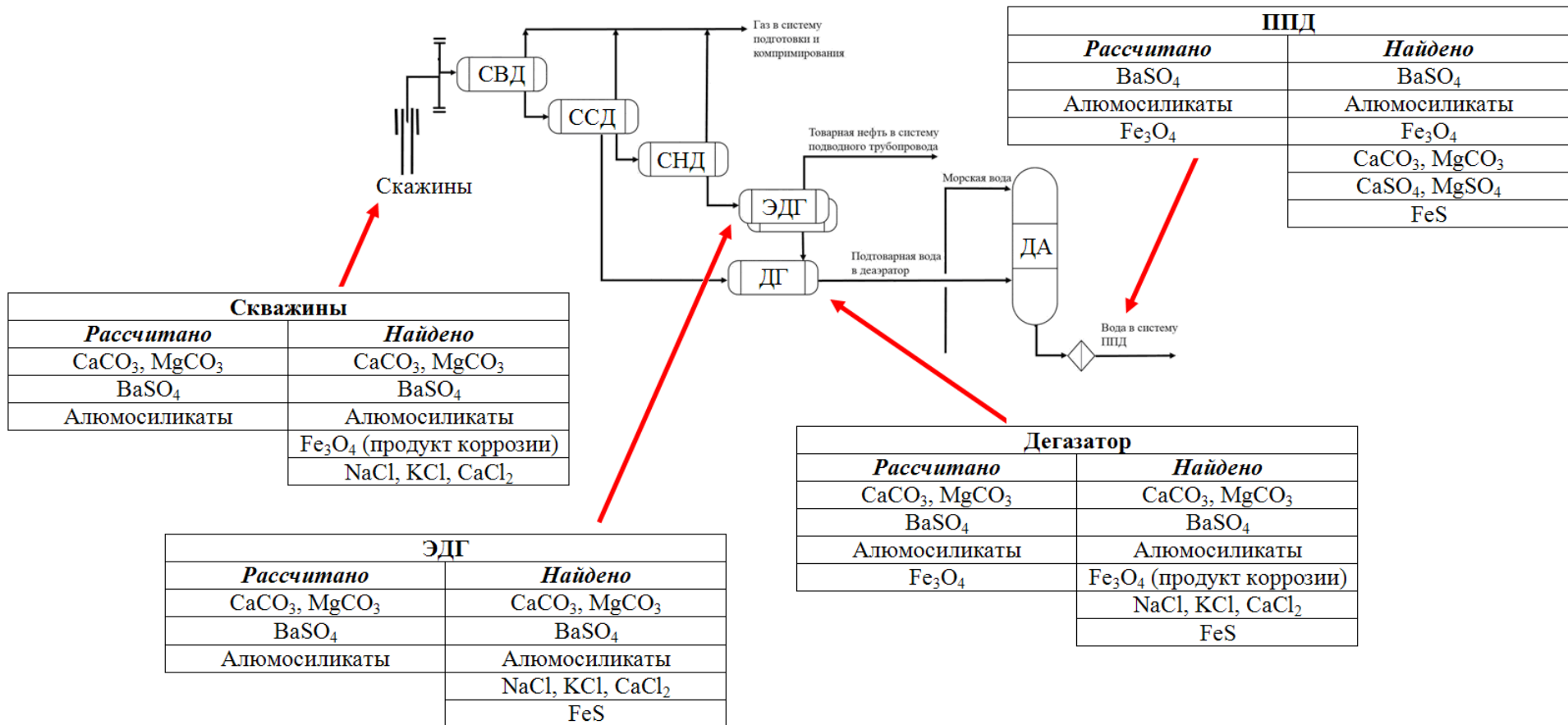
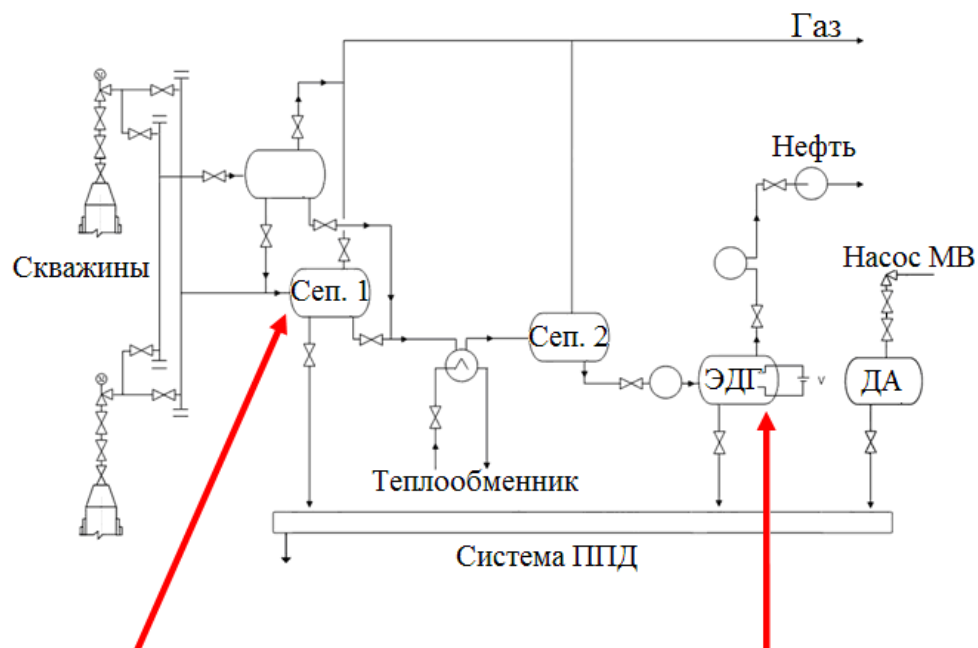


Рисунок 44 – Сравнение результатов расчета качественного состава неорганической части отложений с составом реального осадка из узлов платформы ПА-А



Сепаратор - 1	
<i>Расчитано</i>	<i>Найдено</i>
CaCO ₃ , MgCO ₃	CaCO ₃ , MgCO ₃
BaSO ₄	BaSO ₄
Алюмосиликаты	Алюмосиликаты
Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄
	NaCl, KCl, CaCl ₂
	FeS

ЭДГ	
<i>Расчитано</i>	<i>Найдено</i>
CaCO ₃ , MgCO ₃	CaCO ₃ , MgCO ₃
BaSO ₄	BaSO ₄
Алюмосиликаты	Алюмосиликаты
Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄
	NaCl, KCl, CaCl ₂
	FeS

Рисунок 45 – Сравнение результатов расчета качественного состава неорганической части отложений с составом реального осадка из узлов платформы ПА-Б

К тому же, пузырьки газа, в основном, образуются на стенках оборудования, следствием этого является образование многочисленных границ раздела фаз, которые являются благоприятным условием для зарождения и роста кристаллов солей, и в осадок выпадает, в том числе, галит [69]. Появление в осадках сульфида железа (рисунки 40, 41) связано с микробиологическими процессами, протекающими в системе подготовки нефти. Этот процесс трудно моделировать, в том числе и в связи с особенностями пробоотбора: сульфид-ион в попутно добываемой воде необходимо определять непосредственно после отбора пробы.

Таким образом, сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает, что применение программных комплексов позволяет прогнозировать основные процессы солеобразования, протекающие в нефтепромысловом оборудовании, но не всегда способно учесть локальные изменения физико-химических параметров в различных точках нефтепромысловой системы, например образование галита или сульфат-редукцию. Прямые экспериментальные данные по составу осадков являются необходимыми при моделировании процессов осадкообразования, а также выбора способа ингибирования и удаления отложений солей.

