

На правах рукописи

Гарифуллин Флорит Сагитович

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИИ
НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СИСТЕМ, ОСЛОЖНЕННЫХ
СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИМИ ОСАДКАМИ**

Специальность 25.00.17 -

«Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Уфа - 2003

Работа выполнена в ДООО «Башнипинефть» и ООО НГДУ «Краснохолмскнефть» АНК «Башнефть».

Научный консультант доктор технических наук,
профессор
Валеев Марат Давлетович.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор
Кучумов Рашит Ямгетдинович;

доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Загиров Магсум Мударисович;

доктор технических наук,
профессор
Рогачев Михаил Константинович.

Ведущее предприятие Открытое акционерное общество
«Удмуртнефть».

Защита состоится «___» _____ 200__ года в _____ на заседании диссертационного совета Д. 212.289.04 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан «___» _____ 2003 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

Матвеев Ю.Г.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Одной из важнейших проблем в поздний период эксплуатации нефтяных месторождений является обеспечение проектных уровней добычи и достижение высоких коэффициентов извлечения нефти. Основные месторождения в стране разрабатываются искусственным поддержанием пластового давления закачкой воды, в том числе сточной, в нефтяные пласты. С помощью этого метода добывается до 90% всего объема нефти в России. Однако, добыча нефти при этом сопровождается все возрастающими объемами попутно-добываемой воды, с которой связан ряд проблем, в том числе образование твердых солевых отложений сложного состава в нефтепромысловом оборудовании и утилизация в больших объемах попутно-добываемой пластовой воды.

Образование осадков комплексного состава и их отложение на стенках нижних участков эксплуатационных колонн, в приемных и рабочих органах электроцентробежных и штанговых насосов являются причиной снижения или полной потери их производительности из-за перекрытия проходных сечений их рабочих органов и труб. Осадки ускоряют износ оборудования вследствие их отложения в трущихся парах, вызывают вибрацию УЭЦН, их разрушение и падение на забой скважины.

Опыт эксплуатации нефтяных месторождений на поздней стадии показал, что наибольшее количество осложнений в процессе добычи нефти вызывают отложения, содержащие в своем составе сульфиды железа .

Наиболее интенсивное образование солевых отложений с сульфидом железа происходит в скважине на приеме насоса, в его рабочих органах и далее в насосно-компрессорных трубах (НКТ). Дальнейшие отложения солей с меньшей интенсивностью происходят в системах нефтесбора, нефтеподготовки и поддержания пластового давления.

Образующаяся в процессе добычи водонефтяная эмульсия обладает высокой стойкостью к разрушению вследствие ее стабилизации сульфидом железа. Отложение солей в присутствии сульфида железа на стенках оборудо-

вания скважины и обсадной колонны в значительной мере усиливают коррозию металла вследствие образования гальванических пар между осадками и металлом труб. То же самое происходит в промысловых трубопроводах и емкостном оборудовании систем сбора, подготовки нефти и воды для закачки в пласт.

Однако, для успешной борьбы с образованием сложных осадков и их удаления из оборудования отсутствовали соответствующие методы определения условий и причин образования осадков, их прогнозирования, композиционные составы химреагентов и технологические способы их дозирования в добываемую жидкость с целью предупреждения отложения или удаления осадков. Применяемые традиционные методы борьбы с отложениями солей не обеспечивали полной защиты оборудования от образования сложных осадков. Применяемые химические реагенты были малоэффективны. Отсутствовала соответствующая классификация осадков по их видам и групповому составу. Одной из главных проблем являлось отсутствие научных представлений о причинах и зонах появления осложняющего компонента осадков – сульфида железа.

Цель данной работы – разработка научно обоснованных технологических решений, направленных на предупреждение и удаление сульфидсодержащих отложений солей в процессе добычи обводненной нефти и утилизации попутно-добываемой воды на базе исследования состава, причин и условий их образования.

В ходе работы над диссертацией были поставлены и решались задачи:

-исследование структуры и состава сульфидсодержащих осадков (ССО), закономерностей и механизмов их образования в технологических звеньях процесса добычи обводненной нефти;

-выявление основных видов осложнений и степени их влияния при эксплуатации нефтепромысловых объектов, связанных с образованием в них твердых осадков сложного состава;

-прогнозирование образования различных видов сульфидсодержащих осадков в добывающих скважинах. Выявление критериев оценки видов отложений и интенсивности их образования;

-разработка композиционных составов химических реагентов для предупреждения образования осадков сложного состава в добывающих скважинах и технологий их применения;

-разработка комплекса технологий предупреждения образования ССО обработкой пластовой воды бактерицидами в её кругообороте. Обоснование и выбор точек ввода химических реагентов и оптимизация их количества с целью улучшения качества подготовки попутно-добываемой пластовой воды;

-исследование причин аномально высоких скоростей коррозии трубопроводов. Разработка новых технологий защиты нефтепромысловых трубопроводов от коррозионного разрушения в условиях образования ССО с целью повышения их надежности при утилизации попутно-добываемой пластовой воды.

Методы решения поставленных задач

Решение поставленных задач осуществлялось теоретическими, лабораторными и промышленными исследованиями. Для изучения и анализа использовались результаты химических анализов, полученных, как правило, по стандартным методикам. В то же время потребовалось создание новых установок и методик соответствующих исследований. При этом практиковалась система проведения контрольных анализов, проводимых параллельно с основными. В таких случаях оценивались ошибки измерений и достоверность полученных конечных результатов.

При разработке методики прогнозирования условий осадкообразования и вида осадков использовались методы математической статистики с применением теории адаптации и обучения.

Научная новизна полученных решений и выводов заключается в сле-

дующем:

1. Сформулирована концепция и разработаны теоретические и методические решения по предупреждению образования отложений сульфидсодержащих осадков, основанные на системном воздействии на добываемую жидкость композициями химических реагентов во всех технологических звеньях добычи нефти.

2. Научно обоснован механизм образования сульфидсодержащих осадков и их накопления на поверхности оборудования. Предложена классификация осадков по компонентному составу.

3. Разработаны научно-методические основы прогнозирования и борьбы с образованием сульфидсодержащих осадков на поздней и завершающей стадии разработки месторождений, отличающихся совместным влиянием отложений солей и АСП. Установлены основные факторы, влияющие на процесс образования различных видов осадков, и получены зависимости скорости их роста от дебита, минерализации, газонасыщенности, ионного состава пластовой воды, а также соотношения асфальтено-смоло-парафиновых компонентов в добываемой нефти.

4. Разработаны научно обоснованные критерии для выбора и оптимизации числа точек ввода, технологии и технические средства дозирования композиций химических реагентов в добываемую жидкость в технологических звеньях добычи нефти.

5. Разработан и успешно испытан широкий спектр новых композиционных составов химических реагентов для применения в различных звеньях добычи нефти, действие которых основано на связывании осадкообразующих ионов кальция, железа, бария, а также подавлении жизнедеятельности СВБ.

Практическая ценность и внедрение результатов работы

Разработан комплекс технологий и методов, направленных на повышение эффективности эксплуатации осложненных образованием сульфидсодержащих осадков добывающих скважин, трубопроводов систем нефтесбора и поддержания пластового давления, емкостного оборудования нефтесбор-

ных парков и установок предварительного сброса воды, нагнетательных скважин.

Разработанные на основе исследования методы предотвращения образования сульфидсодержащих осадков внедрены более чем на 2200 скважинах, при защите более 4500 км промысловых трубопроводов, 43 резервуаров, 69 емкостей.

Внедрение результатов исследований и разработанных новых технологий позволило:

- в 2-2.5 раза увеличить межремонтный период работы осложненных скважин и сократить в среднем затраты на борьбу с отложениями в 4 раза;

- уменьшить удельные расходы деэмульгатора для подготовки и увеличения глубины предварительного обезвоживания нефти с 80 до 70 г/тн, а ингибитора коррозии с 28 до 24 г/м³ попутно-добываемой воды;

- снизить аварийность трубопроводов из-за коррозионных процессов более чем в 3 раза и повысить срок их службы в системах нефтесбора и поддержания пластового давления в 1.15-1.25 раза.

Разработанные технологии апробированы на месторождениях Татарстана, Башкортостана, Удмуртии и широко внедрены в производство. По результатам исследований разработаны 3 руководящих документа (РД) и 4 стандарта предприятия (СТП).

Основные защищаемые положения

На защиту выносятся следующие основные положения, составляющие научную новизну, приоритет и практическую ценность диссертационной работы.

1. Научная концепция, теоретические и методические решения, основанные на системном воздействии на добываемую жидкость композициями химических реагентов во всех технологических звеньях добычи нефти.

2. Научно-методические основы прогнозирования условий и интенсивности образования сульфидсодержащих осадков и их видов с учетом дебита скважины, минерализации, газонасыщенности и ионного состава пластовых

вод, содержания сероводорода и ионов железа в ней, соотношения асфальтено-смоло-парафиновых фракций в нефтях.

3. Критерии выбора и оптимизации числа точек ввода, технологии и технические средства дозирования композиций химических реагентов в попутно-добываемую пластовую воду.

4. Результаты экспериментальных и промысловых исследований влияния растворенного кислорода в сероводородсодержащих водах на усиление сульфидообразования и коррозионного разрушения нефтепромыслового оборудования трубопроводов.

5. Новые технологии защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии, вызванной отложением сульфидсодержащих осадков на поверхности металла.

6. Результаты опытно-промышленных испытаний и внедрения (технологий) разработок.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались на международных и республиканских совещаниях и конференциях, посвященных проблемам борьбы с солеотложениями, асфальтено-смоло-парафиновыми отложениями, коррозией нефтепромыслового оборудования (г.Дюртюли, 1982 г., г. Уфа, 1987 г., г.Бугульма, 1987г., г.Казань, 1994г., г.Казань, 1996г., г.Уфа, 1998г., г.Уфа, 2000г., г.Казань, 2001г.,г.Уфа, 2003г.). На заседаниях ученых советов БашНИПИнефть, УдмуртНИПИнефть, технических советов АНК «Башнефть», НГДУ «Краснохолмскнефть», НГДУ «Арланнефть», НГДУ «Бавлынефть» ОАО «Татнефть», АО «Удмуртнефть», творческих конференциях молодых специалистов и ученых АНК «Башнефть» и других совещаниях.

Публикация результатов и личный вклад автора

По теме исследований издана монография «Предупреждение образования комплексных сульфидсодержащих осадков в добыче обводненной нефти» (Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002.- 267 с.), а также опубликовано 55 печатных

работ, в т.ч. получено 9 патентов РФ, разработаны три РД (руководящих документа), четыре СТП (стандарта предприятия), тезисы четырех докладов.

В рассматриваемых исследованиях автору принадлежат постановка задач, их решение, анализ и обоснование полученных результатов, рекомендации.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести разделов, основных выводов, списка литературы из 275 наименований. Работа изложена на 268 страницах, в том числе содержит 57 таблиц, 56 рисунков.

Работа выполнена в ООО НГДУ "Краснохолмскнефть" и ДООО "Башнипнефть" при участии специалистов добычи нефти Башкортостана, Татарстана, Удмуртии и ряда организаций, связанных с процессами добычи нефти. Автор приносит им благодарность за оказание помощи в научно-исследовательских работах.

При решении ряда вопросов диссертации и внедрении разработок автор сотрудничал с д.т.н., профессором Антипиным Ю.В., к.т.н. Калимуллинским А.А., к.т.н. Сафоновым Е.Н., к.т.н. Рагулиным В.А., д.т.н. Низамовым К.Р., д.т.н. Уметбаевым В.Г., к.т.н. Мурзагильдиным З.Г., к.т.н. Гатауллиным Ш.Г., к.т.н. Кильдибековым И.Г., к.х.н. Гоником А.А., д.т.н. Сахабутдиновым Р.З., к.т.н. Даутовым Ф.И., д.т.н. Загировым М.М., к.т.н. Габдуллиным Р.Ф., инженером Пензиным Ю.Г., инженером Садыковым Л.Ю., к.т.н. Прокшиной Н.В., к.х.н. Пантелеевой А.Р., инженером Тишанкиной Р.Ф., д.т.н. Хазиповым Р.Х., которым автор выражает искреннюю признательность. Автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность за многочисленные и исключительно ценные советы и указания при проведении исследований научному консультанту д.т.н., профессору Валееву М.Д.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследований, основные положения, выносимые на защиту, показаны научная новизна и практическая ценность работы.

1. Исследование структуры, состава, зоны отложений сульфидсодержащих осадков и механизма их образования в технологических звеньях процесса добычи обводненной нефти

Исследование процесса образования отложений базируется на изучении физико-химических явлений фазовых равновесий, кристаллообразования, геохимических процессов взаимодействия вод с породой коллектора. При этом наибольший интерес представляет изучение механизма закрепления солевых частиц на поверхности оборудования и формирования отложений.

Исследованиям причин, механизма и зон отложения солей посвящены работы Ю.В. Антипина, К.Б.Аширова, Г.А.Бабаяна, М.Д.Валеева, В.И. Вещезорова, А.Г.Габдрахманова, Ю.В.Гатенбергера, Р.Ф. Габдуллина, А.А. Глазкова, В.И. Гусева, Н.И.Даниловой, Л.Т.Дытюка, Н.М.Дятловой, Ю.В. Зеймана, Г.Ш.Ислановой, Л.Х. Ибрагимова, В.Е.Кашавцева, Р.И. Кузоваткина, С.Ф.Люшина, Л.Б.Лялиной, М.М.Мухаметшина, И.Т.Мищенко, А.Ю. Намиота, К.Р.Низамова, А.И.Пагубы, В.А. Панова, А.С.Пантелеева, М.К. Рогачева, Ю.В.Ревизского, Р.З.Сахабутдинова, А.Ш.Сыртланова, В.П. Ташлыкова, В.П.Тронова, В.Г.Уметбаева, Э.М.Халимова, Н.И.Хисамутдинова, А.И. Чистовского, Э.М. Юлбарисова, Ю.Е.Девиса, Л.К.Кеза, Р.С.Фулфорда, И.К.Кервера, Р.М.Ластера, В.Биона, И.К.Шёна, Ж.Х.Станфорда, И.Н. Странского, Н.А.Стиффа, О.Ю.Веттера, М.Вольмера, В.Коссея и др.

На основании анализа эксплуатации ряда месторождений нефтей Республик Башкортостан и Татарстан, Пермского Прикамья, приуроченных к терригенной толще нижнего карбона, автором показано, что по истечении 5-9 лет после начала закачки в пласт пресной воды начинается интенсивный процесс солеотложений в нефтепромысловом оборудовании. При этом осадки в начальный период в основном были представлены сульфатом кальция (CaSO_4). Далее, через 3-8 лет состав твердых осадков становится комплексным, включающим карбонат кальция (CaCO_3), сульфид железа (FeS). Во всех осадках присутствуют асфальто-смоло-парафиновые вещества (АСПВ).

