***Приложение А***

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКЦИИ КРЕЩЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Для определения состава вод применялись следующие методы и оборудование:

– общая жесткость (свойство воды, обусловлено наличием в ней солей кальция и магния) определялась методом комплексонометрического титрования с применением двузамещенной натриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты (трилона-Б), с которым ионы кальция и магния образуют малодиссоциированные комплексы. В ходе анализа к пробе воды добавлялся комплексонометрический индикатор эриохром черный Т, который давал цветную реакцию (винно-красный цвет раствора) с ионами щелочноземельных металлов (кальция и магния). При титровании воды трилоном-Б в конечной точке титрования происходит резкое изменение цвета воды из винно-красного в голубой;

– содержание в воде ионов кальция (Ca2+) определено методом комплексонометрического титрования с применением двузамещенной натриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты (трилона-Б), в качестве комплексонометрического индикатора применялся органический краситель аммиачная соль 5,5'-нитрилодибарбитуровой ([пурпуровой](https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9F%D1%83%D1%80%D0%BF%D1%83%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D1%8F_%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%BE%D1%82%D0%B0&action=edit&redlink=1)) кислоты (мурексид), который с ионами кальция образует малодиссоциированное соединение, окрашенное в малиновый цвет;

– содержание в воде ионов магния (Mg2+) определено расчетным методом по разнице значений общей жесткости и эквивалентной массы ионов кальция;

– содержание гидрокарбонат ионов (HCO3-) определено методом титрования соляной кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого;

– содержание сульфат ионов (SO42-) определено турбидиметрическим методом на спектрофотометре ПЭ 5400-ВИ, основанным на малой растворимости сернокислого бария в разбавленном растворе соляной кислоты. Метод заключается в добавлении к исследуемой воде хлористого бария в кислой среде, образовании при этом мутной суспензии и измерении интенсивности света определённой длины волны (434 нм), прошедшего через кювету содержащую данный коллоидный раствор;

– содержание ионов хлора (Cl-) определено объемным методом по Мору. Метод основан на осаждении ионов хлора азотнокислым серебром в присутствии индикатора хромовокислого калия;

– содержание ионов брома (Br-) определено методом окисления ионов брома гипохлоритом калия (KClO) с добавлением иодида калия (KI) и последующим титрованием полученного раствора тиосульфатом натрия (натрием серноватистокислым);

– содержание ионов йода (I-) определено методом окисления йодидов бромной водой с последующим титрованием выделившегося йода тиосульфатом натрия (натрием серноватистокислым);

– содержание железа - определено с помощью анализатора Флюорат-02-3М фотометрическим методом (длина волны 590 нм)  с добавлением роданида аммония;

- плотность – измерение параметра проводилось с помощью плотномера марки Densito (Mettler Toledo GmdH, Switzerland);

– минерализация – это количественный показатель содержания растворенных в воде солей. Определяется расчетным методом как сумма катионов и анионов в исследуемом образце;

– показатель концентрации водородных ионов (рН) определен с использованием многоканального **анализатора марки SEVEN MULTI S47-K (**Mettler Toledo GmdH, Switzerland). Метод основан на измерении электродвижущей силы электродной системы, состоящей из стеклянного электрода, потенциал которого определяется активностью водородных ионов, и вспомогательного электрода сравнения с известным потенциалом;

- содержание растворенной двуокиси углерода определено объемным методом, основанным на титровании растворенной двуокиси углерода раствором щелочи в присутствии фенолфталеина;

- содержание растворенного сероводорода определено объемным йодометрическим методом. Проба, взятая на месте, заключает всю имевшуюся в воде сульфидную серу в виде осадка сульфида кадмия (консервирование пробы уксуснокислым кадмием). Сероводород, выделяющийся при разложении сульфида кадмия кислотой, определяется йодометрическим методом с применением тиосульфата натрия (натрием серноватистокислым).

Пластовые воды представленных месторождений имеют сходный состав, относятся к водам малой минерализации гидрокарбонатно-натриевого типа по генетической классификации В.А. Сулина (континентальные). Плотность вод меняется в диапазоне от 1,005 г/л до 1,041 г/см3, минерализация - от 9 до 57 г/л,

 По реакции воды (водородному показателю – рН) они являются слабощелочными (рН изменяется от 6,6 до 8,3).

