

# Лекція

---

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ У НАФТОГАЗОВИДОБУВНІЙ ГАЛУЗІ

# Нафта та газ

---

Нафта і газ, будучи основними енергоносіями, відіграють значну роль в економіці будь-якої держави і є природними горючими копалинами.

До природних паливних копалин відносять всі органічні матеріали, які знаходяться в земній корі та можуть служити джерелом теплової енергії.

Всі горючі копалини - тверді, рідкі та газоподібні - каустобіоліти (від грецьких каустос - горючий, біос - життя, літос - камінь).

# Нафта

---

Нафта - природна дисперсна система рідких вуглеводнів, в якій розчинені газоподібні і тверді речовини.

Доведеної теорії про походження нафти поки не існує. Є тільки гіпотези. Питання про походження нафти залишається відкритим, незважаючи на велику кількість припущень.



# Елементний склад нафти

---

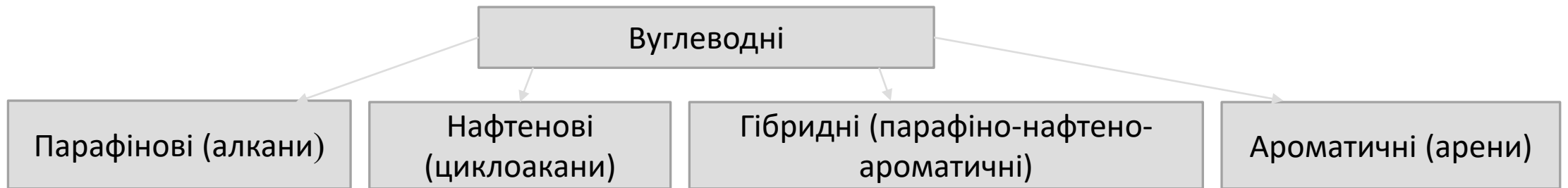
Основні хімічні елементи з яких складається нафта - карбон і гідроген, крім того в нафті присутні кисень, нітроген, сульфур, фосфор і ін. До складу входять і численні мікроелементи, серед яких за концентрацією виділяються ванадій і нікель, а також залізо, цинк, вольфрам, ртуть, уран і ін.

Хімічний елемент	карбон	гідроген	сульфур	кисень	нітроген	фосфор
Вміст, %	83-87	11,5-14,5	7-8	До 2	До 4	До 0,1