Для изучения структуры и состава комплексных сульфидсодержащих осадков (ССО) была разработана экспресс-методика, основанная на опреде-

лении состава газа, выделяющегося при растворении осадков с соляной кислотой. По объему образовавшихся газов CO_2 и H_2S исследуемый образец осадка относят к тому или иному виду.

Изучение группового состава отложений позволило выделить три основных их вида: гипсоуглеводородные (I), гипсосульфидоуглеводородные (II) и карбонатосульфидоуглеводородные (III).

В табл. 1 показан компонентный состав осадков, извлеченных из оборудования скважин месторождений Урало-Поволжья (Республик Башкортостан, Татарстан, Удмуртии и Пермского Прикамья), приуроченных к терригенной толще нижнего карбона (ТТНК), по предложенной автором классификации. Виден существенный интервал изменения каждого компонента осадка, обусловленный разнообразием химического состава пластовых вод и термобарических условий их образования, а также наличием высокомолекулярных компонентов нефтей.

Таблица 1

Компонентный состав солевых отложений по регионам Урало-Поволжья

| Содержание Компонентов | Содержание, % | | |
|---------------------------|---------------|---------|---------|
| | I | II | III |
| Республика Башкортостан | | | |
| FeS | - | 26 – 29 | 21 – 32 |
| CaSO ₄ | 75-95 | 27 – 59 | - |
| CaCO ₃ | - | 0 – 3 | 42 – 65 |
| АСПВ | 5 – 15 | 33 – 39 | 25 – 35 |
| Республика Татарстан | | | |
| FeS | - | 25 – 31 | 23 – 31 |
| CaSO ₄ | 71-95 | 26 – 59 | - |
| CaCO ₃ | - | 0 – 3 | 37 – 63 |
| АСПВ | 5 – 26 | 36 – 42 | 26 – 33 |
| Республика Удмуртия | | | |
| FeS | - | 28 – 35 | 30 – 32 |
| CaSO ₄ | 72-95 | 29 – 55 | - |
| CaCO ₃ | - | 0 – 5 | 41 – 62 |
| АСПВ | 5 – 25 | 35 – 41 | 25 – 34 |
| Пермское Прикамье | | | |
| FeS | - | 27-31 | 23-33 |
| CaSO ₄ | 71-93 | 32-61 | - |
| CaCO ₃ | - | 0-3 | 40-61 |
| АСПВ | 5-25 | 31-39 | 26-36 |

Структура фонда скважин НГДУ "Краснохолмскнефть", осложненных образованием комплексных осадков, представлена в табл. 2. Соотношение указанных видов осадков, извлеченных из оборудования, соответствует примерно 1:2:7.

Таблица 2

Структура фонда скважин, осложненных образованием комплексных осадков в скважинах НГДУ "Краснохолмскнефть" по состоянию на 01.01.2002 г.

| Месторождение | Залежь | Фонд добывающих скважин | Год начала за- качки воды | Год появле- ния осадков | | Количество скважин с комплексными осадками | | | |
|-------------------|---|-------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|--|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| | | | | Гипс | Ком- плекс ный оса- док | Всего | Гип- соуг- левод- ород- ные | Гипсо- сульфи- доугле- водо- родные | Карбона- тосульфи- доуглево- дородные |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Орьбаш-ское | C ₂ , C ₁ ^{2h} , D ₃ | 274 | 1966 | 1972 | 1989 | 42 | 4 | 10 | 28 |
| Игровское | C ₂ , C ₁ ^{2h} , C ₁ ¹ | 513 | 1967 | 1975 | 1986 | 101 | 9 | 24 | 68 |
| Четыр- манское | C ₂ , C ₁ ^{2h} , D ₃ | 490 | 1966 | 1977 | 1987 | 33 | 7 | 13 | 13 |
| Юг.Макси- мовское | C ₂ , C ₁ ^{2h} , D ₃ | 819 | 1970 | 1993 | 1993 | 54 | 4 | - | - |
| Бураев-ское | C ₂ , C ₁ ^{2h} , D ₃ | 362 | 1975 | 1980 | 1986 | 141 | 9 | 28 | 104 |
| Воядин-ское | C ₂ , C ₁ ^{2h} , C ₁ ¹ | 247 | 1976 | 1981 | 1990 | 19 | 3 | 4 | 12 |
| Татыш- линское | C ₂ , C ₁ ^{2h} , D ₃ | 298 | 1984 | 1990 | 1990 | 5 | 2 | 3 | - |
| По НГДУ | | 3057 | | | | 345 | 38 | 82 | 225 |

Каждый вид осадка имеет разновидности по кристаллическому строению. Различаются осадки с крупными (до 50 мм) и мелкими (до 5-7 мм) игольчатыми кристаллами гипса, крупно (до 15 мм) и мелко (до 2 мм) зернистым строением. Наличие FeS и АСПВ придают осадкам бурый цвет.

Наличие ионов железа и сероводорода в попутно-добываемой пластовой

воде является необходимым условием формирования отложений 2 и 3 видов.

Достаточным условием при этом является перенасыщенность пластовой воды сульфатами и карбонатами. Согласно исследованиям ряда авторов, процесс осадкообразования в добывающих скважинах является следствием двух определяющих факторов: нарушения химического равновесия ионов, входящих в состав пластовой воды в результате закачки в продуктивный пласт пресных и слабоминерализованных вод; непрерывного изменения термобарического равновесия попутно-добываемой пластовой воды (ПВ).

Эти два фактора постоянно присутствуют во всех звеньях процесса добычи нефти. Автором было установлено, что степень нарушения химического равновесия ионов определяется минерализацией попутно-добываемой пластовой воды, а степень снижения минерализации характеризует вид образуемых осадков и интенсивность их образования.

Получена зависимость количества добывающих скважин, осложненных образованием осадков первого, второго и третьего видов, от минерализации попутно-добываемой пластовой воды. При снижении плотности ПВ от 1,18 до 1,15 г/см³ начинается образование осадков первого вида, при снижении плотности ПВ от 1,15 до 1,12 г/см³ происходит образование осадков второго вида, при снижении плотности ПВ от 1,12 г/см³ и ниже образуются отложения третьего вида.

Анализ состава попутно-добываемых пластовых вод скважин, осложненных осадками 2 и 3 видов, показали наличие в них большого количества свободного сероводорода (H₂S) и ионов двух- и трехвалентного железа. Это свидетельствовало о том, что процесс образования сульфидов железа в добывающих скважинах не завершен и будет продолжаться в последующих технологических звеньях процесса добычи нефти (системах сбора, подготовки нефти, ППД).

Важнейшими факторами, влияющими на кристаллизацию, рост осадка на поверхности и структуры солей, являются состав раствора и степень перенасыщения его солями. Из-за большого многообразия состава ПВ и перенасыщенности растворов на поверхности оборудования может происходить

сокристаллизация солей, т.е. в одном и том же осадке могут сосуществовать сульфаты, карбонаты и сульфид железа. Автором предложен следующий механизм образования твердых сульфидсодержащих отложений.

Основой для образования любых видов осадков в скважинах являются отложения АСПО на поверхности металла НКТ. Углеводороды, благодаря значительно большей смачиваемости металла в сравнении с водой, в первые же минуты подъема обводненной нефти образуют на поверхности оборудования пленку, которая во времени утолщается.

Активные соединения нефти полярной частью адсорбируются на металле, гидрофобизируя его поверхность. После образования на металле оборудования адсорбционного одинарного слоя молекул возникает разность полярности и потенциалов между твердой поверхностью и прилегающим слоем жидкости. Уравнивание разности полярности и потенциалов происходит за счет притягивания к твердой поверхности образовавшихся кристаллов солей сульфида железа, АСПО. Притягивание и прилипание частиц имеет непрерывный характер. Толщина подслоя АСПО, по замерам среза НКТ, с отложениями солей составляет от 0,02 до 0,05 мм. Замер толщины АСПО производился с помощью микрометра на образцах НКТ с осадками солей после их подготовки и аккуратного срезания на токарном станке. Таким образом, адсорбционный гидрофобный слой является активизирующим адгезирующим элементом для улавливания кристаллов солей, гипса и агломератов сульфида железа. Рост отложений связан с дальнейшим нарастанием АСПО, обволакиванием им кристаллов солей и улавливанием новых частиц из потока.

Анализ микрофотографий срезов сложных осадков показывает отсутствие всякой закономерности и хаотичность расположения солей CaCO_3 , CaSO_4 и FeS по площади и объему осадка. Это свидетельствует о независимости формирования того или иного компонента друг от друга в образующемся осадке.

Установлено, что на интенсивность образования осадка влияет содержание в нефти смол, асфальтенов и парафина (АСП). Содержание АСП в составе осадка увеличивает его объем и скорость образования за счет лучшей ад-

гезии кристаллов солей к твердым углеводородам.

На рис. 1 показано изменение содержания АСП в осадке в зависимости от комплексного параметра $A+C/\Pi$ (A, C и Π – содержание в нефти асфальтенов, смол и парафина соответственно). На количество АСП в осадке наибольшее влияние оказывает содержание в нефти парафинов, являющихся связующим элементом.

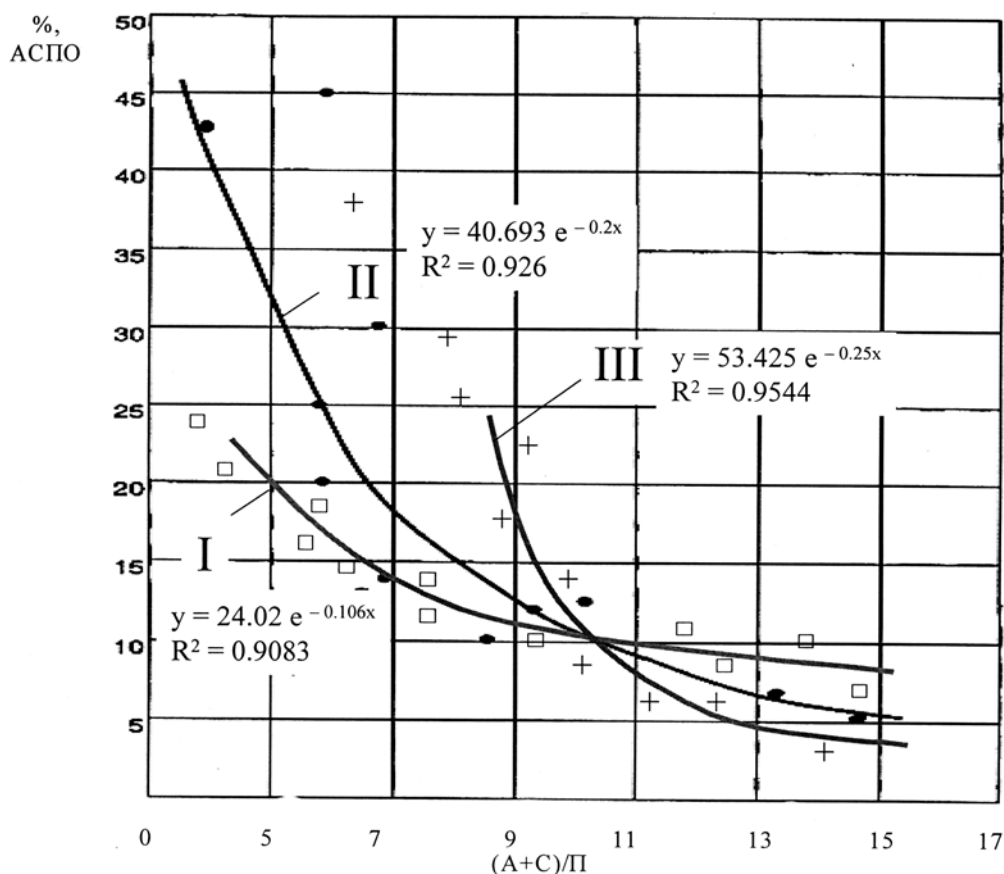


Рис. 1. Зависимость содержания АСПО в твердых сульфидсодержащих отложениях I, II, III видов от комплексного параметра нефти $(A+C)/\Pi$

Автором установлено, что скорость роста отложений солей в присутствии сульфида железа существенно выше, чем при их отсутствии. Частицы сульфидов железа являются, по-видимому, своеобразными центрами, на которых происходит зарождение и дальнейший рост кристаллов солей.

Установлено, что количество образующегося сульфида железа в единице объема пластовой воды зависит от содержания в нем ионов двух- и трехвалентного железа (Fe^{++} , Fe^{+++}) и сероводорода (H_2S). Образующийся в пластовой воде дефицит содержания $Fe^{++} + Fe^{+++}$ в сравнении с начальным значени-

ем свидетельствует о частичном или полном их переходе в соединения FeS. Предложена методика оценки интенсивного образования FeS по содержанию $Fe^{++} + Fe^{+++}$ в попутно-добываемой воде. Пороговые содержания ионов $Fe^{++} + Fe^{+++}$, ниже которых начинается интенсивное образование в объеме воды FeS для районов Урало-Поволжья, находятся в интервале 3,5-8,5 мг/л.

В качестве иллюстрации приведем данные по динамике изменения $Fe^{++} + Fe^{+++}$ в пластовой воде УПС-51 и МРП добывающих скважин Бураевского месторождения.

В период с 1993 по 1994 гг. произошло снижение содержания $Fe^{++} + Fe^{+++}$ с 3,4 до 2,3 мг/л. МРП скважин из-за отложения сложных осадков также снизился. Далее, в нагнетаемую в систему ППД воду трижды в течение года подавался бактерицид. К 1997 г. содержание $Fe^{++} + Fe^{+++}$ увеличилось до 7,9 мг/л. МРП скважин возрос до 701 суток. Прекращение обработки воды по экономическим соображениям вновь привело к появлению дефицита $Fe^{++} + Fe^{+++}$ до 5,5 мг/л, росту FeS и количества осадков, а также к снижению МРП до 405 сут.

В табл. 3 представлены пороговые значения $Fe^{++} + Fe^{+++}$, полученные на основе многолетних определений их среднегодовых значений для установок предварительного сброса пластовой воды и нефтесборных парков НГДУ "Краснохолмскнефть", позволяющие осуществлять контроль за процессом осадкообразования.

Таблица 3

Пороговые значения $Fe^{++} + Fe^{+++}$ для объектов подготовки нефти НГДУ "Краснохолмскнефть"

| Объект | НСП Красный Холм | НСП Че- тырманово | УПС- 51 | УПС- 43 | УПС Юссук | УПС-7 | УПС-50 |
|---|------------------------|----------------------|------------|------------|--------------|-------|--------|
| Значение $Fe^{++} + Fe^{+++}$ [мг/дм ³] | 4,0 | 4,0 | 6,0 | 4,0 | 4,5 | 6,9 | 8,0 |

2. Основные виды осложнений в эксплуатации нефтепромысловых объектов, связанных с образованием в них сульфидсодержащих осадков

Образование сложных видов солей с присутствием сульфида железа и их отложение вносит значительные осложнения в эксплуатацию скважины, систем сбора, подготовки нефти и поддержания пластового давления.