Карбонатная жесткость вод в среднем составляет 20-30 мг\*экв/л, что указывает на агрессивность выщелачивания по отношению к бетону, железобетону и металлам, превышая допустимую норму 2,14 мг\*экв/л.

По показателю общей жёсткости, данные воды являются особо жесткими (от 12 до 95 мг\*экв/л).

По химическому составу вода является гидрокарбонатно-хлоридной натриевой. В составе растворенных солей преобладают хлориды.

Для пластовой воды при гидрохимических расчётах получены данные о степени насыщенности карбонатом кальция (S), растворимости галита и ангидрита. Расчеты выполнены для следующих термодинамических условий: пластовое давление 30 МПа и температура 80 °С, применительно к гидрохимическим показателям и составу пластовой воды.

По гидрохимическим показателям, используемым обычно применительно к рассолам, степень метаморфизации пластовых вод анализируемых месторождений определяется неоднозначно:

- по коэффициенту сульфатности (*rSO4\*100/rCl*)$ρ=\frac{М∙Р\_{ }\_{атм}^{гп}∙Т\_{о}}{22,4∙Р\_{о}∙(Т\_{о}+t\_{ср}^{гп})} $$ρ=\frac{М∙Р\_{ }\_{атм}^{гп}∙Т\_{о}}{22,4∙Р\_{о}∙(Т\_{о}+t\_{ср}^{гп})}$ степень метаморфизации характеризуется как высокая;

- по отношению эквивалентных содержаний кальция к магнию (*rCa/rMg)* степень метаморфизации воды может быть оценена как умеренная;

- по натрий/хлорному коэффициенту (*rNa/rCl*) образец воды отличается от данного показателя для морской воды (0,854) и совершенно не характеризует степень метаморфизации воды;

- по кальций/хлорному коэффициенту (*rСa/rCl*) данная вода также отличается от морской (0,0385).

По показателю общей минерализации пластовая вода минерализована незначительно больше морской воды.

Пластовая вода недонасыщена хлоридными и сульфатными минералами, поэтому не несёт угрозы осаждения этих солей.

Пластовая вода перенасыщена по карбонатным минералам. Существует угроза выпадения карбонатных солей основных катионов. Вероятность выпадения карбонатных солей существенно увеличится в случае смешения данной воды с чужеродными технологическими жидкостями в процессе разработки месторождения.

Выполнен анализ агрессивности попутно-добываемой воды, отобранной на устье скважин, а также воды из сборных сырьевых потоков, транспортируемых по системе нефтегазосбора, определены фактические концентрации коррозионно-опасных компонентов. Анализ коррозионно-опасных компонентов включал определение содержания в воде сероводорода и углекислого газа.

В протестированных пробах отмечены низкие концентрации растворенных агрессивных газов. Углекислый газ в водном растворе может находиться в различных формах: в растворенной, в виде молекул угольной кислоты, бикарбонат-ионов и карбонат-ионов. При постоянных барометрических условиях трубопровода соблюдается баланс между всеми четырьмя формами. Отбор проб скважинной продукции, последующая транспортировка и пробоподготовка неизбежно сопровождается переходом углекислого газа из одной формы в другую, что в значительной степени влияет на достоверность полученных данных о концентрации растворенного в воде СО2. Концентрация растворенного углекислого газа по протестированным пробам находится на уровне 2 - 9 мг/л. Низкие значения обусловлены длительным периодом между отбором проб и выполнением исследования, перепадами температур при транспортировке и выделением газа. Полученные значения не отражают истинного содержания растворенного СО2 в попутно-добываемой воде.

Для получения достоверных сведений о содержании растворенного в воде сероводорода, при отборе вода консервировалась уксуснокислым кадмием. В отобранных пробах отмечено незначительное содержание растворенного H2S, которое составляет 2-6 мг/л. В попутно-добываемой воде Метельного месторождения сероводород отсутствует. Дать объективную оценку коррозионной агрессивности скважинной продукции по результатам испытаний проб попутно-добываемой воды не представляется возможным из-за отсутствия данных по содержанию агрессивных компонентов в транспортируемом попутном нефтяном газе, а также невозможности проведения исследований сразу после отбора проб.

