

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»
(наименование)

18.04.01 «Химическая технология»
(код и наименование направления подготовки)

Рационально использование природных и сырьевых ресурсов в химической технологии и
нефтехимии
(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему: Разработка способа получения жидкости глушения нефтедобывающих скважин
на основе сточных вод ПАО «Тольяттиазот»

Студент

Е.В. Иванова
(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.х.н., доцент, Ю.Н. Орлов
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Содержание

Введение.....	5
1 Общая характеристика процесса бурения нефтяных скважин.....	9
1.1 Основные понятия технологии бурения скважин	9
1.2 Способы бурения скважин	12
1.3 Подземный ремонт скважины	13
1.4 Жидкость глушения. Основные понятия.....	19
1.4.1 Водные растворы минеральных солей для глушения скважин	26
1.4.2 Осложняющие факторы при глушении водными растворами солей.....	27
1.4.3 Добавки к водным растворам глушения.....	30
1.4.4 Загущенные жидкости глушения	31
1.4.5. Применение выпарной установки, как способ концентрирования растворов минеральных солей, и их разновидность	33
2 Характеристики компонентов жидкости глушения на основе сточных вод ПАО «Тольяттиазот»	47
2.1 Раствора «Бенфилд» - отработанный.....	47
2.2 Минерализованный сток с узла водоочистки ПАО «Тольяттиазот».....	48
2.3 Гидрофобизирующие добавки	50
2.3.1 Многофункциональный реагент «МЛ-СУПЕР».....	50
2.3.2 Гидрофобизатор НГ-1	51
3 Экспериментально-расчетные исследования жидкости глушения на основе сточных вод ПАО «Тольяттиазот»	57
3.1 Жидкость глушения «Дельта»	57
3.2 Лабораторный анализ сточных вод с нейтрализатора химической водоочистки	62

3.2.1 Расчет однокорпусной выпарной установки. Материальный расчет.....	64
3.2.2 Тепловой расчет	65
3.2.3 Конструктивный расчет аппарата	67
3.2.4 Расчет и подбор комплектующего оборудования	71
3.2.5 Гидравлический расчет	74
3.3 Анализ совместимости жидкости глушения на основе концентрированных сточных вод с имитатом пластовых вод	77
Заключение	80
Список используемых источников.....	81

Перечень сокращений и обозначений

ТРС - текущий ремонт скважин

КРС - капитальный ремонт скважин

НКТ - насосно-компрессорные трубы

ПЗС - призабойная зоны скважины

АНПД - аномально низкое пластовое давление

ПАВ - поверхностно-активные вещества

ЖГС - жидкость глушения скважин

ФЕС - фильтрационно-емкостные свойства

ПЗП - призабойная зона пласта

СНС - статическое напряжение сдвига

СЖК - синтетические жирные кислоты

Введение

Актуальность и научная значимость настоящего исследования

Возрастающая антропогенная нагрузка – одна из самых актуальных экологических проблем, на сегодняшний день, так как ущерб окружающей среде огромен и подчас непоправим.

В последнее время экологическая ситуация в бассейне Волги оценивается как критическая, а в некоторых публикациях - как катастрофическая [1-7]. На территории Волжского бассейна, занимающего менее 8 % территории России, сосредоточено около 50 % промышленного потенциала, причем производства, изначально опасные для окружающей среды: нефтехимия, автомобильная промышленность, производство удобрений и др. Развитие нефтехимии на берегах Волги при хроническом недостатке мощностей очистных сооружений (или их отсутствии) резко увеличило сбросы сточных вод в Волгу и её притоки. Более 20 км³ сточных вод в год сбрасывается в Волгу, что почти в 3,5 раза больше, чем средние показатели по стране. Эта цифра составляет 39% от всего объёма загрязнённых стоков, которые образуются на всей территории нашего государства. Тонны веществ, привнесённых стоками в реку – токсичны, что привело к тому, что среднегодовая токсичная нагрузка на Волжский бассейн по сравнению с другими регионами превышена в 5 раз [8-12].

В Поволжье находятся 11 из 46 самых загрязнённых городов России, одним из которых считается город Тольятти. Являясь значительными потребителями волжской воды, ПАО «Тольяттиазот», ПАО «КуйбышевАзот», ООО «Тольяттикаучук», используют воды Куйбышевского водохранилища как источник водоснабжения и воды Саратовского водохранилища в качестве приёмника сточных вод, данные предприятия являются и значительными её загрязнителями. Количество

стоков и их токсичность не позволяют природе справляться с негативным воздействием самостоятельно [13-15].

Проблема экологии в наше время должна стоять остро, и сегодня, как никогда, важно минимизировать негативные воздействия промышленной деятельности человека. Одним из решений данной проблемы являются технологические решения по безотходному производству, рациональное использование ресурсов и энергии производства. Частичная или полная переработка отходов во вторичные материальные ресурсы позволяет не только заботиться о будущем поколении, но и является экономически выгодным решением существующей проблемы.

Объект исследования: технология глушения скважин жидкостями глушения на основе водных растворов минеральных солей.

Предмет исследования: сточные воды ПАО «Тольяттиазот», жидкость глушения «Дельта», жидкость глушения на основе солевого раствора с добавлением гидрофобизатора НГ-1.

Целью исследования является разработка способа переработки минерализованных сточных вод ПАО «Тольяттиазот» в качестве жидкости глушения нефтяных скважин.

Гипотеза исследования состоит в том, что при использовании минерализованных стоков с ПАО «Тольяттиазот» в качестве жидкости глушения нефтедобывающих скважин, существует возможность снижения негативного воздействия на Волжский бассейн.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Проанализировать научную литературу по теме исследования.
2. Исследовать состав сточных вод ПАО «Тольяттиазот».
3. Участвовать в разработке состава жидкости глушения «Дельта».
4. Предложить техническое решение по концентрированию стоков и подтвердить его расчетами.

5. Провести анализ на совместимость жидкости глушения на основе концентрированных сточных вод с имитатом пластовых вод.

Теоретической и методологической основой исследования являются научные труды отечественных и зарубежных ученых в области способов глушения нефтяных скважин, разработки составов технологических жидкостей и процессов, не оказывающих отрицательного влияния на коллекторские свойства пластов.

Для настоящего исследования базовыми явились работы Волкова В.А., Афанасьева С.В., Турапина А.Н., Прохорова П.Э. Сборник «Проблемы экологии г. Тольятти и пути их решения».

Методы исследования: анализ литературных источников, ГОСТ, ПНДФ, аналитические исследования, расчеты технологических процессов и оборудования.

Опытно-экспериментальная база исследования: исследования проводились совместно с лабораторией компании ООО «Дельта-пром инновации», лабораторией ООО «Тольяттикаучук», лабораторией ПАО «Тольяттиазот».

Научная новизна исследования:

1. Предложено решение по снижению антропогенной нагрузки на Волжский бассейн благодаря разработанному способу переработки высокоминерализованных стоков в качестве жидкости глушения нефтедобывающих скважин.

2. Проанализирован и изучен состав жидкости глушения на основе сточных вод ПАО «Тольяттиазот».

Теоретическая значимость исследования заключается в детализированном анализе существующих технологий по производству жидкостей глушения на основе минеральных солей, представлении физико-химических исследований для доказательств возможности применения заявленной инновации.

Практическая значимость исследования заключается в разработке решения проблемы утилизации минерализованных стоков с предприятия.

Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечивались: точным соблюдением методик при проведении экспериментальных исследований, использованием современных методов расчета технологических процессов и оборудования.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в поиске и анализе научной и патентной литературы, выборе и обосновании предложенной технологии по переработке сточных вод ПАО «Тольяттиазот», подготовке и проведении экспериментальных исследований качественного состава сточных вод, физико-химические исследования разработанной жидкости глушения. На основании материального и теплового расчета произведен подбор оборудования по концентрированию сточных вод.

Апробация результатов диссертации

Вторая Всероссийская научно-практическая конференция «Инновации и "зеленые" технологии», Иванова Е.В., Афанасьев С.В. Разработка способа получения жидкости глушения нефтедобывающих скважин на основе сточных вод ПАО «Тольяттиазот» // «Инновации и "зеленые" технологии»: сборник материалов. - Тольятти: издательство ТГУ, 2019. С. 84-89.

На защиту выносятся:

1. Применение в качестве жидкости глушения нефтяных скважин минерализованных стоков ПАО «Тольяттиазот».
2. Разработка технических предложений по аппаратурному оформлению процесса концентрирования сточных вод ПАО «Тольяттиазот».
3. Возможность применения гидрофобизатора НГ-1 к сточным водам ПАО «Тольяттиазот» с целью ограничения водопритока и увеличения нефтеотдачи пластов.

Структура диссертации: диссертация состоит из введения, трех разделов, заключения, списка используемых источников, включающего 56 наименований. Объем работы составляет 86 страниц машинописного текста, 12 рисунков, 9 таблиц.

1 Общая характеристика процесса бурения нефтяных скважин

1.1 Основные понятия технологии бурения скважин

Без всякого сомнения, важнейшим полезным ископаемым для человека является нефть. Жизнь современного человека немыслима без этого ценного сырья.

Нефть – это природная жидкость, маслянистая и горючая. У нее специфический запах и цвет от желто-зеленого до буро-коричневого и черного. Она состоит из сложной смеси углеводородов и различных примесей. Относится, как и торф, уголь, сланцы, к природным ископаемым топливам – каустобиолитам. Глубина ее залегания от нескольких метров до 6 км, она относится к не возобновляемым ресурсам [16].

Бурение – процесс сооружения горной выработки цилиндрической формы – скважины, шпура или шахтного ствола – путём разрушения горных пород на забое. Бурение осуществляется, как правило, в земной коре, реже в искусственных материалах (бетоне, асфальте и др.). В ряде случаев процесс бурения включает крепление стенок скважин (как правило, глубоких) обсадными трубами с закачкой цементного раствора в кольцевой зазор между трубами и стенками скважин [17-20].

Скважиной называют горную выработку круглого сечения, сооружаемую без доступа в нее людей, у которой длина во много раз больше диаметра.

Верхняя часть скважины называется устьем, дно – забоем, боковая поверхность – стенкой, а пространство, ограниченное стенкой – стволом скважины.

Длина скважины – это расстояние от устья до забоя по оси ствола, а глубина – проекция длины на вертикальную ось. Длина и глубина численно

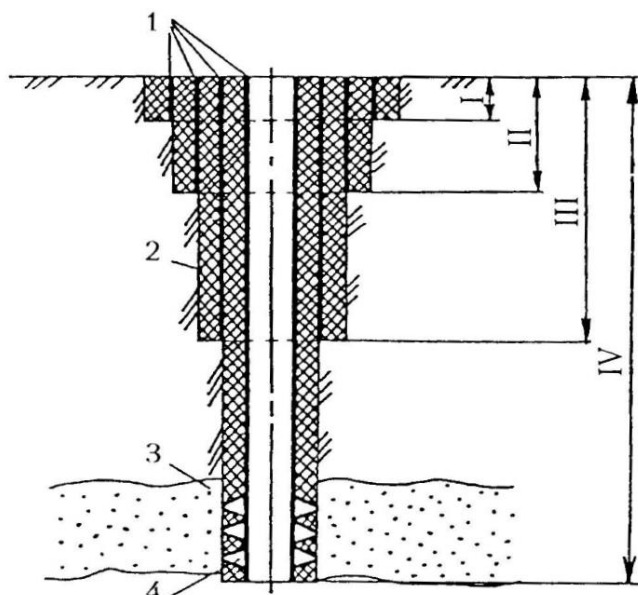
равны только для вертикальных скважин. Однако они не совпадают у наклонных и искривленных скважин [21].

Элементы конструкции скважин приведены на рисунке 1. Начальный участок I скважин называют направлением. Поскольку устье скважины лежит в зоне легкоразмываемых пород, его необходимо укреплять. В связи с этим направление выполняют следующим образом. Сначала бурят шурф – колодец до глубины залегания устойчивых горных пород (4-8 м). Затем в него устанавливают трубу необходимой длины и диаметра, а пространство между стенками шурфа и трубой заполняют бутовым камнем и заливают цементным раствором 2.

Нижерасположенные участки скважины – цилиндрические. Сразу за направлением бурится участок на глубину от 50 до 400 м диаметром до 900 мм. Этот участок скважины закрепляют обсадной трубой 1 (состоящей из свинченных стальных труб), которую называют кондуктором II.

Затрубное пространство кондуктора цементируют. С помощью кондуктора изолируют неустойчивые, мягкие и трещиноватые породы, осложняющие процесс бурения [22-24].

После установки кондуктора не всегда удается пробурить скважину до проектной глубины из-за прохождения новых осложняющих горизонтов или из-за необходимости перекрытия продуктивных пластов, которые не планируется эксплуатировать данной скважиной. В таких случаях устанавливают и цементируют еще одну колонну III, называемую промежуточной. Если продуктивный пласт, для разработки которого предназначена скважина, залегает очень глубоко, то количество промежуточных колонн может быть больше одной [25].



1 – обсадные трубы; 2 – цементный камень; 3 – пласт; 4 – перфорация в обсадной трубе и цементном камне; I – направление; II – кондуктор; III – промежуточная колонна; IV – эксплуатационная колонна.

Рисунок 1 – Конструкция скважины

Последний участок IV скважины закрепляют эксплуатационной колонной. Она предназначена для подъема нефти и газа от забоя к устью скважины или для нагнетания воды (газа) в продуктивный пласт с целью поддержания давления в нем. Во избежание перетоков нефти и газа в вышележащие горизонты, а воды в продуктивные пласты, пространство между стенкой эксплуатационной колонны и стенкой скважины заполняют цементным раствором [26].

Для извлечения из пластов нефти и газа применяют различные методы вскрытия и оборудования забоя скважины. В большинстве случаев в нижней части эксплуатационной колонны, находящейся в продуктивном пласте, простреливают (перфорируют) ряд отверстий 4 в стенке обсадных труб и цементной оболочке.

1.2 Способы бурения скважин

Имеются разнообразные методы бурения скважин (механический, гидравлический, электрический, огневой, лазерный и др.) и их комбинации. Механический вращательный и механический ударный, а также их вариации имеют практическое применение. Прочие методы применяются крайне редко, так как находятся на стадии экспериментально-теоретических разработок [26,27].

«Виды и разновидности механического бурения могут применяться для сооружения скважин различного целевого назначения. Вращательное бурение более универсальное по сравнению с ударным и вибрационным, но в некоторых ситуациях (бурение валунно-галечных отложений, отсутствие или быстрое замерзание воды и т.п.) оказывается менее эффективным.

Названия видов бурения происходят от названия основного рабочего механизма бурового станка, например, если это роторный вращатель, то вращательное роторное бурение; шпиндельный вращатель – вращательное шпиндельное (колонковое) бурение; подвижный вращатель – бурение подвижным вращателем; ударный механизм – ударно-канатное бурение; вибратор – вибрационное бурение. Другое название вращательного шпиндельного бурения – колонковое бурение – подчеркивает значимость ядра при бурении разведочных скважин» [28].

Разновидности бурения происходят от наименования элементов конструкций, механизмов, устья скважины и забойных машин, которые применяются при бурении. Так, при бурении винтовыми двигателями – турбинное и бурение забойными электродвигателями, гидро- и пневмоударниками – гидро- и пневмоударное бурение, турбо- и электробурами, винтовое бурение долотами и коронками – бескерновое и колонковое бурение.

1.3 Подземный ремонт скважины

Постоянный рост числа подземных ремонтов скважин обусловлен широким внедрением вторичных методов добычи, темпами разработки газовых и нефтяных месторождений, а также с увеличением фонда добывающих нефтяных скважин. Подземным ремонтом скважины называется комплекс работ, связанных с предупреждением и ликвидацией неполадок с подземным оборудованием и стволом скважины [29].

Подземный ремонт скважин условно можно разделить на текущий и капитальный. Текущим ремонтом скважин (ТРС) называется комплекс работ, направленных на восстановление работоспособности скважинного и устьевого оборудования, и работ по изменению режима эксплуатации скважины, а также по очистке скважинного оборудования, стенок скважины и забоя от различных отложений (парафина, гидратных пробок, солей, продуктов коррозии). Текущий ремонт скважин подразделяют на: планово-предупредительный (или профилактический) и восстановительный [30].

Планово-предупредительный ремонт скважин – это ремонт с целью предупреждения отклонений от заданных технологических режимов эксплуатации скважин, вызванных возможными неполадками в работе, как подземного оборудования, так и самих скважин. Планово-предупредительный ремонт планируется заблаговременно и проводится в соответствии с графиками ремонта.

Восстановительный ремонт скважин – это ремонт, вызванный непредвиденным резким ухудшением технологического режима эксплуатации скважин или их остановкой из-за отказа насоса, обрыва штанговой колонны и т.п.

Капитальным ремонтом скважин (КРС) называется комплекс работ, связанных с восстановлением работоспособности обсадных колонн, цементного кольца, призабойной зоны, ликвидацией сложных аварий,

спуском и подъемом оборудования при отдельной эксплуатации и закачке [30].

«При подземном ремонте скважин проводятся следующие операции:

- транспортные – доставка оборудования на скважину,
- подготовительные – подготовка к ремонту,
- спускоподъемные – подъем и спуск нефтяного оборудования.
- операции по очистке скважины, замене оборудования, ликвидации мелких аварий,
- заключительные – демонтаж оборудования и подготовка его к транспортировке.