Предыдущими исследованиями Ю.В.Антипина, А.Ш.Сыртланова, Р.Ф.Габдуллина были выявлены отложения карбонатных и сульфатных солей в фильтре скважины, приеме насосов, рабочих полостях ЭЦН, колонне НКТ.

Присутствие сульфида железа в принципе не изменяет картину и характер отложения солей в скважине. Существенное отличие заключается в количественных характеристиках отложений и скоростях накопления осадков в оборудовании.

Формирование сложного осадка происходит с более высокой интенсивностью из-за присутствия FeS . Анализ динамики снижения относительной производительности установок ЭЦН для различных видов отложений показал, что сульфидсодержащие отложения ускоряют процесс снижения производительности в среднем в 1,5-2 раза.

Осадки сложного состава образуются и в фильтровой части скважин. Отборы и анализы осадков с поверхности приемной части УЭЦН, расположенных близко (100-200 м) к интервалу перфорации, уже показали содержание FeS в осадках в количестве 25-54% (Бураевское и Кузбаевское месторождение).

Толщина отложения осадков в промысловых трубопроводах системы нефтесбора может достигать 5-6 см, а в емкостном оборудовании может накапливаться до 40-50 см по высоте. Содержание FeS в этих осадках ниже, чем в скважинных осадках, и составляет 10-25%.

Дальнейшее отложение сульфидсодержащих осадков происходит на забоях нагнетательных скважин. По истечении некоторого времени приемистость скважины снижается в 3-4 раза, что приводит к необходимости повторного их освоения. В составе черной массы, извлеченной из забоя нагне-

тательной скважины 2954 Бураевского месторождения, содержалось 22,6% мехпримесей, из которых 60,2% составляли FeS и CaCO₃. Доля FeS в солевом осадке составила 7,9%.

Попадание в зазоры трущихся пар УЭЦН сульфидсодержащих осадков с примесью песка приводит к ускоренному износу вала и втулок насосов, вибрации установок и, в конечном итоге, падению УЭЦН на забой. В тонких слоях осадков, извлеченных из пар трения УЭЦН, вместе с кварцевым песком присутствовали цементирующие элементы –АСПО, CaCO₃, сульфиды железа - в общей сложности в пределах 15-40%. Около 70% падений УЭЦН на забой скважин по НГДУ "Краснохолмскнефть" в период с 1995 по 2001гг. было связано с абразивным износом трущихся узлов из-за образования и отложения сульфидсодержащих осадков с примесью песка.

Промысловыми исследованиями установлена тесная корреляционная связь между осадкообразованием и коррозией металла оборудования. В трубопроводах, в которых произошли порывы, под слоем осадка, содержащего FeS, как правило, обнаруживалась коррозионная язва.

На фотографии (рис.2) показан элемент трубы с отложившимся соевым осадком (а) и тот же элемент с удаленным осадком (б), под которым виден след питтинговой коррозии.

По мере роста объема и площади осадков сульфида железа в местах его соприкосновения с металлом трубопровода возникает макрогальваническая пара, в которой сульфид железа является катодом, а металл –анодом. В этой паре на аноде окисляется железо: $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$; $Fe^{++} + HS^- \rightarrow Fe_xS_y + H^+$.

В макрогальванической паре металл - Fe_xS_y разность потенциалов достигает 0,4v, а скорость коррозии 2-5 мм в год.

На рис. 3 показана динамика изменения содержания H₂S, FeS и скорости коррозии V_к трубопровода УПС «Байсар» -УПС «Чангакуль» ООО НГДУ "Краснохолмскнефть" в период с 1986 по 2001 гг. В 1993 г. в осадках, извлеченных из труб при ликвидации аварий, был обнаружен осадок толщиной до 8 мм, содержащий FeS. В период с 1994 по 1999 гг. толщина осадка, содержащего FeS, возросла с 13,0 до 25 мм. В этот же период произошел рост ско-

рости коррозии металла с 0,7 до 3,5 мм/год. При этом содержание H_2S за весь анализируемый период в попутно-добываемой воде изменилось незначительно. Кривые на рис.3, таким образом, свидетельствуют о прямой связи роста скорости коррозии от содержания FeS в осадке.

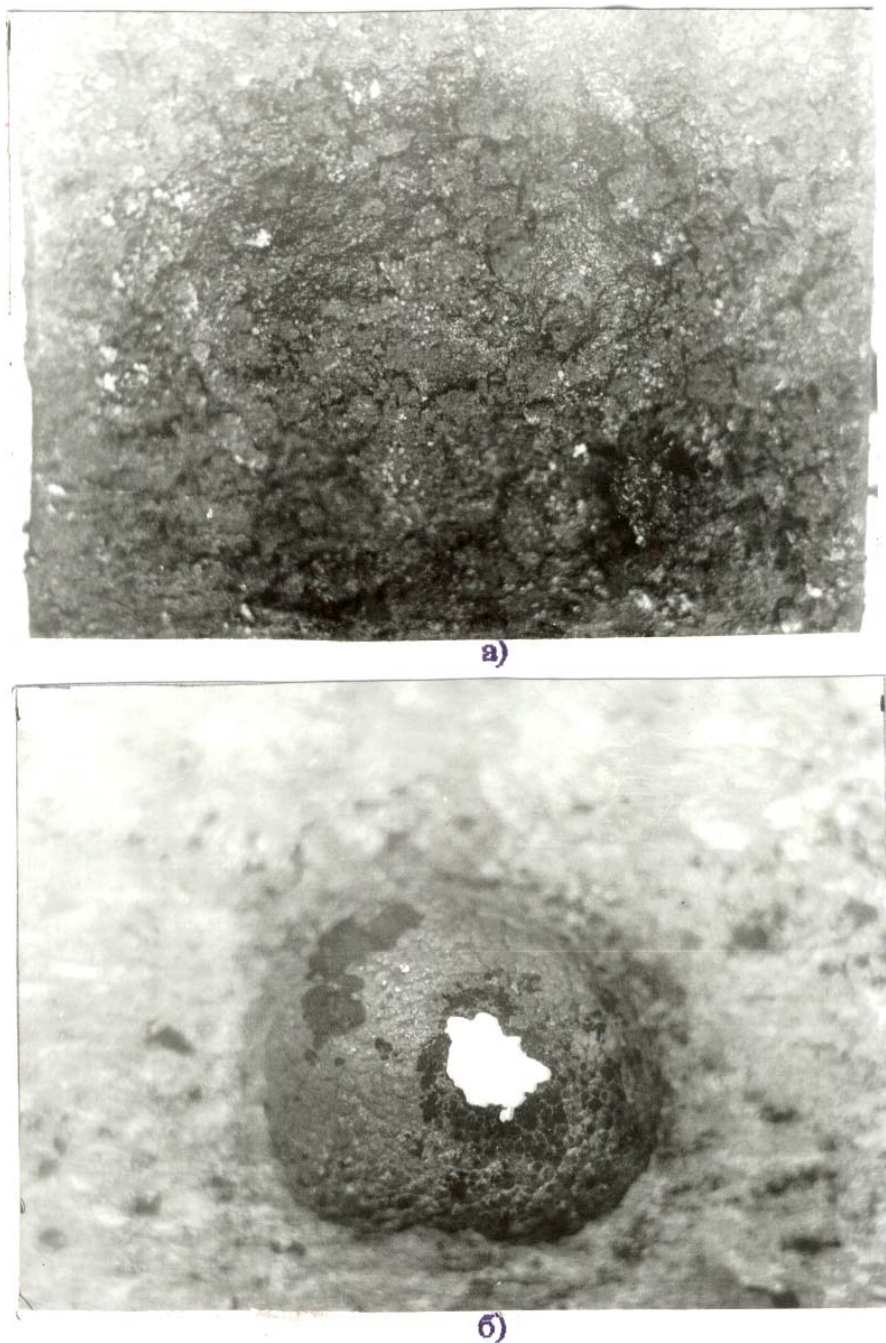


Рис. 2. Фотография элемента трубы нефтепровода СУН “Султанаево”- НСП “Красный холм” с отложившимся солевым осадком (а) и с удаленным осадком (б), под которым виден след питтинговой коррозии

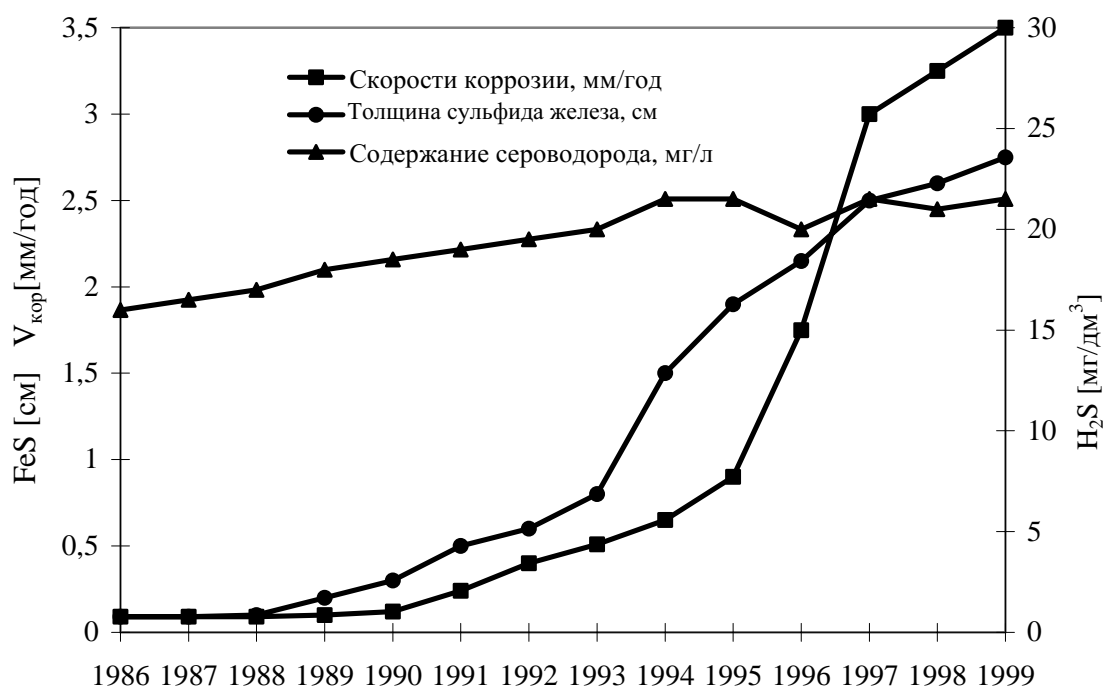


Рис. 3 . Динамика изменения скорости коррозии трубопровода и толщины осадков сульфида железа в нефтепроводе "Байсар - УПС Чангакуль"

3.Прогнозирование условий образования и видов сульфидсодержащих осадков. Обобщенный критерий оценки вида сульфидсодержащего осадка

Для разработки эффективных методов предупреждения выпадения солей в осадок и отложения в оборудовании необходимо осуществить их прогноз исходя из химического состава попутно–добываемых вод и термобарических условий их движения. Учитывая небольшой разброс глубин залегания продуктивных пластов рассматриваемых месторождений угленосной нефти (1300-1800 м), температуры пластов (20-24°C) и давлений на устье скважин (1,2 -1,5 МПа), можно предположить , что отложения солей и их виды будут определяться, в основном, химическим составом вод.

В качестве основных параметров, характеризующих состав ПВ, необходимо ввести плотность, содержание сероводорода (H_2S) , ионов SO_4^- , HCO_3^- , Ca^{++} , Mg^{++} , $Fe^{++} + Fe^{+++}$. Таким образом, осадкообразование является многофакторным процессом, который может быть описан регрессионным уравнением на базе статистического материала.

Для статистической обработки был собран обширный промысловый материал по 160 скважинам Арланского, Бураевского, Игровского, Кузбаевского, Орьбашского месторождений АНК «Башнефть», из оборудования которых было отобрано более 200 образцов отложений осадков. Одновременно на устьях этих скважин в период между подземными ремонтами отбирались пробы пластовой воды и определялся ее химический состав.

В пробах отложений определялось содержание гипса (Ca SO_4), карбоната кальция (CaCO_3) и сульфида железа (FeS). Кроме того, в исходную информацию были введены расчетные значения коэффициентов насыщенности вод сульфат-ионами SO_4^- и карбонат-ионами (HCO_3).

Обработка промыслового материала ставила своей целью прогнозирование содержания в образующихся осадках карбонатов (Y_1), сульфидов железа (Y_2) и гипса (Y_3). Содержания этих компонентов рассматривали в зависимости от численных значений главных компонентов Z_1' и Z_2' с наибольшей информативностью.

На рис. 4 показана зависимость между значениями Z_1' и Z_2' , разграничивающими области существования того или иного вида осадка.

$$Z_1' = \left[\begin{array}{l} \frac{X_1}{X_{1\max}} \cdot \bar{U}_1 + \frac{X_2}{X_{2\max}} \cdot \bar{U}_2 + \frac{X_3}{X_{3\max}} \cdot \bar{U}_3 + \frac{X_4}{X_{4\max}} \cdot \bar{U}_4 + \frac{X_5}{X_{5\max}} \cdot \bar{U}_5 + \\ + \frac{X_6}{X_{6\max}} \cdot \bar{U}_6 + \frac{X_7}{X_{7\max}} \cdot \bar{U}_7 + \frac{X_8}{X_{8\max}} \cdot \bar{U}_8 + \frac{X_9}{X_{9\max}} \cdot \bar{U}_9 \end{array} \right] - 0,6$$

$$Z_2' = \left[\begin{array}{l} \frac{X_1}{X_{1\max}} \cdot \bar{U}'_1 + \frac{X_2}{X_{2\max}} \cdot \bar{U}'_2 + \frac{X_3}{X_{3\max}} \cdot \bar{U}'_3 + \frac{X_4}{X_{4\max}} \cdot \bar{U}'_4 + \frac{X_5}{X_{5\max}} \cdot \bar{U}'_5 + \\ + \frac{X_6}{X_{6\max}} \cdot \bar{U}'_6 + \frac{X_7}{X_{7\max}} \cdot \bar{U}'_7 + \frac{X_8}{X_{8\max}} \cdot \bar{U}'_8 + \frac{X_9}{X_{9\max}} \cdot \bar{U}'_9 \end{array} \right],$$

где признаки X_i :

X_1 – плотность воды ($X_{1\max} = 1,19 \text{ г/см}^3$);

X_2 – концентрация SO_4^- ($X_{2\max} = 3187 \text{ мг/дм}^3$);

X_3 – концентрация HCO_3^- ($X_{3\max} = 567 \text{ мг/дм}^3$);

X_4 – концентрация Ca^{++} ($X_{4\max} = 22,800 \text{ мг/дм}^3$);

X_5 – концентрация Mg^{++} ($X_{5\max} = 18,240 \text{ мг/дм}^3$);

X_6 – концентрация $Fe^{++} + Fe^{+++}$ ($X_{6max} = 91,9$ мг/дм³);

X_7 – концентрация H_2S ($X_{7max} = 62,0$ мг/дм³);

X_8 – коэффициент SO_4 ($X_{8max} = 2,7$);

X_9 – коэффициент CO_3 ($X_{9max} = 2,94$);

$U_{1...9}$ и $U'_{1...9}$ – собственные вектора корреляционной матрицы, соответствующие собственным числам λ_1 и λ_2 матрицы.