Результаты исследований по прогнозированию процессов солеотложения в нефтепромысловом оборудовании платформ ПА-А и ПА-Б опубликованы в работах [209–211, 215, 216, 222–227].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен новый методический подход к исследованию физико-химических процессов осадкообразования в нефтепромысловом оборудовании морских нефтедобывающих платформ, включающий как численное моделирование солеотложения на основе информации о физико-химических параметрах вод, так и изучение состава осадков из нефтепромыслового оборудования, что позволяет получить наиболее полное представление о характере протекающих процессов.

2. Сравнение результатов моделирования состава солеотложений на основе информации о физико-химических параметрах вод и реальных осадков из нефтепромыслового оборудования показало, что применение программных комплексов позволяет прогнозировать образование карбонатов щелочноземельных металлов, алюмосиликатов натрия и калия, а также сульфата бария. Обнаружение сульфатов кальция и магния, а также хлоридов натрия, калия и кальция показывает, что расчет не учитывает ряд важных факторов, влияющих на физико-химические процессы, протекающие в системе. Поэтому экспериментальные данные по составу осадков являются необходимыми при моделировании процессов осадкообразования, определении оптимальных режимов смешивания вод, выборе способа ингибирования и удаления отложений солей.

3. Впервые экспериментально доказана возможность образования смешанного карбоната кальция и магния (магнезиального кальцита) в нефтепромысловом оборудовании морских нефтедобывающих платформ. Содержание магния в таких карбонатах варьирует от 3 до 10 % масс. С учетом объемов циркулирующих флюидов, образование магнезиального кальцита следует принимать в расчет при оценке солеотложения в трубопроводах и другом нефтепромысловом оборудовании.

4. Методом кластерного анализа на основании многолетних данных по физико-химическому составу пластовых, морских и технологических вод нефтедобывающих платформ ПА-А и ПА-Б проекта «Сахалин-2» разработан новый способ обнаружения поступления и расчета количества закачиваемых вод в продукции добывающих скважин.

Условные обозначения и сокращения

EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) – метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

SI (Saturation Index) – индекс насыщения раствора солью

TDS – общая минерализация

ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия

АСПО – асфальтосмолопарафиновые отложения

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГХ – газожидкостная хроматография

ДА – деаэратор

ДГ – дегазатор

ИХ – ионная хроматография

КЗЭ – капиллярный зональный электрофорез

КИН – коэффициент извлечения нефти

МВ – морская вода

НКК – низшие карбоновые кислоты

НКТ – насосно-компрессорные трубы

НМВ – насос морской воды

П – величина пересыщения раствора

ПА-А – платформа Пильтун-Астохская А (Моликпак, МРQ)

ПА-Б – платформа Пильтун-Астохская Б

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ППД – поддержание пластового давления

K_{sp} – произведение растворимости соли

РФА – рентгенофазовый анализ

Сеп. 1 / Сеп. 2 – сепаратор первой / второй ступени

СНД / ССД / СВД – сепаратор низкого / среднего / высокого давления

ЭДГ – электродегидратор

ЭД РФА – энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ

УФ-детектирование – детектирование в ультрафиолетовой области

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: Практическое руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011. – 294 с.
2. Саенко А.Е. Способы извлечения нефти из продуктивного пласта нефтегазовых месторождений на различных стадиях их разработки // Технология нефти и газа. 2015. № 11. С. 118–124.
3. Шахназаров Г.А., Каи С.А., Хаджиханов Б.А. Выбор оптимального способа закачки воды в пласт с целью извлечения дополнительного объема нефти // Нефтепромысловое дело. 2010. № 3. С. 28–31.
4. Кашавцев В. Е., Мищенко И. Т. Солеобразование при добычи нефти. М.: Орбита-М, 2004. – 433 с.
5. Velázquez J.C., Cruz-Ramirez J.C., Valor A., Venegas V., Caleyó F. Hallen J.M. Modeling localized corrosion of pipeline steels in oilfield produced water environments // Eng. Fail. Anal. 2017. Vol. 79. P. 216–231.
6. Crabtree M., Eslinger D., Fletcher P., Miller M., Johnson A., King G. Fighting Scale – Removal and Prevention // Oilfield Rev. 1999. Vol. 11. № 3. P. 30–45.
7. Панарин А.Т. Новые подходы к технологии разработки на поздней стадии // Георесурсы. 2013. № 4 (54). С. 54–56.
8. Merdhan A.B., Mohd Yassin A.A. Study of scale formation due to incompatible water // J. Teknol. 2008. Vol. 49(F). P. 9–26.
9. Mahmoud M., Elkatatny S., Abdelgawad K. Z. Using high- and low-salinity seawater injection to maintain the oil reservoir pressure without damage // J. Pet. Explor. Prod. Technol. 2017. Vol. 7, P. 589–596.
10. Dastgheib S.A., Knutson C., Yang Y., Salih H.H. Treatment of produced water from an oilfield and selected coal mines in the Illinois Basin // Int. J. Greenh. Gas Control. 2016. Vol. 54. P. 513–523.
11. Olajire A.A. A review of oilfield scale management technology for oil and gas production // J. Pet. Sci. Eng. 2015. Vol. 135. P. 723–737.

12. Бурдынь Т.А. Химия нефти, газа и пластовых вод: изд. 2-е перераб. и доп. М.: Недра, 1978. – 279 с.
13. Федорова А.Ф., Шиц Е.Ю. Методический комплекс по изучению химической совместимости пластовых флюидов с системами ППД // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2011. Т. 54, № 3. С. 88–91.
14. Сургучев М.Л., Горбунов А.Т. Методы извлечения остаточной нефти. М.: Недра, 1991. – 347 с.
15. Антониади Д.Г., Савенок О.В. Факторы, затрудняющие добычу нефти (ФЗДН): классификация и систематизация // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2012. № 6. С. 22–27.
16. Кошелев А.В., Ли Г.С., Катаева М.А. Оперативный гидрохимический контроль за обводнением пластовыми водами объектов разработки Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения // Вести газовой науки. 2014. № 3 (19). С. 106–115.
17. Ивановский В. Н., Сабиров А.А., Донской Ю.А., Якимов С.Б., Исрафилов Р.Т. Новый концептуальный подход к защите погружного оборудования от солеотложений // Территория Нефтегаз. 2013. № 9. С. 1–5.
18. Всеволожский В.А., Киреева Т.А. Влияние глубинных газопаровых флюидов на формирование состава пластовых вод нефтегазовых месторождений // Вестн. Моск. Ун-та. 2010. Сер. 4, № 3. С.57–62.
19. Jing G., Tang S., Li X., Wang, H. The analysis of scaling mechanism for water-injection pipe columns in the Daqing Oilfield // Arab. J. Chem. 2013. Vol. 10, suppl. 1. P. 1235–1239.
20. Чертовских Е.О., Кунаев Р.У., Качин В.А., Карпиков А.В. Отложения гипса при добычи нефти и газа на Верхнечонском нефтегазоконденсатном месторождении // Вестник ИрГТУ. 2013. № 12 (83). С. 143–148.
21. Альтовский М.Е. Подземное испарение и формирование химического, состава высокоминерализованных подземных вод // Труды Всесоюзн.н.-и.ин-та гидрогеол.и инж.геол. Новая серия. 1964. № 9. С.176–188.