# Вуглеводні нафти

---

Класи вуглеводнів, що входять до складу нафт



# ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ ГАЗІВ І КОНДЕНСАТУ

## Склад природних газів

**вуглеводні**

алкани  $C_n H_{2n+2}$   
циклани  $C_n H_{2n}$

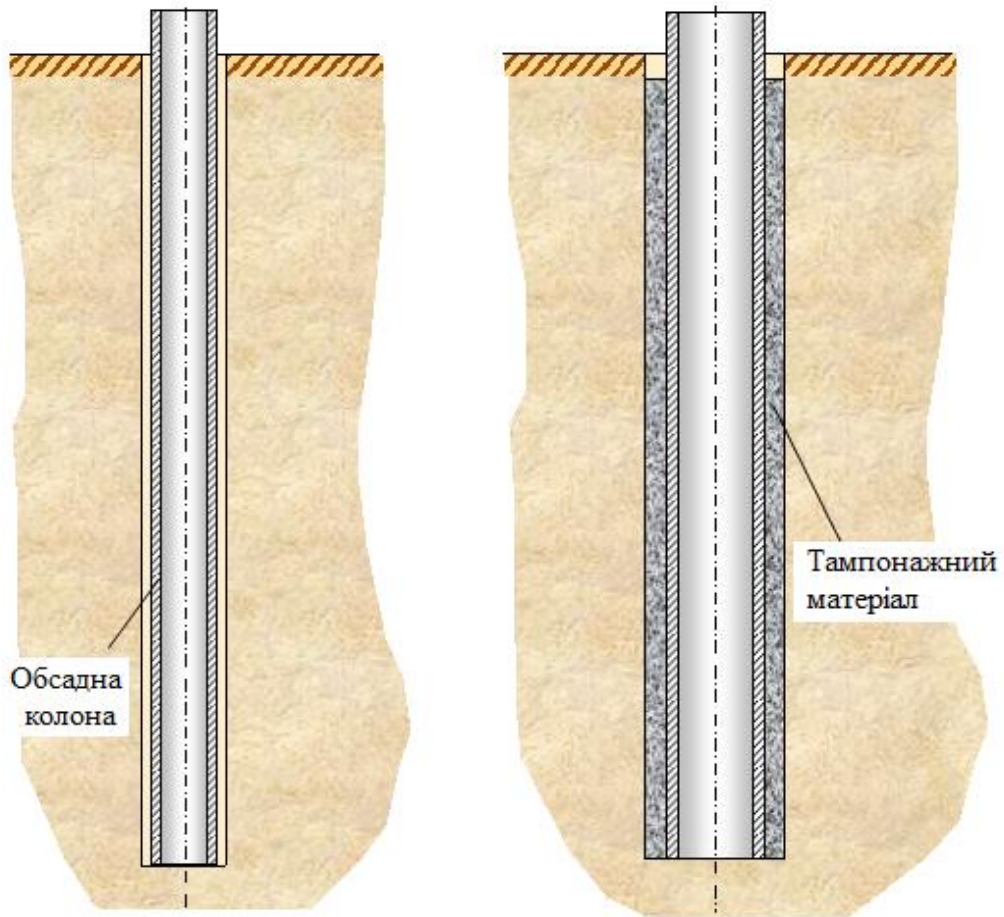
**невуглеводні**

нітроген  $N_2$   
карбону діоксид  $CO_2$   
сірководень  $H_2S$   
ртуть  
меркаптани  $RSH$

**інертні гази**

гелій  
аргон  
криптон  
ксенон

# Нафтові та газові свердловини



# Склад портландцементу

---

Оксиди:

Кальцію (CaO) -60-66%

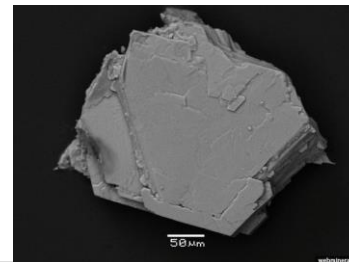
Кремнезему (SiO<sub>2</sub>) -18-25%

Глинозему (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) -4-8%

Заліза (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 0,5-5%



При взаємодії складових портландцементу з водою у першу чергу утворюються гідросилікати та гідроалюмінати кальцію та **Ca(OH)<sub>2</sub>**



В умовах експлуатації на цементний камінь і бетони можуть впливати води, що містять різні розчинені солі (грунтові, міжпластові), які призводять до **корозії** (руйнування) цементного каменю.

За будівельним нормам передбачається така класифікація агресивної дії природних вод за видами агресивності:

***вилугувувальна,***

***загальнокислотна,***

***вуглекислотна,***

***сульфатна,***

***магнезіальна***



Агресивність природних вод оцінюється за такими ознаками:

---

**вилуговувальна** - за гідрокарбонатною твердістю води (наявність іонів  $\text{HCO}_3^{2-}$ ;

**сульфатна** – за вмістом іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ ,

**магnezіальна** - за вмістом іонів  $\text{Mg}^{2+}$ ,

**вуглекислотна** - за вмістом вільного  $\text{CO}_2$ ,

**загальнокислотна** - за кислотністю (рН) середовища.



*Вилуговувальна корозія - відбувається під дією прісних вод і обумовлюється тим, що розчинні у воді складові цементного каменю, в першу чергу  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , розчиняються і вимиваються водою, що супроводжується порушенням структури цементного каменю, зниженням щільності і міцності.*

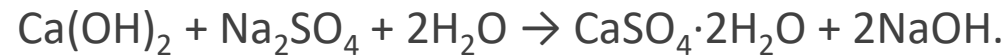
---

При вилуговуванні 15 - 30%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  міцність цементу знижується на 40 - 50%.

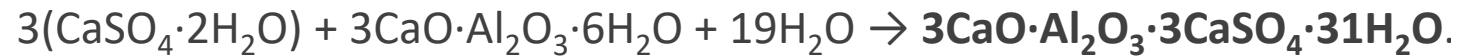


Сульфатна корозія - відбувається під дією іонів  $SO_4^{2-}$  і буває двох видів - сульфоалюмінатна і гіпсова.

**Сульфоалюмінатная корозія** виникає під дією вод, що містять розчинені сульфати натрію або кальцію в кількості більше 250 мг / л у перерахунку на  $SO_4^{2-}$ .