Ионный состав пластовых вод в процессе разработки не претерпел существенных изменений. Если сравнить анализ вод на современном этапе с водами, исследуемыми ранее по Известинскому месторождению (данные 2007-2011г из отчета “Оперативный пересчет запасов нефти и растворенного газа Известинского нефтяного месторождения”), можно заметить, что показатель кислотности вод (рН) увеличился в щелочную сторону и составляет в среднем 7. В то время, как ранее этот показатель составлял в среднем 6,0. Эти незначительные изменения объясняются, главным образом влиянием закачки подтоварной воды, являющейся смесью попутно добываемой пластовой воды и технологических пресных вод.

Таблица 1 - Физико-химические свойства дегазированной нефти ООО «Пурнефть», Крещенского месторождения, скважина № 314, куст 8, залежь Ю-1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Параметры | Дата отбора 08.02.2022 | ТНПА на метод испытания |
| Плотность при 20оС, г/см3 | 0,8151 | ASTM D 5002-19 |
| Вязкость кинематическая, мм2/с |  |  |
| при 20оС | 5,414 | ASTM D 445-19а |
| при 50оС | 2,219 | ASTM D 445-19а |
| Температура застывания, оС | + 12 | ASTM D 5853-17а |
| Содержание, %масс. |  |  |
| - серы | 0,130 | ASTM D 4294-16е1 |
| - асфальтенов | 0,04 | ASTM D 3279-19 |
| - смол силикагелевых | 1,87 | СТП 09100.17015.089-2020,пр.Л |
| - парафина | 6,2 | ГОСТ 11851-2018, метод А |
| Температура застывания парафина, оС | 56 | ГОСТ 11851-2018, метод Б |
| Фракционный состав нефти, % объемные  |  | ГОСТ 2177-99, метод Б |
| Температура, оС |  |  |
| Н.К. | 40,2 |  |
| 100 | 9,7 |  |
| 120 | 15,0 |  |
| 150 | 24,2 |  |
| 160 | 26,7 |  |
| 180 | 31,7 |  |
| 190 | 33,6 |  |
| 200 | 35,8 |  |
| 220 | 40,2 |  |
| 240 | 43,5 |  |
| 260 | 48,0 |  |
| 280 | 52,7 |  |
| 300 | 57,8 |  |
| 350 | 69,4  |  |
| Общий выход фр. до 350оС,% об. |  69,4 |  |
| Остаток и потери , % об. | 30,6 |  |
| Содержание воды, % об. | 15,0 | СТП 09100.17015.060-2015, пр. Д. |
| Механические примеси, % масс. | 0,07 | ГОСТ 6370-2018 |

Таблица 2 - Физико-химические свойства дегазированной нефти ООО «Пурнефть», Крещенского месторождения, скважина № 314, куст 8, залежь Ю-1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Параметры | Дата отбора 08.02.2022 | ТНПА на метод испытания |
| Плотность при 20оС, г/см3 | 0,8123 | ASTM D 5002-19 |
| Вязкость кинематическая, мм2/с |  |  |
| при 20оС | 4,322 | ASTM D 445-19а |
| при 50оС | 2,295 | ASTM D 445-19а |
| Температура застывания, оС | + 7 | ASTM D 5853-17а |
| Содержание, %масс. |  |  |
| - серы | 0,244 | ASTM D 4294-16е1 |
| - асфальтенов | -  | ASTM D 3279-19 |
| - смол силикагелевых | - | СТП 09100.17015.089-2020,пр.Л |
| - парафина | - | ГОСТ 11851-2018, метод А |
| Температура застывания парафина, оС | - | ГОСТ 11851-2018, метод Б |
| Фракционный состав нефти, % объемные  |  | ГОСТ 2177-99, метод Б |
| Температура, оС |  |  |
| Н.К. | 38,5 |  |
| 100 | 9,8 |  |
| 120 | 16,1 |  |
| 150 | 25,1 |  |
| 160 | 27,7 |  |
| 180 | 32,5 |  |
| 190 | 34,5 |  |
| 200 | 36,6 |  |
| 220 | 40,5 |  |
| 240 | 44,4 |  |
| 260 | 48,7 |  |
| 280 | 53,5 |  |
| 300 | 58,6 |  |
| 350 | 70,2  |  |
| Общий выход фр. до 350оС,% об. |  70,2 |  |
| Остаток и потери , % об. | 29,8 |  |
| Содержание воды, % об. | 12,7 | СТП 09100.17015.060-2015, пр. Д. |
| Механические примеси, % масс. | - | ГОСТ 6370-2018 |