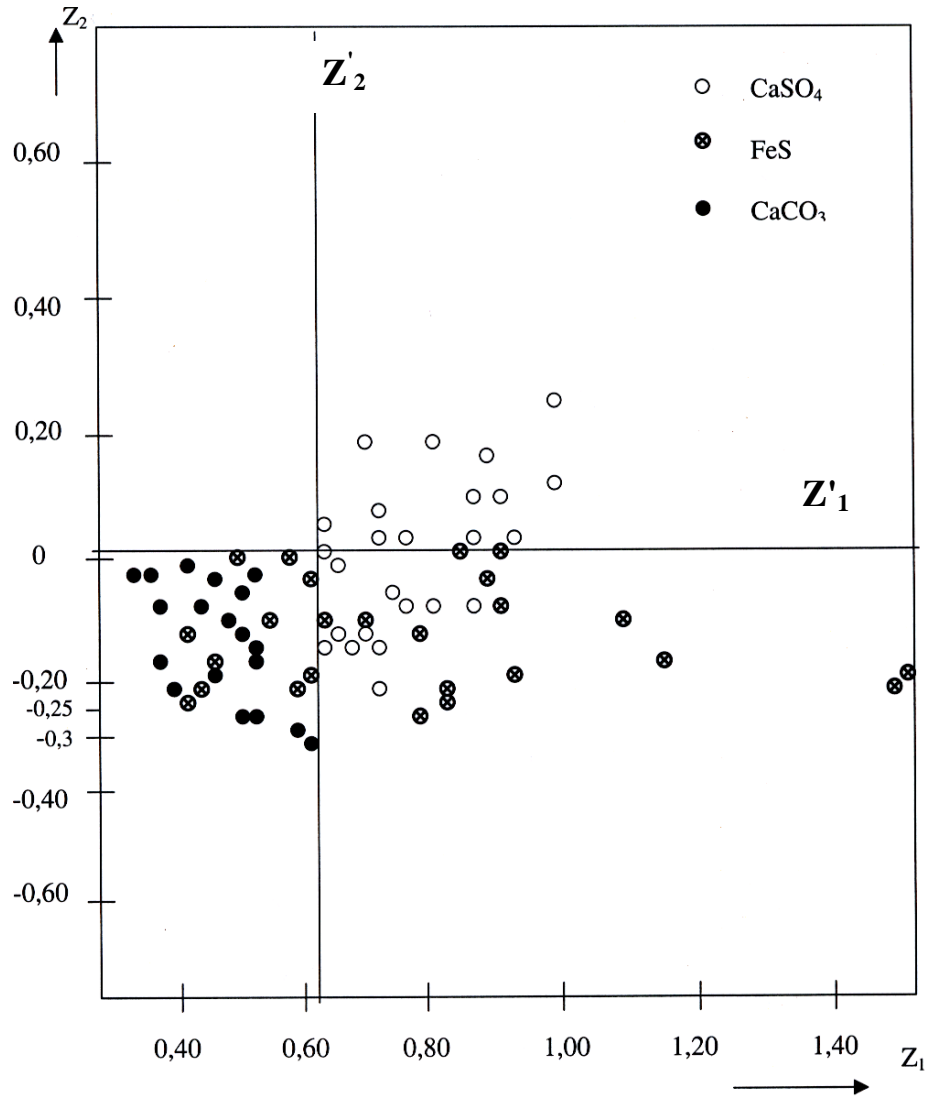


Рис. 4. Зависимость вида отложений осадка от Z_1' и Z_2'

Автором были получены уравнения линейной регрессии, позволяющие прогнозировать тот или иной вид осадка.

На основе этих уравнений были сделаны выводы:

1. Присутствие гипса в осадке (Y_3) практически полностью исключает наличие в нем карбонатных солей (Y_1). В количественном отношении отло-

жения карбонатных солей встречаются примерно в 70 % случаев от общего числа извлеченных отложений. Такое соотношение характерно для большинства месторождений угленосной нефти Республики Башкортостан (в частности, Краснохолмской, Туймазинской, Серафимовской, Дюртюлинской групп).

2. Корреляционная связь между количеством сульфидсодержащих (Y_2) осадков и осадков с карбонатами (Y_1) с погрешностью 7,8 % имеет вид

$$Y_2 = (85 - Y_1), \% .$$

В качестве обобщенного критерия осадкообразования предложен комплекс

$$G = Z_1' \cdot Z_2' . \quad (1)$$

Знак обобщенного критерия G в сочетании со знаками Z_1' и Z_2' дают полную информацию о виде того или иного осадка.

В первом квадранте графика характеризуется преимущественно отложение $CaSO_4$. Соответственные условия отложения этих солей запишутся

$$Z_1' > 0; Z_2' > 0 \quad (G > 0) . \quad (2)$$

Во втором квадранте графика характеризуются преимущественно отложения $CaSO_4$ и FeS , т.е. отложения второго вида. Соответственные условия отложения солей второго вида запишутся

$$Z_1' > 0; Z_2' < 0 \quad (G < 0) . \quad (3)$$

Следовательно, при $G < 0$ происходит отложение солей второго вида.

В третьем квадранте графика происходит преимущественно отложения $CaCO_3$ и FeS . Следовательно, положительное значение обобщенного критерия G при отрицательных значениях Z_1' и Z_2' характеризует образование осадков третьего вида

$$Z_1' < 0 \text{ и } Z_2' < 0 \quad (G > 0) . \quad (4)$$

Апробация методики прогнозирования вида осадкообразования была проведена в других регионах добычи угленосной нефти Урало-Поволжья. В табл. 4 показаны фактические составы осадков солей, отло

Таблица 4

Фактические и прогнозные виды осадков солей по месторождениям Урало - Поволжья

| Месторождение | номер скважины | Характеристика воды | | | | | | | | | Состав осадка, % | | | | Прогнозные параметры осадка | | | | |
|-------------------|----------------|---|------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|------|-------------------|-------------------|-----------------------------|----------------|--------|----------|-------|
| | | D ₄ ²⁰ г/см ³ | Cl Мг/л | SO ₄ ⁻ Мг/л | HCO ₃ ⁻ Мг/л | Ca ⁺⁺ Мг/л | Fe ⁺⁺ + Fe ⁺⁺⁺ Мг/л | H ₂ S Мг/л | K _{SO₄} | K _{CO₃} | АСПО | FeS | CaSO ₄ | CaCO ₃ | Z ₁ | Z ₂ | G | Прогноз. | Факт. |
| 1. Арланское | 1158 | 1,15 | 138294 | 500 | 91,5 | 9000 | 1,17 | 11,7 | 0,46 | 0,07 | 10,3 | 28,2 | 59 | - | 0,48 | -0,36 | -0,17 | 2 | 2 |
| 2. Арланское | 8138 | 1,16 | 140421 | 825 | 109,8 | 12400 | 0,49 | 29,5 | 0,96 | 0,53 | 5,9 | - | 88 | - | 0,1 | 0,1 | 0,01 | 1 | 1 |
| 3. Чекмагушевское | 1510 | 1,167 | 142487 | 2439 | 92 | 9221 | 3,2 | 105 | 2,13 | -0,68 | 5,1 | - | 93 | - | 0,84 | 0,38 | 0,032 | 1 | 1 |
| 4. Чекмагушевское | 948 | 1,174 | 154002 | 2110 | 189 | 8894 | 4,25 | 228 | 1,8 | 0,78 | 5,1 | - | 94 | - | 1,75 | 0,14 | 0,19 | 1 | 1 |
| 5. Надеждинское | 264 | 1,162 | 151414 | 667 | 109 | 14900 | 1,29 | 0 | 1,05 | -0,23 | 5,3 | - | 93 | - | 0,62 | 0,11 | 0,068 | 1 | 1 |
| 6. Надеждинское | 3711 | 1,118 | 159570 | 950 | 140,3 | 12800 | 3,34 | 29,1 | 1,38 | 1,07 | 5,2 | - | 92 | - | 0,73 | 0,07 | 0,05 | 1 | 1 |
| 7. Ю-Максимовское | 1472 | 1,02 | 20921 | 1425 | 537 | 2600 | 7,1 | 6,8 | 0,73 | 0,38 | 15 | 46 | - | 30 | 0,31 | -0,3 | -0,09 | 2 | 3 |
| 8. Бавлинское | 521 | 1,035 | 26600 | 240 | 280 | 4810 | 0,4 | 4,12 | 0,14 | 1,53 | 17 | 53 | - | 23 | -0,21 | -0,34 | 0,07 | 3 | 3 |
| 9. Бавлинское | 493 | 1,112 | 113470 | 90 | 50 | 17640 | 2,5 | 12,5 | 0,097 | 0,23 | 2,7 | 49 | - | 17 | -0,12 | 0,18 | -0,02 | 3 | 3 |
| 10. Гондырьское | 2126 | 1,111 | 146804 | 375 | 180 | 7200 | 0,64 | 12 | 0,27 | 0,76 | 20,6 | 31 | - | 46 | -0,05 | -0,17 | 0,019 | 3 | 3 |
| 11. Гондырьское | 6112 | 1,119 | 104003 | 447 | 244 | 7636 | 0,12 | 34,2 | 0,37 | -0,014 | 21 | 83 | - | 43 | 0,12 | -0,14 | -0,016 | 2 | 3 |
| 12. Орьебашское | 3711 | 1,118 | 159570 | 950 | 140,3 | 12800 | 3,34 | 29,1 | 1,38 | 1,07 | - | - | 97 | - | 0,13 | 0,07 | 0,009 | 1 | 1 |
| 13. Чутырское | 28 | 1,109 | 132905 | 215 | 171 | 7351 | 3,1 | 96,5 | 0,31 | 0,31 | 29,6 | 33,1 | - | 41,7 | -0,12 | -0,12 | 0,014 | 3 | 3 |
| 14. Чутырское | 26 | 1,113 | 143211 | 312 | 260 | 9870 | 0,54 | 63,2 | 0,65 | 0,27 | 25,3 | 41,3 | - | 32,2 | -0,08 | -0,07 | 0,006 | 3 | 3 |
| 15. Чутырское | 16 | 1,081 | 87300 | 231 | 189 | 10200 | 0,81 | 77,1 | 0,45 | 0,15 | 24,3 | 38,1 | - | 33,2 | -0,10 | -0,15 | 0,015 | 3 | 3 |

жившихся в скважинах, и прогнозируемые по формуле (1) виды осадка. Видно, что в 13 случаях из 15 прогноз вида осадка оказался верным.

4. Разработка композиционных составов химических реагентов и технологий их применения для предупреждения образования сульфидсодержащих осадков в добывающих скважинах

Выбор способа борьбы с отложениями солей (предупреждение осадкообразования или удаление солей) зависит от ряда технико-экономических показателей, к которым, главным образом, относятся стоимости реагентов и подземного ремонта скважины по удалению осадков.

Основным критерием выбора способа является при этом интенсивность отложения солей в подземном оборудовании. При низкой интенсивности осадкообразования очевидным способом борьбы с осложнениями является периодическое удаление солей. И, напротив, при высокой интенсивности осадкообразования – предупреждение отложений солей обеспечивается дозированием реагента в добываемую жидкость.

В качестве иллюстрации на рис. 5 показаны зависимости удельных затрат на борьбу с осадкообразованием от интенсивности солеотложений для обоих способов при конкретных значениях стоимости реагента, подземного ремонта скважины по удалению осадка и дебита скважины.

Кривые на графике построены для осадков третьего вида (табл.1).

Данные по расходу реагента на единицу объема добываемой жидкости, стоимости ремонта и реагента соответствуют современным показателям применения технологий в НГДУ "Краснохолмскнефть". Из рисунка видно, что с увеличением интенсивности осадкообразования удельные затраты на предупреждение отложений растут менее интенсивно, чем на их удаление.

Для достижения минимальных удельных затрат в левой зоне, ограниченной пунктиром, необходимо использовать технологии удаления осадков, а в правой – методы предупреждения их образования.

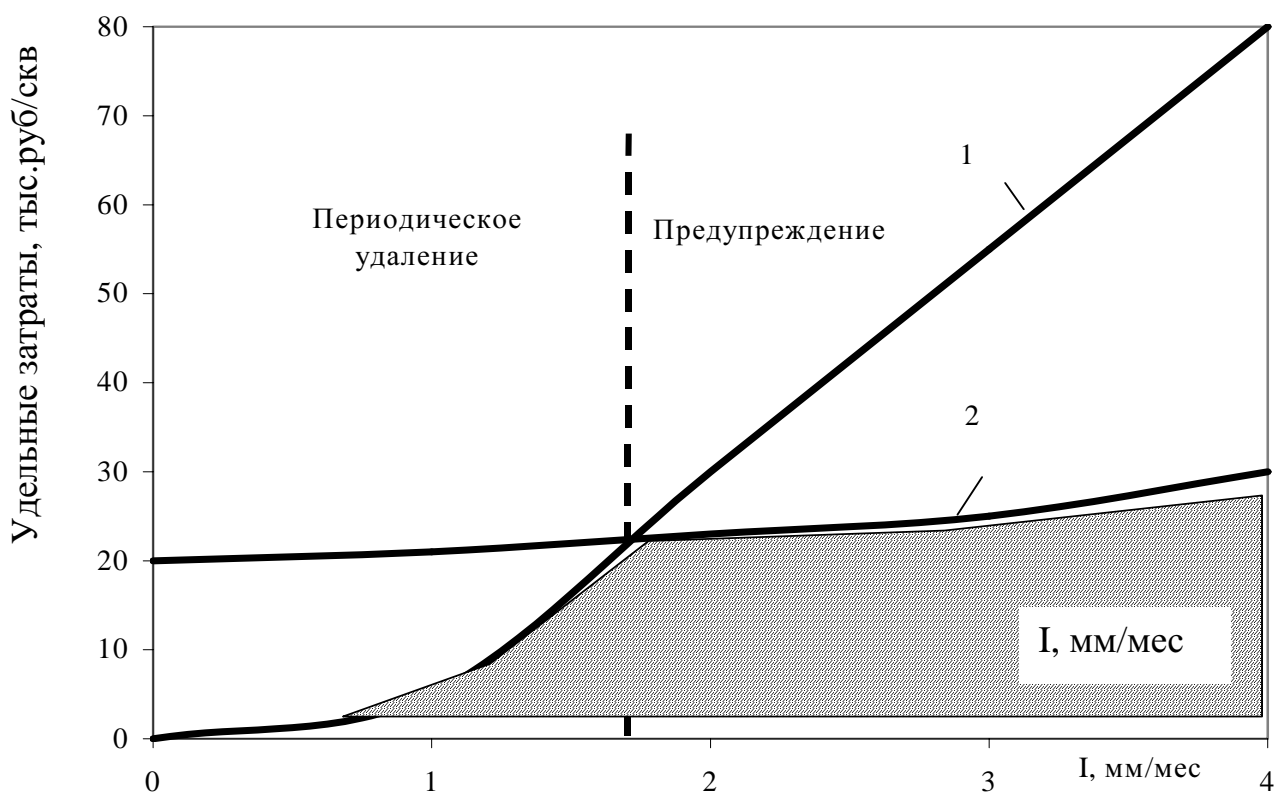


Рис.5. Удельные затраты на борьбу с осадкообразованием при периодическом их удалении (1) и предупреждении (2)

Для отложения солей 1 группы показано, что интенсивность осадкообразования находится в интервале 0,3-0,8 мм/мес., а для солей 2 группы – 1,2 - 1,6 мм/мес. Замеры отложений производились в нижних трубах колонны НКТ при проведении подземных ремонтов с извлечением оборудования.