22. Попов С.Н., Исаева Г.Ю. Современные возможности прогноза техногенного солеотложения при разработке месторождений углеводородов // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика. 2011. № 2 (4). С. 1–7.
23. Wolff-Boenisch D., Evans K. Geochemical modelling of petroleum well data from the Perth Basin. Implications for potential scaling during low enthalpy geothermal exploration from a hot sedimentary aquifer // Appl. Geochemistry. 2013. № 37. P. 12–28.
24. Мендибаев А.М., Телин А.Г. Исследование солеотложения в системе ППД Узеньского нефтяного месторождения // Нефтепромысловое дело. 2011. № 9. С. 44–48.
25. Naseri S., Moghadasi J., Jamialahmadi M. Effect of temperature and calcium ion concentration on permeability reduction due to composite barium and calcium sulfate precipitation in porous media // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2015. Vol. 22. P. 299–312.
26. Khormali A., Petrakov D.G., Javad M., Moein A. Experimental analysis of calcium carbonate scale formation and inhibition in waterflooding of carbonate reservoirs // J. Pet. Sci. Eng. 2016. Vol. 147. P. 843–850.
27. Овчинников А.М. Общая гидрогеология: Изд. 2-е., испр. и доп. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр, 1955. – 385 с.
28. Абукова Л.А. Технология автоматизированного выбора метода изучения минерального солеотложения в пластовых и скважинных условиях // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2002. № 5. С. 90–94.
29. Миненко В.Г., Двойченкова Г.П. Применение кальций-хлоридных рассолов карьера «Удачный» в условиях эксплуатации Иреляхского нефтяного месторождения // ГИАБ. 2007. № 3. С. 372–380.
30. Su B., Dou M., Gao X., Shang Y., Gao C. Study on seawater nanofiltration softening technology for offshore oilfield water and polymer flooding // Desalination. 2012. Vol. 297. P. 30–37.
31. Хавкин А.Я. Наноявления в нефтегазодобыче // Вестник РАН. 2009. Т. 79, № 6. С. 519–522.

32. Mohammad Salehi M., Omidvar P., Naeimi F. Salinity of injection water and its impact on oil recovery absolute permeability, residual oil saturation, interfacial tension and capillary pressure // *Egypt. J. Pet.* 2017. Vol. 26, № 2. P. 301–312.
33. Al-Attar H.H., Mahmoud M.Y., Zekri A.Y., Almehaideb R., Ghannam M. Low-salinity flooding in a selected carbonate reservoir: Experimental approach. *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* 2013. Vol. 3, № 2. P. 139–149.
34. Yildiz H.O., Morrow N.R. Effect of brine composition on wettability and oil recovery of a prudhoe bay crude oil // *J. of Canadian Petroleum Technology.* 1999. № 1. P. 26–31.
35. Злобин А.А., Юшков И.Р. О механизме гидрофобизации поверхности пород-коллекторов нефти и газа // *Вестн. Перм. ун-та.* 2014. № 3. С. 68–79.
36. Tang G., Morrow N.R. Injection of Dilute Brine and Crude Oil/Brine/Rock Interactions / *Environmental Mechanics: Water, Mass and Energy Transfer in the Biosphere. Geophys. Monogr. Ser. Vol. 129.* – *Environmental Mechanics: Water, Mass and Energy Transfer in the Biosphere. Geophys. Monogr. Ser., vol. 129.* – Washington: American Geophysical Union. 2002. P. 171–179.
37. Карцев А.А., Вагин С.Б., Абукова Л.А. Теоретические основы нефтегазовой гидрологии // *Георесурсы. Геоэнергетика. Геополитика.* 2011. № 2 (4). С. 1–8.
38. Buckley J.S., Morrow N.R. Improved Oil Recovery by Low - Salinity Waterflooding // *Journal of Petroleum Technology.* 2011. № 2. P. 106–113.
39. Кожевников А.В. Влияние минерализации пластовых вод на проницаемость и нефтеотдачу коллекторов // *Научный форум. Сибирь.* 2016. Т. 2, № 3. С. 64–66.
40. Гаджиев Ф.М., Атакишева Н.А. Исследование химического состава смеси пластовой воды свиты «Перерыва» месторождения «Гюнешли» с водой Каспийского моря // *SOCAR Proceedings.* 2012. № 1. С. 30–40.
41. Шарф И.В., Гринкевич Л.С. Производство углеводородного сырья России: проблемы и перспективы // *Вестн. Том. гос. ун-та.* 2010. № 340. С. 159–163.
42. Зибарева Н.Е. Экологические аспекты комплексного использования ресурсов пластовых вод нефтяных месторождений Томской области // *Вестник науки Сибири.* 2012. № 1(2). С. 5–9.

43. Семенова Т.В. Изменение ионно-солевого состава пластовых вод на стадии разработки месторождений южных нефтегазоносных районов Тюменской области // Известия ВУЗов. Нефть и газ. 2002. № 5. С. 65–70.
44. Ruan Z., Yu B., Wang L., Pan Y., Tan G. Prediction of buried calcite dissolution in the Ordovician carbonate reservoir of the Tahe Oilfield, NW China: Evidence from formation water // Chemie der Erde – Geochemistry. 2013. Vol. 73, № 4. P. 469–479.
45. Yang X., Li W., Guo L., Liu X., Feng H. Prediction of CaCO₃ scaling in water injection wellbore // Appl. Therm. Eng. 2016. Vol. 98. P. 532–540.
46. Hu Y.-S. Min C. Identification and modeling of geochemical reactions occurring within the sandstone reservoir flooded by seawater // Pet. Sci. Technol. 2016. Vol. 34, № 17–18. P. 1595–1601.
47. Eseosa A., Atubokiki A. Prediction and Monitoring of Oilfield Carbonate Scales Using Scale Check // SPE Annual International Conference and Exhibition. 2011. P. 1–10.
48. Moghadasi J., Muller-Steinhagen H., Jamaialahmadi M., Sharif A. Oil Reservoirs and Production Equipment due to Injection of Incompatible Waters // Asia-Pacific J. Chem. Eng. 2006. Vol. 14, № 3–4. P. 545–566.
49. Awadh S.M. Physico-chemical Characterization and Salinity Distribution of the Oilfield Water in the Upper Member of Zubair Sandstones in Rumaila North Oilfield, Southern Iraq // IJOGST. 2018. Vol. 7, № 1. P. 20–39.
50. Azizi J., Shadizadeh S.R., Manshad A.K., Jadidi N. Effects of pH and temperature on oilfield scale formation // IJOGST. 2018. Vol. 7, № 3. P. 18–31.
51. Сухарев Г.М. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М.:Недра, 1971. – 304 с.
52. Всеволожский В.А. Основы гидрогеологии. М.: Изд-во МГУ, 2007. – 448 с.
53. Заливин В.Г. Осложнения при бурении нефтегазовых скважин. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2013. – 247 с.
54. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 1953. – 295 с.
55. Шварцев С.Л. Общая гидрогеология. М.: Недра, 1996. – 424 с.