Таблица 3 - Компонентный состав нефти из скв. 314 Крещенского месторождения

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Компоненты | масс. % | Компоненты | масс. % |
| Etan | 0,001 | 1-Ethyl-3-methylbenzol | 0,203 |
| Propan | 0,065 | 1-Ethyl-4-methylbenzol | 0,086 |
| i-Butan | 0,169 | 1,3,5-Trimethylbenzol | 0,200 |
| Butan | 0,393 | 5-methylnonane | 0,227 |
| 2.2-dimetilpropan | 0,006 | 1,2-methylethylbenzen | 0,139 |
| i-pentan | 0,715 | 1,2,4-Trimethylbenzol | 0,457 |
| Pentan | 0,804 | n-Decan | 1,276 |
| 2.2-dimetilbutan | 0,017 | 1,2,3-Trimethylbenzol | 0,276 |
| 2.3-dimetilbutan | 0,236 | \*+C11 | 1,529 |
| 2-metilpentan | 0,644 | 2,3-Digidroinden | 0,381 |
| 3-metilpentan | 0,405 | 1,3-Diethylbenzol | 0,228 |
| n-Hexan | 1,023 | 1-Methyl-3-propilbenzol | 0,109 |
| Hexen-2 | 0,013 | 1-Methyl-4-propilbenzol | 0,067 |
| methylcyclopentan | 0,906 | 1,2-Diethylbenzol | 0,047 |
| 2.4-dimetilpentan | 0,008 | 1-Methyl-2-propylbenzol | 0,107 |
| Benzol | 0,084 | 1,4-Dimethyl-2-ethylbenzol | 0,144 |
| 1-Methylcyclopentene | 0,011 | 1,3-Dimethyl-4-ethylbenzol | 0,149 |
| Cyclohexan | 0,712 | 1,2-Dimethyl-4-ethylbenzol | 0,107 |
| 2-metilhexan | 0,397 | 1,3-Dimethyl-2-ethylbenzol | 0,120 |
| 2.3-dimetilpentan | 0,138 | n-Undecan | 1,257 |
| 3-metilhexan | 0,523 | 1,2-Dimethyl-3-ethylbenzol | 0,050 |
| trans-cis-1.3-dimetilcyclopentan | 0,256 | \*+C12 | 2,161 |
| trans-1,2-Dimethylcyclopentan | 0,285 | 1,2,4,5-tetramethylbenzen | 0,116 |
| 3-Ethylpentan | 0,506 | 1,2,3,5-tetramethylbenzen | 0,139 |
| n-Heptan | 1,193 | 1-Ethyl-2-Propylbenzol | 0,159 |
| Metilcyclohexan | 2,193 | 1-Methyl-3-Buthylbenzol | 0,125 |
| 2,4-dimethylhexane | 0,329 | 1,2,3,4-tetramethylbenzen | 0,078 |
| 3,3-dimethylhexane | 0,174 | naphthalene | 0,292 |
| 2,3,4-trimethylpentane | 0,244 | n-C12 | 1,181 |
| Toluen | 0,592 | \*+C13 | 4,727 |
| ? | 0,063 | \*+C14 | 4,270 |
| C8-olefine | 0,054 | \*+C15 | 4,177 |
| C8-olefine | 0,606 | \*+C16 | 3,769 |
| 2,3-dimethylhexane | 0,034 | \*+C17 | 3,634 |
| C8-parafine | 0,325 | \*+C18 | 4,033 |
| 2-methylheptane | 0,848 | \*+C19 | 3,415 |
| 3-methylheptane+3-ethylhexane | 0,052 | \*+C20 | 3,217 |
| C8-cycloolefine | 0,092 | \*+C21 | 3,171 |
| C8-cycloolefine | 0,321 | \*+C22 | 3,128 |
| 1,4-dimethylcyclohexane | 1,460 | \*+C23 | 3,100 |
| n-Octan | 0,199 | \*+C24 | 3,032 |
| \*+C9 | 3,188 | \*+C25 | 3,037 |
| ethylbenzene | 0,300 | \*+C26 | 3,078 |
| 1,4-dimethylbenzene(Paraxilol+Metaxilol) | 0,424 | \*+C27 | 3,205 |
| Ortoxilol | 0,285 | \*+C28 | 2,774 |
| n-Nonan | 1,166 | \*+C29 | 3,059 |
| \*+C10 | 2,499 | \*+C30 | 3,109 |
| 3,3-Dimethyloctan | 0,340 | \*+C31 | 1,360 |