Следует подчеркнуть, что наиболее целесообразно предупреждать образование осадков 1 и 2 видов ввиду отсутствия эффективного растворителя гипса.

В настоящее время интенсивность осадкообразования по НГДУ "Краснохолмскнефть" имеет тенденцию к росту в зависимости от вида образуемого осадка.

До 2002 г. осадки 1 вида солей имели тенденцию к снижению интенсивности, а осадки 3 вида- напротив к росту. Интенсивность образования солей 2 вида оставалась относительно постоянной. Поэтому экстраполяция кривых

интенсивности осадкообразования позволяет говорить о том, что в ближайшие годы следует ожидать дальнейший рост осадков солей 2 и 3 видов и снижение 1. Это обусловлено тем, что пресыщение пластовых вод сульфатами, карбонатами и ионами железа происходит как за счет приноса их извне, так и за счет растворения составляющих материала пласта. Наличие сульфатных, карбонатных и железосодержащих компонентов в породах продуктивных пластов подтверждается их литолого-стратиграфическими характеристиками. Так, повышенным содержанием сульфатов характеризуются глинистые породы тульского (0,3-0,4%) и бобриковского (0,3%) эксплуатационных горизонтов данного региона.

Эти же отложения отличаются широким распространением сульфидных соединений в виде пирита. При окислении последних кислородом, который привносится в процессе закачки пресных и промышленных сточных вод (содержание кислорода в закачиваемой и пресной воде достигает 0,5-1,0 мг/дм³), образуются SO_4^- ионы, которые при благоприятных условиях приобретают способность мигрировать в пласте. В результате окисления пирита пластовая вода наряду с ионами SO_4^- насыщается ионами двухвалентного железа Fe^{++} .

Опыт разработки нефтяных месторождений показал, что при внутриконтурном заводнении пластов привнесенные с водой или другими ингредиентами сульфатвосстанавливающие бактерии развиваются в анаэробных условиях в присутствии углеводородов нефти. Сероводород образуется в пласте в результате биогенных процессов по восстановлению сульфатов до сероводорода. В общем виде восстановление сульфатов под влиянием СВБ в присутствии углеводородов нефти, в частности, декана, может быть выражено уравнением



Следующей фазой реакции является образование сероводорода и бикарбонатов $2CO_2 + 2H_2O + S^- = H_2S + 2HCO_3^-$. (6)

Согласно приведенным уравнениям, за счет восстановления 1 г-моля (96г) сульфатов образуется 1 г-моль (34 г) сероводорода (или 1 г SO_4^{2-} дает 0,354 г H_2S). Образовавшийся в призабойной зоне нагнетательных скважин

сероводород, несомненно, переносится вместе с нагнетаемой водой и достигает добывающих скважин. При наличии в воде значительного количества ионов железа и изменении термобарических условий в лифтовых трубах скважин, при выделении газа, образуются сульфиды железа.

Механизм действия применяемых ингибиторов солеотложений основан на связывании избытка осадкообразующих ионов Ca^{++} , Ba^{++} , Fe^{++} , Fe^{+++} в насыщенном растворе в прочный хелат-комплекс. Наличие в пластовой воде ионов двух- и трехвалентного железа приводит к резкому снижению эффективности действия ингибитора солеотложения. Это объясняется тем, что значительная часть ингибитора солеотложения расходуется на образование железосодержащих комплексов. При этом создается дефицит ингибитора солеотложения, для восполнения которого требуется значительно больший объем хелатообразующего комплексона.

В табл.5 представлены полученные на основании лабораторных анализов расходы известных реагентов ингибиторов-солеотложений: ИСБ-1, Инкредол-1, ДПФ-1 для 100 %-ного предупреждения выпадения сульфата кальция и карбонатов из попутно-добываемых вод месторождений НГДУ "Краснохолмскнефть" при наличии в ней ионов железа.

Из анализа таблицы видно, что расход ингибиторов ИСБ-1, Инкредол-1 и ДПФ-1 при 100 %-ном предупреждении отложения солей и 100 %-ном связывании ионов железа растут пропорционально содержанию последнего в воде. Это существенно удорожает работы по предупреждению осадкообразования.

Ранее отмечалось, что в результате жизнедеятельности СВБ в пласте образуется сероводород в достаточном количестве для образования сульфида железа, поэтому необходимо, чтобы закачиваемый реагент, одновременно, обладал бактерицидными свойствами. С этой целью был проведен комплекс лабораторных экспериментов по предупреждению осадкообразования с использованием различных композиций реагентов на базе НТФ и бактерицидов «Сонцид» и «СНПХ-1004». Кроме того, учитывая тот факт, что ввиду наличия в перфорационных каналах отложений сульфидов железа, карбо-

натных и кремнеорганических соединений и как следствие низкой приемистости пласта при проведении противоосадковых мероприятий, в состав композиций была введена смесь соляной и фтористоводородной кислот.

Таблица 5

Расходы ингибиторов-солеотложений: ИСБ-1, Инкредол-1, ДПФ-1 для 100%-ного предупреждения выпадения $\text{CaSO}_4, \text{CaCO}_3$ из попутно-добываемых вод НГДУ “Краснохолмскнефть” при наличии в них ионов железа

| $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$ в воде, мг/дм^3 | НТФ (ИСБ-1) | | Инкредол-1 | | ДПФ-1 | |
|---|--|---------------------|--|---------------------|--|---------------------|
| | Расход реагента для 100% эффекта, г/м^3 | Кол-во реагента, кг | Расход реагента для 100% эффекта, г/м^3 | Кол-во реагента, кг | Расход реагента для 100% эффекта, г/м^3 | Кол-во реагента, кг |
| 0 | 10 | 27 | 20 | 54 | 30 | 81 |
| 1 | 20 | 54 | 30 | 81 | 35 | 94 |
| 2 | 50 | 135 | 70 | 189 | 60 | 162 |
| 4 | 100 | 270 | 145 | 391 | 105 | 283 |
| 5 | 130 | 351 | 180 | 486 | 140 | 378 |
| 6 | 150 | 405 | 220 | 594 | 200 | 540 |
| 8 | 200 | 540 | 275 | 742 | При концентрациях $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$ более 6мг/дм^3 применение ДПФ-1 не эффективно | |
| 10 | 243 | 661 | 305 | 823 | | |
| 12 | 290 | 783 | 330 | 891 | | |
| 14 | 340 | 918 | 350 | 945 | | |
| 15 | 355 | 958 | 360 | 972 | | |
| 17 | 390 | 1053 | 375 | 1012 | | |
| 18 | 405 | 1093 | 383 | 1034 | | |
| 20 | 460 | 1242 | 395 | 1066 | | |

Необходимо было в лабораторных условиях оценить оптимальные концентрации и соотношения химреагентов, входящих в состав композиции, а также эффективные дозировки композиции в пластовую воду (ПВ) для 100%-ного предупреждения образования осадков различных видов. Лабораторные испытания композиции проводились на модели ПВ различных месторождений. Для каждого типа ПВ подбирались наиболее эффективные композиции химреагентов. Результаты экспериментов представлены в табл. 6 и 7.

Таблица 6

Результаты лабораторных испытаний композиционных составов реагентов по предотвращению выпадения карбонатов и сульфатов кальция

| Наименование и соотношение компонентов, % | Содержание композиции в растворе, мг / дм ³ | Эффективность, % | |
|--|--|-------------------|-------------------|
| | | CaCO ₃ | CaSO ₄ |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Инкредол-1 60 СНПХ-1004 40 | 5,0 | 32 | 47 |
| | 10,0 | 58 | 88 |
| | 20,0 | 63 | 100 |
| | 30,0 | 79 | 100 |
| | 40,0 | 84 | 100 |
| | 50,0 | 58 | 100 |
| Инкредол-1 60 Сонцид 30 Амфикор 10 | 5,0 | 32 | 93 |
| | 10,0 | 58 | 80 |
| | 20,0 | 100 | 93 |
| | 30,0 | 100 | 100 |
| | 40,0 | 100 | 100 |
| | 50,0 | 100 | 100 |
| Инкредол 50 Сонцид 25 НСI 20 Амфикор 5 | 5,0 | 32 | 15 |
| | 10,0 | 47 | 61 |
| | 20,0 | 95 | 100 |
| | 30,0 | 95 | 100 |
| | 40,0 | 84 | 100 |
| | 50,0 | 79 | 100 |
| Инкредол-1 50 Сонцид 25 НСI + HF 20 Амфикор 5 | 5,0 | 95 | 100 |
| | 10,0 | 89 | 100 |
| | 20,0 | 63 | 100 |
| | 30,0 | 53 | 100 |
| | 40,0 | 74 | 100 |
| | 50,0 | 63 | 100 |

* Содержание ионов Ca⁺⁺ в пластовой воде составляло 10000 мг/дм².

Таблица 7

Результаты лабораторных испытаний композиционных составов реагентов по предотвращению выпадения карбонатов из раствора, содержащего ионы железа

| Наименование и соотношение компонентов, % | Дозировка, Г/м ³ | Количество железа, введенного в раствор, мг/ дм ³ | Эффективность, % | Количество ионов железа, оставшееся в растворе после опыта, мг/ дм ³ |
|--|-----------------------------|--|------------------|---|
| Инкредол-1 СНПХ-1004 | 60 40 | 10,0 | 18 | 0 |
| | | 20,0 | 88 | 0,1 |
| | | 30,0 | 100 | 0,4 |
| | | 50,0 | 100 | 0 |
| | | 100,0 | 100 | 0 |
| | | 150,0 | 100 | 0 |
| Инкредол-1 Сонцид Амфикор | 60 30 10 | 10,0 | 6 | 0 |
| | | 20,0 | 53 | 0 |
| | | 30,0 | 88 | 1,0 |
| | | 50,0 | 100 | 0 |
| | | 100,0 | 100 | 0 |
| | | 150,0 | 100 | 0 |
| Инкредол-1 Сонцид НС1 Амфикор | 50 25 20 5 | 10,0 | 41 | 0 |
| | | 20,0 | 29 | 0 |
| | | 30,0 | 100 | 0,7 |
| | | 50,0 | 100 | 0 |
| | | 100,0 | 100 | 0 |
| | | 150,0 | 100 | 0 |
| Инкредол-1 Сонцид НС1 +HF Амфикор | 50 25 20 5 | 10,0 | 41 | 0 |
| | | 20,0 | 76 | 0 |
| | | 30,0 | 76 | 0,7 |
| | | 50,0 | 100 | 0 |
| | | 100,0 | 100 | 0 |
| | | 150,0 | 100 | 0 |

Из данных этих таблиц видно, что эффективные дозировки композици-

онных составов для предупреждения образования карбонатов в присутствии ионов железа 10 мг/л достаточно низкие и не превышают 30...50 мг/л. Однако эффективные их дозировки для предупреждения образования гипсовых отложений при таком же количестве ионов железа кратно выше и находятся в пределах 300...1000 мг/л. Учитывая то, что количество скважин, осложненных осадками гипса, незначительно, для их предупреждения достаточно применять повышенные дозировки композиций.

В результате лабораторных исследований были предложены четыре композиционных состава, содержащие ингибиторы солеотложений, бактерицид, ингибитор коррозии, соляную и фтористоводородную кислоты.

В табл. 8, 9 представлены рекомендованные составы композиций и оптимальные их дозировки для предупреждения отложения комплексных осадков и результаты опытно-промышленных испытаний.

Таблица 8

Рекомендуемые составы композиций и оптимальные их дозировки в зависимости от вида комплексного осадка солеотложений

| Номер п/п | I вид твердого гипсоуглеводородного осадка | | II вид твердого гипсоуглеводородносульфидного осадка | | | III вид твердого карбонатуглеводородносульфидного осадка | | |
|-----------|--|-----------------------------|--|----------------------------|-----------------------------|--|----------------------------|-----------------------------|
| | Состав композиции | Дозировка, г/м ³ | Состав композиции | Оптимальное соотношение, % | Дозировка, г/м ³ | Состав композиции | Оптимальное соотношение, % | Дозировка, г/м ³ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | Инкредол | 30 | Инкредол СНПХ-1004 (Сонцид) | 60 40 | 300 | Инкредол Сонцид | 60 40 | 30 |
| 2 | ИСБ | 30 | ИСБ-1 СНПХ-1004 (Сонцид) | 60 40 | 300 | Инкредол Сонцид Амфикор | 60 30 10 | 50 |
| 3 | Дифонат | 30 | Дифонат СНПХ-1004 (Сонцид) | 70 30 | 1000 | Инкредол Сонцид Соляная к-та Амфикор | 50 25 17 8 | 30 |
| 4 | | | | | | Инкредол Сонцид Соляная к-та Амфикор ФВК | 50 25 8 9 8 | 50 |

Результаты промышленных испытаний предложенных композиций для
предотвращения солеотложений

| Номер скважины, площадь | До обработки | | | После обработки | | | Продолжительность работы скважины, сут | |
|-------------------------|-----------------|---|------------------------|-----------------|---|------------------------|--|-----------------|
| | СВБ, кл/мл воды | Fe ⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺ , мг/л | H ₂ S, мг/л | СВБ, кл/мл воды | Fe ⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺ , мг/л | H ₂ S, мг/л | До обработки | После обработки |
| 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 2215, Игровское | 10 ³ | 0,5 | 24,4 | 10 | 0 | 30,1 | 90 | 320 |
| 659, -/- Игровское | 10 ³ | 4,3 | 46,4 | 0 | 1,0 | 48,3 | 101 | 410 |
| 3176, Бураевское | 10 ³ | 0,6 | 27,2 | 0 | 0,1 | 25,0 | 120 | 450 |
| 2815, -/- | 10 ³ | 3,0 | 31,1 | 0 | 0,2 | 35,0 | 130 | 307 |
| 3185, -/- | 10 ³ | 0,9 | 33,3 | 0 | 0 | 42,0 | 145 | 401 |
| 2907, -/- | 10 ³ | 2,5 | 8,2 | 0 | 0 | 12,4 | 120 | 417 |
| 2818, -/- | 10 ³ | 5,0 | 6,2 | 0 | 2,5 | 9,4 | 75 | 350 |

На рис. 6 представлена динамика изменения осложненного фонда скважин и проводимых мероприятий с использованием рекомендованных композиционных составов и снижение ремонтов из-за осадкообразования и коррозии подземного оборудования с 1994 по 2001 гг.