56. Самтанова Д.Э. Характеристика пластовых вод нефтяных месторождений республики Калмыкия как приоритетных загрязнителей при нефтедобыче: дисс. ...канд. хим. наук. / ИГХТУ. Элиста, 2016. – 175 с.
57. Маркин А.Н., Низамов Р.Э. CO₂-коррозия нефтепромыслового оборудования. М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. – 188 с.
58. Латышев А.А. Разработка и применение оптических методов исследования пластовых флюидов для повышения эффективности освоения глубокозалегающих нефтегазоконденсатных месторождений: дисс. ...канд. техн. Наук / ВНИИГАЗ. Ухта, 2003. – 155 с.
59. Маркин А.Н., Суховерхов С.В., Бриков А.В. Нефтепромысловая химия: аналитические методы. Южно-Сахалинск: Сахалинская областная типография, 2013. – 156 с.
60. ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб. 2001. – 35 с.
61. ASTM D 3370-08. Standard Practices for Sampling Water from Closed Conduits. 2003. – 5 p.
62. Барсуков В.И., Краснова А.В. Применение метода атомно-абсорбционной спектроскопии для анализа различного состава воды // Вестник ТГТУ. 2014. Т. 20, № 1. С. 110–116.
63. Fukushi K., Takeda S., Chayama K., Wakida S. Application of capillary electrophoresis to the analysis of inorganic ions in environmental samples // J. Chromatogr. A. 1999. Vol. 834. P. 349–362.
64. TOMIĆ T., Nasipak N. Application of ion chromatography in oilfield water analysis // The Holistic Approach to Environment. 2012. № 2. P. 41–48.
65. Vazirian M.M., Charpentier T.V.J., de Oliveira Penna M., Neville A. Surface inorganic scale formation in oil and gas industry: As adhesion and deposition processes // J. Pet. Sci. Eng. 2016. Vol. 137. P. 22–32.
66. Garba M.D., Sulaiman M.S. Oilfield Scales Treatment and Managerial Measures in the Fight for Sustainable Production // PTDJ. 2014. Vol. 2. P. 19–37.
67. Wang X., Xu J., Sun C., Yan M.C. Effect of oilfield produced water on corrosion of pipeline // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. Vol. 10. P. 8656–8667.

68. Deyab M.A. Efficiency of cationic surfactant as microbial corrosion inhibitor for carbon steel in oilfield saline water // *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 255. P. 550–555.
69. Чертовских Е. О., Качин В. А., Карпиков А. В. Отложения галита при добычи нефти и газа на Верхнечонском нефтегазоконденсатном месторождении // *Вестник ИрГТУ.* 2013, № 5. С. 82–91.
70. Быстрова О. Н. Анализ глубинных коррозионных язв на углеродистой стали в растворах хлоридов // *Вестник КТУ.* 2014. Т. 17, № 20. С. 302–306.
71. ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов. 1974. – 7 с.
72. Zhang F., Hinrichsen C., Kan A., Wang W., Wei W., Dai Z., Tomson M. Calcium sulfate scaling risk and inhibition for a steamflood project // *SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition.* 2016. – 15 p.
73. Никаноров А.М. Гидрохимия. СПб.: Гидрометеиздат, 2001. – 444 с.
74. Hubert C., Voordouw G. Oil field souring control by nitrate-reducing *Sulfurospirillum* spp. that outcompete sulfate-reducing bacteria for organic electron donors // *Appl. Environ. Microbiol.* 2007. Vol. 73, № 8. P. 2643–2652.
75. Duque Z., Ibars J.R., Sarró M.I., Moreno D.A. Comparison of sulphide corrosivity of sulphate- and non-sulphate-reducing prokaryotes isolated from oilfield injection water // *Mater. Corros.* 2013. Vol. 64, № 4. P. 314–320.
76. ГОСТ 52964-2008. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов. 2010. – 10 с.
77. ГОСТ 26449.1-85. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод. 1987. – 45 с.
78. Tomson M.B., Kan A.T., Fu G., Cong L. Measurement of Total Alkalinity and Carboxylic Acid and Their Relation to Scaling and Corrosion // *SPE Journal.* 2006. Vol. 11, № 1. P. 1–11.
79. Cornish Shartau S., Yurkiw M., Lin S., Grigoryan A., Lambo A., Park H., Voordouw G. Ammonium concentrations in produced waters from a mesothermic oil field subjected to nitrate injection decrease through formation of denitrifying biomass and anammox activity // *Appl. Environ. Microbiol.* 2010. Vol. 76, № 15. P. 4977–4987.

80. Hubert C., Voordouw G. Oil field souring control by nitrate-reducing *Sulfurospirillum* spp. that outcompete sulfate-reducing bacteria for organic electron donors // *Appl. Environ. Microbiol.* 2007. Vol. 73, № 8. P. 2643–2652.
81. ГОСТ 33045-2014. Методы определения азотсодержащих веществ. 2014. –24 с.
82. ГОСТ 52181-2003. Вода питьевая. Определение содержания анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза. 2004. – 14 с.
83. Paus P.E. Determination of Some Heavy Metals in Sea Water by Atomic Absorption Spectrophotometry // *Z. Anal. Chem.* 1973. Band 264, heft 2. P. 118–122.
84. Магадова Л.А., Давлетшина Л.Ф., Пахомов М.Д., Давлетов З.Р. Осадкообразование при взаимодействии кислотных составов с минералами терригенного коллектора // *Нефтепромысловое дело.* 2015. № 9. С. 31–36.
85. Королева Ю.В. Микроэлементы в нефтях месторождений калининградской области // *Вестник БФУ им. И. Канта. Естественные и медицинские науки.* 2007. № 1. С. 68–72.
86. Самедова Ф.И., Гусейнова Б.А., Кулиев А.Д., Алиева Ф.З. Микроэлементный состав нефтей некоторых новых месторождений южного Каспия // *Нефтехимия.* 2009. Т. 49, № 4. С. 306–309.
87. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М: Техносфера, 2009. – 783 с.
88. Wu Y., Jiang Y., Wang F., Han D. Extraction of chromium, copper and cadmium in environmental samples using cross-linked chitosan- bound fec nano-particles as solid-phase extractant and determination by flame atomic absorption spectrometry // *At. Spectrosc.* 2007. Vol. 28, № 5. P. 183–188.
89. ASTM D 3561-02. Standard Test Method for Lithium, Potassium, and Sodium Ions in Brackish Water, Seawater, and Brines by Atomic Absorption Spectrophotometry. 2007. – 11 p.
90. Kadnar R., Rieder J. Determination of anions in oilfield waters by ion chromatography // *J. Chromatogr. A.* 1995. Vol. 706. P. 301–305.

91. Thomas D., Rohrer J. Determination of Inorganic Cations and Ammonium in Environmental Waters by Ion Chromatography Using the Dionex IonPac CS16 Column: Application Note 141. Sunnyvale: Thermo Fisher Scientific. 2012. – 6 p.
92. Jackson P.E. Ion Chromatography in Environmental Analysis // Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. P. 2779–2801.
93. El-Said M., Ramzi M., Abdel-Moghny T. Analysis of oilfield waters by ion chromatography to determine the composition of scale deposition // Desalination. 2009. Vol. 249. P. 748–756.
94. Fa Y., Yu Y., Li F., Du F. Simultaneous detection of anions and cations in mineral water by two dimensional ion chromatography // J. Chromatogr. A. 2018. Vol. 1554. P. 123–127.
95. Singh R., Abbas N., Smesko S. Suppressed ion chromatographic analysis of anions in environmental waters containing high salt concentrations // J. Chromatogr. A. 1996. Vol. 733. P. 73–91.
96. Колотилина Н.К., Долгоносов А.М. Определение йодид-иона в минерализованной природной воде методом изократической ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, № 5. С. 610–615.
97. John D. Pfaff. Determination of inorganic anions by ion chromatography. Cincinnati: U.S. Environmental protection agency, 1993. – 28 p.
98. Рождественский Е.А., Кувшинов В.А., Филатов Д.А. Определение ионного состава пластовых вод методом капиллярного электрофореза // Приволжский научный вестник. 2012. № 5(9). С. 3–7.
99. Tangen A., Lund W., Buhl Frederiksen R. Determination of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} in mixtures of seawater and formation water by capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A. 1997. Vol. 767. P. 311–317.
100. Timerbaev A.R. Recent trends in capillary electrophoresis of inorganic ions: From individual to multiple elemental species analysis // Electrophoresis. 2007. Vol. 28. P. 3420–3435.