Одним из важнейших этапов ремонта скважин является предупреждение перелива скважинной жидкости на устье. Для этих целей применяются следующие способы:

- глушение скважины жидкостью необходимой плотности;
- использование отсекателей пластов, устанавливаемых на устье или на забое скважин;
- снижение пластового давления ограничением закачки воды в рядом расположенные скважины.

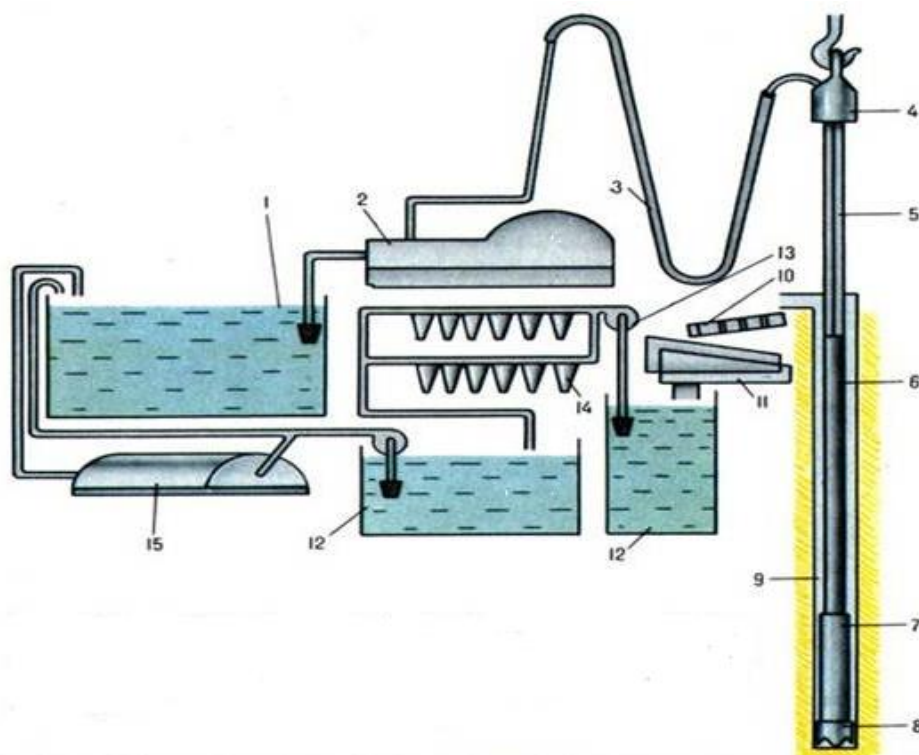
Способ глушения скважин жидкостью необходимой плотности наиболее прост, надежен и экономичен. Глушение скважин представляет собой комплекс мероприятий по выбору, приготовлению и закачке в скважину специальных жидкостей, обеспечивающих необходимую репрессию на пласт для безопасного и безаварийного проведения ремонтных работ» [31].

Глушение скважин – комплекс мероприятий по выбору, приготовлению и закачке в скважину специальных жидкостей глушения, которые создают противодействие на эксплуатируемый или вскрываемый пласт, в целях предупреждения фонтанирования пластового флюида. Искусственным повышением забойного давления до величин, превышающих

пластовое, обеспечивает возможность проведения текущего, капитального ремонтов скважин, прекращение аварийных выбросов пластового флюида. Глушению перед началом ремонтных работ подлежат все скважины с пластовым давлением выше гидростатического и скважины, в которых сохраняются условия фонтанирования или газонефтеводопроявлений при пластовых давлениях ниже гидростатического.

Существует два основных способа глушения скважины: глушение прямой промывкой и глушение обратной промывкой.

На рисунке 2 показана схема общей прямой промывки скважины. Через гибкий шланг, вертлюг и ведущую трубу, буровой раствор подаётся насосами из ёмкости в бурильную колонну; после чего, проходя через гидравлический двигатель и насадки долота он очищает забой и транспортирует шлам вверх по кольцевому каналу между бурильной колонной и стенкой скважины (или обсадной трубы). Система очистки бурового раствора на поверхности состоит из желоба, вибросита, отстойников, гидроциклонов и центрифуг. Использование меньшего количества очистных агрегатов возможно при бурении в твёрдых непроницаемых породах.



1-емкость для бурового раствора; 2 – насос; 3- гибкий шланг; 4 –вертлюг; 5 – ведущая труба; 6 – бурильная колонна; 7 – гидравлический двигатель; 8 – насадки долота; 9 – кольцевой канал; 10 – желоба; 11- вибросито; 12 – отстойник; 13 – вспомогательный насос; 14 – гидроциклон; 15 – центрифуга

Рисунок 2 – Схема общей прямой промывки скважин

Из-за недостаточной мощности насоса, увеличенного диаметра скважины, а также при бурении шахтных стволов, возникает проблема – невозможность очистки забоя и транспортировки шлама. В таких случаях применяют схему общей обратной циркуляции (рисунок 3), которая заключается в том, что агент поступает на забой по кольцевому пространству между стенкой скважины (обсадной колонной) и бурильными трубами и, обогащённый шламом, возвращается по бурильным трубам на поверхность к очистным устройствам и насосу.

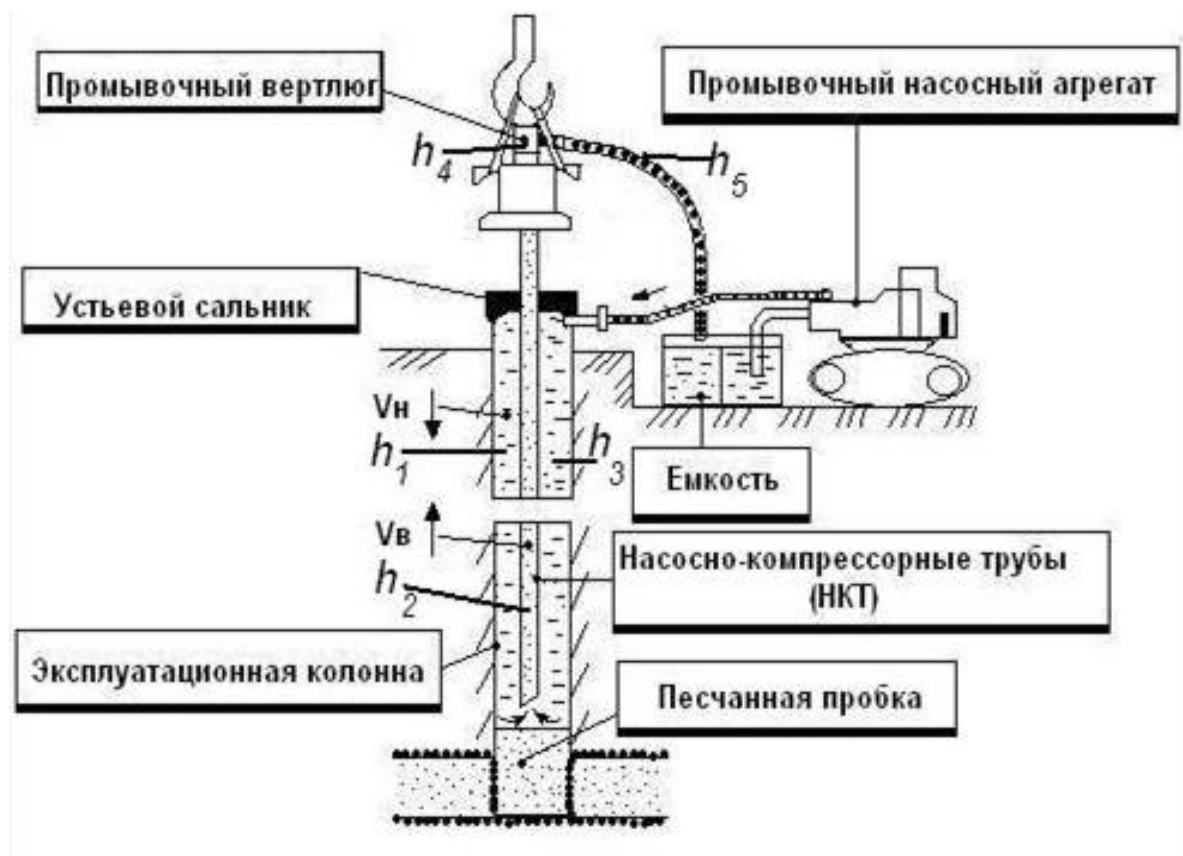


Рисунок 3 – Схема общей обратной промывки скважин

Вынос тяжёлого шлама и гидротранспорт керна происходит благодаря высоким скоростям восходящего потока [30-31].

Недостатками общей обратной промывки скважин являются:

- невозможность использования забойных двигателей;
- забивание каналов породоразрушающим инструментом;
- необходимость герметизации устья скважины;
- возможность возникновения гидроразрыва пластов из-за высоких давлений.

Использование эрлифта позволяет снизить количество недостатков, возникающих при обратной циркуляции. Технология заключается в том, что по отдельной магистрали нагнетается сжатый воздух в бурильную колонну через трубы малого диаметра (воздушные трубы). В результате чего

происходит аэрация бурового раствора в кольцевом пространстве между воздушной и бурильной трубами. Бурильный раствор подается через пульпоотводящий тройник и сливной патрубок в отстойник и далее самотёком снова поступает в скважину. Обратная циркуляция осуществляется вакуумным насосом в небольших, водозаборных скважинах [32].

Главными преимуществами обратной циркуляции по сравнению с прямой являются:

- высокая скорость восходящего потока;
- возможность увеличения диаметра скважин при надёжной гидравлической раздаче крупнокусковой разрушенной породы;
- высокая степень очистки забоя;
- возможность непрерывной подачи керна на поверхность и повышенный его выход.

Потери промывочного агента связаны с частичным или полным его поглощением пластами, что может привести к аварии, в случаях катастрофических потерь, связанных с внезапным вскрытием крупных трещин или каверн. Большое количество поступления в скважину пластовых вод, газовые выбросы приводят к нарушению процесса промывки скважин.

Изменяя свойства и режим циркуляции промывочного агента происходит управление процессом промывки скважин при заданных конструкциях скважины и определённых геолого-технических условиях. Параметрами, определяющими выбор оборудования, служат плотность и реологические свойства бурового раствора; подача и расход насосов, определяющих скорость восходящего потока; гидравлическая мощность, срабатываемая на долоте и турбобуре; дифференциальное давление на забое и т.п.

1.4 Жидкость глушения. Основные понятия

Основной задачей операции глушения продуктивных пластов является обеспечение безопасных условий работы буровых и ремонтных бригад в стволе скважины путем предотвращения выброса нефти или газа из пласта.

При подготовке скважины к проведению вторичного вскрытия, обработке призабойной зоны или ремонтным работам весь ствол заполняется жидкостью глушения. Технология замены жидкости в стволе скважины состоит в осуществлении промывки ствола с допуском до забоя или последовательной замене скважинной жидкости на участке устье-насос на жидкость глушения при полной заполненности всего ствола скважины [31].

В связи с этим необходимо сделать возможным простую и надежную регулировку технологических параметров жидкости глушения – преимущественно плотности.

Плотность жидкости глушения – главный фактор, определяющий величину давления на забое скважин. В общем случае забойное давление $P_{\text{заб}}$:

$$P_{\text{заб}} = H_c \cdot \rho_{\text{жг}} \cdot g \cdot \cos\alpha, \quad (1)$$

где H_c – длина ствола скважины, м;

$\rho_{\text{жг}}$ – плотность жидкости глушения, кг/м³;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

α – угол отклонения ствола скважины от вертикали, град.

Опираясь на вышеизложенную информацию, можно сформулировать основные цели и задачи операций глушения продуктивных пластов:

- Жидкость глушения должна создавать на забое давление, превышающее пластовое.
- Жидкости глушения необходимо быть химически инертной к горным породам, составляющим коллектор, совместимой с пластовыми

флюидами и исключать необратимую коагуляцию пор пласта твердыми частицами. Содержание взвешенных частиц не должно превышать 30 мг/л.

- Фильтрат жидкости глушения должен обладать ингибирующим действием на глинистые частицы, предотвращая их набухание при любом значении рН пластовой воды.
- Жидкость глушения не должна образовывать водных барьеров и должна способствовать гидрофобизации поверхности коллектора и снижению капиллярных давлений в порах пласта за счет уменьшения межфазного натяжения на границе раздела фаз «жидкость глушения – пластовый флюид».
- Жидкость глушения не должна образовывать стойких водонефтяных эмульсий первого и второго рода.
- Реологические свойства жидкости глушения должны регулироваться с целью предотвращения поглощения ее продуктивным пластом.
- Жидкость глушения должна обладать низким коррозионным воздействием на скважинное оборудование. Скорость коррозии стали не должна превышать 0,12 мм/год.
- Жидкость глушения должна быть термостабильной при высоких температурах и быть морозоустойчивой в зимних условиях.
- Жидкость глушения должна быть не горючей, взрывопожаробезопасной, нетоксичной.
- Технологии приготовления жидкости глушения и их применения в скважинах должны обеспечивать простоту приготовления и регулирования свойствами жидкости глушения без создания в скважинах аварийных ситуаций и осложнений.
- Технологии глушения скважин не должны затруднять последующее освоение и вывод скважин на запланированный режим работы.

«Факторы, ухудшающие свойства ПЗС при проникновении в нее жидкостей глушения:

- набухание глинистых минералов, содержащихся в породе коллекторов;
- блокирующее действие воды, обусловленное капиллярными и поверхностными явлениями, происходящими в поровом пространстве в результате взаимного вытеснения несмешивающихся жидкостей;
- образование в пласте стойких водонефтяных эмульсий;
- образование в поровом пространстве нерастворимых осадков в результате взаимодействия жидкости глушения и пластовых флюидов;
- закупоривание пор твердыми частицами, проникающими в пласт вместе с фильтратом (жидкой фазой).

Все жидкости глушения условно делят на две группы:

- на водной основе;
- на углеводородной основе.

В первую группу входят:

- пены, пресные и пластовые воды;
- растворы минеральных солей;
- глинистые растворы;
- системы с конденсированной твердой фазой (гидрогели);
- прямые эмульсии.

Во вторую группу входят:

- товарную или загущенную нефть;
- обратные эмульсии с содержанием водной фазы до 70%» [31].

В качестве ЖГС в отечественной практике применяют системы и на водной, и на углеводородной основе.

Глушение скважин водой или водными растворами повышенной плотности на месторождениях с аномально низкими пластовыми давлениями (АНПД) сопровождается значительным поглощением ЖГС. Глушение пластов с АНПД часто происходит с использованием двух- и трехфазных пен. В составе двухфазных в основном находятся вода, ПАВ и стабилизатор из группы водорастворимых полимеров, в составе трехфазных - дополнительно высокодисперсная твердая фаза [33].

В группе ЖГС на водной основе наиболее распространены водные растворы минеральных солей, которые не содержат твердой фазы. При использовании таких рассолов из комплекса причин, которые вызывают снижение проницаемости продуктивного пласта при воздействии на ЖГС, исключается необратимая, неуправляемая кольматация пор твердыми частицами.

На нефтяных месторождениях с пластовым давлением близким к гидростатическому, в качестве ЖГС применяют обычную техническую воду и сточные воды с плотностью 1080-1120 кг/м³, которые получают в результате подготовки пластовой продукции добывающих скважин. Наиболее широко применяются пластовые воды плотностью до 1190 кг/м³.

Иногда при глушении добывающих скважин используют искусственно приготовленные водные растворы минеральных солей. Наиболее распространен раствор поваренной соли плотностью 1020-1200 кг/м³.

Жидкости глушения на основе пресной воды имеют широкий спектр значений регулируемых свойств, тогда как вязкостные и фильтрационные свойства солевых растворов практически не регулируются. При поглощении ЖГС прибегают к многократному ее доливу, иногда до 20 объемов скважины [33].

Этот недостаток возможно устранить обработкой ЖГС различными полимерами. Полимеры, регулирующие вязкость пресной воды, по их термостойкости располагаются следующим образом: полиакриламид (ПАА),

карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ-600), серогель Е-55, метилцеллюлоза (МЦ-65) (деструкция метилцеллюлозы начинается уже при 50 °С). На реологические свойства полимерных растворов оказывает влияние минерализация воды. Присутствие солей в них дает частичную нейтрализацию зарядов полимера, сворачивание молекул, резкое снижение вязкости жидкости [33].

Из ЖГС на водной основе выделяют группу безглинистых растворов с конденсированной твёрдой фазой (гидрогелевые растворы). Тиксотропная структура этих растворов создаётся высокоактивной (коллоидной) дисперсной фазой, конденсируемой непосредственно в жидкости. Таким образом, обработка NaOH водного раствора $MgCl_2$ происходит с образованием нерастворимого основания – $Mg(OH)_2$, который имеет хорошо развитую активную поверхность. Структурообразование зависит от интенсивного перемешивания и присутствия инертных частиц (затравки).

Многообразие ЖГС на водной основе плотностью до 2300 кг/м³, имеющих и не имеющих твёрдую фазу позволяет при глушении скважины подобрать экономически выгодную, взрыво- и пожаробезопасную ЖГС, которая позволяет прекратить приток жидкости из пласта и провести ремонт в скважине. Но сохранение фильтрационно-емкостных свойств (ФЕС) пласта на уровне, предшествующем ремонту не всегда удается [34].