В результате широкомасштабного применения композиционных составов химреагентов с 1998 до 2000 гг. произошло резкое снижение темпа роста осложненных скважин, подземных ремонтов из-за осадкообразования и коррозии. С 2000 г. началось снижение количества осложненных скважин и подземных ремонтов.

Таким образом, промышленные испытания подтвердили эффективность предложенных композиций, определенных предварительно лабораторным путем.

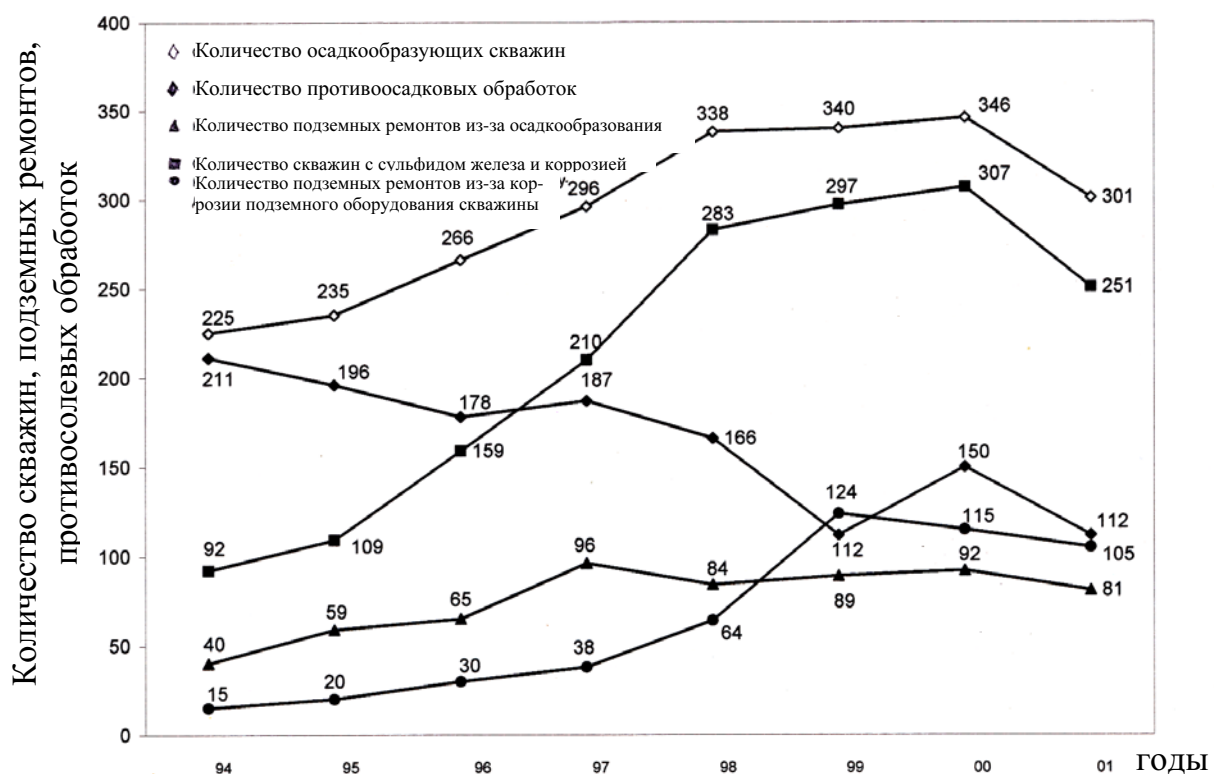


Рис. 6. Динамика фонда и проводимых мероприятий по осадкообразующим скважинам ООО НГДУ "Краснохолмскнефть"

5. Разработка комплекса технологий предупреждения образования сульфидсодержащих осадков обработкой пластовой воды в ее кругообороте бактерицидами

Учитывая, что формирование сульфидсодержащих осадков связано с жизнедеятельностью СВБ и образованием H_2S , применение бактерицидов, подавляющих СВБ, целесообразно производить заблаговременно еще до поступления закачиваемой воды в пласты. При этом возникает задача поиска эффективных бактерицидов и точек их ввода на всем пути продвижения попутно-добываемой воды от добывающей скважины до нагнетательной.

В настоящее время накоплен немалый опыт в области разработки и производства эффективных ингибиторов - бактерицидов, причем большинство таких реагентов относится к органическим соединениям.

Широкое развитие получили азотсодержащие органические вещества -

амины с длинной цепью и их четвертичные соли (полиамины, соли пиридина), бактерицидная активность которых обусловлена также и высокими диспергирующими свойствами и способностью создавать препятствия к оседанию СВБ на поверхности металла.

Исследованиями многих авторов показана перспективность применения ряда ингибиторов коррозии, проявляющих одновременно и бактерицидные свойства. С этих позиций представляет большой интерес реагент СНПХ-1004 на основе метилфосфитов N – алкиламмония, содержащих фракцию аминов C₁₀-C₁₆, применение которого в сточных водах, содержащих 10² – 10³ клеток СВБ в 1 мл, обеспечивает их полное подавление при концентрациях 0,15 г/л.

С позиции технологичности предпочтение отдается отечественным бактерицидам ЛПЭ-11, СНПХ-1002, СНПХ-1004, Сонцид-8101, Калан, которые эффективно подавляют СВБ при концентрациях 0,15-0,70 г/л. В табл.10 представлены результаты лабораторных испытаний их эффективности.

Таблица 10

Эффективность и технологичность применяемых бактерицидов

| Марка | Эффективность | Технологичность |
|--|---|--|
| 1 | 2 | 3 |
| Бактерицид СНПХ-1002 | Подавляет планктонные формы СВБ 10 ⁵ кл/мл при дозировках 400-500 мг/л | Технологичен темп.замерзания –30 ⁰ С |
| Ингибитор бактерицид СНПХ-1004 | Подавляет планктонные формы СВБ 10 ⁵ кл/мл при дозировках 150-300 мг/л | Технологичен темп.замерзания –40 ⁰ С с другими реагентами не перемешивается |
| Бактерицид ЛПЭ-11 | Подавляет планктонные формы СВБ 10 ⁵ кл/мл при дозировках 500-700 мг/л | Технологичен темп.замерзания –6 ⁰ С Используется только в летнее время |
| Бактерицид СОНЦИД-8101 | Подавляет планктонные формы СВБ 10 ⁵ кл/мл при дозировках 250-350 мг/л | Технологичен темп.замерзания –40 ⁰ С |
| Нейтрализатор сероводорода биоцид КАЛАН | Подавляет планктонные формы СВБ 10 ⁵ кл/мл при дозировках 200 мг/л | Технологичен темп.замерзания –20 ⁰ С |

Автором предложен комплекс технологий с дозированием бактерицидов в четырех технологических звеньях добычи нефти: добывающие скважины, сборные трубопроводы, емкостное оборудование нефтепарков, нагнетательные скважины.

Эффективность применения бактерицидов в технологических звеньях добычи нефти показана в табл. 11 и на рис. 7.

Таблица 11

Результаты опытно-промышленных испытаний технологий с применением бактерицидов

| Показатели | Зона БКНС-10 Игровского месторождения | | | Изменение | Зона БКНС-20 Бураевского месторождения | | | Изменение |
|--|---------------------------------------|--------------|-----------------|-----------|--|--------------|-----------------|-----------|
| | Количество скважин | До обработки | После обработки | | Количество скважин | До обработки | После обработки | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1. МРП скважин в районах, где проведены обработки КНС бактерицидом, сут | 32 | 240 | 617,8 | +377,8 | 51 | 465,6 | 664,9 | + 200 |
| 2. Количество ПРС по скважинам, где проведены обработки КНС бактерицидом | 32 | 36 | 14 | - 22 | 51 | 40 | 28 | - 12 |
| 3. МРП скважин, обработанных композицией Дифонат + бактерицид, сут | 27 | 234,8 | 548 | + 313 | 58 | 271,6 | 663,6 | + 392 |
| 4. Кол-во ПРС скважин, обработанных композицией Дифонат + бактерицид | 27 | 21 | 9 | - 12 | 58 | 39 | 16 | - 23 |

Анализ данных таблицы и рисунка указывает на необходимость дозирования бактерицида во всех технологических звеньях добычи нефти. Возникает задача оптимизации количества точек ввода бактерицида в системе нефтесбора. Автором предложены критерии для обоснованного выбора точек

ввода реагента, обладающего комплексным действием (бактерицид, ингибитор коррозии, деэмульгатор), включающие объемы добываемой нефти и воды, давление в системе, протяженность и диаметр трубопровода. Разработаны основы и методика оптимизации дозирования реагентов для предупреждения осадкообразования.

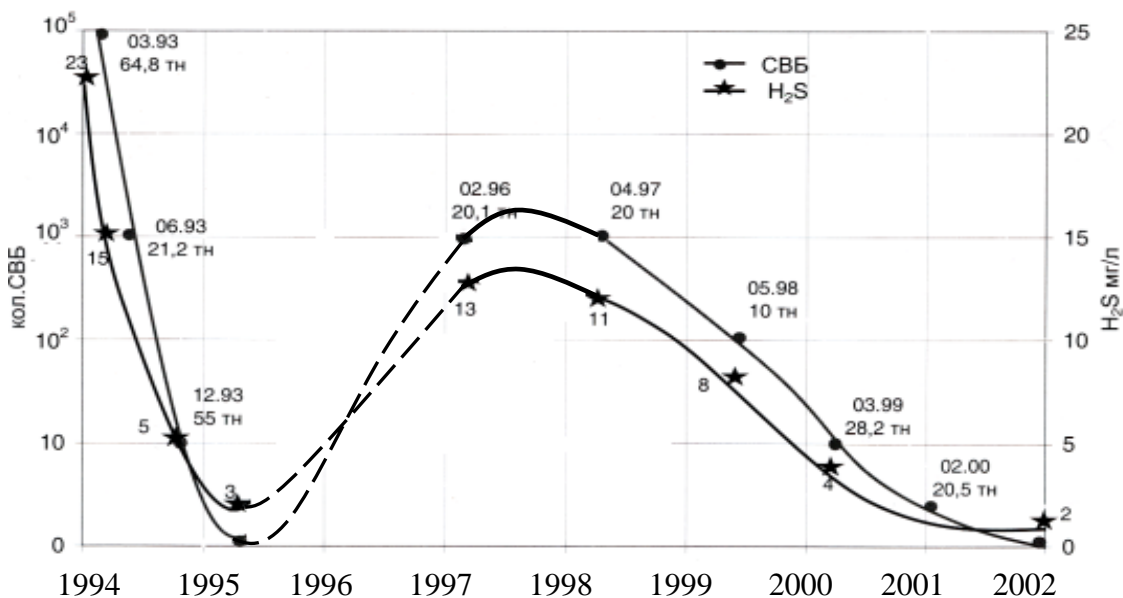


Рис. 7. Динамика количества СВБ и сероводорода в пластовой воде Бураевского месторождения после обработок бактерицидами

На рис. 8 представлена зависимость удельного расхода композиции реагентов и суммарных затрат на дозирование от количества точек дозировки. Из рисунка видно, что с ростом количества точек дозировки композиции реагентов растут затраты на обустройство дозаторов и их обслуживание (кривая 3). Одновременно снижаются удельные расходы реагента на обработку ПВ (кривая 2). Кривая 1, которая характеризует суммарные затраты на дозирование, имеет минимальное значение, при количестве дозаторов, равном 195. Таким образом установлено оптимальное количество дозаторов для условий НГДУ "Краснохолмскнефть", при котором суммарные затраты на дозирование имеют наименьшее значение.

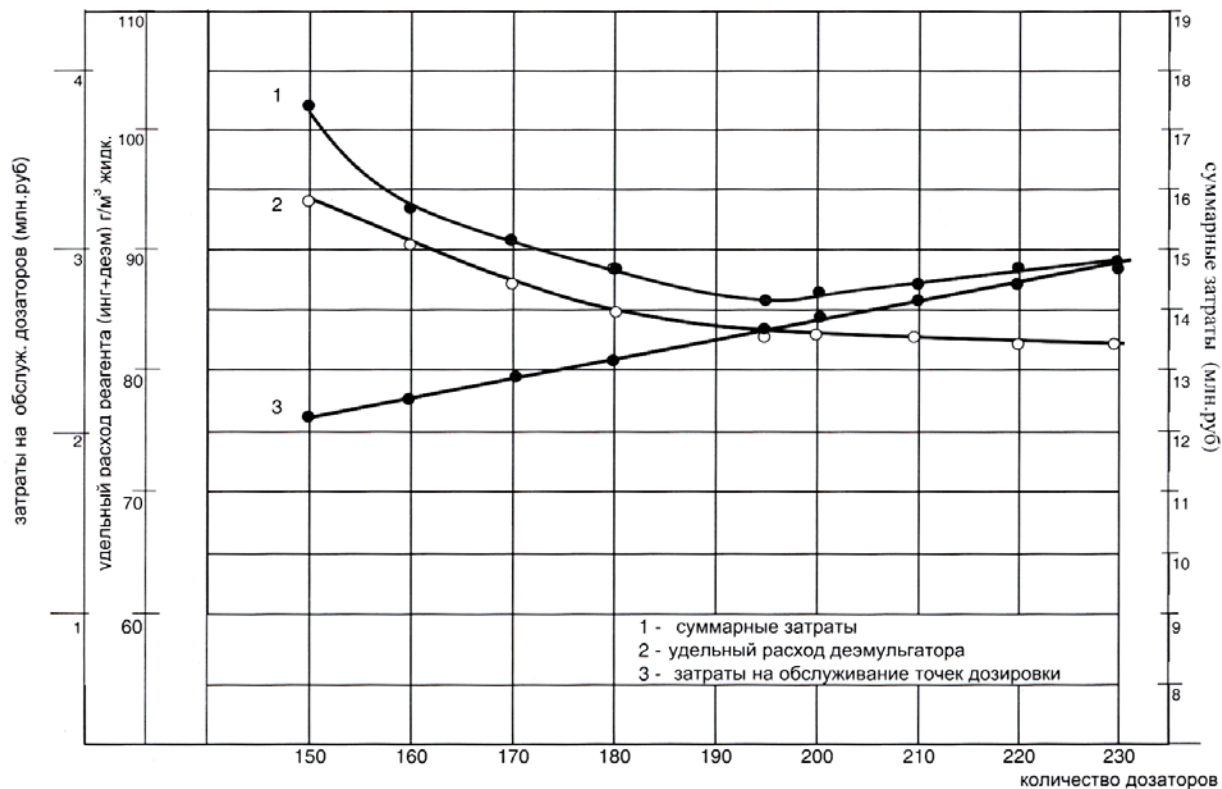


Рис.8. Зависимость удельного расхода реагента и суммарных затрат от количества точек дозирования

6. Исследование причин anomalно высоких скоростей коррозии трубопроводов, транспортирующих водонефтяные эмульсии и попутно-добываемые пластовые воды. Разработка технологий защиты трубопроводов от коррозионного разрушения в условиях образования сульфидсодержащих осадков

Срок безаварийной службы нефтепромысловых трубопроводов зависит от скорости потока перекачиваемой жидкости, содержания в ней пластовой воды, химического состава, наличия агрессивных компонентов, H_2S и O_2 , ионов железа. В ряде случаев из-за катастрофически высоких скоростей коррозии срок службы трубопровода может составить всего 1,5-2 года.