101. Сургутскова А. Г., Бурмакина Г. В., Сурсякова В. В. Применение метода высокоэффективного капиллярного электрофореза для мониторинга анионного состава пресноводных экосистем на примере реки Енисея // Журнал СФИ. Серия: химия. 2009. Т. 2, № 3. С. 266–274.
102. Полякова Е. В., Шуваева О. В. Определение неорганических анионов методом капиллярного электрофореза с необращенным электроосмотическим потоком // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13, № 3. С. 147– 52.
103. Enning D., Garrelfs J. Corrosion of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria: New Views of an Old Problem // Appl. Environ. Microbiol. 2014. Vol. 80. P. 1226–1236.
104. Jaffrezo J., Calas N. Bouchet M. Carboxylic acids measurements with ionic chromatography // Atmos. Environ. 1998. Vol. 32. P. 2705–2708.
105. Lenore S. Clescerl, Arnold E. Greenberg, Andrew D. Eaton. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington: Amer Public Health Assn, 1999. – 541 p.
106. Бейли Б., Крабтри М., Тайри Д., Кучук Ф., Романо К., Рудхарт Л., Элфик Д. Диагностика и ограничение водопритоков // Нефтегазовое обозрение. 2001. № 1. С. 44–67.
107. Кудряшова Д.А. Использование вероятностно-статистических методов для определения источников обводнения скважин-кандидатов для водоизоляционных работ (на примере Визейского объекта месторождения Пермского края) // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2018. Т. 17, №1. С. 26–36.
108. Шпан В.Я., Вафин Б.И., Сагитов Д.К., Литвин В.В., Сарваров А.Р. Анализ характера преждевременного обводнения продукции скважин, эксплуатирующих карбонатные коллекторы // Нефтепромысловое дело. 2008. № 6. С. 21–25.
109. Serres-Piole C., Preud'homme H., Moradi-Tehrani N., Allanic C., Jullia H., Lobinski R. Water tracers in oilfield applications: Guidelines // J. Pet. Sci. Eng. 2012. Vol. 98–99. P. 22–39.
110. Конев Д.А. Исследование нефтяных пластов с помощью индикаторного метода // Современные наукоемкие технологии. 2014. № 7. С. 23–26.

111. Патент РФ 1208195. Способ выявления притока посторонней воды в добывающей скважине / Волобуев Г.П., Негиевич В.Д. № 3729436; заявл. 20.04.1984; опубл. 30.01.1986, Бюл. № 4. – 3 с.
112. Крец В.Г., Шадрина А.В. Основы нефтегазового дела. Томск: Издательство ТПУ, 2010. – 181 с.
113. Краснов И.И., Ваганов Е.В., Инякина Е.И., Катанова Р.К., Томская В.Ф. Диагностика источников водопритока и перспективы технологий ограничения прорыва воды в скважины // Нефть и газ: опыт и инновации. 2019. Т. 3, №1. С. 20–34.
114. Симчера В.М. Методы многомерного анализа статистических данных. М.: Финансы и статистика, 2008. – 399 с.
115. Пушкарева Я.Н., Следзевская А.Б., Пантелеймонов А.В., Титова Н.П., Юрченко О.И., Иванов В.В., Холин Ю.В. Идентификация образцов воды источников и рек г. Харьков: сравнение методов многомерного анализа данных // Вестник МГУ. Серия «Химия». 2012. Т. 53, № 6. С. 405–412.
116. Кривошеков С.Н., Галкин В.И., Волкова А.С. Разработка вероятностно-статистической методики прогноза нефтегазоносности структур // Нефтепромысловое дело. 2010. № 7. С. 28–31.
117. Павлович Д.В. О применении кластерного анализа для идентификации проб попутного газа на месторождении с газовой шапкой // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2005. № 5–6. С. 81–83.
118. Джордан М, Макей Э. Предотвращение отложения солей в процессе добычи нефти на глубоководных месторождениях // Нефтегазовые технологии. 2006. № 1. С. 44–48.
119. El Hajj H., Pal O., Zoghbi B. Compositional Analysis and Treatment of Oilfield Scales. SPE Saudi Arab. Sect. Annu. Tech. Symp. Exhib. 21–23 April 2015. 5 p.
120. Xiaoyan L., Jungang L., Qianya Z., Jinlai F., Yingli L. Jingxin S. The analysis and prediction of scale accumulation for water-injection pipelines in the Daqing Oilfield // J. Pet. Sci. Eng. 2009. Vol. 66, № 3–4. P. 161–164.

121. Binmerdhah A.B. Study of scale formation due to incompatible water // *J. Teknol.* 2008. Vol. 49 (F). P. 9–26.
122. Rawahi Y.M.Al, Shaik F., Rao L.N. Studies on Scale Deposition in Oil Industries & Their Control // *Int. J. Innov. Res. Sci. Technol.* 2017. Vol. 3, № 12. P. 152–167.
123. Ooshima H., Igarashi K., Iwasa H., Yamamoto R. Structure of supersaturated solution and crystal nucleation induced by diffusion // *J. Cryst. Growth.* 2013. Vol. 373. P. 2–6.
124. Шангараева Л.А., Петухов А.В. Прогнозирование образования отложений солей в нефтяных скважинах // *Современные проблемы науки и образования.* 2013. № 6. С. 1–7.
125. Гуськова И.А., Павлова А.И., Емельянычева С.Е. О проблемах формирования асфальтосмолопарафиновых отложений в трубопроводах и резервуарах, имеющих защитные антикоррозионные покрытия // *Нефтепромысловое дело.* 2010. № 9. С. 45–48.
126. Robertson J.O., Chilingar G.V. Environmental aspects of oil and gas production. – MA: Scrivener Publishing, 2017. – 416 p.
127. Суховерхов С.В., Бриков А.В., Маркин А.Н. Показатели качества моноэтиленгликоля в системах регенерации гликоля морских нефтедобывающих платформ // *Нефтепромысловое дело.* 2015. № 3. С. 36–42.
128. Ракитин А.Р., Фофанов Б.В., Горбунов В.Ф. Предотвращение АСПО на месторождениях ООО "Лукойл-Пермь". Физико-химическая характеристика осложненного фонда скважин и исследование эффективности применяемых ингибиторов АСПО // *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений.* 2005. № 5–6. С. 107–109.
129. Чеботников В.А., Галикеев Р.М. Моделирование образования АСПО на стенках насосно-компрессорных труб в зависимости от различных параметров режима работы // *Нефтепромысловое дело.* 2010. № 4. С. 44–47.
130. Rogel E., Ovalles C., Vien J., Moir M. Asphaltene characterization of paraffinic crude oils // *Fuel.* 2016. Vol. 178. P. 71–76.