В процессе осуществления ремонтных работ в скважинах для лучшего сохранения коллекторских свойств продуктивных пластов в качестве ЖГС рекомендуют использовать растворы на углеводородной основе. При использовании таких систем сохраняется естественная нефтенасыщенность пор ПЗП и фазовая проницаемость по нефти. Исключаются: набухание глинистых минералов пласта; блокирующее действие воды; образование нерастворимых осадков при контакте с минерализованными водами; увеличение толщины пристенных слоев жидкости на поверхности зёрен

породы; коррозия оборудования, проявления сероводорода на устье скважин [34].

Но вместе с тем ЖГС на углеводородной основе имеют ряд недостатков. Они пожароопасны, оказывают неблагоприятное воздействие на окружающую среду, затрудненное приготовление и использование таких жидкостей при низких температурах.

В качестве ЖГС на месторождениях с АНПД хорошо зарекомендовала себя загущенная нефть. Загущение и структурообразование нефти производилось натровыми мылами жирных и нафтеновых кислот. Такая ЖГС состоит из 95% безводной дегазированной нефти, 4% смеси гудронов растительных и животных масел (или СМАД) и 1% каустической соды. Она имеет следующие технологические свойства: плотность 940-960 кг/м³, условная вязкость 70-75 с, статическое напряжение сдвига (СНС) 1-2/2-3 Па. Компоненты смешивались на поверхности, и смесь неоднократно прокачивали через скважину, которая была подготовлена к ремонту. Равномерное распределение компонентов в объеме жидкости и омыление кислот в течение 2-3 циклов обеспечивали за счет повышенной температуры на забое скважины и постоянного движения жидкости. Даже при длительном сроке воздействия жидкости на продуктивный пласт (2-4 мес.) происходило сокращение времени освоения скважин, увеличивалась добыча нефти на одну операцию капитального ремонта [35]. Но использование данной смеси не представлялось возможным в скважинах с повышенными пластовыми давлениями.

Д.А.Галян и Н.М.Комарова предложили использовать высоковязкие обратные эмульсии на основе гидрофобного мела для глушения скважины в условиях сильно дренированных пластов. Дисперсионной средой служит дизтопливо, а дисперсной фазы - вода любой степени минерализации. Гидрофобный мел, получаемый гидрофобизацией сепарированного мела синтетическими жирными кислотами (СЖК) является эмульгатором,

стабилизатором и структурообразователем. Для лучшего диспергирования водной фазы в дизтопливе используют кальцинированную соду. Достаточные скорость и время перемешивания являются главными условиями для приготовления устойчивой тиксотропной эмульсии [35,36].

Обратные эмульсии на основе СЖК в качестве эмульгатора приготавливают следующим образом: растворяют их в дизтопливе с последовательным введением технической воды и свежеприготовленного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при интенсивном перемешивании. Получаемые кальциевые мыла СЖК дают стабилизацию эмульсии и придают ей необходимые структурно-реологические и фильтрационные свойства, в том числе и при повышенных температурах.

Обратные эмульсии в качестве дисперсионной среды могут содержать легкую нефть или другие нефтепродукты. Г.А.Орловым с соавторами предложена обратная эмульсия на основе газового конденсата после его суточного отстоя. В качестве эмульгаторов использовали эмультал и СМАД-1, а дисперсной фазы – морскую воду и водный раствор $\text{Ca}(\text{Cl})_2$. Плотность эмульсии достигала 1260 кг/м^3 , условная вязкость 140-220 с, СПС 6-38/9-41 дНа [36]. Процесс приготовления эмульсии происходил в открытой ёмкости с использованием цементирующего агрегата и диспергатора. Использование разработанной эмульсии на Узеньском месторождении обеспечило пуск скважин в работу без освоения в послеремонтный период и увеличение дебита в среднем на 15%, что объясняется способностью тяжёлых фракций газоконденсата растворять асфальтеносмолистые и парафиновые отложения, коагулирующие поры ПЗП.

Таким образом, ЖГС на углеводородной основе представлены обратными эмульсиями с широким диапазоном технологических свойств. Но плотность таких систем без твёрдой фазы, которые используются в промышленных условиях, не превышает 1160 кг/м^3 . В связи с чем актуальным

является вопрос получения обратных эмульсий большей плотности на основе тяжёлых рассолов в качестве дисперсной фазы.

За рубежом при строительстве и эксплуатации скважин большое внимание уделяется сохранению коллекторских свойств продуктивных пластов. Зачастую ЖГС рассматривают совместно с жидкостями для закачивания скважин при условии, что они должны отвечать одинаковым требованиям и обеспечивать максимальный приток нефти при последующей эксплуатации скважин [37].

Для ремонта скважин в зарубежной практике также используют жидкости на углеводородной и водной основах [41, 42]. Жидкости на углеводородной основе представляют собой обратные эмульсии, в которых непрерывная фаза является дизтопливо, специальные масла или сырая нефть. Применяют их в основном при высоких температурах (до 260 °С) и плотностью (до 2500 кг/м³).

Жидкости на водной основе разделяют на обычные глинистые растворы, чистые рассолы и специальные полимерные системы. Но при относительной дешевизне и доступности глинистых растворов они менее подходят при ремонте скважин.

1.4.1 Водные растворы минеральных солей для глушения скважин

Жидкости глушения на основе водных растворов минеральных солей занимают ведущую роль при глушении нефтедобывающих скважин.

В таблице 1 приведены состав и максимальные значения плотности чистых рассолов, используемых для глушения.

Таблица 1 – Состав и максимальная плотность рассолов, используемых для глушения

Электролиты	Максимальная плотность рассолов, г/см ³
NH ₄ Cl	1,07
KCl	1,17
NaCl	1,20
MgCl ₂	1,30
NaBr	1,51
K ₂ CO ₃	1,55
KBr	1,37
CaCl ₂	1,40
ZnBr ₂	2,30
NaCl+Na ₂ CO ₃	1,20-1,27
NaCl+CaCl ₂	1,20-1,40
NaCl+NaBr	1,20-1,51
CaCl ₂ +CaBr ₂	1,40-1,81
CaBr ₂ +NaBr ₂	1,80-2,30
CaCl ₂ +CaBr ₂ +ZnBr ₂	1,80-2,30

Наибольшее распространение получили Соли хлористого натрия «Галит» (NaCl), имеют наибольшее применение, в связи с дешевой и доступностью, по сравнению с другими солями. Приготовление жидкости глушения с применением хлористого натрия позволяет достигнуть плотность до 1,18 г/см³. Хлористый кальций (CaCl₂) используют для приготовления более плотных жидкостей плотностью от 1,18 до 1,30 г/см³, а карбонат калия (поташ), а также другие соли – для получения жидкостей глушения плотностью более 1,30 г/см³.

1.4.2 Осложняющие факторы при глушении водными растворами солей

1.4.2.1 Взаимодействие воды и растворов солей с глинистыми минералами

Глинистые минералы являются самыми распространенными породообразующими минералами. Глина, образуя в продуктивных пластах различные пространственные структуры, обладает высокой дисперсностью, то есть большой удельной поверхностью [36].

Монтмориллонит и смешанослойные глинистые минералы являются типичным примером особого кристаллохимического строения, имеющие раздвижную кристаллическую решетку. Молекулы воды, в процессе гидратации этих минералов, могут входить в промежутки между элементарными слоями кристаллической решетки, существенно раздвигая их. Способность глинистых материалов к ионному обмену, то есть замена некоторых ионов на поверхности и в кристаллической решетке частиц на ионы, поступающие из раствора, высокая дисперсность, а также развитая поверхность, обуславливают очень большую адсорбционную способность – способность активно поглощать из растворов различные вещества и химические элементы.

Двойные электрические слои формируются в процессе гидратации отрицательно заряженных частиц поверхности. То есть вокруг глинистых частиц образуются тонкие пленки воды при взаимодействии с водой, которые оказывают значительное влияние на свойства глинистых пород [37].

Набухание при обводнении и усадка при высушивании, пластичность – основные свойства глин, определяющие специфическое их поведение при взаимодействии с водой.

Снижение прочности глинистых минералов вследствие гидратации глинистых минералов, оказывает влияние на прочность сцементированных осадочных горных пород. В значительной степени на прочность пород,

содержащих глинистые минералы, влияет наличие в микротрещинах, на контактах зерен или кристаллов адсорбционных пленок связанной воды. Они понижают поверхностную энергию минералов горной породы и тем самым облегчают развитие в породе различных механических микронарушений, особенно в том случае, если порода находится под напряжением. Вследствие этого порода начинает «ползти», она деформируется с той или иной скоростью при том же самом постоянном напряжении.

Глинистые минералы могут являться веществом цементирующим терригенной породы, что способствует увеличению обводненности продукции, и как следствие происходит постепенное разрушение и отделение.

1.4.2.2 Образование малорастворимых солей

Различный ионный состав вод при смешении, является причиной образования малорастворимых солей. Чтобы спрогнозировать вероятность образования нерастворимых солей в пласте, следует провести анализ ионного состава жидкости глушения и пластовых вод. При образовании солей наблюдается снижение проницаемости призабойной зоны пласта, а также преждевременный выход их строя насосно-глубинного механизма. Ингибиторы, добавляемые в жидкости глушения позволяют решить данную проблему.

1.4.2.3 Образование эмульсий

Поверхностно-активные вещества являются основной причиной образования эмульсий в пористой среде. Это происходит в процессе смешивания жидкости глушения с нефтью, находящейся в пласте, что приводит к образованию стойких к разрушению эмульсий, которые обладают повышенными реологическими свойствами, затрудняющими их дальнейшее извлечение из пласта. Пласты, с залеганием тяжелой нефти являются характерными для образования стойких эмульсий, и что не характерно для легкой нефти [38].

1.4.2.4 Образование водной блокады

Образование водной блокады связано с насыщением водными растворами глушения пористой среды вследствие капиллярной пропитки. В результате чего происходит увеличение водонасыщенности пористой среды призабойной зоны. Увеличение водонасыщенности ведет к снижению фазовой проницаемости нефти и росту обводненности продукции после глушения. Данное явление характерно для низкопроницаемых пластов, в которых влияние капиллярных сил достаточно велико [39].

1.4.3 Добавки к водным растворам глушения

Для снижения негативного влияния водных растворов жидкостей глушения на ФЕС пласта используют различные добавки:

– ингибиторы солеотложений;

Для того чтобы выбрать эффективный ингибитор солеотложений, необходимо провести лабораторный анализ совместимости выбранной жидкости глушения с пластовыми водами, и определить наиболее вероятные соли, которые могут образовываться в процессе смешения. Рекомендуемое количество, добавляемого ингибитора к жидкости глушения, лежит в интервале концентраций 20-100 г/м³.

– ингибиторы коррозии;

При выборе количества добавляемого в жидкость глушения ингибитора солеотложения можно руководствоваться, исходя из концентрации от 10-100 г/м³.

– гидрофобизаторы и ингибиторы набухания глин.

Изменение смачиваемости поверхностного порового пространства является основной способностью гидрофобизаторов. Процесс этот заключается в том, что при проникновении гидрофобизатора в пористую среду, поверхность порового пространства гидрофобизируется, то есть происходит эффект водоотталкивания. Изменение смачиваемости пористой среды приводит к увеличению фазовой проницаемости для воды. Повышение

фазовой проницаемости призабойной зоны для воды приводит к более полному удалению ее из пласта [40].

1.4.4 Загущенные жидкости глушения

Низкий коэффициент фильтрации в пласт, а также повышенная вязкость загущенных жидкостей глушения предотвращают их проникновение в пласт. В случае, когда пластовое давление ниже гидростатического применяют загущенные жидкости глушения.

1.4.4.1 Загущенные жидкости глушения на углеводородной основе

Для максимального сохранения коллекторских свойств продуктивных пластов в процессе проведения ремонтных работ в скважинах в качестве жидкости глушения рекомендуются растворы на углеводородной основе. Использование таких систем сохраняет естественную водонасыщенность пор ПЗП (фазовую проницаемость его по нефти). Исключаются набухание глинистых минералов пласта; блокирующее действие воды, обусловленное капиллярными явлениями; образование нерастворимых осадков при контакте с минерализованными водами; коррозия оборудования, проявления сероводорода на устье скважин. Недостатком жидкостей глушения на углеводородной основе является их пожароопасность [41].

Загущенные жидкости на углеводородной основе можно разделить на:

- обратные эмульсии,
- загущенная нефть.

Вследствие широты диапазона регулируемых свойств и сравнительно низкой стоимости наибольшее распространение нашли обратные эмульсии.

1.4.4.2 Обратные эмульсии для глушения скважин

Множественные эмульсии представляют собой эмульсию одного рода, в которой может быть диспергирована эмульсия другого рода без изменения дисперсности последней. Такая эмульсия может быть образована при постепенном введении в стабильную обратную эмульсию эмульгаторов

прямой эмульсии, стабильной прямой эмульсии или загущенной полимерами непрерывной фазы.

В зависимости от объемного содержания дисперсной фазы $C_{д.ф.}$ эмульсии подразделяются на три класса:

- разбавленные ($C_{д.ф.} < 0,1\%$);
- концентрированные ($0,1\% < C_{д.ф.} < 74\%$);
- высококонцентрированные ($C_{д.ф.} > 74\%$).

В настоящее время эмульсионные составы широко используются в различных процессах нефтедобычи: в процессах первичного и вторичного вскрытия продуктивных пластов, при глушении скважин, при обработках призабойной зоны пласта и в процессах повышения нефтеотдачи. При этом в каждом конкретном случае используются определенные типы эмульсий и специально подобранные с учетом необходимых физико-химических свойств эмульсионные составы. В связи с этим необходимо знать общие принципы приготовления и определения физико-химических свойств различных типов эмульсий [41].

Эмульсии имеют высокую вязкость и низкую фильтруемость. В процессе эмульгирования дисперсной фазы в дисперсионной среде протекают два диаметрально противоположных процесса: диспергирование и коалесценция. Чем больше энергии затрачивается во время образования эмульсии, тем более высокодисперсная система образуется.

При получении эмульсии целесообразно максимально использовать физико-химические свойства ПАВ и специфику набора уровня вязкости эмульсии. Так, в начальный период добавления в раствор ПАВ дисперсной фазы, поверхностное натяжение на границе раздела смешиваемых жидкостей минимально, поскольку концентрация ПАВ максимальна, в этот период вязкость системы также минимальна ввиду малого содержания дисперсной фазы. Эти два фактора способствуют эффективному перемешиванию взаимнонерастворимых жидкостей, при этом происходит максимальное

диспергирование вводимой жидкости и получение мельчайших капелек дисперсной фазы, а высокая скорость перемешивания препятствует коалесценции полученных капель. При последующем вводе в систему дисперсной фазы происходит укрупнение полученных капель, так как концентрация ПАВ в системе уменьшается, при этом вязкость эмульсии растет, что, с одной стороны, препятствует эффективному перемешиванию и дроблению капель, а, с другой стороны, препятствует их коалесценции. Поэтому в процессе приготовления эмульсии необходимо определенную (меньшую) часть дисперсной фазы вводить медленно тонкой струйкой при интенсивном перемешивании для образования «затравки» эмульсии (максимальное дробление), а последующие порции дисперсной фазы можно вводить быстрее. Если дисперсную фазу ввести слишком быстро, то даже длительное перемешивание при высоких скоростях мешалки не позволит получить высокодисперсную эмульсию [42].

1.4.5 Применение выпарной установки, как способ концентрирования растворов минеральных солей, и их разновидность

Выпаривание – это частичное или полное испарения растворителя при кипении жидкости, в результате которого происходит концентрирование растворов твердых нелетучих веществ. В результате концентрирования растворов нелетучих веществ, происходит выделение из растворов чистого растворителя (дистилляция) и кристаллизация растворенных веществ, т.е. нелетучих веществ в твердом виде. Опреснение морской воды – является ярким примером выделения чистого растворителя из раствора. Образующийся водяной пар конденсируют и полученную воду используют для различных целей [43].

Процесс выпаривания проводится в выпарных аппаратах, которые по принципу работы разделяются на периодические и непрерывно-действующие.

Для получения высоких концентраций и малой производительности установки применяется периодическое выпаривание, при котором в аппарат поступает раствор, выпаривается до необходимой концентрации, сливается и аппарат загружается новой порцией исходного раствора.

Иная схема наблюдается в аппаратах непрерывного действия, в которых исходный раствор непрерывно подается в аппарат, а упаренный раствор непрерывно выводится из него.

В основном в химической промышленности применяют установки непрерывно действующие, это связано с высокой производительностью за счет большой поверхности нагрева (до 2500 м² в единичном аппарате). Выпарные аппараты поверхностного типа, особенно вертикальные трубчатые выпарные аппараты с паровым обогревом непрерывного действия, имеют широкое применение в химической технологии [43].

В зависимости от режима движения кипящей жидкости в выпарных аппаратах их разделяют на аппараты со свободной, естественной и принудительной циркуляцией, пленочные выпарные аппараты, к которым относятся и аппараты роторного типа. В данном проекте используется аппарат с естественной циркуляцией, с вынесенной зоной кипения.

Многokратная естественная циркуляция раствора характеризует схему выпаривания вертикальных аппаратов с направленной естественной циркуляцией раствора. Обладая рядом преимуществ, они получили широкое применение в промышленности.

Достоинствами вертикальных аппаратов с направленной естественной циркуляцией раствора являются:

- улучшение теплоотдачи к раствору при его многократной организованной циркуляции в замкнутом контуре;
- низкая скорость отложения накипи на поверхности труб;
- большинство аппаратов компактны, занимают небольшую производственную площадь, удобны для осмотра и ремонта.