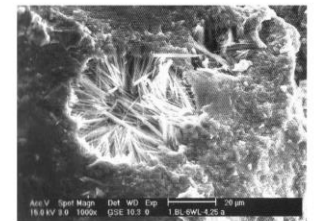
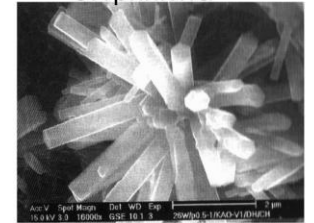
Утворений гіпс взаємодіє з гідроалюмінатами кальцію з утворенням еттрінгіта :



При утворенні малорозчинного еттрінгіта значно збільшується обсяг, що призводить до появи внутрішніх напружень, і супроводжуються розтріскуванням і руйнуванням. У зв'язку з цим еттрінгіт називають **цементної бацилою**.

**Гіпсова корозія** виникає при концентрації іонів  $SO_4^{2-}$  більше 1000 мг / л і полягає в утворенні гіпсу і відкладенні його в порах і капілярах цементного каменю, що викликає появу напруг та призводить до руйнування.

Электронно-микроскопические фотографии эттрингита



Штарк И., Вихт Б. Долговечность бетона - Пер. с нем. Киев: Оранта, 2004. 301 с.

*Магnezіальних корозія відбувається під дією магnezіальних солей, взаємодіючих з гідроксидом кальцію*

---

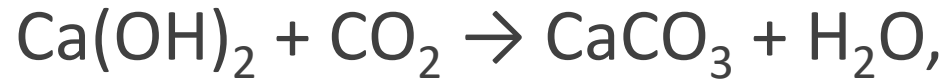
в результаті чого виділяється гідроксид магнію і розчинна сіль кальцію:



Оскільки гідроксид магнію практично не розчиняється, реакція не оборотна і проходить до кінця. Зниження концентрації гідроксиду кальцію викликає розкладання гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію. Якщо у воді присутній сульфат магнію, то одночасно з магnezіальною корозією протікає і сульфатна.

*Вуглекисла корозія відбувається під дією мінералізованих вод, багатих CO<sub>2</sub>*

---



Утворений в результаті реакції гідрокарбонат кальцію легкорозчинний у воді, поряд з його утворенням відбувається зниження концентрації Ca(OH)<sub>2</sub>, що призводить до розкладання гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію.

*Загальнокислотна корозія визначається наявністю вільних кислот, що розчиняють компоненти цементного каменю.*

---

При дії **соляної кислоти** на гідроксид кальцію утворюється легкорозчинний **хлорид кальцію**;

при дії **сірчаної кислоти** - гіпс (гіпсова корозія),

а при взаємодії цього гіпсу з гідроалюмінатами кальцію - еттрінгіт (сульфоалюмінатная корозія).

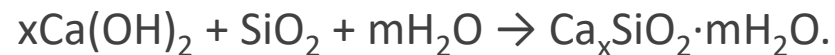
# Стійкість портландцементу можна підвищити підбором мінералогічного складу.

---

Портландцемент з підвищеним вмістом алюмінатів кальцію відрізняється низькою корозійною стійкістю по відношенню до сульфатної агресії.

У сульфатних водах краще використовувати портландцемент з підвищеним вмістом алюмоферитної фази.

Для боротьби з вилуговувальною корозією до складу портландцементу вводять активні мінеральні добавки, що містять кремнієву кислоту, яка зв'язує гідроксид кальцію в малорозчинні гідросилікати кальцію :



У водах багатих  $\text{CO}_2$  використовують цемент без добавок, який виділяє при твердінні велику кількість  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , що попереджає руйнування гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію.

Ускладнення, що виникають в процесі нафтовидобутку, пов'язані з випадінням солей в осад, асфальтосмолопарафінових речовин, корозією, серйозно ускладнюють процес нафтовидобутку, збільшуючи витрати на подолання спричинених ними наслідків.



Відкладення солей на робочому колесі насосу



Мінеральні відкладення у нафтопроводі



Локальна корозія під відкладеннями

Головним джерелом виділення солей є вода, видобута спільно з нафтою. У зв'язку з цим до процесу солевідкладення схильні свердловини і наземне обладнання, що експлуатується в умовах обводнення продуктивного пласту.

Відомо, що випадіння хімічної речовини в осад з розчину відбувається в тому випадку, якщо концентрація цієї речовини або іона в розчині перевищує рівноважну, тобто коли виконується нерівність

$$C_i \geq C_{i,p}$$

де  $C_i$  – концентрація сполуки або іона потенційно здатного до випадання в осад,

$C_{i,p}$  – рівноважна при даних умовах концентрація сполуки або іона.