131. Назаренко В.Н., Назаренко Л.Г., Шутов А.А. Экспериментальные исследования выпадения АСПО на действующем нефтепроводе при перекачке парафинистой нефти, обработанной различными депрессорными присадками // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2003. № 62. С. 16–22.
132. Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Нефтегазовое дело. 2011. № 1. С. 268–284.
133. Ольховская В.А., Песков А.В., Ермошкин А.А., Гритчина В.В. Диагностирование состава солевых отложений методами рентгендифрактометрического и энергодисперсионного микроанализа // Нефтепромысловое дело. 2010. № 5. С. 44–52.
134. Schausberger P., Mustafa G.M., Leslie G., Friedl A. Scaling prediction based on thermodynamic equilibrium calculation – scopes and limitations // Desalination. 2009. Vol. 244, № 1–3. P. 31–47.
135. He S., Oddo J., Tomson M. The Nucleation Kinetics of Barium Sulfate in NaCl Solutions up to 6 m and 90 degrees // J. Colloid Interface Sci. 1995. Vol. 174. P. 319–326.
136. Бабилова А.И. Прогнозирование отложения сульфатных солей при добыче нефти (на примере Ардалинской группы месторождений): дисс. ...канд. техн. Наук / УГТУ. Ухта, 2012. – 100 с.
137. Sorbie K.S., Mackay E.J. Mixing of injected, connate and aquifer brines in waterflooding and its relevance to oilfield scaling // J. Pet. Sci. Eng. 2000. Vol. 27, № 1–2. P. 107–116.
138. Yuan D., Hou J., Song Z., Luo M., Zheng Z. Residual oil distribution characteristic of fractured-cavity carbonate reservoir after water flooding and enhanced oil recovery by N₂ flooding of fractured-cavity carbonate reservoir // J. Pet. Sci. Eng. 2015. Vol. 129. P. 15–22.
139. Vazquez O., Fursov I., Mackay E. Automatic optimization of oil field scale inhibitor squeeze treatment designs // J. Pet. Sci. Eng. 2016. Vol. 147. P. 302–307.

140. Сыдыков Ж. Д., Самбаева Д. А., Толоконникова Л. И., Маймеков З. К. Образование арагонита и кальцита в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ - воздух при различной минерализации раствора // Наука, новые технологии и инновации. 2008. № 3–4. С. 220–224.
141. Chen T., Neville A., Yuan M. Assessing the effect of Mg^{2+} on CaCO_3 scale formation-bulk precipitation and surface deposition // J. Crystal Growth. 2004. Vol. 275. P. 1341–1347.
142. Ридер Р.Дж. Карбонаты. Минералогия и химия. – М: Мир, 1987. – 495 с.
143. Muryanto S., Bayuseno A., Ma H., Usamah M. Calcium carbonate scale formation in pipes: effect of flow rates, temperature and malic acid as additives on the mass and morphology of the scale // Procedia Chem. 2014. Vol. 9. P. 69–76.
144. Wang Q., Liang F., Al-nasser W., Al-dawood F. Laboratory study on efficiency of three calcium carbonate scale inhibitors in the presence of EOR chemicals // Petroleum. 2018. Vol. 4, № 4. P. 375–384.
145. Coto B., Martos C., Peña J., Rodríguez R., Pastor G. Effects in the solubility of CaCO_3 : Experimental study and model description // Fluid Phase Equilib. 2012. Vol. 324. p. 1–7.
146. Adewusi V.A. Studies on carbonate deposition in oilfield operations. Pet. Sci. Technol. 2002. Vol. 20, № 5–6. P. 465–483.
147. Dyer S., Graham G. The effect of temperature and pressure on oilfield scale formation // J. Pet. Sci. Eng. 2002. Vol. 35. P. 95–107.
148. Fan M.M., Liu H.F., Dong Z.H. Microbiologically influenced corrosion of X60 carbon steel in CO_2 -saturated oilfield flooding water // Materials and Corrosion. 2013. Vol. 64, № 3. P. 242–246.
149. Menzri R., Ghizellaoui S., Tlili M. Calcium carbonate inhibition by green inhibitors: Thiamine and Pyridoxine // Desalination. 2017. Vol. 404. P. 147–154.
150. Денисова А.В., Глущенко В.Н., Пислегина Д.С. Ингибиторы солеотложений для месторождений ОАО «ТНК-Нягань» и РУП «ПО Белоруснефть» // Вестник Пермского Государственного Технического университета. Химическая технология и биотехнология. 2009. Т. 9. С. 203–209.

151. Silva I.B., Queiroz Neto J.C., Petri D.F.S. The effect of magnetic field on ion hydration and sulfate scale formation // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015. Vol. 465. P. 175–183.
152. Хайбуллин Д.М., Подъяпольский А.И., Мурзагулов В.Р., Хафизов Н.Н., Эпштейн А.Р. Электрохимический метод предотвращения солеотложений в установках электропогружных центробежных насосов // *Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов*. 2008. № 4. С. 26–30.
153. Камалетдинов Р.С. Обзор существующих методов предупреждения и борьбы с солеотложением в погруженном оборудовании // *Инженерная практика*. 2009. Пилотный выпуск. С. 12–15.
154. Крылов Г.В., Болотов А.А. Ультразвуковая технология предупреждения солеотложений в системе регенерации метанола // *Энергосбережение и водоподготовка*. 2005. № 6. С. 20–21.
155. Жихарев Ю.Н., Перекупка А.Г., Закирова А.И. Изучение взаимного влияния ингибиторов солеотложения и коррозии // *Вестник ТюмГУ*. 2007. № 3. С. 129–138.
156. Yan F., Zhang F., Bhandari N., Wang L., Dai Z., Zhang Z., Liu Y., Ruan G., Kan A., Tomson M. Adsorption and precipitation of scale inhibitors on shale formations // *J. Pet. Sci. Eng.* 2015. Vol. 136. P. 32–40.
157. Liu Y., Kan A., Zhang Z., Yan C., Yan F., Zhang F., Bhandari N., Dai Z., Ruan G., Wang L., Greenberg J. An assay method to determine mineral scale inhibitor efficiency in produced water // *J. Pet. Sci. Eng.* 2016. Vol. 143. P. 103–112.
158. Акмалетдинова Д.Х. Методы борьбы с отложениями неорганических солей на скважинах Бураевского месторождения // *Научный журнал*. 2017. № 3. С. 15–18.
159. Сагирова Л.Р. Прогнозирование и способы предупреждения отложения солей при добычи нефти (на примере месторождений ОАО «Газпром Нефть»): дисс. ...канд. техн. Наук / УГНТУ. Уфа. 2012. – 116 с.
160. Guan H. Carbonate Scaling Prediction: the Importance of Valid Data Input // *Corrosion*. 2010. Vol. 5. P. 1–17.

161. Wangen M., Sagen J., Bjørnstad T., Johansen H., Souche A. Models for Calcium Carbonate Precipitation in the Near-Well Zone by Degassing of CO₂ // *Open Pet. Eng. J.* 2016. Vol. 9. P. 178–194.
162. Шангараева Л.А., Петухов А.В. Кинетика формирования солеотложений сульфата бария при самопроизвольном его осаждении в пересыщенных водных растворах // *Нефтегазовое дело.* 2012. Т. 10, № 1. С. 22–26.
163. Bukuaghangin O., Sanni O., Kapur N., Huggan M., Neville A., Charpentier T. Kinetics study of barium sulphate surface scaling and inhibition with a once-through flow system // *J. Pet. Sci. Eng.* 2016. Vol. 147. P. 699–706.
164. Amiri M., Moghadasi J., Jamialahmadi M., Shahri M.P. The study of calcium sulfate scale formation during water injection in iranian oil fields at different pressures // *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 2013. Vol. 35, № 7. P. 648–658.
165. Ивановский В.Н. Анализ существующих методик прогнозирования солеотложения на рабочих органах УЭЦН // *Инженерная практика.* 2009. Пилотный выпуск. С. 8–11.
166. Oddo J.E., Tomson M.B. Method for predicts well bore scale, corrosion // *OGJ.* 1998. Vol. 96, № 23. P. 107–114.
167. Bahadori A., Zahedi G., Zendehboudi S. Estimation of potential barium sulfate (barite) precipitation in oilfield brines using a simple predictive tool // *Environ. prog. sustain.* 2013. Vol. 32, № 3. P. 860–865.
168. Kamari A., Gharagheizi F., Bahadori A., Mohammadi A.H. Rigorous modeling for prediction of barium sulfate (barite) deposition in oilfield brines // *Fluid Phase Equilib.* 2014. Vol. 366. P. 117–126.
169. Yan F., Dai Z., Ruan G., Alsaiani H., Bhandari N., Zhang F., Liu Y., Zhang Z., Kan A., Tomson M. Barite scale formation and inhibition in laminar and turbulent flow: A rotating cylinder approach // *J. Pet. Sci. Eng.* 2017. Vol. 149. P. 183–192.
170. Verri G., Sorbie K.S., Silva D. A rigorous general work flow for accurate prediction of carbonate and sulphide scaling profiles in oil and gas wells // *J. Pet. Sci. Eng.* 2017. Vol. 156. P. 673–681.