Исследования характера коррозионных повреждений показали, что поврежденные участки трубы расположены строго по нижней образующей. На

коррозионных участках трубопровода обнаружен значительный слой осадков, состоящих преимущественно из сульфида железа, твердых углеводородов, карбонатов, мехпримесей. Исследования скорости коррозии металла методом установки образцов-свидетелей показали значения скорости коррозионного разрушения, достигающие до 30 мм в год.

На рис. 9 представлены графики изменения скоростей коррозии на образцах-свидетелях, установленных на приемном водоводе БКНС-3 и нефтепроводе СУН-7 – УПС «Чангакуль» НГДУ "Краснохолмскнефть".

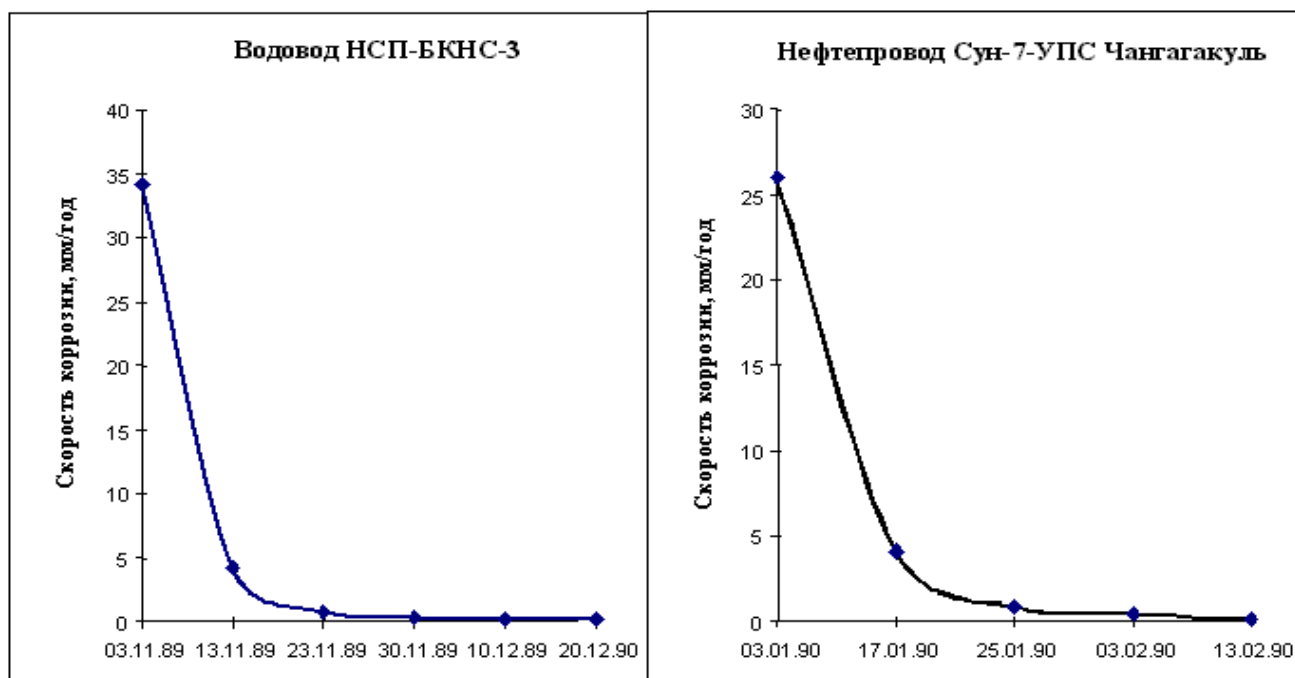


Рис.9. Снижение скорости коррозии стали при герметизации трубопровода

Скорость коррозии металла образца-свидетеля, установленного в водоводе НСП «Четырманово – БКНС-3» Четырмановского месторождения, достигала 30,0 мм/год, а содержание кислорода (O_2) в пластовой воде 1 мг/дм³.

Скорость коррозии в нефтепроводе СУН-7 – УПС «Чангакуль» Воядинского месторождения достигала 26 мм/год при содержании кислорода в перекачиваемой водонефтяной эмульсии 0,9 мг/дм³.

При исследовании причин катастрофически высоких значений скорости коррозии металла труб был обнаружен подсос воздуха в перекачиваемую жидкость на приеме насоса вследствие образования вакуума, вызванного пе-

рекрытием приемного трубопровода сульфидсодержащими осадками.

Катастрофические значения скорости коррозии следует объяснить тем, что поступление в перекачиваемую сероводородосодержащую среду кислорода активизирует жизнедеятельность УОБ и СВБ. СВБ усиливают процесс образования сульфидов железа, разрыхление осадков продуктами своей жизнедеятельности (CO_2). Это приводит к образованию макрогальванопар "железо-сульфид железа".

Процессы образования ССО, хотя и с меньшей интенсивностью, продолжаются в нефтепроводах, транспортирующих нефть УПСВ с остаточной обводненностью 5-7%. В результате сброса на УПСВ основного объема пластовой воды резко снижается скорость движения нефти по нефтепроводу от УПСВ до нефтесборного парка (НСП). Зачастую скорость движения нефти не превышает 0,4-0,5 м/с. В результате этого в трубопроводе создается режим расслоенного течения фаз. На участках нефтепровода с низкими геодезическими отметками происходит постепенное накопление водной фазы. На этих участках начинается процесс образования и накопления осадков сульфида железа, механических примесей, неорганических солей. Это приводит к тому, что под слоем осадков начинается интенсивный рост СВБ, продукты жизнедеятельности которых многократно ускоряют коррозионное разрушение трубопровода, что приводит, в конечном счете, к серьезной аварии, связанной с разливом больших объемов нефти.

Известными методами, например, дозированием в нефть комплекс образующих реагентов или ингибиторов коррозии предотвратить образование осадков сульфида железа и коррозии трубопроводов не представляется возможным, т.к. основной объем дозируемого реагента останется в нефтяной фазе.

Предложена технология предотвращения образования осадков FeS и снижения скорости коррозии трубопровода путем периодической прокачки по трубопроводу пластовой воды высокой минерализации ($1,16-1,18 \text{ г/см}^3$), в объеме, равном 2–3 % от объема трубопровода, и содержащей ударную ($2,0...2,5 \text{ кг/м}^3$) концентрацию водорастворимого ингибитора коррозии - бак-

терицида, например, СНПХ-1004 или Реапон-ИФ. Прокачка осуществляется с периодичностью раз в 2-3 месяца.

На рис. 10 представлена динамика снижения аварийности на сборных нефтепроводах НГДУ «Краснохолмскнефть» в результате применения предложенной технологии (1) и оптимизации количества дозаторных точек и увеличения охвата обработкой комплексом химреагентов добываемой жидкости (2).

Предложенная технология внедрена в 1995 г. Количество аварий в сборных нефтепроводах к 1997 г. снизилось в 3 раза.

Данная технология защищена патентом РФ №2158786.

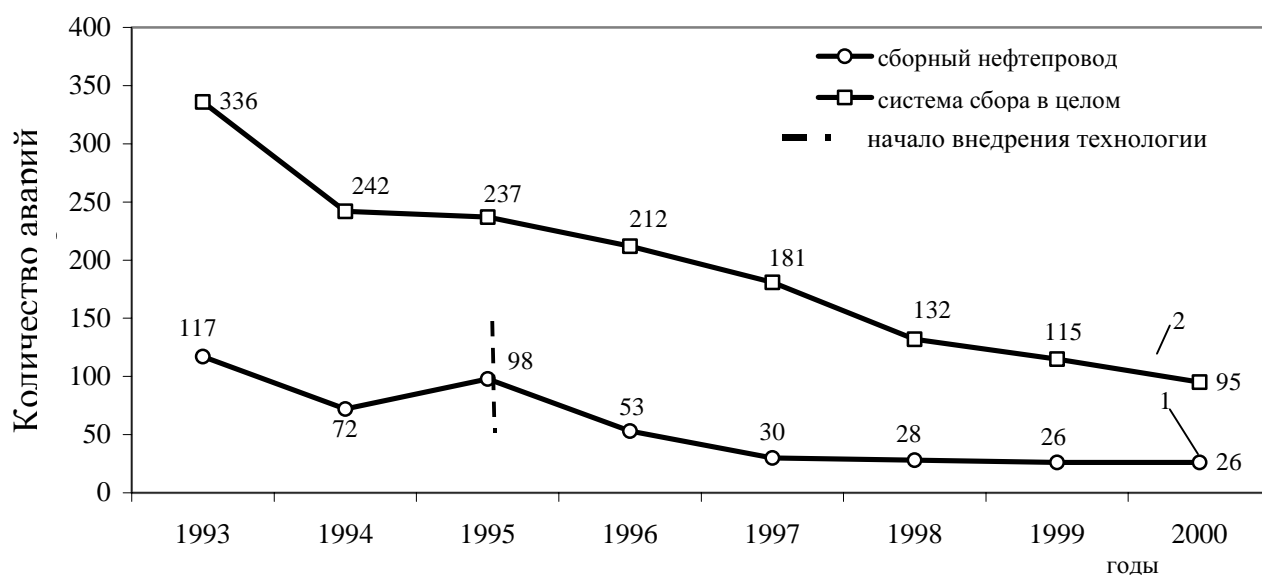


Рис.10.Динамика аварийности нефтепроводов

Основные выводы и рекомендации

Анализ представленных в диссертационной работе результатов исследований позволяет сформулировать основные выводы и рекомендации по повышению эффективности эксплуатации нефтепромысловых систем, осложненных сульфидсодержащими осадками.

1. Установлены основные виды и степень осложнений в добыче обводненной нефти на ряде месторождений Урало–Поволжья, связанных с отложениями сульфидсодержащих осадков в скважинах, системах сбора, предварительного сброса, подготовки и утилизации попутно-добываемой воды с использованием системного подхода при анализе и обобщении промыслового материала.

2. Показано, что среди методов, применяемых для предотвращения и удаления сульфидсодержащих осадков в различных технологических звеньях добычи нефти, наиболее эффективными на современном этапе развития отечественной нефтяной отрасли являются физико-химические методы. Поэтому успешность решения проблемы повышения эффективности эксплуатации нефтепромысловых систем, осложненных сульфидсодержащими осадками, во многом зависит от разработки новых химических реагентов и их композиционных составов и технологий их применения.

3. Лабораторными и промысловыми исследованиями выявлены основные виды и структуры сульфидсодержащих осадков. На основе изучения компонентного состава предложена классификация осадков. Установлен и научно обоснован механизм образования сульфидсодержащих осадков. Выявлены основные закономерности формирования и интенсивности роста сульфидсодержащих осадков в зависимости от количественных показателей расхода, газосодержания, минерализации попутно-добываемой воды, концентрации в ней ионов железа, а также соотношения асфальтено-смолопарафиновых фракций в добываемой нефти. Показано, что с ростом парафиновой фракции в нефти углеводородная составляющая осадка возрастает.

4. Разработаны научно-методические основы прогнозирования образования сульфидсодержащих осадков в добывающих скважинах. Впервые получен и предложен для широкого применения обобщенный критерий осадкообразования, позволяющий прогнозировать вид и структуру отложений по ионному составу пластовой воды.

5. Разработаны и внедрены в производство новые композиции химических реагентов для предупреждения образования сложных осадков в нефте-

промышленном оборудовании, а также их удаления, основанные на изменении адгезионных свойств поверхности оборудования, связывании осадкообразующих ионов, подавлении жизнедеятельности СВБ и растворении углеродной части осадков (патент РФ №2092677, патент РФ №2132450, патент РФ №2140522).

6. Разработаны и внедрены технологии с использованием новых композиций химических реагентов:

- по удалению асфальто-смолистых и парафиновых отложений;
- по предотвращению отложения неорганических солей и сульфида железа (патент РФ № 2140522).

В результате внедрения разработанных технологий получен эффект в виде увеличения межремонтного периода работы и дебитов осложненных скважин.

7. Разработаны и внедрены в производство технологии, направленные на повышение эксплуатационной надежности и экологической безопасности осложненных коррозией из-за отложения сульфидсодержащих осадков, скважин, выкидных линий, трубопроводов систем нефтесбора и ППД (патент РФ № 2158786, патент РФ № 2169259, патент РФ № 2170287, патент РФ № 2160854). Внедрение технологий позволило увеличить сроки службы скважинного оборудования, выкидных линий скважин, нефтепроводов и водоводов.

8. Разработаны технические средства дозирования химических реагентов (пат. РФ № 2168613). Научно обоснована и разработана методика оптимизации дозирования химических реагентов для предупреждения осадкообразования и коррозии оборудования, позволяющая достигать максимальную защиту оборудования при минимальных затратах.