Широкое применение получили выпарные аппараты с паровым обогревом, имеющие поверхность теплообмена, выполненную из труб, которые состоят из двух основных частей:

- кипяtilьник (греющая камера), где происходит процесс выпаривания раствора;
- сепаратор – пространство, где происходит отделение вторичного пара от раствора.

Основным конструктивным отличием выпарных аппаратов от теплообменников является наличие сепаратора. Характер движения кипящей жидкости определяет различия циркуляции выпарных аппаратов. Различают выпарные аппараты с циркуляцией

- свободной,
- естественной,
- принудительной,
- пленочные выпарные аппараты.

Выпарные аппараты со свободной циркуляцией

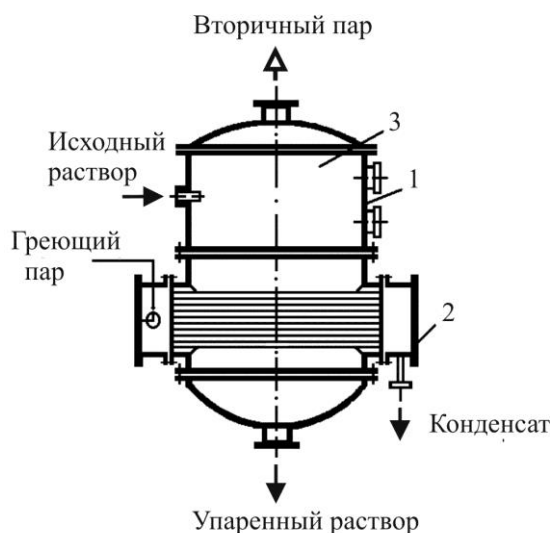
Медленно или неподвижный движущийся раствор располагается снаружи труб, в результате чего в растворе возникают неупорядоченные конвекционные токи (свободная циркуляция), обусловленные свободной конвекцией. Конструкционное исполнение таких аппаратов выполнено в виде чаш или котлов, стенки которых образуют поверхность теплообмена. Данные аппараты применяются редко, в основном при выпаривании очень вязких жидкостей [43-44].

Змеевиковые выпарные аппараты аналогичны змеевиковым погружным теплообменникам. По змеевику проходит греющий пар, а снаружи – выпариваемая жидкость. Змеевики полностью погружены в жидкость, над уровнем которой остается объем, необходимый для сепарации вторичного пара.

Змеевиковые выпарные аппараты применяются в случаях:

- выпаривания вязких растворов при небольших масштабах производства;
- когда не требуется большая поверхность теплообмена;
- применения греющего пара высокого давления;
- при выпаривании агрессивных жидкостей.

При выпаривании агрессивных жидкостей внутренняя поверхность аппарата снабжается защитным покрытием, а змеевики изготавливаются из химически стойкого материала. Выпарные аппараты с горизонтальными трубами (пар пропускается по трубам, жидкость – снаружи труб) могут быть изготовлены со значительными поверхностями теплообмена – до 800 м² и более (рисунок 4). Для компенсации удлинения труб и разборки аппарата с целью очистки крепление труб в трубных решетках делают на сальниках или применяют U-образные трубы.



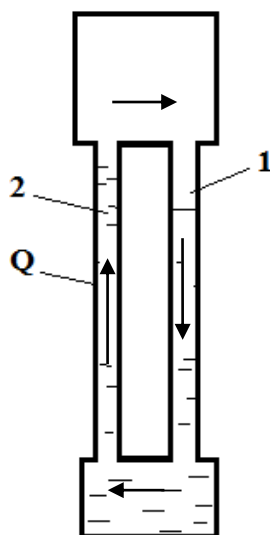
1 – корпус; 2 – трубчатая греющая камера; 3 – сепарационное пространство.

Рисунок 4 – Выпарной аппарат с горизонтальными трубами

Данные аппараты непригодны для выпаривания кристаллизующихся растворов, так как затруднительна очистка межтрубного пространства, что

является главным недостатком таких аппаратов. Также к недостаткам можно отнести невысокий коэффициент теплопередачи, громоздки и требуют значительного количества металла для изготовления. Применяются редко и вытесняются более совершенными конструкциями [43].

На рисунке 5 представлена схема естественной циркуляции выпарного аппарата. Естественная циркуляция возникает в замкнутой системе, состоящей из необогреваемой опускной (циркуляционной) трубы 1 и обогреваемых подъемных (кипятильных) труб 2.



1 – циркуляционная труба;
2 – кипятильная труба.

Рисунок 5 – Схема естественной циркуляции:

В случае, когда жидкость в подъемных трубах нагрета до кипения, образуется парожидкостная смесь, плотность которой меньше плотности самой жидкости. Таким образом, в подъемных трубах вес столба жидкости меньше, чем в опускной трубе, вследствие чего происходит упорядоченное движение (циркуляция) кипящей жидкости по пути: от подъемной трубы к

паровому пространству, далее к опускной трубе и снова к подъемным трубам и т.д. При циркуляции повышается коэффициент теплоотдачи со стороны кипящей жидкости и предохраняется поверхность труб от образования накипи.

Условия естественной циркуляции:

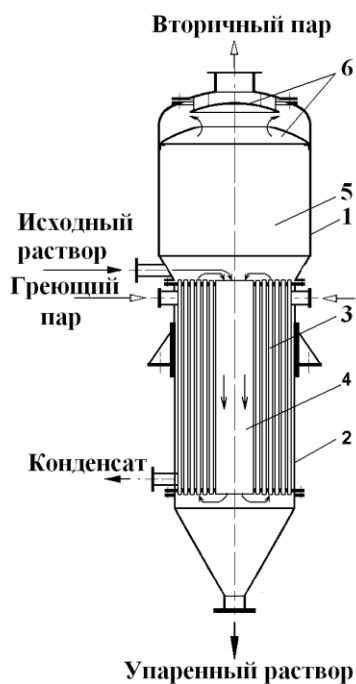
- высота уровня жидкости в опускной трубе должна быть достаточной, чтобы уравновесить столб парожидкостной смеси в кипятильных трубах и сообщить этой смеси необходимую скорость;
- интенсивность парообразования в кипятильных трубах должна быть достаточной, чтобы парожидкостная смесь имела малую плотность.

Отсутствие циркуляции, резкое снижение производительности аппарата, а также быстрое образование накипи на трубах происходит по причине недостаточного уровня жидкости в опускной трубе, в следствии чего парожидкостная смесь не может подняться до верха кипятильных труб. Скорость циркуляции и коэффициент теплопередачи увеличиваются при повышении уровня жидкости. Только при оптимальном уровне жидкости, соответствующая покрытию кипятильных труб по всей их высоте парожидкостной смесью, наблюдается увеличение коэффициента теплопередачи. Дальнейшее повышение уровня жидкости приводит к снижению коэффициента теплопередачи, так как жидкость начинает кипеть не в нижней части, а немного выше, что является результатом повышенного давления внизу кипятильных труб. [44].

Вязкость раствора и разность температур между стенкой трубы и жидкостью определяют парообразование в кипятильных трубах. Увеличение интенсивность парообразования и скорости циркуляции наблюдается в случае, когда низкая вязкость раствора и высокая разность температур. Разность температур, позволяющая достигать достаточной циркуляции между греющим паром, должна быть в среднем не ниже 7–10° С.

Оптимальный уровень жидкости находится опытным путем, так как известно, что понижение разности температур и увеличение вязкости раствора приводит к повышению оптимального уровня. Если при выпаривании из раствора не выпадают кристаллы, оптимальный уровень обычно составляет от 1/4 до 3/4 высоты кипятильных труб. В случае выпадения кристаллов (так называемые кристаллизующиеся растворы), уровень жидкости поддерживают выше кипятильных труб для того, чтобы жидкость в них перегревалась и закипала лишь при выходе из труб в паровое пространство; при отсутствии кипения в кипятильных трубах отпадает главная причина выделения накипи.

Выпарной аппарат с центральной циркуляционной трубой (рисунок 6) является одной из наиболее старых, но широко распространенных конструкций [45].



1 – корпус; 2 – греющая камера; 3 – кипятильные трубы; 4 – циркуляционная труба; 5 – сепаратор; 6 – брызгоуловитель.

Рисунок 6 – Выпарной аппарат с центральной циркуляционной трубой

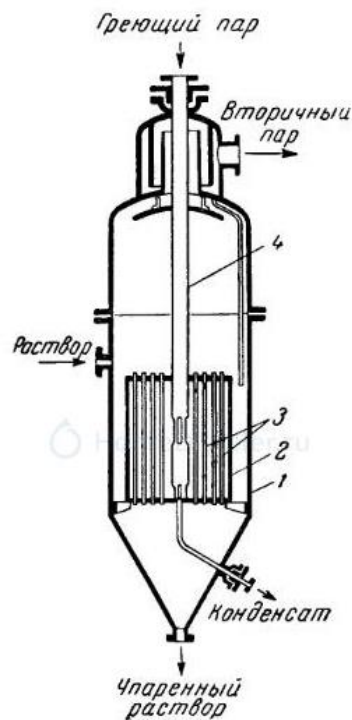
Греющая камера состоит из ряда вертикальных кипяtilьных труб, обогреваемых снаружи паром. По оси греющей камеры расположена циркуляционная труба значительно большего диаметра, чем кипяtilьные трубы. Хотя в таком аппарате циркуляционная труба обогревается снаружи паром, раствор нагревается в ней значительно меньше, чем в кипяtilьных трубах. Это объясняется тем, что поверхность трубы пропорциональна ее диаметру, а объем жидкости в ней пропорционален квадрату диаметра; таким образом, в циркуляционной трубе объем жидкости на единицу поверхности трубы значительно больше, чем в кипяtilьных трубах.

В аппаратах большой производительности вместо одной циркуляционной трубы устанавливают несколько труб меньшего диаметра.

Аппарат с центральной циркуляционной трубой отличается простотой конструкции и легкодоступен для ремонта и очистки. В то же время наличие обогреваемой циркуляционной трубы снижает интенсивность циркуляции.

По нормальям аппараты с центральной циркуляционной трубой выполняют с поверхностью теплообмена 25, 50, 100, 150, 250 и 350 м²; они снабжены кипяtilьными трубами с наружным диаметром 38 или 57 мм (длиной от 2000 до 4000 мм) и циркуляционной трубой диаметром около 1/3 диаметра аппарата [45].

Выпарной аппарат с подвесной греющей камерой показан на рисунке 7. Этот аппарат имеет греющую камеру, снабженную кожухом 2; роль циркуляционной трубы выполняет кольцевой зазор между корпусом аппарата и кожухом камеры.



1 – корпус; 2 – кожух греющей камеры; 3 – кипяtilьные трубы; 4 – труба для подвода пара к греющей камере.

Рисунок 7 – Выпарной аппарат с подвесной греющей камерой

Греющий пар подводится в камеру по трубе 4. Греющая камера может выниматься из аппарата для чистки и ремонта. В аппарате имеются благоприятные условия для циркуляции, поскольку кольцевое пространство со стороны корпуса не обогревается. Недостатками являются усложнение конструкции и большие габариты, так как часть площади сечения аппарата не используется из-за наличия кольцевого канала.

Аппараты с подвесной греющей камерой изготавливаются с поверхностью 50, 75, 95 и 150 м², кипяtilьные трубы имеют наружный диаметр 63,5 мм при длине от 1300 до 1700 мм.

Выпарной аппарат с выносным кипяtilьником широко применяется для выпарки кристаллизующихся и пенящихся растворов и постепенно вытесняет аппараты других типов [45].

Аппарат имеет выносной кипятильник и сепаратор. В кипятильнике, состоящем из пучка труб, обогреваемых снаружи паром, образуется парожидкостная смесь, поступающая в сепаратор по трубе. В сепараторе происходит отделение вторичного пара от жидкости, которая по циркуляционной трубе возвращается в кипятильник. Трубы кипятильника могут достигать значительной длины (до 7 м), что способствует интенсивной циркуляции. С увеличением длины труб возрастает разность весов парожидкостной смеси в них и жидкости в циркуляционной трубе. Расположение кипятильника отдельно от сепаратора удобно для ремонта и чистки труб. Часто к сепаратору присоединяют два или более кипятильников, из которых один можно выключить для ремонта или очистки, не останавливая всего аппарата [45].

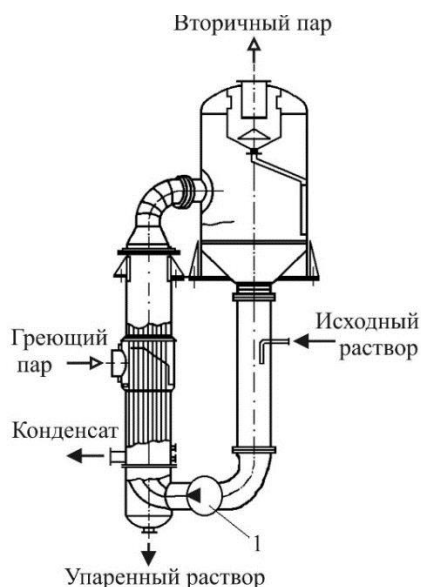
Аппараты с выносными кипятильниками выпускаются с поверхностью 100, 150, 250, 350 500, 700 и 900 м², они имеют трубы с наружным диаметром 38 или 57 мм при длине от 3000 до 7000 мм

Выпарной аппарат для выпаривания концентрированных растворов состоит из греющей камеры, над которой расположена камера вскипания высотой около 3 м. В верхней части камеры вскипания размещены концентрические перегородки, образующие кольцевые каналы. Из камеры вскипания парожидкостная смесь поступает в сепаратор, откуда жидкость возвращается в греющую камеру по циркуляционной трубе через приемник для кристаллов. В греющей камере происходит только подогрев раствора, а кипит он в каналах между перегородками. Эти перегородки упорядочивают поток вскипающей жидкости и препятствуют образованию пульсаций и вредных циркуляционных токов в зоне кипения.

В описанном аппарате достигается большая скорость циркуляции (до 3,5 м/с вместо 1–1,5 м/с в обычных аппаратах с естественной циркуляцией). Это, наряду с отсутствием кипения в трубах, приводит к значительному уменьшению выделений накипи на поверхности теплообмена. Такой аппарат

наиболее пригоден для выпаривания концентрированных, кристаллизующихся и вязких растворов.

Для повышения интенсивности циркуляции и коэффициента теплопередачи в последнее время стали применять аппараты с принудительной циркуляцией. На рисунке 8 показан такой аппарат, снабженный наружной циркуляционной трубой.



1 – насос.

Рисунок 8 – Выпарной аппарат с принудительной циркуляцией

Циркуляция жидкости производится пропеллерным или центробежным насосом 1. Свежий раствор подается в нижнюю часть кипятильника, а упаренный раствор отводится из нижней части сепаратора. Уровень жидкости поддерживается несколько ниже верхнего обреза кипятильных труб. Поскольку вся циркуляционная система почти полностью заполнена жидкостью, работа насоса затрачивается не на подъем жидкости, а лишь на преодоление гидравлических сопротивлений. Давление внизу кипятильных труб больше, чем вверху, на величину давления столба жидкости в трубах

плюс их гидравлическое сопротивление. Ввиду этого на большей части высоты кипяtilьных труб жидкость не кипит, а перегревается по сравнению с температурой кипения, соответствующей давлению в сепараторе. Закипание происходит только на небольшом участке верхней части трубы. Количество перекачиваемой насосом жидкости во много раз превышает количество испаряемой воды; поэтому отношение массы жидкости к массе пара в парожидкостной смеси, выходящей из кипяtilьных труб, очень велико [45].

Принудительную циркуляцию применяют также в аппаратах с выносным кипяtilьником и в аппаратах других типов.

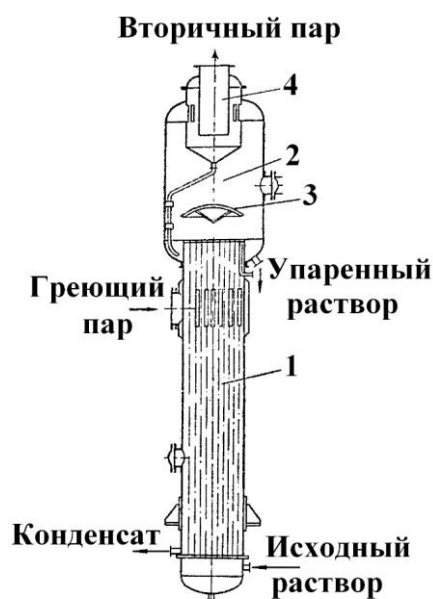
Скорость циркуляции жидкости в кипяtilьных трубах принимают равной 1,5–3,5 м/с. Скорость циркуляции определяется производительностью циркуляционного насоса и не зависит от уровня жидкости и парообразования в кипяtilьных трубах. Поэтому аппараты с принудительной циркуляцией пригодны при работе с малыми разностями температур между греющим паром и раствором (3–5° С) и при выпаривании растворов с большой вязкостью, естественная циркуляция которых затруднительна.

Достоинствами аппаратов с принудительной циркуляцией являются высокие коэффициенты теплопередачи (в 3 – 4 раза больше, чем при естественной циркуляции), а также отсутствие загрязнений поверхности теплообмена при выпаривании кристаллизующихся растворов и возможность работы при небольших разностях температур. Недостаток этих аппаратов – необходимость расхода энергии на работу насоса.