171. Langelier W.F. The analytical control of anticorrosion water treatment // J. Amer. Water Works Assoc. 1936. Vol. 28, № 10. P. 1500–1521.
172. Ryznar J.W. A new Index for Determination Amount of Calcium Carbonate Scale Formed by Water // J. Am. Water Works Assoc. 1944. Vol. 36. P. 472–486.
173. Stiff H.A., Davis L.E. A Method for Predicting The Tendency of Oil Field Waters to Deposit Calcium Carbonate // Transactions AIME. 1952. Vol. 195. P. 213–216.
174. Oddo J.E., Tomson M.B. Simplified Calculation of CaCO₃ Saturation at High Temperatures and Pressures in Brine Solutions // J. Pet. Tech. 1982. July. P. 1583–1590.
175. Исаева Г.Ю. Основные проблемы оценки солеотложения при разработке гидротермальных ресурсов // Труды Института геологии ДНЦ РАН. 2009. № 55. С. 156–158.
176. Намиот А.Ю. Фазовые равновесия при добычи нефти. М: Недра, 1976. – 183 с.
177. Бриль Д.М., Рашитова Р.А. Упрощенный метод прогнозирования выпадения осадка карбоната кальция в сточных водах нефтепромыслов // Нефтяное хозяйство. 1985. № 2. С. 30–33.
178. Заводнов С.Г. Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах. Л: Гидрометеиздат, 1965. – 120 с.
179. Маричев Ф.Н., Ким В.К., Глазков А.А. Предупреждение и борьба с отложением солей в нефтепромысловом оборудовании на Самотлорском месторождении // Нефтепромысловое дело: Обзор информ. Вып. 13. М: ВНИИОЭНГ, 1982. – 39 с.
180. Маринин Н.С., Ярышев Г.М., Михайлов С.А. Методы борьбы с отложениями солей. – М: ВНИИОЭНГ, 1980. – 55 с.
181. ОСТ 39-230-89 Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение размера частиц механических примесей. – М. Введ. 01.07.1990.
182. ОСТ 39-231-89 Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение содержания механических примесей в речных и промысловых водах. – М. Введ. 01.07.1990.

183. ОСТ 39-228-89 Вода для заводнения нефтяных пластов. Оценка совместимости закачиваемой воды с пластовой водой и породой продуктивного пласта. – М. Введ. 01.07.1990. – 13 с.
184. ОСТ 39-229-89 Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение совместимости закачиваемых и пластовых вод по кальциту и гипсу расчетным методом. – М. Введ. 01.07.1990. – 14 с.
185. Ситников А. В., Сенникова О.В., Жирнов М.В., Мелкозерова А.В., Ешану И.П. Прогнозирование солеотложения при смешивании различных типов вод в системе поддержания пластового давления // Нефтяное хозяйство. 2007. № 9. С. 64–65.
186. Панов В.А., Емков А.А., Позднышев Г.Н. Оценка склонности пластовых вод к отложению гипса в нефтепромысловом оборудовании // Нефтяное хозяйство. 1980. № 2. С. 39–40.
187. Falode O., Udombosu C., Ebere F. Prediction of Oilfield Scale formation Using Artificial Neural Network (ANN) // Adv. Res. 2016. Vol. 7, № 6. P. 1–13.
188. Parkhurst D.L., Apello C.A.J. Description of input and examples for phreeqc version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations // U.S. Geological Survey Techniques and Methods. 2013. Book 6, chap. A43. – 497 p.
189. Zermeno-Motante M., Nieto-Delgado C., Cannon F., Cash C., Wunz C. Chemical modeling for precipitation from hypersaline hydrofracturing brines // Water Res. 2016. Vol. 103. P. 233–244.
190. Mosley L.M., Daly R., Palmer D., Yeates P., Dallimore C., Biswas T., Simpson S.L. Predictive modelling of pH and dissolved metal concentrations and speciation following mixing of acid drainage with river water // Appl Geochem. 2015. Vol. 59. P. 1–10.
191. Mahani H., Keya A.L., Berg S., Bartels W.B., Nastralla R., Rossen W. Driving mechanism of low salinity flooding in carbonate rocks // 77th EAGE Conference & Exhibition including SPE Europec, Madrid, Spain. 2015. P. 210–236.

192. Jan-Helge R., Bischoff C., Biester H. Comparing Modeled and Measured Mercury Speciation in Contaminated Groundwater: Importance of Dissolved Organic Matter Composition // *Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 50. P. 7508–7516.
193. Toran L., Grandstaff D. PHREEQC and PHREEQCI: Geochemical Modeling with an Interactive Interface // *Ground Water*. 2002. Vol. 40, № 5. P. 462–464.
194. Фетисов В.В., Катаева Е.П., Фетисова Н.Ф. Взаимодействие природных и техногенных рассолов Верхнекамского месторождения солей с основными минералами соляной толщи // *Известия ТПУ*. 2015. Т. 326, № 9. С. 87–94.
195. Судариков С.М., Леонтьева Е.Н. Прогнозирование изменения химического состава пластовых вод в процессе нефтедобычи по результатам термодинамического моделирования // *Записки горного института*. 2015. Т. 213. С. 5–8.
196. Мусаев М.В., Шайдаков В.В., Полетаева О.Ю., Чернова К.В. Осложнения при использовании морской воды при шельфовой добыче нефти // *Баш. хим. ж.* 2008. Т. 15, № 3. С. 70–71.
197. ASTM D3875 – 08 Standard Test Method for Alkalinity in Brackish Water, Seawater, and Brines. 2008. – 4 P.
198. ПНД Ф 14.1:2.1-95 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера. 1995. – 22 с.
199. Product manual omnipac рах-100 analytical colum. – Sunnyvale: Dionex Corporation, 2003. – 129 p.
200. Лебедева М.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учеб. пособие. Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2005. – 216 с.
201. Методика выполнений измерений массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах питьевых, промышленных и сточных вод с применением системы капиллярного электрофореза "Капель". М.: Люмэкс, 2004. – 33 с.
202. Трухин И.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Савин К.И. Определение хлорид- и сульфат-ионов в пластовых водах и технологических

растворах нефтепромысловых систем // Материалы X Международной научно-технической конференции «Наука, образование, производство в решении экологических проблем». Уфа, 2013. С. 312–317.

203. Трухин И.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Савин К.И. Использование методов ионной хроматографии и капиллярного электрофореза для определения хлорид и сульфат-ионов в пластовых водах нефтепромысловых систем // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2014». Светлогорск, 2014. С. 242.