9. Внедрение разработанных технологий и композиционных составов позволило сократить количество скважин, осложненных осадкообразованием на 20% , уменьшить расход деэмульгаторов на 10 г/т, ингибиторов коррозии на 5г/м³, в 3 и более раз уменьшить количество аварий на трубопроводах сис-

тем нефтесбора и ППД, связанных с образованием в них сульфидсодержащих осадков и коррозией, и получить суммарный экономический эффект в размере 86750 тыс. руб. в ценах 2001 года.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих научных работах:

1. Гарифуллин Ф.С. Предупреждение образования комплексных сульфидсодержащих осадков в добыче обводненной нефти. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002.- 267с.
2. Рагулин В.А., Благовещенский В.Е., Гарифуллин Ф.С., Хуснияров А.Ш. Применение химических реагентов для борьбы с отложениями парафина на нефтепромыслах Башкирии //Тр.БашНИПИнефть.-1985.- Вып.72.-С.3-9.
3. Гарифуллин Ф.С., Серазетдинов Ф.К., Рябоконт Н.А. О технологиях предотвращения и удаления асфальто-смоло-парафиновых отложений на месторождениях НГДУ "Краснохолмскнефть" //Науч.-темат. обзор. Сер. Техника и технология добычи нефти и обустройство нефтяных месторождений .- М. : ВНИИОЭНГ,1990.- Вып. 9. – С. 15-19.
4. Гарифуллин Ф.С., Гатин Р.Ф., Рябоконт Н.А. Исследование причин высоких скоростей коррозии в трубопроводах //Науч.-темат. обзор. – Сер. Защита от коррозии и охрана окружающей среды.- М. : ВНИИОЭНГ, 1990.- Вып. 12.-С.3-9.
5. Гарифуллин Ф.С. Гатин Р.Ф., Рябоконт Н.А. Результаты испытаний ингибитора-бактерицида СНПХ-1004 //Науч.-темат. обзор.-Сер. Защита от коррозии и охрана окружающей среды. - М. : ВНИИОЭНГ,1991.- Вып.2. – С. 9-11.
6. Гарифуллин Ф.С., Исламов Л.З., Салимов З.Г. и др. Внедрение скважинных штанговых насосов с гидравлическими усилителями //Научно-технические достижения и передовой опыт, рекомендуемые для внедрения в нефтяной промышленности: Науч.-техн.информ. сб. – М. :

ВНИИОЭНГ,1991.- Вып.6.- С.16-19.

7. Гарифуллин Ф.С., Рагулин В.А., Имамова Л.В. Технология удаления АСПО ингибиторами парафиноотложений типа ИНПАР

//Тр.БашНИПИнефть.- 1995.- Вып.90. – С. 83-90.

8. Рагулин В.А., Гарифуллин Ф.С. Опыт применения забойных дозаторов химреагентов в НГДУ "Краснохолмскнефть" //Тр. БашНИПИнефть.-1995.- Вып.90.- С.77-82.

9. Гарифуллин Ф.С. Изучение причин образования осадков сульфида железа в добывающих скважинах //Сб. аспирантских работ БашНИПИнефть.-Уфа, 1996.- С. 45-51.

10. Гарифуллин Ф.С., Рагулин В.А. Разработка технологий предупреждения образования осадков сложного состава в добывающих скважинах //Сб. аспирантских работ БашНИПИнефть.-Уфа, 1996.-С.60-65.

11. Гарифуллин Ф.С. Промысловые испытания метода снижения содержания сероводорода и ионов железа путем подавления жизнедеятельности СВБ //Сб. аспирантских работ БашНИПИнефть.-Уфа,1996.-С.51-60.

12. Гарифуллин Ф.С. Опыт применения ингибитора коррозии СНПХ-1004 и реагента комплексного действия Реапон – ИФ в условиях НГДУ "Краснохолмскнефть" //Тез. докл. на науч. конф., посвящ. памяти проф. И.М.Шермергорна.- Казань, 1997.-С.51-52.

13. Гарифуллин Ф.С., Валеев М.Д., Пирогова В.А. Изучение состава комплексных осадков и их кристаллическое строение в оборудовании скважин"//Тр. БашНИПИнефть.-1998.-№94.-С.15-17.

14. Гарифуллин Ф.С., Рагулин В.А. Опыт применения реагентов, химических композиций комплексного действия на месторождениях НГДУ "Краснохолмскнефть" //Тр. БашНИПИнефть.- 1998.-№94.- С.107-109.

15. Рахматуллина Г.М., Володина Е.Л., Запеклая Г.Н., Гарифуллин Ф.С. Применение ингибитора парафиноотложений комплексного действия СНПХ-7941 //Нефтяное хозяйство.-1998 .-№2.- С.64-66.

16. Гарифуллин Ф.С. Разработка технологии путевого сброса воды

на месторождениях с применением комплексно-действующего реагента Реапон-ИФ // Решение проблем освоения нефтяных месторождений Башкортостана: Тез. докл. на науч. практ. конф. БашНИПИнефть, посвящ. добыче 1,5 млрд. тонны нефти в РБ.- Уфа,1998.-С.150-151

17. Гафуров О.Г., Якименко Р.Х., Мухтаров Я.Г., Ширгазин Р.Г., Гарифуллин Ф.С., Зюрин В.Г., Асмоловский В.С., Василенко В.Ф. Технология снижения обводненности добываемой продукции на основе жидкого стекла и глинистой суспензии // Нефтепромысловое дело.-1998.- №3.- С. 18-21.

18. Гарифуллин Ф.С. Прогнозирование образования комплексных осадков с сульфидом железа в добывающих скважинах // Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений: Сб. науч. тр. УГНТУ.- Уфа, 1999.- С.52-60.

19. Гарифуллин Ф.С., Габдуллин Р.Ф. Изучение условий образования зон отложения комплексных осадков в добывающих скважинах // Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений: Сб. науч. тр. УГНТУ.- Уфа,1999.- С. 33-38.

20. Гарифуллин Ф.С., Габдуллин Р.Ф., Антипин Ю.В. Анализ причин падения УЭЦН на забой скважины и пути их предупреждения // Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений: Сб. науч. тр. УГНТУ.- Уфа, 1999.- С. 99-107.

21. Тишанкина Р.Ф., Пантелеева А.Р., Гарифуллин Ф.С., Гатин Р.Ф., Бадретдинов А.М. Применение реагента комплексного действия Реапон-ИФ на месторождениях НГДУ "Краснохолмскнефть" //Нефтяное хозяйство.-1999.-№2.- С. 52-55.

22. Гарифуллин Ф.С., Габдуллин Р.Ф. Прогнозирование видов комплексных осадков в добывающих скважинах НГДУ "Краснохолмскнефть", НГДУ «Арланнефть» // Актуальные проблемы разработки и эксплуатации Арланского нефтяного месторождения: Сб. науч. тр. БашНИПнефть; Вып.102.- Уфа, 2000.-С.92-109.

23. Гарифуллин Ф.С., Шилькова Р.Ф. Изучение влияния качества

подготовки сточных вод на работу нагнетательных скважин на примере Бураевского и Игровского месторождений НГДУ "Краснохолмскнефть" //Сб. науч. тр. БашНИПИнефть.-2001.-Вып. 103.- С. 119-123.

24. Гарифуллин Ф.С. Основные принципы организации системы внутритрубной деэмульсации // Совершенствование технологий добычи, бурения и подготовки нефти: Сб. науч. тр. БашНИПИнефть.- 2001.-Вып. 103.- С. 113-118.

25. Гарифуллин Ф.С. Разработка системы комплексно-цикловых технологий предотвращения образования комплексных осадков // Наука и технология углеводородных дисперсных систем: Матер. Второго Международ. симп.: Науч. тр. Т.1.- Уфа, 2000.- С. 66-67.

26. Гарифуллин Ф.С. Методика количественного определения карбонатов (CaCO_3) и сульфидов железа (Fe_xS_y) в сложных осадках //Сб. науч. тр. БашНИПИнефть.- 2001.-Вып.106.- С. 65-70.

27. Саматов Р.М., Арсланов Ф.Г., Гарифуллин Ф.С., Гатин Р.Ф. Технология подавления сульфатвосстанавливающих бактерий бактерицидом СОНЦИД 8101 //Нефтяное хозяйство.- 2001.-№1.- С.66-68.

28. Гарифуллин Ф.С. Исследование причин высоких скоростей коррозии трубопроводов //Нефтяное хозяйство.-2001.-№3.- С. 64-66.

29. Саматов Р.М., Арсланов Ф.Г., Гарифуллин Ф.С., Гатин Р.Ф. Промысловые испытания ингибитора коррозии СОНКОР 9701 //Нефтяное хозяйство.-2001.-№4.- С. 70-72.

30. Гарифуллин Ф.С., Пантелеева А.Р., Тишанкина Р.Ф. Повышение качества подготовки пластовой воды и снижение ее коррозионной агрессивности применением реагентов комплексного действия типа Реапон – ИФ, СНПХ-1004. // Нефть, газ – 2001:Тез. докл. науч. практ. конф. УП Международ. выст.-Казань, 2001.-С.53.

31. Садыков Л.Ю., Гарифуллин Ф.С., Гатин Р.Ф. Пути повышения надежности нефтегазопромысловых трубопроводов и емкостного оборудования//Нефтяное хозяйство.- 2002.-№4.- С. 88-89.

32. Гарифуллин Ф.С., Гатин Р.Ф., Шилькова Р.Ф., Саматов Р.М., Арс-

ланов Ф.Г. Критерий оценки интенсивности процесса сульфидообразования в добывающих скважинах // Нефтяное хозяйство. - 2002.- №11.- С. 100-101.

33. Гарифуллин Ф.С. Влияние полярных и неполярных компонентов нефти на интенсивность образования осадков в скважине // Нефтяное хозяйство.-2002.-№12.- С.76.

34. Саматов Р.М., Арсланов Ф.Г., Гарифуллин Ф.С., Гатин Р.Ф., Ахмадеев Р.Г. Промысловые исследования влияния кислорода на усиление коррозии трубопроводов // Нефтяное хозяйство.-2003.-№1.- С.72-73.

35. Гарифуллин Ф.С., Сайтов И.Р., Гильмутдинов Р.С., Хайбрахманов Н.Х., Саляхова Э.Р., Шилькова Р.Ф. Повышение эффективности предупреждения образования осадков в добывающих скважинах путем закачивания композиций химических реагентов в призабойную зону пласта // Тр. Башнипинефть. - Уфа, 2003.- Вып. 112.- С. 48-53.

36. Гарифуллин Ф.С., Сайтов И.Р., Гильмутдинов Р.С., Арсланова Э.М. Обоснование выбора способа борьбы с отложениями солей // Тр. Башнипинефть. - Уфа, 2003.- Вып. 112.- С. 53-56.

37. Гарифуллин Ф.С., Гильмутдинов Р.С., Сайтов И.Р., Мырзина Н.А., Э.Р. Саляхова., Шилькова Р.Ф. Лабораторные исследования по созданию эффективных композиционных составов и оптимальных соотношений химреагентов // Труды Башнипинефть. – Уфа, 2003.- Вып. 112.- С. 56-62.

38. Гарифуллин Ф.С. Оптимизация числа точек ввода химических реагентов по контуру движения пластовой воды // Нефтяное хозяйство.- 2003.- №3. – С. 69-70.

Патенты на изобретения

1. Пат. 2092677. Реагент для предотвращения асфальтено-смолисто-парафиновых отложений / З.А. Хабибуллин, Ф.С. Гарифуллин и др.- Заявл. 9.10.96 ; Оpubл.10.10.97 // БИ.- 1997.-№28.

2. Пат. 2132450. Способ удаления асфальтосмолистых и парафиновых отложений/ Ф.С.Гарифуллин, Л.Ф. Имамова, М.Д. Валеев.-Заявл. 19.03.97; Оpubл. 27.06.99 // БИ.-1999.-№28.

3. Пат. 2140522. Способ предотвращения отложения неорганических солей и сульфида железа при добыче и транспорте нефти / В.А.Рагулин, М.Д. Валеев, Ф.С. Гарифуллин.- Заявл. 26.11.97; Оpubл. 27.10.99 // БИ.-1999.-№30.

4. Пат. 2158786. Способ защиты трубопроводов от коррозии/ Ф.С.Гарифуллин, А.А. Калимуллин, Р.Ф. Шилькова.- Заявл.24.08.99; Оpubл. 10.11.00 // БИ.-2000.-№31.

5. Пат. 2169259. Способ подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий / Ф.С.Гарифуллин, Р.Ф. Габдуллин, М.Д. Валеев, Р.Ф. Шилькова.- Заявл. 12.11.99; Оpubл. 20.06.01 // БИ.-2001.-№ 17.

6. Пат. 2170287. Способ защиты скважинного оборудования и выкидной линии скважины /Ф.С. Гарифуллин, М.Д. Валеев, Р.Ф. Габдуллин, Р.Ф. Шилькова.-Заявл. 06.10.99; Оpubл.10.07.01 // БИ. -2001.-№19.

7. Пат. 2160854. Способ эксплуатации центробежных / Ф.С.Гарифуллин, Р.Ф. Габдуллин, М.Д. Валеев, Р.Ф. Шилькова.- Заявл. 16.09.99; Оpubл. 20.12.00 // БИ .-2000.- №35.

8. Пат.2168617. Способ разработки нефтяного пласта/ Д.А. Хисаева, О.Г. Гафуров, Ф.С. Гарифуллин и др.-Заявл. 19.09.99; Оpubл. 10.06.01 // БИ.-2001.- №16.

9. Пат. 2168613. Устройство для дозирования реагента в нефтедобывающую скважину / Н.Н. Хазиев, Ю.Г. Валишин, Ф.С.Гарифуллин, В.В. Уметбаев.- Заявл. 10.06.98; Оpubл. 27.07.99 // БИ.-1999.-№16.

Стандарты предприятия, руководящие документы

1. РД 39 – 00147276 – 009 ВНИИ -86 Инструкция по технологии предотвращения отложений парафина в нефтепромысловом оборудовании с применением ингибиторов типа ИНПАР –1/ Исп. С.Ф.Люшин, В.А.Рагулин, А.Ш.Хуснияров, Ф.С.Гарифуллин.-БашНИПИнефть.- Уфа, 1986.

2. РД 39 – 00147275 – 040 – 98 Методические указания по применению реагента комплексного действия Реапон-ИФ в процессах добычи, сбора и

подготовки нефти / Исп. К.Р.Низамов, Ф.С.Гарифуллин, Р.Ф.Тишанкина.- БашНИПИнефть.- Уфа ,1998.

3. СТП 03-41-1999 Технология обработки скважин, осложненных комплексными осадками с содержанием сульфида железа композициями химических реагентов / Исп.Ф.С.Гарифуллин, А.Г.Шакрисламов, М.Д.Валеев.- БашНИПИнефть.- Уфа, 1999.

4. РД 03 – 05752503 – 060 – 2000 Прогнозирование образования осадков сложного состава и их вида в добывающих скважинах /Исп. Р.Ф.Габдуллин Ф.С.Гарифуллин, М.Д.Валеев.- БашНИПИнефть.- Уфа, 2000.

5. СТП 03 – 34 – 2001 Технология обработки скважин по предупреждению образования сульфидсодержащих отложений композициями химических реагентов с применением активирующих добавок / Исп. Р.Ф.Габдуллин, Ф.С.Гарифуллин.- БашНИПИнефть.-Уфа, 2001.

6. СТП 03 – 154 -2001 Нефтепроводы, транспортирующие водонефтяные эмульсии. Технология защиты их от коррозии / Исп. Ф.С.Гарифуллин, А.А. Калимуллин.- БашНИПИнефть.- Уфа, 2001.

7. СТП 03 – 157 – 2002 Комплексная технология подавления сульфатредукции на месторождениях, зараженных сульфатвос-станавливающими бактериями с применением реагента Сонцид / Исп. Ф.С.Гарифуллин, А.А. Калимуллин, З.Г.Мурзагильдин.- БашНИПИнефть.- Уфа, 2002.