Применение принудительной циркуляции целесообразно при изготовлении аппарата из дорогостоящего материала (в этом случае весьма существенно сокращение поверхности теплообмена вследствие повышения коэффициентов теплопередачи), при выпаривании кристаллизующихся растворов (сокращаются простои во время очистки аппарата) и при

выпаривании вязких растворов (что при естественной циркуляции требует наличия большой разности температур).

В пленочных аппаратах раствор движется вдоль поверхности теплообмена в виде тонкой пленки. Пленочные аппараты с вертикальными трубами (рисунок 9) состоят из пучка кипяtilьных труб, обогреваемых снаружи паром и присоединенных вверху к сепаратору. Жидкость подается снизу, причем уровень ее поддерживается на $1/4 - 1/5$ высоты труб. Остальная часть высоты труб заполнена парожидкостной смесью, расслаивающейся на пленку жидкости (около стенок) и пар (в центре). Трением о струю пара жидкая пленка увлекается вверх; поэтому такие аппараты часто называют аппаратами с поднимающейся пленкой [45].



1 – греющая камера; 2 – сепаратор; 3 – брызгоотбойник; 4 – брызгоуловитель.

Рисунок 9 – Пленочный выпарной аппарат

Такие аппараты обладают высоким коэффициентом теплопередачи, который достигается лишь при определенном уровне жидкости и устанавливается опытным путем: при повышении уровня коэффициент теплопередачи снижается; при понижении уровня – уменьшается содержание

жидкости в парожидкостной смеси, что приводит к недостаточному смачиванию верхних концов труб и снижению активной поверхности теплообмена. Ввиду однократного прохождения жидкости через аппарат со значительной скоростью, для получения достаточно концентрированного упаренного раствора требуются длинные трубы (обычно 6 – 9 м).

Недостатками вертикальных пленочных аппаратов являются трудность очистки длинных труб и сложность регулирования процесса при колебаниях давления греющего пара и начальной концентрации раствора. Для их размещения необходимо строить производственные здания большой высоты. Применяются для выпаривания пенящихся, а также чувствительных к высокой температуре растворов. Малопригодны для вязких и кристаллизующихся. Пленочные аппараты изготавливаются с поверхностью теплообмена от 100 до 900 м².

В вертикальных аппаратах с направленной естественной циркуляцией раствора выпаривание осуществляется при многократной естественной циркуляции раствора. Основным достоинством таких аппаратов является улучшение теплоотдачи к раствору при его многократной организованной циркуляции в замкнутом контуре, уменьшающей скорость отложения накипи на поверхности труб. Кроме того, большинство этих аппаратов компактны, занимают небольшую производственную площадь, удобны для осмотра и ремонта.

Выводы к разделу 1.

В результате анализа литературных данных изучены основные этапы в процессе бурения нефтенных скважин, рассмотрены разновидности применяемых жидкостей глушения, а также возможности их концентрирования для достижения необходимой плотности раствора. Раскрыта востребованность растворов на основе минеральных солей для глушения скважин, что является обоснованием актуальности темы исследования и возможности применения стоков ПАО «Тольяттиазот».

2 Характеристики компонентов жидкости глушения на основе сточных вод ПАО «Тольяттиазот»

2.1 Раствор «Бенфилд» - отработанный

Раствор «Бенфилд» - отработанный с систем очистки углекислого газа агрегатов аммиака – смесевая композиция, негорючая жидкость, не образует взрывоопасных смесей с воздухом. По степени воздействия на организм ее относят к веществам 3-го класса опасности (умеренно опасное вещество) в соответствии с ГОСТ прозрачная гигроскопичная малолетучая жидкость, хорошо растворимая в воде, обладает основными свойствами, не проникает через неповрежденную кожу, при ингаляционном отравлении или попадании продукта в желудок работника его следует направить к врачу, обладает раздражающим действием на слизистую оболочку глаз. При его попадании в глаза не обходимо тщательно промыть их большим объемом воды в течение 15 минут, затем изотоническим раствором хлористого натрия и направить пострадавшего к врачу. Все работающие с продуктом используют средства индивидуальной защиты. Раствор «Бенфилд» - отработанный транспортируют всеми видами транспорта в соответствии с правилами, действующими на каждом виде транспорта. Хранят на открытых и закрытых площадках в герметично закрытых емкостях при температуре окружающей среды [46].

Согласно ТУ 2131-033-00206492-15 по физико-химическим показателям раствор «Бенфилд» - отработанный должен соответствовать требованиям нормам, указанным в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики раствора «Бенфилд» - отработанный

Наименования показателя	Значение	Метод испытаний согласно пункту ТУ 2131-033-00206492-15
Внешний вид	Жидкость от светлого до желтого цвета	п.4.3
Плотность при 20 °С, не ниже	1,21	-
рН	10,5-11,5	-
Массовая доля карбоната калия, % масс; не более	25	п.4.4
Массовая доля гидрокарбоната калия, % масс; не более	10	п.4.4
Массовая доля карбонатов в пересчете на K ₂ CO ₃ , % масс.	20-30	п.4.4
Массовая формальдегида и муравьиной кислоты мг/л, не более	5000	п.4.5
Массовая доля смолистых соединений, г/л, не более	3	п.4.6, п.4.7
Массовая доля железа, мг/л, не более	100	п.4.8
Массовая доля активатора АСТ-1, % масс; не более	5,0	п.4.9
Массовая доля ванадия в виде его оксидов, % масс; не более	0,7	п.4.10
Массовая доля хлоридов, мг/л, не более	100	п.4.11

2.2 Минерализованный сток с узла водоочистки ПАО «Тольяттиазот»

ПАО «Тольяттиазот» потребляет 60000 м³ воды в сутки. Поступая на предприятие, вода проходит несколько этапов очистки в осветлителях и цехах водоподготовки.

Осветление поступившей воды осуществляется путём её отстаивания и коагулирования – добавления химических реагентов (коагулянтов) для ускорения осветления. При этом на площадке ПАО «Тольяттиазот» в

качестве коагулянта применяется сульфат железа (FeSO_4), расход которого составляет свыше 600 т в год.

После осветления вода поступает на дальнейшую обработку в цеха водоподготовки, химической водоочистки (ХВО). В цехах водоподготовки вода обессоливается методом ионообменного обессоливания, суть которого заключается в поглощении из водной среды ионообменными материалами (ионитами) положительных или отрицательных ионов, в обмен на такое же количество ионов ионита. Ионообменный процесс требует регенерации ионита, его периодичность зависит от вида ионита, природы насыщенного слоя, а также расхода и концентрации регенерирующего вещества, к влияющим факторам также относятся время контакта и температурные условия [47].

Ионообменный фильтр может служить только до его насыщения ионами. Для дальнейшей службы, через насыщенный фильтр пропускают регенерационные растворы. Для регенерации катионообменного фильтра применяют концентрированные растворы щелочей и кислот [48]. Объёмы серной кислоты (H_2SO_4), используемой для регенерации, составляют более 6000 тонн в год.

Большим недостатком ионообменной очистки является образование большого количества кислых и щелочных высокоминерализованных стоков. Их объединяют в буферных ёмкостях для нейтрализации, после чего без какой-либо обработки, отводят на очистные сооружения. На предприятии ПАО «Тольяттиазот» с нейтрализаторов сбрасывают свыше 200 м³ высокоминерализованных стоков в час.

2.3 Гидрофобизирующие добавки

2.3.1 Многофункциональный реагент «МЛ - СУПЕР»

Известно, что в процессе многократного глушения скважин растворами солей происходит ухудшение коллекторских свойств пласта. В целях сохранения коллекторских свойств призабойной зоны пласта в водные растворы солей вводятся добавки поверхностно-активных веществ для снижения межфазного натяжения на границе с нефтью и гидрофобизирующие реагенты для изменения смачиваемости породы с гидрофильной на гидрофобную. Однако не все реагенты совместимы с концентрированными растворами солей [49].

Глушение нефтяных скважин в основном осуществляется пластовыми водами и солевыми растворами, склонными к образованию вязких стойких водонефтяных эмульсий. В качестве гидрофобизатора можно использовать многофункциональный реагент «МЛ-СУПЕР». Результаты исследований эмульгирования пластовых вод с нефтями при добавлении реагента «МЛ-СУПЕР» представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Образование эмульсии пластовых вод с нефтями

Месторождение	Характеристики ка нефти		Взаимодействие с реагентами					
			Пластовая вода			ЖГ (МЛ-Супер с концентрацией 1%)		
	Плотность, г/см ³	Вязкость, мПа×с	Плотность, г/см ³	Межфазное натяжение, мН/м	Характер эмульсии	Вязкость, мПа×с	Межфазное натяжение, мН/м	Характер эмульсии
Первомайское	0,905	48,37	1,05	35	Плотная вязкая эмульсия	365	0,516	Эмульсия не образуется
			1,19	30		296	0,870	
Опалихинское	0,906	39,51	1,05	20	Вязкая устойчивая эмульсия	153	0,293	Эмульсия не образуется
			1,19	22		132	0,578	

МЛ – Супер предназначен для:

- повышения производительности скважин, продуцирующих высоковязкие нефти и водонефтяные эмульсии;
- глушения скважин для улучшения фильтрационных характеристик продуктивных коллекторов;
- предотвращения образования асфальто-смоло-парафиновых отложений на твердых поверхностях;
- снижения гидравлических сопротивлений при движении нефти и водонефтяной эмульсии в НКТ и трубах, замедления газоотделения при падении давления в скважинах;
- очистки и ингибирования труб и призабойной зоны пласта от асфальто-смоло-парафиновых отложений;
- внутрипромысловый и внутрискважинный дэмульсации нефти;
- предотвращения загрязнения окружающей среды нефтесодержащими сточными водами;
- разрушения водонефтяных эмульсий.

Зимний вариант включает спиртосодержащий компонент, что позволяет использовать реагент при температурах минус 30- 35 °С [49].

2.3.2 Гидрофобизатор НГ-1

Гидрофобизатор НГ-1 предназначен для обработки призабойной зоны пластов с целью ограничения водопритока и увеличения нефтеотдачи пластов. Представляет собой по составу смесь продукта реакции триэтаноламина с жирными кислотами таллового масла либо с высококипящими фракциями синтетических жирных кислот с растворителями и добавками, в качестве которых используются ароматические углеводороды – сольвенты (нефрасы), эфиры- и спиртосодержащие смеси, продукты оксиэтилирования и алкилирования технических спиртов, парафинов и др. растворители и добавки, которые

обеспечивают гидрофобизатору технологичность применения реагента, усиливают его диспергируемость в водной среде [49].

Анализ литературных данных по исследованию гидрофобизатора НГ-1 показывает положительные результаты по предъявляемым к гидрофобизатору требованиям.

«Агрегативная устойчивость эмульсий гидрофобизатора является необходимым свойством состава при его применении в условиях высоких температур (80 °С). В таблице 4 представлены результаты исследований агрегативной устойчивости водных растворов гидрофобизатора при температуре 20 °С и 80 °С» [50].

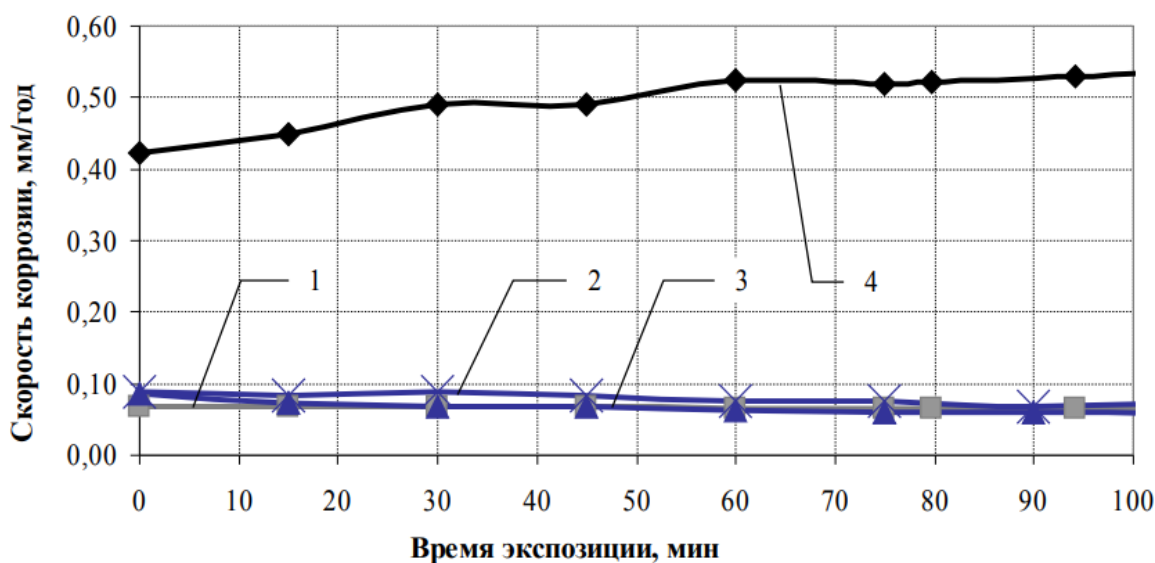
Таблица 4 - Результаты исследований агрегативной устойчивости водных растворов гидрофобизатора НГ-1

№ состава	Содержание компонентов, % масс.				Плотность состава, г/см ³	Агрегативная устойчивость при 20 °С, сут	Агрегативная устойчивость при 80 °С, сут
	НГ-1	CaCl ₂	KCl	Вода пресная			
1	0,15	0	0	99,85	1,0	>7	5
2	0,3	0	0	99,7	1,0	6	4
3	0,5	0	0	99,5	1,0	5	4
4	0,6	0	0	99,4	1,0	3	2
5	0,7	0	0	99,3	1,0	3	1,5
6	1	0	0	99	1,0	2	1
7	0,15	20	0	79,85	1,16	3	1,5
8	0,3	20	0	79,7	1,16	3	1
9	0,5	20	0	79,5	1,16	3	1
10	0,15	0	5	94,85	1,02	>7	3
11	0,15	0	10	89,85	1,06	6	2
12	0,15	0	15	84,85	1,1	5	1,5
13	0,15	0	20	79,85	1,13	5	1
14	0,15	0	24	75,85	1,16	3	1

«Как видно из таблицы, наиболее устойчивы составы с концентрацией гидрофобизатора менее 0,5 % при отсутствии в составе солей калия или кальция (расслоение происходит лишь на 4-5 сутки), добавление которых приводит к резкому снижению агрегативной устойчивости, а в случае с

хлоридом кальция – к выпадению хлопьевидного осадка. Таким образом, регулирование плотности необходимо производить хлоридом калия, так как даже при расслоении эмульсии катионы калия будут способствовать уменьшению гидратации глинистой составляющей цемента и сохранению проницаемости ПЗП» [50].

Одним из важных свойств жидкости глушения является ее низкая коррозионная активность. Исследования скорости коррозии проводились методом поляризационного сопротивления. Скорость коррозии стали марки Ст3 не должна превышать 0,1 - 0,12 мм в год. На рисунке 10 показаны зависимости скорости коррозии от длительности проведения эксперимента для раствора гидрофобизатора, солей и проточной воды.

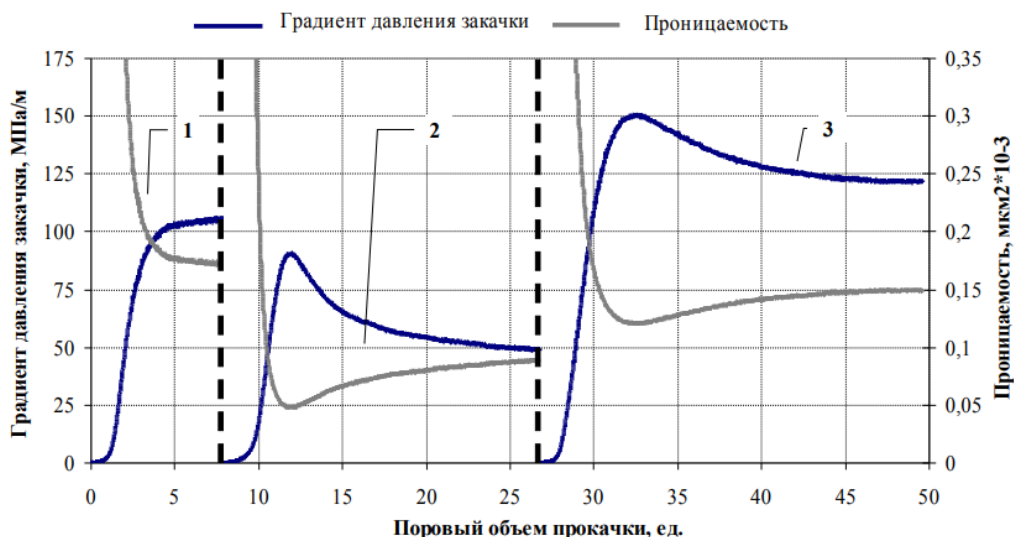


1 – проточная вода; 2 – 0,15%-ый раствор гидрофобизатора НГ-1 в рассоле с содержанием 24% (масс.) KCl; 3 – 0,15%-ый раствор гидрофобизатора НГ-1 в проточной воде; 4 – рассол с содержанием 24% (масс.) KCl.