204. Трухин И.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Прокуда Н.А., Савин К.И. Анализ попутно добываемых вод в процессах мониторинга добычи нефти // Материалы VII Международного промышленно-экономического форума «Стратегия объединения: Решение актуальных задач нефтегазового и нефтехимического комплексов на современном этапе». Москва, 2014. С. 117–118.

205. Трухин И.С., Бриков А.В., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Маркин А.Н. Анализ качества технологических растворов моноэтиленгликоля хроматографическими методами // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии» с международным участием, посвященная памяти проф. М.С. Вигдергауза. Самара, 2015. С. 97.

206. Алекин О.А., Ляхин Ю.И. Химия океана. Ленинград: Гидрометеиздат, 1984. – 344 с.

207. Шишкин А.В. Отечественные решения для глушения скважин с аномально высокими пластовыми давлениями // Технология нефти и газа. 2015. № 11. С. 68–71.

208. Трухин И.С., Прокуда Н.А., Азарова Ю.А., Задорожный П.А., Суховерхов С.В. Изучение химического состава попутно добываемых пластовых и окружающих морских вод на нефтегазодобывающих платформах проекта Сахалин-2 // ГИАБ. 2015. № 36. С. 225–234.

209. Полякова Н.В., Задорожный П.А., Трухин И.С., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Авраменко В.А., Бриков А.В. Определение химического состава попутно добываемых пластовых, окружающих морских вод и отложений солей из

нефтепромысловых систем нефтегазодобывающей платформы Моликпак // Нефтяное хозяйство. 2018. № 4. С. 43–47.

210. Трухин И.С., Задорожный П.А., Полякова Н.В., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Авраменко В.А. Определение химического состава попутно добываемых пластовых, окружающих морских вод и отложений солей из нефтепромысловых систем нефтегазодобывающих платформ // Материалы Международной научной конференции «Современные технологии и развитие политехнического образования». Владивосток, 2016. С. 854–858.

211. Полякова Н.В., Трухин И.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Авраменко В.А. Определение химического состава пластовых вод и солеотложений из морских нефтедобывающих скважин // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, г. Екатеринбург, 2016. Т. 4. С. 136.

212. Трухин И.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В. Применение метода ионной хроматографии для анализа попутно добываемых вод платформы Пильтун-Астохская-А, о. Сахалин // Материалы XV Международной научно-практической конференции «Иониты-2017». г. Воронеж, 13–17 сентября 2017. С. 321–323.

213. Шевченко Г.В., Кантаков Г.А. Мониторинг состояния вод при разведочном бурении на Пильтун-Астохской площади в августе – сентябре 2000 г. // Водные ресурсы. 2004. Т. 31, № 2. С. 247–256.

214. Ханин А.А. Породы-коллекторы нефти и газа и их изучение. М.: Недра, 1969. – 368 с.

215. Полякова Н.В., Задорожный П.А., Трухин И.С., Суховерхов С.В. Химический состав пластовых вод и отложений солей из нефтепромысловых систем нефтегазодобывающей платформы ПА-Б // Offshore Russia. 2017. Т. 15, № 1. С. 22–25.

216. Полякова Н.В., Задорожный П.А., Трухин И.С., Суховерхов С.В., Бриков А.В. Химический состав пластовых вод и отложений солей из нефтепромысловых систем нефтегазодобывающей платформы ПА-Б // Материалы 7 всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспортировка нефти и газа». Томск, 2016. С. 118–123.

217. Al-Awadi M., Clark W.J., Moore W.R., Herron M., Zhang T., Zhao W., Hurley N., Kho D., Montaron B., Sadooni F. Dolomite: perspectives on a perplexing mineral // *Oilfield Review*. 2009. Vol. 21, № 3. P. 32–45.
218. Stott J.F.D., Herbert B.N. The effect of pressure and temperature on sulphate-reducing bacteria and the action of biocides in oilfield water injection systems // *J. Appl. Microbiol.* 1986. Vol. 60. P. 57–66.
219. Frigo D.M. SIEP 99-5679 Scaling manual: inhibition of oilfield scales. – Hague: Shell International Exploration and Production B.V., 1999. – 53 p.
220. A guide to using Oli Studio Version 9.5. Cedar Knolls: OLI Systems, Inc, 2016. – 470 p.
221. Patton C.C. Applied water technology. Oklahoma: Campbell petroleum series, 1991. – 369 p.
222. Полякова Н. В., Трухин И.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Авраменко В.А. Сравнение данных физико-химического моделирования и реального состава солеотложений в узлах нефтепромыслового оборудования платформы Пильтун-Астохская-Б (проект Сахалин-2) // *Технологии нефти и газа*. 2017. № 3 (110). С. 26–33.
223. Полякова Н.В., Задорожный П.А., Трухин И.С., Маркин А.Н., Суховерхов С.В., Авраменко В.А. Моделирование солеосаждения в нефтепромысловом оборудовании платформы ПА-А // *Вестник ДВО РАН*. 2017. № 5. С. 98–105.
224. Трухин И.С., Полякова Н.В., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Авраменко В.А. Моделирование процессов солеотложения в системе поддержания пластового давления платформы Пильтун-Астохская-А (проект Сахалин-2) // *Вестник ДВО РАН*. 2017. № 5. С. 106–112.
225. Трухин И.С., Полякова Н. В., Задорожный П.А., Суховерхов С.В. Прогнозирование процессов солеотложения в узлах нефтепромыслового оборудования проекта «Сахалин-2» // *Сборник научных трудов VII Международного симпозиума «Химия и химическое образование»*, г. Владивосток, 2017. С. 99.

226. Трухин И.С., Полякова Н.В., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Маркин А.Н. Сравнение результатов моделирования процессов солеотложения в системе поддержания пластового давления с составом реальных осадков // Международная конференция «Химия нефти и газа». г. Томск, 1–5 октября 2018. С. 743.
227. Маркин А.Н., Трухин И.С., Полякова Н.В., Задорожный П.А., Суховерхов С.В. Исследование образования карбонатных осадков в нефтепромысловом оборудовании Пильтун-Астохского месторождения (о. Сахалин) // Нефтяное хозяйство. 2019. № 4. С. 90–93.

БЛАГОДАРНОСТИ

Диссертационная работа была выполнена под руководством кандидата химических наук, Суховерхова Святослава Валерьевича, который определял вектор развития исследования, создавал условия для проведения экспериментов.

Выражаю глубокую благодарность член-корреспонденту РАН, доктору химических наук, Авраменко Валентину Александровичу, который являлся научным руководителем на протяжении обучения в аспирантуре и радушно содействовал во всех начинаниях, давал ценные советы.

Огромную благодарность выражаю сотрудникам Лаборатории молекулярного и элементного анализа Института химии ДВО РАН за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов, при этом отдельную благодарность выражаю: к.б.н. Задорожному Павлу Анатольевичу, к.х.н. Поляковой Наталье Владимировне и к.х.н. Логвиновой Вере Богдановне. Кроме того, благодарю к.х.н. Азарову Юлию Александровну за определение катионного состава попутно добываемых и закачиваемых вод методом ААС; Прокуду Наталью Александровну за определение низших карбоновых кислот в данных водах методом ГХ; Шашину Юлию Игоревну и к.х.н. Кайдалову Таисию Александровну за проведение анализа состава нефтепромысловых отложений.

Благодарю д.х.н. Земнухову Людмилу Алексеевну за помощь в оформлении диссертационной работы.