З цієї нерівності випливає, що випадіння осаду може відбуватися або за рахунок збільшення лівої частини (зростання фактичної концентрації сполуки або іона, потенційно здатного до випадання в осад), або за рахунок зменшення правої частини (зниження рівноважної концентрації сполуки або іона).

Перша з цих умов має місце при змішуванні вод різного складу, несумісних один з одним, і розчиненні гірських порід.

Друга - при перенасичення вод в результаті зміни термобаричних умов, випаровуванні води, виділення газів.

За ступенем мінералізації пластові води діляться на чотири групи :

- розсоли ( $Q > 50$  г/л);
- солоні ( $10 < Q < 50$  г/л);
- солонуваті ( $1 < Q < 10$  г/л);
- прісні ( $Q < 1$  г/л).

Мінералізація пластових вод зростає з глибиною залягання пластів. Мінералізація вод нафтових родовищ коливається від декількох сотень г/м<sup>3</sup> у прісній воді до 300 кг/м<sup>3</sup> у концентрованих розсолах.

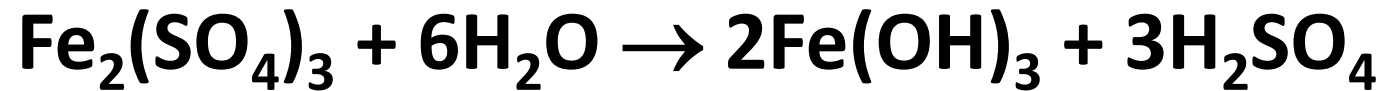
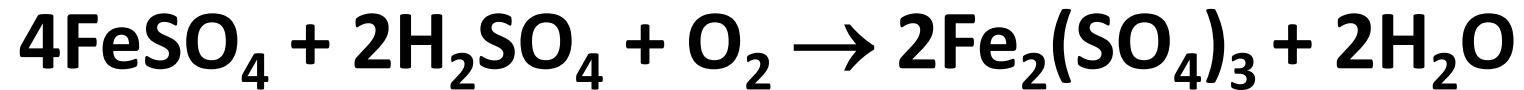
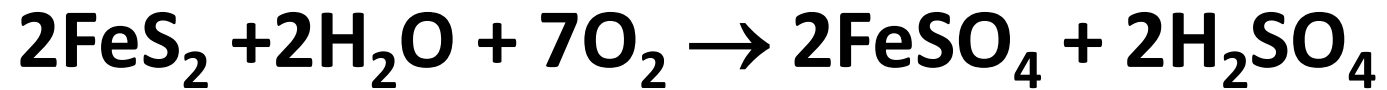
Склад пластових вод визначається багатьма факторами: мінеральним складом порід пласта, характером його гідрогеологічного режиму, віком пластів, температурними умовами, величиною пластового тиску і т.і.

Головна причина випадіння сульфатів кальцію – це змішування підземних пластових вод хлоркальцієвого типу з нагнітальною водою, що містить сульфат-іони.

Найбільш надійним засобом попередження і боротьби з осадами гіпсу служить застосування для заводнення родовища безсульфатних високомінералізованих вод.

Прісні води, особливо насичені киснем, можуть збагачуватися сульфат-іонами при русі по пласту за рахунок хімічних реакції:

- окислення сульфідів



- вилуговування (розчинення) гіпсу, що міститься в породі пласта,

- десорбції сульфат-іонів з поверхні порового простору порід.

Навіть просте розбавлення насиченої сульфатами пластової води сприяє їх випаданню в осад, оскільки розчинність сульфатів помітно знижується зі зменшенням мінералізації розчинів. У тому ж напрямку впливає охолодження пластів, що відбувається при їх заводненні прісними поверхневими водами.

В свердловинах при зміні термобаричних умов відбувається зниження вмісту вуглекислоти в воді і, як наслідок, зміщення рівноваги хімічної реакції в праву сторону і випадання карбонату кальцію :



В результаті відбувається відкладення карбонатів на поверхні і всередині насосів.

***Фактором, що чинить вирішальний вплив на солеутворення, є мінералізація пластових вод і їх іонний склад.***

Класифікація пластових вод:

- 1) сульфатно-натрієві;
- 2) гідрокарбонатно-натрієві;
- 3) хлоридно-магнієві;
- 4) хлоридно-кальцієві.