Рисунок 10 – Скорость коррозии различных составов в зависимости от времени проведения эксперимента

«Как видно из приведенного рисунка, средняя скорость коррозии раствора гидрофобизатора в проточной воде (кривая 3) составляет 0,07 мм/год, что ниже порогового значения. Кривая 4 соответствует скорости коррозии насыщенного водного раствора КСl, и значительно превышает допустимый предел. Однако добавление в этот раствор 0,15 % (масс.) гидрофобизатора (кривая 2) приводит к резкому снижению коррозионной активности до уровня проточной воды (кривая 1). Таким образом, рассматриваемый гидрофобизатор проявляет свойства ингибитора коррозии и может использоваться при приготовлении жидкостей глушения, инертных к металлу стенок обсадных труб и погружного оборудования» [51].

«Как упоминалось ранее, особенное значение имеет способность жидкости глушения сохранять и не ухудшать фильтрационные свойства пласта, в частности фазовую проницаемость по нефти. Для рассматриваемых жидкостей глушения на основе гидрофобизатора НГ-1 данное положение проверялось экспериментальным путем при фильтрации 0,15 %-го водного раствора через нефтенасыщенный керн Приобского месторождения. Начальная абсолютная проницаемость керна составила $1,5 \cdot 10^{-3}$ мкм² (по азоту), пористость 17,8 %, длина 6 см, диаметр 3,01 см. Фазовая проницаемость по нефти при наличии в образце остаточной воды составила $1,7 \cdot 10^{-4}$ мкм². Эксперимент проводился при термобарических условиях Приобского месторождения. На рисунке 11 изображены зависимости проницаемости керна и градиенты давления закачки жидкостей от количества прокаченных поровых объемов» [51].



1 – нефть Приобского месторождения; 2 – 0,15 %-ый водный раствор гидрофобизатора НГ-1; 3- нефть Приобского месторождения.

Рисунок 11 – Зависимости проницаемости керн и градиентов закачки составов от количества прокаченных поровых объемов

При проведении теста направление фильтрации совпадало с направлением движения флюидов в реальной скважине: прямое направление – движение нефти из пласта к забою, обратное – проникновение жидкости глушения из скважины в призабойную зону пласта.

«В результате проведенного эксперимента удалось определить, что нефтепроницаемость керн после фильтрации через него 15 поровых объемов жидкости глушения снизилась на 12 % и составила $1,5 \cdot 10^{-4}$ мкм². Такой эффект можно считать положительным, поскольку при дальнейшей фильтрации наблюдается тенденция к полному восстановлению проницаемости. В то же время, при использовании традиционных солевых растворов в качестве жидкостей глушения и перфорации коэффициент снижения проницаемости для таких низкопроницаемых образцов может достигать 50 и более процентов» [51].

Таким образом, проведенные испытания водных растворов гидрофобизатора НГ-1 позволяют говорить о том, что исследуемые составы

соответствуют требованиям, предъявляемым к такого рода жидкостям, и могут быть использованы в качестве технологических составов при глушении низкопроницаемых заглинизированных коллекторов Приобского месторождения.

Выводы к разделу 2.

На основании изученных научных данных по существующим добавкам к жидкостям глушения, в качестве гидрофобизаторов предложены две добавки к сточным водам ПАО «Тольяттиазот»: многофункциональный реагент МЛ – Супер и гидрофобизатор НГ-1, которые проявляют низкую коррозионную активность, а также позволяют снизить межфазное натяжение на границе с нефтью и, как следствие, изменяют смачиваемость породы с гидрофильной на гидрофобную.

3 Экспериментально-расчетные исследования жидкости глушения на основе сточных вод ПАО «Тольяттиазот»

3.1 Жидкость глушения «Дельта»

Высокоминерализованные сточные воды ПАО «Тольяттиазот» представлены в виде стоков с агрегата аммиака, а также стоков с нейтрализатора, которые образуются после процесса водоподготовки.

В настоящее время в процессах добычи нефти и газа в качестве ЖГ рекомендованы солевые составы без твердой фазы (не содержащие частицы размером более 2 мкм) на основе поташа, хлорида калия, так как они не только сохраняют, но и увеличивают естественную проницаемость кернового материала для добываемых углеводородов [51].

В качестве ЖГ могут быть также использованы некоторые крупнотоннажные отходы химических производств. Одним из них является отработанный раствор «Бенфилд», используемый на узле очистки диоксида углерода на агрегатах аммиака. Он содержит карбонат калия и характеризуется следующими свойствами (Таблица 5):

Таблица 5 – Характеристика отработанного раствора «Бенфилд»

Плотность, г/см ³	1,271
pH	10,53
Содержание хлоридов, мг/л	46,0
K ₂ CO ₃ , %	15,6
KHCO ₃ , %	13,7
K ₂ CO ₃ общ., %	25,1
Механические примеси, г/л	0,100

Раствор на основе карбоната калия обладает эффектом повышения естественной проницаемости пород – до 120%. Проведенные во «ВНИИКРнефть» исследования на искусственных кернах (спрессованная

смесь песка, 0,5% глины, 3% мела) показали, что значения коэффициента восстановления проницаемости для нефти у растворов KCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaHCO₃ составляют 95–100%, для CaBr₂ – 85%, в то время как для K₂CO₃ – 115–120% .

Это объясняется высокой активностью ионов калия и относительно небольшим (например, по сравнению с ионом хлора у KCl) гидратным числом у ионов CO₃²⁻.

В связи с этим при ионообмене с глинистыми минералами K₂CO₃ образует более тонкие, чем KCl, гидратные оболочки на глинистых частицах, в результате чего обеспечивается повышение пористости и соответственно проницаемости заглинизированных песчаников.

Таким образом, из названных реагентов только раствор K₂CO₃ является способным не только восстанавливать, но и улучшать проницаемость глинистого песчаника-коллектора [52].

Данный реагент является композицией и предназначен для обеспечения безопасных условий работы буровых и ремонтных бригад в стволе скважины для предотвращения выброса нефти или газа из пласта. Он представляет смесь отработанного раствора «Бенфилд» и гидрофобизирующих ПАВ. В качестве гидрофобизатора предложен многофункциональный реагент «МЛ-СУПЕР» ТУ 2383-002-51881692–2000, разработанный ООО «Дельта-пром инновации», позволяющий снижать межфазное натяжение на границе с нефтями и предотвращать образование эмульсий.

В данной работе представлен способ использования отработанного раствора «Бенфилд» от агрегатов аммиака фирмы «Кемико» в составе жидкости глушения «Дельта» (ЖГ «Дельта») в процессах добычи нефти и газа. С целью определения влияния на проницаемость призабойных пластов проведен комплекс лабораторных и опытно-промысловых исследований. Подбор оптимального состава ЖГ производился с учетом требуемых

технологических параметров, включающих температуру окружающей среды и геолого-технические характеристики ремонтируемых скважин.

Оценка коэффициента восстановления проницаемости

В лабораторных опытах использованы естественные керны продуктивных отложений, насыщенные минерализованной пластовой водой. На установке FDTES-100-150 определили первоначальную проницаемость по керосину при 7С. Затем через керны прокачали в обратном направлении исследуемую жидкость глушения, снова изменили направление фильтрации на первоначальное и прокачали через керн керосин. После достижения стабильных параметров фильтрации определили конечную проницаемость керна по керосину K_1 . Для каждого керна вычисляли коэффициент восстановления проницаемости β [52,53]:

$$\beta = \frac{K_1}{K} * 100\% , \quad (2)$$

где β – коэффициент восстановления проницаемости;

K_1 – проницаемость керна по керосину, определенная после воздействия на него исследуемой жидкостью глушения;

K – первоначальная проницаемость по керосину.

Как видно из приведенных в таблице 6 данных, отработанный водный раствор «Бенфилд» обладает высоким межфазным натяжением. Введение в раствор ПАВ МЛ-СУПЕР позволяет снизить межфазное натяжение почти в 30 раз при массовом содержании реагента в диапазоне 0,5-1,0 %.

Таблица 6- Межфазное натяжение на границе раствора «Бенфилд», раствора «Бенфилд» содержащего ПАВ, с керосином

№ п/п	Отработанный водный раствор «Бенфилд»		ПАВ МЛ-СУПЕР, % об.	Параметры замеров	
	Плотность, кг/м ³	Содержание, % об.		Межфазное натяжение. мН/м	Коэффициент восстановления проницаемости, %
1	2	3	4	5	6
1.	1270	99,5	-	35,30	120
2.	1270	99,5	0,5	1,24	122
3.	1270	99,4	0,6	1,20	126
4.	1270	99,3	0,7	1,16	130
5.	1270	99,2	0,8	1,12	135
6.	1270	99,0	0,9	1,10	138

Таким образом, исследования по определению межфазного натяжения показали целесообразность применения МЛ-СУПЕР в небольших концентрациях (массовое содержание 0,5-1%) в качестве добавки жидкости глушения на основе отработанного раствора «Бенфилд» [52].

Испытание концентрата ЖГ «Дельта» на совместимость с пластовыми водами.

Испытания на совместимость с пластовыми водами проводились на моделях «имитатах» пластовых вод. Использовался имитат пластовой воды следующего приготовления: в мерную колбу вместимостью 1 дм³ поместили 11,36 мг кальция сернокислого; 78,12 мг натрия углекислого; 138,600 мг хлористого натрия; 416,00 мг хлористого кальция; 407,00 мг двуводного хлористого магния; 560 мг двуводного хлористого бария и растворили в воде дистиллированной. Объем раствора в колбе довели до метки дистиллированной водой. Для удаления осадка раствор отфильтровали.

Первую смесь тщательно перемешивают, закрывают крышкой и выдерживают в течение 3 часов при 20 °С. Вторую смесь тщательно перемешивают, закрывают крышкой и выдерживают в течение 3 часов в термостате или водяной бане при пластовой температуре того объекта, где планируется применение реагента (при 90 °С). Пробой сравнения служит

минерализованная вода без жидкости глушения. За результат совместимости жидкости глушения с минерализованной водой принимается содержание жидкости глушения в той смеси, которая по внешнему виду не отличается от проб сравнения. Если наблюдается выпадение осадка или образование взвешенных коллоидных хлопьев, или выделения реагента в отдельную фазу, результат считается отрицательным.

В ходе исследований были получены положительные результаты.

Разработанный концентрат марки ЖГ «Дельта» соответствует следующим показателям (Таблица 7).

Таблица 7-Результаты анализа ЖГ «Дельта»

Плотность, кг/м ³	1,260-1,310
pH	8,5-10,5
Содержание хлоридов, мг/л	46,0
Содержание хлоридов, мг/л	38-40
«МЛ-Супер», %	До 0,5

Указанный солевой состав не содержит частиц твердой фазы размером более 2 мкм и не оказывает отрицательного влияния на проницаемость терригенных коллекторов. Напротив, он способствует увеличению естественной проницаемости кернового материала. Общее содержание механических примесей не превышает в нем 100 мг/л. Реагент проявляет одновременно и свойства ингибитора коррозии – способен связывать H₂S благодаря присутствию в его составе K₂CO₃. Возможна его регенерация для многократного повторного использования.

Приготовление концентрата ЖГ с добавкой взаиморастворимых компонентов проводится путем интенсивного их перемешивания. Высокие качественные показатели достигаются в случае ее приготовления в стационарных условиях с применением установок, работающих на принципах вибрационно-магнитной активации. Концентрат ЖГ «Дельта»

можно готовить заранее на централизованном узле по приготовлению технологических жидкостей (так как раствор устойчив при длительном хранении), или непосредственно перед закачкой в скважину на кустовой площадке.

В результате исследований ЖГ «Дельта» на основе отработанного раствора «Бенфилд» установлено, что широкое внедрение созданной композиции позволит:

- снизить межфазное натяжение на границе углеводород – вода;
- подавить процессы глинонабухания;
- сохранить коллекторские характеристики пласта;
- уменьшить затраты, связанные с освоением и выходом на режим скважин в послеремонтный период;
- повысить дебит по нефти и коэффициент продуктивности скважин за счет разрушения водонефтяных эмульсий и улучшения фильтрационных характеристик призабойной зоны пласта;
- свести к минимуму коррозионное разрушение нефтепромыслового оборудования за счет ингибирующих свойств.

На основе проведенных исследований составлены и введены в действие технические условия (ТУ 2458-01167048683–2015) на концентрат ЖГ «Дельта» с целью его применения в процессах нефтегазодобычи.

3.2 Лабораторный анализ состава сточных вод с нейтрализатора химической водоочистки

Наряду с раствором «Бенфилд» в качестве жидкости глушения предложено использовать и сточные воды ПАО «Тольяттиазот» с нейтрализаторов цехов водоподготовки.

В рамках исследовательской работы был изучен состав сточной воды с нейтрализатора 3 химической водоочистки, представленный в таблице 8.

Методы определения компонентного состава: потенциометрия (рН); кондуктометрия (электропроводность); титрометрия (хлориды); фотометрия (сульфаты, фосфаты, железо, аммиак, нитриты, нитраты, цинк, медь, карбамид); гравиметрия (солесодержание, взвешенные вещества); спектрометрия (нефтепродукты).

Таблица 8 – Состав сточной воды ПАО «Тольяттиазот»

Показатели	Значение показателя
Плотность, г/см ³	1,008
Объемная скорость, м ³ /ч	110
рН	4,54
Электропроводность	16610
Солесодержание, мг/дм ³	8310
Сухой остаток, мг/дм ³	10217
Взвешенные вещества, мг/дм ³	12,8
Хлориды, мг/дм ³	1240,2
Сульфаты, мг/дм ³	15498
Фосфаты, мг/дм ³³	0,9
Железо, мг/дм ³	1,37
Аммиак, мг/дм ³	1,05
Нитриты, мг/дм ³	0,06
Натраты, мг/дм ³	52,3
Цинк, мг/дм ³	<0,005
Медь, мг/дм ³	22,9
Карбамид, мг/дм ³	29,9
Нефтепродукты, мг/дм ³	0,55

Данная концентрация слишком мала для прямого применения стоков в качестве рассола для приготовления жидкости глушения, поэтому необходимо концентрирование. Для этого предлагается использовать выпарную установку, которая позволит получить на выходе желаемую

плотность водного раствора минеральных солей в диапазоне 1,17-1,2 г/см³. Использование выпарной установки имеет экономическую и экологическую целесообразность. Согласно технической документации на ПАО «Тольяттиазот» потери тепловой энергии исчисляются суммой в 1 млрд. руб.

3.2.1 Расчет однокорпусной выпарной установки. Материальный расчет

Исходные данные: начальная концентрация раствора Na₂SO₄ 1% ($\rho=1.008$ г/см³); примем для расчета конечную концентрацию 20% ($\rho=1.2$ г/см³); производительность установки 6000 кг/ч.

Материальный расчёт установки [42]

Производительность установки по выпариваемой воде определяют из уравнения материального баланса:

$$W=G_H \cdot (1-x_H/x_K), \quad (3)$$

где G_H – производительность установки по испаряемой влаге.

$$G_H = 6000 \text{ кг/ч (1,666 кг/с);}$$

$$x_H \text{ – начальное содержание сухих веществ, } x_H = 1\%;$$

$$x_K \text{ – конечное содержание сухих веществ, } x_K = 20\%.$$

$$\text{Получаем: } W = 1,666 \cdot (1 - 1/20) = 1,58 \text{ кг/с}$$

Количество сгущенного продукта определяется по формуле:

$$G_K = \frac{G_H \cdot x_H}{x_K} \text{ кг/с,} \quad (4)$$

$$\text{Получаем: } G_K = \frac{1,666 \cdot 1}{20} = 0,1 \text{ кг/с.}$$

3.2.2 Тепловой расчет

По давлению паров находим их температуры и энтальпии (Таблица 9):

Таблица 9 – Значения удельной энтальпии и теплоты парообразования

P, МПа	t, °C	Удельная энтальпия жидкости h' , кДж/кг	Удельная энтальпия пара h'' , кДж/кг	Удельная теплота парообразования r, кДж/кг
$P_{гп} = 0,13$	$t_{гп} = 107,5$	$h'_{гп} = 448,63$	$h''_{гп} = 2687,2$	$r_{гп} = 2238,6$
$P_{бк} = 0,05$	$t_{бк} = 81,5$	$h'_{бк} = 339,1$	$h''_{бк} = 2644,3$	$r_{бк} = 2305,2$

При определении температуры кипения растворов в аппаратах исходят из следующих допущений. Распределение концентраций раствора в выпарном аппарате с интенсивной циркуляцией практически соответствует модели идеального перемешивания. Поэтому концентрацию кипящего раствора принимают равной конечной в данном корпусе и, следовательно, температуру кипения раствора определяют при конечной концентрации.

Изменение температуры кипения по высоте кипяtilьных труб происходит вследствие изменения гидростатического давления столба жидкости. Температуру кипения раствора в корпусе принимают соответствующей температуре кипения в среднем слое жидкости.

Таким образом, температура кипения раствора в корпусе отличается от температуры греющего пара на сумму температурных потерь $\sum \Delta$ от температурной (Δ'), гидростатической (Δ'') и гидродинамической (Δ''') депрессий ($\sum \Delta = \Delta' + \Delta'' + \Delta'''$).

Гидродинамическая депрессия обусловлена потерей давления пара на преодоление гидравлических сопротивлений трубопроводов. Примем для корпуса $\Delta''' = 1$ гр ад.

Тогда температуры вторичных паров в корпусе (в °С) равна:

$$t_{\text{вп}} = t_{\text{бк}} + \Delta''' = 81,5 + 1 = 82,5^\circ\text{C}, \quad (5)$$

По температуре вторичного пара определим его давление [54]. Оно равно:

$$P_{\text{вп}} = 52,42 \text{ кПа.}$$

Температурную депрессию Δ' определим по уравнению:

$$\Delta' = \frac{x_{\text{ср}}}{109,7 - 1,9 \cdot x_{\text{ср}}}, \quad (6)$$

где $x_{\text{ср}}$ – среднее содержание сухих веществ.

$x_{\text{ср}}$ находится по формуле:

$$x_{\text{ср}} = \frac{x_{\text{н}} + x_{\text{к}}}{2} = \frac{1 + 20}{2} = 10,5, \quad (7)$$

Подставляем значение в формулу (6):

$$\Delta' = \frac{10,5}{109,7 - 1,9 \cdot 10,5} = 0,12^\circ\text{C}.$$

Так как используется выпарной аппарат с восходящей плёнкой, гидростатическую депрессию Δ'' не учитывают. Температуру кипения в этих аппаратах находят как среднюю между температурами кипения растворов с начальной и конечной концентрациями при давлении в корпусе, полагая, что движение раствора в аппарате соответствует модели полного вытеснения.

Температура кипения раствора в корпусе равны:

$$t_{\text{кип}} = t_{\text{бк}} + \Delta' + \Delta'' + \Delta''' = 81,5 + 0,12 + 0 + 1 = 82,62^\circ\text{C}, \quad (8)$$

Полезная разность температур в корпусе ($^{\circ}\text{C}$) равно:

$$\Delta t_{\Pi} = t_{\text{гп}} - t_{\text{кип}} = 107,5 - 82,62 = 24,88^{\circ}\text{C}, \quad (9)$$

Определим тепловую нагрузку в корпусе:

$$Q = 1,03[G_{\text{H}} c_{\text{H}} (t_{\text{кип}} - t_{\text{H}}) + W(h''_{\text{бк}} - 4,19t_{\text{кип}})] \text{ Вт} \quad (10)$$

где 1,03 – коэффициент, учитывающий 3% потерь тепла в окружающую среду;

t_{H} – температура кипения исходного раствора при давлении в корпусе.

$$c_{\text{H}} = 4,19 \cdot (1 - x_{\text{H}}) = 3,72 \text{ кДж/кг}\cdot\text{K}, \quad (11)$$

$$t_{\text{H}} = t_{\text{бк}} + \Delta'_{\text{H}} = 81,5 + 1 = 82,5^{\circ}\text{C}, \quad (12)$$

где Δ'_{H} – температурная депрессия для исходного раствора.

Находим тепловую нагрузку согласно формуле (10):

$$\begin{aligned} Q &= 1,03 \cdot [1,66 \cdot 3,72 \cdot 10^3 \cdot 0,12 + 1,58 \cdot (2644 \cdot 10^3 - 4,19 \cdot 82,62)] = \\ &= 4303,045 \text{ кВт} \end{aligned}$$

Находим расход греющего пара:

$$D = \frac{Q}{h''_{\text{гп}} - h'_{\text{гп}}} = \frac{4303045}{2687200 - 448630} = 1,92 \text{ кг/с} \quad (13)$$

3.2.3 Конструктивный расчет аппарата

Выбираем конструкционный материал, стойкий к кипящей среде раствора Na_2SO_4 в интервале изменения концентраций от 1 до 20%. В этих условиях химически стойкой является пищевая нержавеющая сталь.

Скорость коррозии ее не менее 0,1 мм/год, коэффициент теплопроводности

$$\lambda_{\text{п.н.ер}} = 17,5 \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}.$$

Коэффициент теплопередачи для корпуса определяют по уравнению аддитивности термических сопротивлений [55]:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum \delta/\lambda + 1/\alpha_2} \quad (14)$$

Примем, что суммарное термическое сопротивление равно термическому сопротивлению стенки $\delta_{\text{ст}}/\lambda_{\text{ст}}$ и накипи $\delta_{\text{н}}/\lambda_{\text{н}}$. Термическое сопротивление загрязнений со стороны пара не учитываем. Получим:

$$\sum \delta/\lambda = \frac{0,002}{17,5} + \frac{0,0005}{2} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \frac{\text{К}}{\text{Вт}}, \quad (15)$$

Коэффициент теплоотдачи от конденсирующегося пара к стенке α_1 равен:

$$\alpha_1 = 2,04 \sqrt[4]{(r_{\text{гп}} \cdot \rho_{\text{ж}}^2 \cdot \lambda_{\text{ж}}^3) / (\mu_{\text{ж}} \cdot N \cdot \Delta t_1)}, \quad (16)$$

где $\rho_{\text{ж}}, \lambda_{\text{ж}}, \mu_{\text{ж}}$ – соответственно плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$), теплопроводность $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, вязкость ($\text{Па}\cdot\text{с}$) конденсата при температуре $t_{\text{гп}}$,

Δt_1 – разность температур конденсации пара и стенки, град. Расчет α_1 ведут методом последовательных приближений. В первом приближении примем $\Delta t_1 = 2,0$ град.

Для выбора значения N необходимо ориентировочно оценить поверхность теплопередачи выпарного аппарата $F_{\text{ор}}$. При кипении водных растворов можно принять удельную тепловую нагрузку равную $q = 40\ 000 \text{ Вт}/\text{м}^2$. Тогда поверхность теплопередачи корпуса ориентировочно равна:

$$F_{\text{оп}} = \frac{W \cdot r_{\text{гп}}}{q} = \frac{1,58 \cdot 2238,6 \cdot 10^3}{40000} = 88,4 \text{ м}^2, \quad (17)$$

где $r_{\text{гп}}$ – удельная теплота парообразования греющего пара, Дж/кг.

Выпарной аппарат с восходящей пленкой состоит из кипяtilьных труб высотой 4 м при диаметре $d_{\text{н}} = 38$ мм и толщине стенки $\sigma_{\text{ст}} = 2$ мм. Примем высоту кипяtilьных труб $H = 5$ м.

Тогда:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 2,04 \cdot \sqrt[4]{(2238,6 \cdot 10^3 \cdot 952,75^2 \cdot 0,6845^3) / (0,2625 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 2)} \\ &= 8566 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}. \end{aligned}$$

Для установившегося процесса передачи тепла справедливо уравнение:

$$q = \alpha_1 \cdot \Delta t_1 = \Delta t_{\text{ст}} / (\sum \delta / \lambda) = \alpha_2 \cdot \Delta t_2 \quad (18)$$

где q – удельная тепловая нагрузка, Вт/м²;

$\Delta t_{\text{ст}}$ – перепад температур на стенке, град;

Δt_2 – разность между температурой стенки со стороны раствора и температурой кипения раствора, град.

Отсюда:

$$\Delta t_{\text{ст}} = \alpha_1 \cdot \Delta t_1 \cdot ((\sum \delta) / \lambda) = 8566 \cdot 2 \cdot (3,64 \cdot 10^{-4}) = 6,23 \text{ град.}, \quad (19)$$

$$\Delta t_2 = \Delta t_{\text{н}} - \Delta t_{\text{ст}} - \Delta t_1 = 24,88 - 6,23 - 2 = 16,65 \text{ град.}, \quad (20)$$

Коэффициент теплопередачи определяем по формуле:

$$\alpha_2 = c \cdot \frac{\lambda}{\delta} \cdot (0,25 Re)^n \cdot \left(\frac{q \cdot \delta}{\lambda \cdot t_{\text{вп}}} \right)^m, \quad (21)$$

где λ – теплопроводность кипящего раствора, Вт/(м·К);

δ – толщина пленки (в м).

Толщину пленки находим по формуле:

$$\delta = \left(\frac{3\nu^2}{4g}\right)^{1/3} \cdot Re^{1/3}, \quad (22)$$

где ν – кинетическая вязкость раствора, $\text{м}^2/\text{с}$;

$Re=4\cdot\Gamma/\mu$ – критерий Re для плёнки жидкости;

$\Gamma = G_H/\Pi$ – линейная массовая плотность орошения, $\text{кг}/(\text{м}\cdot\text{с})$;

$\Pi = F_{\text{оп}}/H$ – смоченный периметр, м ;

μ – вязкость кипящего раствора, $\text{Па}\cdot\text{с}$;

$q = \alpha_1 \cdot \Delta t_1$ – тепловая нагрузка, $\text{Вт}/\text{м}^2$.

Так как $q < 20000 \text{ Вт}/\text{м}^2$, то $c = 163,1$; $n = -0,264$; $m = 0,685$.

Находим все необходимые данные в [55], и рассчитываем уравнение (21) и (22):

$$\Pi = F_{\text{оп}}/H = 88,4/4 = 22,1 \text{ м}, \quad (23)$$

$$\Gamma = G_H/\Pi = 1,66/22,1 = 0,0755 \text{ кг}/(\text{м}\cdot\text{с}), \quad (24)$$

$$Re = 4\cdot\Gamma/\mu = 4\cdot 0,0755/12,36\cdot 10^{-4} = 244,3 \quad (25)$$

$$\nu = 1,5\cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}; \mu = 12,36\cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}; \lambda = 0,584 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}), \quad (26)$$

$$\delta = \left(\frac{3\nu^2}{4g}\right)^{1/3} \cdot Re^{1/3} = 405,19 \cdot 10^{-6} \text{ м}. \quad (27)$$

Тогда:

$$\alpha_2 = 20377 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2\cdot\text{К}}.$$

Находим K согласно (14):

$$K = \frac{1}{\frac{1}{8566} + (3,64\cdot 10^{-4}) + \frac{1}{20377}} = 1887,45 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2\cdot\text{К}}.$$

Теперь рассчитываем поверхность теплопередачи выпарных аппаратов по формуле:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{\text{п}}} = \frac{4303045}{1887,45 \cdot 24,88} = 91,6 \text{ м}^2, \quad (28)$$

По ГОСТ 11987 – 81 выбираем выпарной аппарат с восходящей пленкой (тип 3, исполнение 1) его характеристики: номинальная поверхность теплообмена $F = 100 \text{ м}^2$; диаметр труб $d=38 \times 2 \text{ мм}$; высота труб $H=5 \text{ м}$; диаметр камеры $d_{\text{к}}=800 \text{ мм}$; диаметр сепаратора $d_{\text{с}}=1800 \text{ мм}$; общая высота аппарата $H_{\text{в}}=12 \text{ м}$; общая масса аппарата $M=8800 \text{ кг}$.

3.2.4 Расчет и подбор комплектующего оборудования

Расчет кожухотрубчатого конденсатора.

Рассчитать и подобрать нормализованный вариант конструкции кожухотрубчатого конденсатора для конденсации $D=1,92 \text{ кг/с}$ паров. Удельная теплота конденсации смеси $r_{\text{гп}}=2305,2 \text{ кДж/кг}$, температура конденсации $t_{\text{бк}}=81,5 \text{ }^\circ\text{С}$. Физико-химические свойства конденсата при температуре конденсации: $\lambda_1=0,219 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, $\rho_1=757 \text{ кг/м}^3$, $\mu_1=0,000446 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Тепло конденсации отводить водой с начальной температурой $t_{2\text{н}}=20 \text{ }^\circ\text{С}$.

Примем температуру воды на выходе из конденсатора $t_{2\text{к}} = 35 \text{ }^\circ\text{С}$. При средней температуре $t_2 = 0,5(20 + 35) = 27,5 \text{ }^\circ\text{С}$ вода имеет следующие физико-химические характеристики: $\rho_2 = 996 \text{ кг/м}^3$, $c_{\text{в}} = 4180,5 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$, $\lambda_2 = 0,616 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, $\mu_2 = 0,00082 \text{ Па}\cdot\text{с}$, $Pr_2 = \frac{c_2 \mu_2}{\lambda_2} = 5,56$.

Тепловая нагрузка аппарата:

$$Q = D \cdot r_{\text{гп}} = 1,92 \cdot 2305200 = 4425984 \text{ Вт}, \quad (29)$$

Расход воды:

$$G_2 = \frac{Q}{c_{\text{в}} \cdot (35 - 20)} = 10,6 \frac{\text{кг}}{\text{с}}, \quad (30)$$

Средняя разность температур:

$$t_{\text{ср}} = ((t_{\text{бк}} - 20) - (t_{\text{бк}} - 35)) / \ln\left(\frac{(t_{\text{бк}} - 20)}{(t_{\text{бк}} - 35)}\right) \quad (31)$$

$$t_{cp} = 15/0,279 = 53,65 \text{ гр ад}$$

В соответствии с табл. примем $K_{op}=600 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Ориентировочное значение поверхности:

$$F_{op} = \frac{Q}{K_{op} \cdot t_{cp}} = \frac{4425984}{600 \cdot 53,65} = 137,5 \text{ м}^2, \quad (32)$$

Наиболее близкую к ориентировочной поверхность теплоотдачи имеет нормализованный аппарат с длиной труб $L=3 \text{ м}$; $F= 163 \text{ м}^2$.

Действительное число Re_2 равно:

$$Re_2 = \frac{4G_2z}{\pi dn\mu_2} = \frac{(4 \cdot 4,9 \cdot 2)}{3,14 \cdot 0,021 \cdot 240 \cdot 0,00082} = 3020,73, \quad (33)$$

где $z=2$ число ходов;

$n=240$ число труб.

Коэффициент теплоотдачи к воде определим по уравнению (пренебрегая поправкой $(Pr/Pr_2)^{0,25}$):

$$a_2 = 0,023 \cdot Re_2^{0,8} \cdot Pr_2^{0,4} \cdot (Pr/Pr_2)^{0,25}, \quad (34)$$

$$a_2 = 0,023 \cdot 3020,73^{0,8} \cdot 5,56^{0,4} \cdot \frac{0,616}{0,021} = 815 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

Коэффициент теплоотдачи от пара, конденсирующегося на пучке вертикально расположенных труб, определим по уравнению:

$$\alpha_1 = 3,78 \cdot \lambda \sqrt[3]{\frac{\rho^2 dn}{\mu D}} = 1761 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}, \quad (35)$$

Сумма термических сопротивлений стенки труб из нержавеющей стали и загрязнений со стороны воды и пара равна:

$$\sum \delta/\lambda = \frac{0,002}{17,5} + \frac{1}{1860} + \frac{1}{11600} = 7,38 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \frac{\text{К}}{\text{Вт}}, \quad (36)$$

Коэффициент теплопередачи:

$$K = \left(\frac{1}{\alpha_2} + \frac{1}{\alpha_1} + \sum \frac{\delta}{\lambda} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{815} + \frac{1}{1761} + 7,38 \cdot 10^{-4} \right)^{-1} = 394 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}, \quad (37)$$

Требуемая поверхность теплопередачи:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{cp}} = \frac{442598}{394 \cdot 53,65} = 20,94 \text{ м}^2, \quad (38)$$

Гидравлическое сопротивление Δp_2 рассчитываем по формуле:

$$\Delta p_2 = \lambda \cdot \frac{Lz}{d} \cdot \frac{w_{тр}^2 \rho_{тр}}{2} + [2,5 \cdot (z - 1) + z \cdot 2] \cdot \frac{w_{тр}^2 \rho_{тр}}{2} + 3 \cdot \frac{w_{тр,ш}^2 \rho_{тр}}{2}, \quad (39)$$

Скорость воды в трубах:

$$\omega_2 = \frac{4G_2z}{\pi d^2 n \rho_2} = 0,118 \frac{\text{м}}{\text{с}}, \quad (40)$$

Коэффициент трения по формуле равен:

$$\lambda = \left\{ \lg \left[\frac{e}{3,7} + \left(\frac{6,81}{Re_2} \right)^{0,9} \right] \right\}^{-2} = 0,045, \quad (41)$$

где $e = \Delta/d$ – относительная шероховатость труб;

Δ – высота выступов шероховатостей (примем $\Delta = 0,2$ мм.).

Скорость воды в штуцерах:

$$\omega_{2ш} = \frac{4G_2}{\pi d_{ш}^2 n_2} = \frac{4 \times 4,9}{\pi \times 0,2^2 \times 996} = 0,156 \text{ м/с}, \quad (42)$$

Гидравлическое сопротивление:

$$\Delta p_2 = 0,045 \times \frac{3 \times 2}{0,021} \times \frac{996 \times 0,118^2}{2} + [2,5 \times (2 - 1) + 2 \times 2] \times \frac{996 \times 0,118^2}{2} + 3 \times \frac{996 \times 0,156^2}{2} = 160,67 \text{ Па.}$$

3.2.5 Гидравлический расчет

Подобрать насос для перекачивания воды при температуре 20 °С из открытой емкости в аппарат, работающий под избыточным давлением 0,1 МПа. Расход воды $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}$. Геометрическая высота подъема воды 15 м. Длина трубопровода на линии всасывания 10 м, на линии нагнетания 10 м. На линии нагнетания имеются три отвода под углом 90° с радиусом поворота и четыре нормальных вентиля. На всасывающем участке трубопровода установлено два прямооточных вентиля, имеется два отвода под углом 90° с радиусом поворота [56].

Выбор трубопровода.

Для всасывающего и нагнетательного трубопровода примем одинаковую скорость течения воды, равную 2 м/с. Примем фактическую скорость воды в трубе $w = 2 \text{ м/с}$. Диаметр равен:

$$d = \sqrt{4Q/(\pi w)} \quad , \quad (43)$$

$$Q = \frac{G_n}{\rho_{20}} = 1,66/998 = 1,6 \cdot 10^{-3}. \quad (44)$$

Тогда:

$$d = \sqrt{4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} / (3,14 \cdot 2)} = 0,03 \text{ м.}$$

Выбираем стальную трубу наружным диаметром 45 мм, толщиной стенки 3,5 мм. Внутренний диаметр трубы $d = 0,04 \text{ м}$.