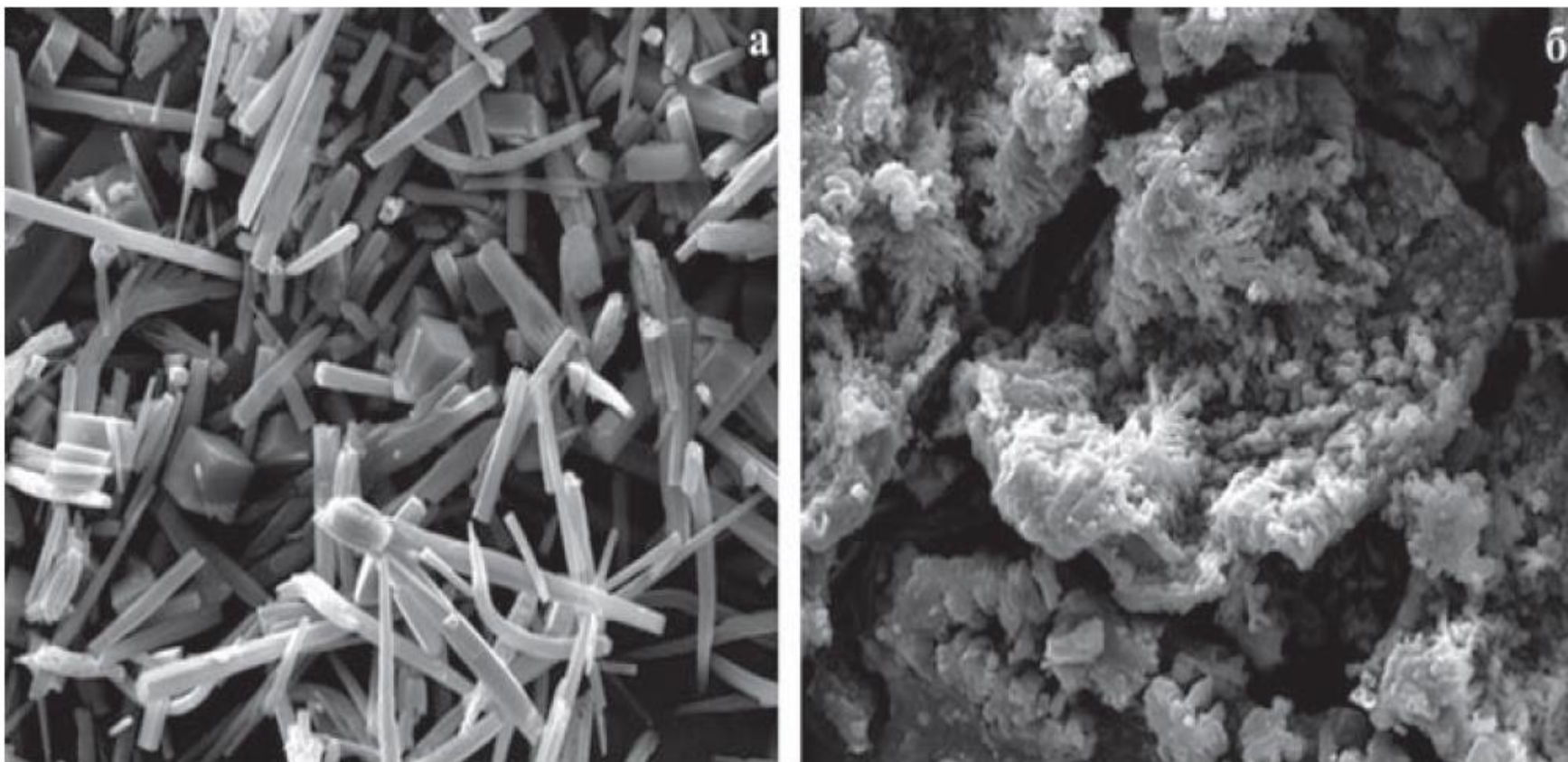
Тип води	Співвідношення іонів		
	$\frac{Na^+}{Cl^-}$	$\frac{Na^+ - Cl^-}{SO_4^{2-}}$	$\frac{Cl^- - Na^+}{Mg^{2+}}$
Сульфатно-натрієва	> 1	< 1	< 0
Гідрокарбонатно-натрієва	> 1	> 1	< 0
Хлоридно-магнієва	< 1	< 0	< 1
Хлоридно-кальцієва	< 1	> 0	> 1

У свою чергу, кожен тип ділиться по переважанню аніона на три групи вод: гідрокарбонатні, сульфатні і хлоридні, а кожна група включає три підгрупи по переважанню катіона: натрієві, магнієві і кальцієві. Найбільш поширеними серед вод нафтових родовищ є **гідрокарбонатно-натрієві** і, особливо, **хлоридно-кальцієві** води.