Примем, что коррозия трубопровода незначительна.

Определение потерь на трение и местные сопротивления:

$$Re = \frac{\omega d \rho}{\mu} = \frac{2 \cdot 0,01 \cdot 998}{1,002 \cdot 10^{-3}} = 19920, \quad (45)$$

т.е. режим течения турбулентный. Примем абсолютную шероховатость равной $\Delta=2 \cdot 10^{-4}$ м. Тогда:

$$e = \frac{\Delta}{d} = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,01} = 0,02, \quad (46)$$

Далее получим:

$$\frac{1}{e} = 50; \frac{560}{e} = 28000; \frac{10}{e} = 500; 4350 < Re < 24400.$$

Таким образом, в трубопроводе имеет место смешанное трение, и расчет λ следует проводить по формуле:

$$\lambda = 0,11 \cdot (e + 68/Re)^{0,25}, \quad (47)$$

$$\lambda = 0,11 \cdot (0,02 + 68/19920)^{0,25} = 0,043$$

Определим сумму коэффициентов местных сопротивлений:

Для всасывающей линии:

- вход в трубу (принимаем с острыми краями): $\xi_1=0,5$;
- прямоточные вентили: интерполяцией находим, что для $d=0,025$ $\xi=1,04$; умножая на поправочный коэффициент $k=1,07$, получим $\xi_2=1,1$;
- колено под углом 90° ; $\xi_3=2$.

Сумма коэффициентов местных сопротивлений во всасывающей линии:

$$\sum \xi = \xi_1 + 2\xi_2 + \xi_3 = 0,5 + 2,08 + 2 = 4,58 \quad (48)$$

Потерянный напор во всасывающей линии находим по формуле:

$$h_{п.вс} = \left(\frac{\lambda l}{d} + \sum \xi \right) (\omega^2 / 2g) = \left(0,043 \cdot \frac{10}{0,01} + 4,58 \right) \cdot \frac{2^2}{2 \cdot 9,81} = 9,7 \text{ м}, \quad (49)$$

Для нагнетательной линии:

- выход из трубы: $\xi_1=1$;
- вентиль нормальный при полном открытии: для $d=0,013$ $\xi_2=10,8$;
- колено под углом 90° ; $\xi_3=2$.

Сумма коэффициентов местных сопротивлений в нагнетательной линии:

$$\sum \xi = \xi_1 + 3\xi_2 + 4\xi_3 = 1 + 32,4 + 8 = 41,4 \quad (50)$$

Потерянный напор во всасывающей линии находим по формуле:

$$h_{п.наг} = \left(\frac{\lambda l}{d} + \sum \xi \right) (\omega^2 / 2g) = \left(0,043 \cdot \frac{10}{0,01} + 41,4 \right) \cdot \frac{2^2}{2 \cdot 9,81} = 17,2 \text{ м}, \quad (51)$$

Общие потери напора:

$$H = h_{п.вс} + h_{п.наг} = 9,7 + 17,2 = 26,9 \text{ м}, \quad (52)$$

Выбор насоса.

Полезную мощность насоса определим по формуле:

$$N_n = \rho g Q H = 998 \cdot 9,81 \cdot 0,00016 \cdot 26,9 = 42,1 \text{ Вт} = 0,042 \text{ кВт} \quad (53)$$

Заданным подаче и напору более всего соответствует центробежный насос марки X2/25, для которого при оптимальных условиях работы $Q=4,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$, $H=25 \text{ м}$, $\eta=0,4$.

Насос обеспечен электродвигателем АОЛ-12-2 номинальной мощностью $N_{нв}=1,1 \text{ кВт}$, $\eta_{дв}=0,4$. Частота вращения вала $n=50 \text{ с}^{-1}$.

Вывод:

В данной работе был произведён расчет однокорпусной выпарной установки.

При материальном расчете получили производительность установки по выпариваемой воде $W = 1,58$ кг/с, а количество сгущенного продукта $G_K = 0,1$ кг/с.

Исходя из расчета, был выбран: выпарной аппарат с восходящей пленкой. Номинальная поверхность теплообмена $F = 100$ м²; диаметр труб $d = 38 \times 2$ мм; высота труб $H = 5$ м; диаметр камеры $d_K = 800$ мм; диаметр сепаратора $d_C = 1800$ мм; общая высота аппарата $H_B = 12$ м; общая масса аппарата $M = 8800$ кг.

Проведен подробный расчет подогревателя исходного раствора и конденсатора вторичного пара, в результате которого были выбраны стандартные аппараты.

Так же был произведен гидравлический расчет в результате которого был выбран насос марки X2/25, для которого при оптимальных условиях работы $Q = 4,2 \cdot 10^{-4}$ м³/с, $H = 25$ м, $\eta = 0,4$. Насос обеспечен электродвигателем АОЛ-12-2 номинальной мощностью $N_H = 1,1$ кВт, $\eta_{дв} = 0,4$. Частота вращения вала $n = 50$ с⁻¹.

3.3 Анализ совместимости жидкости глушения на основе концентрированных сточных вод с имитатором пластовых вод

В лабораторных условиях сточные воды с нейтрализатора 3 ХВО были методом выпаривания уконцентрированы до плотности $1,13$ г/см³.

Были проведены физико-химические исследования по определению совместимости стоков с нейтрализатора с гидрофобизатором НГ-1 и установлено, что смешение поверхностно – активных веществ и сточной воды обеспечивает получение прозрачных, однородных, устойчивых систем.



1 – раствор сравнения; 2 – раствор с жидкостью глушения.

Рисунок 12 – Анализ совместимости с пластовыми водами

Испытания жидкости глушения на основе сточных вод с гидрофобизатором НГ-1 на совместимость с пластовыми водами

Испытания на совместимость с пластовыми водами проводились на моделях «имитатах» пластовых вод. Использовался имитат пластовой воды следующего приготовления: в мерную колбу вместимостью 1 дм³ вместили 11,36 мг кальция сернокислого; 78,12 мг натрия углекислого; 138,600 мг хлористого натрия; 416,00 мг хлористого кальция; 407,00 мг двухводного хлористого магния; 560 мг двухводного хлористого бария и растворили в воде дистиллированной. Объем раствора в колбе довели до метки дистиллированной водой. Для удаления осадка раствор отфильтровали.

Первую смесь тщательно перемешивают, закрывают крышкой и выдерживают в течение 3 часов при 20 °С. Вторую смесь тщательно перемешивают, закрывают крышкой и выдерживают в течение 3 часов в

термостате или водяной бане при пластовой температуре того объекта, где планируется применение реагента (при 90 °С). Пробой сравнения служит минерализованная вода без жидкости глушения. За результат совместимости жидкости глушения с минерализованной водой принимается содержание жидкости глушения в той смеси, которая по внешнему виду не отличается от проб сравнения. Если наблюдается выпадение осадка или образование взвешенных коллоидных хлопьев, или выделения реагента в отдельную фазу, результат считается отрицательным. В ходе исследований были получены положительные результаты.

Выводы к разделу 3.

В результате физико-химических анализов и испытаний, проведенных в рамках исследовательской работы, установлено, что разработанные жидкости глушения соответствуют всем требованиям и характеристикам, предъявляемым к жидкостям глушения для обеспечения безопасного и безаварийного проведения профилактических работ нефтедобывающих скважин.

Заключение

В рамках данной работы рассмотрено решение проблемы по загрязнению Волжского бассейна, что является следствием большой нагрузки на очистные сооружения промышленного узла города Тольятти.

В работе рассмотрено воздействие публичного акционерного общества «Тольяттиазот» на качество воды Саратовского водохранилища в результате сброса высокоминерализованных сточных вод, образующихся в результате ионообменной очистки воды для производственных нужд предприятия, а также использования отработанного раствора «Бенфилд» от агрегатов аммиака фирмы «Кемико». Указанный негативный эффект обусловлен вовлечением в производственный процесс более 7500 тонн/год серной кислоты и железного купороса, которые не подвергаются обезвреживанию на действующих очистных сооружениях.

В качестве решения проблемы предложен инновационный способ переработки высокоминерализованных сточных вод с предприятия в высококачественные продукты, а именно в жидкости глушения для нефтяных скважин, которые используются при проведении капитального и подземного ремонта скважин, для глушения скважин в терригенных коллекторах, с предварительным их концентрированием.

Выбор данной технологии обусловлен наличием в ПАО «Тольяттиазот» значительных количеств вторичных ресурсов – пара, аммиачной воды и углекислого газа.

Таким образом, предложено решение важной экологической проблемы загрязнения Волжского бассейна. Данная разработка является проектом рационального использования вторичных ресурсов нефтегазовой промышленности, которая эффективна и с экологической и с экономической сторон.

Список используемых источников

1. Каменский С. Б. Волге необходимо возрождение // Астраханский вестник экологического образования. 2015. № 3(33). С. 148-157.
2. Авекян А. Б. О воде с тревогой и надеждой. М. : Книжный мир, 2016. 145 с.
3. Лукьяненко В. И. О генеральной концепции охраны водоемов от загрязнений // Вестник Академии наук. 2015. №4. С.75-81.
4. Лукьяненко В. И. Экология водоёмов. Охрана и рациональное использование рыбных запасов бассейна Волги. М. : Норма, 2017. № 17. С. 32.
5. Лукьяненко В. И. Кризисная токсикологическая обстановка на водоемах // Рыбное хозяйство. 2016. № 6. С .45-49.
6. Бурменко К. Э. Вода ударила по экономике. ДНР. : Сплит, 2019. 21 с.
7. Розенберг Г. С., Саксонов, Г. А., Хасаев Г. Р. О национальном проекте «Спасем Волгу» // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2017. Т.15. №3(7). С.205-209.
8. Беспалова К. В., Селезнев В. А. Устойчивое водоснабжение городского населения в условиях «цветения воды» на водохранилищах Волги (на примере г.о. Тольятти) // Водоочистка. 2016. № 6. С. 16-21.
9. Яковлева А. Н. Саратовское водохранилище. М. : ГосНИОРХ, 2018. С. 118-129.
10. Селезнева А. В. От мониторинга к нормированию антропогенной нагрузки на водные объекты. С. : СамНЦ РАН, 2017. 107 с.
11. Караушева Л. Ю. Методические основы оценки и регламентирования антропогенного влияния на качество поверхностных вод. М. : Дрофа, 2017. 287 с.
12. Селезнева А. В. Пространственная неоднородность антропогенной нагрузки на реки // Экология и промышленность России. 2017. № 7. С. 32-38.

13. Селезнева А. В. От мониторинга к нормированию антропогенной нагрузки на водные объекты. С. : СамНЦ РАН, 2017. 107 с.
14. Афанасьев С. В. Физико-химические процессы в техносфере. С. : СамНЦ РАН, 2015. 195 с.
15. Селезнева А. В. Пространственная неоднородность антропогенной нагрузки на реки // Экология и промышленность России. 2017. № 4. С. 32-38.
16. Сердюк Н. И. Бурение скважин различного назначения. М. : РГГРУ, 2015. 624 с.
17. Вадецкий Ю. В. Бурение нефтяных и газовых скважин. М. : Недра, 2016. 352 с.
18. Советов Г. А. Основы бурения и горного дела. С. : Аско, 2018. 68 с.
19. Войтенко В. С. Технология и техника бурения. Минск. : Юнипак, 2019. 416 с.
20. Leffler W. Deepwater oil exploration and production. М. : Olymp-Business, 2016. 252 p.
21. Басарыгин Ю. М. Бурение нефтяных и газовых скважин. М : ООО Недра-Бизнесцентр, 2017. 149с.
22. Brian Evans (BJ Services). Fluid Loss Control – Improvement for NTNP Wells // The Selection and Application of Loss Control Materials to Minimize Formation Damage in Gravel Packed Completions for a North Sea Fiel. 2015. 17 p.
23. Волков А. С., Долгов Б. П. Вращательное бурение разведочных скважин : учебн. пособие для учащихся профтехобразования и рабочих на производстве. М. : Астрель, 2017. С. 80-88.
24. Воздвиженский Б. И. Волков С. А. Воздвиженский Д. М. Колонковое бурение. Волгоград. : Лисма, 2015. 254 с.
25. Epton Sinclair Upton-Oil!. М.: AST, AST Moscow, 2016. - 608 p.
26. Абубакиров В. Ф. Буровое оборудование. М. : Недра, Москва, 2019. 494с.

27. Norman J. Hain Geology, exploration, drilling and oil production. M.: Olymp-Business, 2017. - 752 p
28. Зварыгин В. И. Буровые станки и бурение скважин. Красноярск. : Сиб. федер. ун-т, 2018. 256 с.
29. Блажевич В. А. Уметбаев В. Г. Справочник мастера по капитальному ремонту скважин // Отчистка резервуаров скважин. 2017. №3. С. 143-152.
30. Бухаленко Е. И. Оборудование и инструмент для ремонта скважин. М. : Недра, 2017. 123 с.
31. Сулейманов А. Б. Карапетов К. А., Яшин К. С. Техника и технология капитального ремонта скважин. М. : Недра, 2018. С. 8-26.
32. Рябоконь С. А. Технологические жидкости для закачивания и ремонта скважин. Краснодар. : Бурение, 2016. 113 с.
33. Шарипов А. М., Сабиров Х. Ш., Кутлубаева Т. Г., Ключко Ю. С. Пенообразующие жидкости для глушения скважин // Нефтяная и газовая промышленность. 2015. № 1. С.38-41.
34. Ибрагимов Г. З. Химические реагенты для добычи нефти. М. : Недра, 2016. С.223.
35. Валеев Ш. И., Каюмов Л. Х., Вахитова А. Г. Влияние задавочных жидкостей на продуктивность скважин // Нефтепромысловое дело. 2015. №6. С.39-41.
36. Hudson J. E., Coffey M. D., Saner C. W. Fluid-loss Controll through the use of a liquid-thickened Completion and work over brine // Jest. Journal of petroleum Technology. 2018. P. 124-135.
37. Валеев Ш. И., Искамов Ф. Я., Вахитова А. Г., Наумов В. П. Результаты лабораторных и промысловых исследований задавочных жидкостей для нефтяных месторождений Северо-Запада Башкирии // Интенсификация разработки и нефтеотдачи нефтяных месторождений Башкирии. 2018. № 6. С. 30-64.

38. Рябоконт С. А. Жидкости глушения для ремонта скважин и их влияние на коллекторские свойства пласта. М : ВНИИОЭГОГ, 2019. 44 с.
39. Рябоконт С. А., Бражников А. А. Применение рассолов большой плотности в качестве бурового раствора при заканчивании скважин НТИС // Нефтепромысловая геология, геофизика и бурение. 2017. № 5. С. 12-14.
40. Галян Н. Н., Тарнавский Т. А., Обещенко Г. К. Глушение газовых скважин тиксотропными жидкостями на основе пластовых вод // Геология, бурение и разработка газовых месторождений. 2018. № 13. С. 13-15.
41. Орлов Г. А., Кендис М. Ш., Глушенко В. Н., Лерман Б. А. Использование обработанных эмульсий в добыче нефти // Нефтепромысловое дело. 2016. № 6. С. 48.
42. Орлов Г. А. Разработка и совершенствование жидкостей глушения на углеводородной основе. Татарстан.: УРСА, 2018. 61-69 с.
43. Таубман Е. И. Выпаривание. М. : Химия, 2015. 197 с.
44. Гельперин Н. И. Выпарные аппараты. М. : Изд-во химической литературы, 2015. 480 с.
45. Бакластов А. М., Горбенко В. А., Данилов Л. О. Промышленные теплообменные процессы и установки. М. : Энергоатомиздан, 2017. 8 с.
46. Волков В. А. Афанасьев С. В. Турапин А. Н. Прохоров П. Э. Опыт утилизации крупнотоннажного отхода с агрегатом аммиака // Проблемы экологии г. Тольятти и пути их решения. 2015. № 1. С. 112-130.
47. Воронов Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод. М. : Ассоциация строительных вузов (АСВ), 2013. 210 с.
48. Левадный В. С. Дренаж и очистка сточных вод. М. : Аделант, 2015. 503 с.
49. Канзафаров Ф. Я. Применение новых реагентов при вскрытии и глушении скважин // Башкирский химический журнал. 2016. № 2. С. 61-67.
50. Кошкаров Н. Г., Ахметов А. А. Снижение проницаемости при разбуривании газового пласта // Газовая промышленность. 2016. № 6. С.50-

52.

51. Покрепин Б. В. Выбор жидкостей для испытания и капитального ремонта скважин. М. : ВНИИЭгазпром, 2016. С. 10-21.

52. Нюняйкин В. Н., Генералов И. В., Зейгман Ю. В. Совершенствование технологий глушения скважин в условиях низкопроницаемых коллекторов // Нефтяное хозяйство. 2001. № 10. С. 74 – 75.

53. Корли У. Т., Паттон Дж. Т. Растворы, не содержащие твердой фазы, для закачивания и ремонта скважин // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 2016. № 11. С. 17-22.

54. Овчинников Л. Н., Гусев Е. В. Расчет и проектирование выпарных установок : учеб. пособие для студентов. Иваново. : Экстра, 2015. 147 с.

55. Дытнерский Ю. И. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию . М. : «Химия», 2017. 496 с.

56. Захаров А. А., Бахшиев Л. Т., Кондауров Б. П. Процессы и аппараты химической технологии. М. : Издательский центр "Академия", 2016. 528 с.