Для боротьби з солевідкладанням широко використовуються технології його попередження і видалення.

### **Найчастіше всього використовують інгібітори солевідкладень**

Інгібіторами солевідкладень називаються хімічні речовини і їх суміші, які при додаванні їх до пересичених водних розчинів мінеральних солей у відповідній концентрації запобігають або значно знижують виділення з розчинів осадів малорозчинних солей. Найчастіше це органічні розчинники, які не впливають на загальну корозію обладнання та ефективно запобігають утворенню осадів.



Кристали  $\text{CaCO}_3$ , які випали з пересиченого розчину:  
а – без інгібітора, б – з інгібітором відкладень

Оскільки інгібітори солевідкладень діють на процес кристалізації за рахунок адсорбції, а не шляхом хімічних реакцій, то концентрації, при яких відбувається інгібування осадкоутворення, не високі, в середньому від 5 до 40 мг / л комерційних продуктів, які представляють собою 10-50% - розчини індивідуальних речовин (і їх сумішей) в воді або водно-спиртових сумішах.

Для запобігання солевідкладення в свердловинному обладнанні широко застосовується **технологія постійного дозування інгібітора солевідкладення** в затрубний простір свердловини

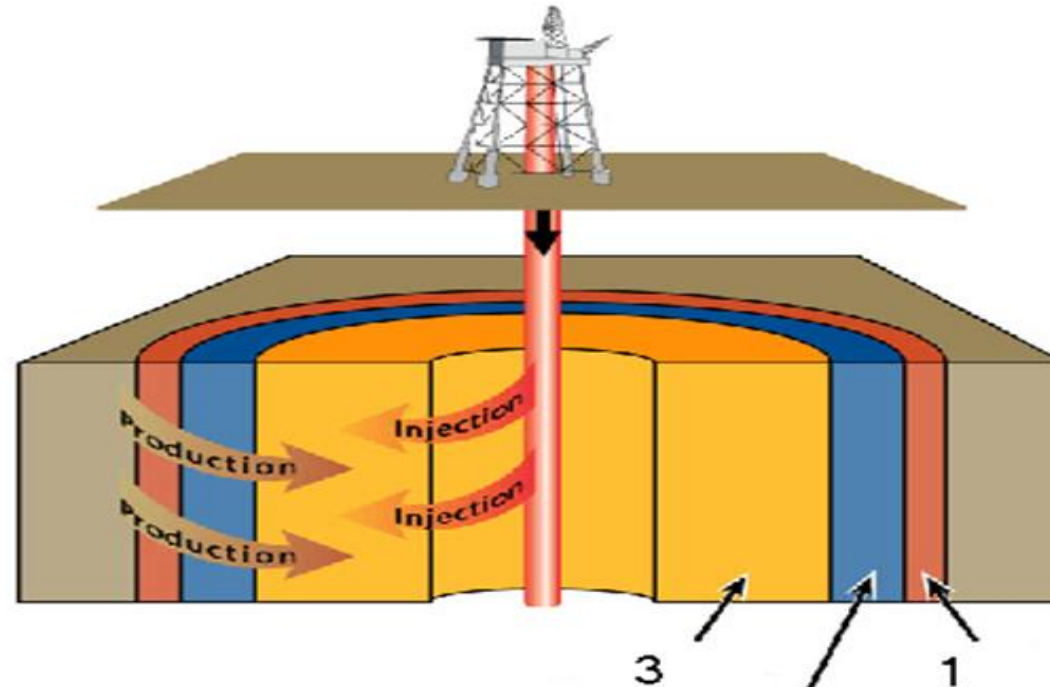


Схема закачування інгібітора

1 - 15% розчин соляної кислоти

2 - 5% розчину інгібітора

3 - продавочна рідина для відтискування інгібітора в віддалену зону пласта.

Для підвищення ефективності профілактичних заходів щодо попередження солевідкладення необхідна попередня **очистка** від накопичених відкладень солей.

Видалення проводиться при працюючому насосному обладнанні шляхом подачі в затрубний простір свердловини солянокислого розчину.

Головною вимогою при такій обробці є використання мало концентрованого розчину кислоти - не більше 5%.

Головною загрозою є можливість впливу кислоти на цілісність електричного кабелю. Броня кабелю виконана з **оцинкованого заліза** та активно взаємодіє з кислотою. З цієї причини другим обов'язковою умовою є застосування інгібітору корозії металу.