 Таблица 4 - Результаты химического анализа попутной воды месторождения Крещенское (дата отбора 08.02.2022)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Место отбора | Пласт  | Плотность, г/см3 | Минерализация, г/дм3 | рН | Жесткость общая, мг-экв/ дм3 | Содержание компонентов, мг/дм3 | CO2 раст. мг/л | H2S раст. мг/л |
| Cl- | HCO3- | SO42- | Ca2+ | Mg2+ | Na+К | Br- | J- | Fe общ. |
| Скв.156s2 | Ю1 | 1,033 | 30,2 | 7,5 | 35,0 | 17517,2 | 1059,0 | 11,8 | 501,0 | 121,5 | 10959,9 | 0,0 | 0,0 | 2,5 | 4,8 | 1,0 |
| Сборный поток |  | 1,041 | 57,5 | 7,8 | 80,0 | 34041,6 | 1232,0 | 6,0 | 901,8 | 425,3 | 20738,2 | 109,0 | 0,0 | 0,8 | 4,4 | 2,7 |
| Сборный поток |  | 1,024 | 33,5 | 7,6 | 47,5 | 19857,6 | 746,6 | 14,0 | 651,3 | 182,3 | 12074,0 | 0,0 | 0,0 | 2,1 | 2,2 | 2,7 |

*Губкинское месторождение, Ю1.* Дегазированная нефть в соответствии с ГОСТ 31378-2009 [4], является легкой и относится к типу 1 (плотность – 841,4 кг/м3), малосернистой (содержит 0,208 % массовых серы), по данному параметру относится к классу 1. Нефть является парафиновой (содержание парафина составляет 5,6 % массовых), малосмолистой (среднее содержание асфальто-смолистых веществ 4,04 % массовых). Ввиду недостаточного объема обезвоженной нефти температура застывания и фракционный состав не определялись.

*Губкинское месторождение, Ач.* Дегазированная нефть в соответствии с ГОСТ 31378-2009 [4], является особо легкой и относится к типу 0 (плотность – 827,1 кг/м3), малосернистой (содержит 0,102 % массовых серы), по данному параметру относится к классу 1. Нефть является парафиновой (содержание парафина составляет 2,45 % массовых), малосмолистой (среднее содержание асфальто-смолистых веществ 2,23 % массовых). Объемная доля фракций, выкипающих в диапазоне от температуры начала кипения до 100оС, составляет 4,4 %, от температуры начала кипения до 200оС – 31,2 %, от температуры начала кипения до 300оС – 54,4 %. Сведений о свойствах нефти данного месторождения полученных ранее, БелНИПинефть не имеет.

*Присклоновое месторождение, БП12Н.* Дегазированная нефть в соответствии с ГОСТ 31378-2009 [4], является особо легкой и относится к типу 0 (плотность – 816,3 кг/м3), малосернистой (содержит 0,122 % массовых серы), по данному параметру относится к классу 1. Нефть является парафиновой (содержание парафина составляет 3,1 % массовых), малосмолистой (среднее содержание асфальто-смолистых веществ 1,84 % массовых). Объемная доля фракций, выкипающих в диапазоне от температуры начала кипения до 100оС, составляет 9,5 %, от температуры начала кипения до 200оС – 36,9 %, от температуры начала кипения до 300оС – 57,5 %. Сведений о свойствах нефти данного месторождения полученных ранее, БелНИПинефть не имеет.

*Крещенское месторождение, Ю1.* Дегазированная нефть в соответствии с ГОСТ 31378-2009 [4], является особо легкой и относится к типу 0 (плотность – 817,9 кг/м3), малосернистой (содержит 0,187 % массовых серы), по данному параметру относится к классу 1. Нефть является высокопарафиновой (содержание парафина составляет 6,2 % массовых), малосмолистой (среднее содержание асфальто-смолистых веществ 1,91 % массовых). Объемная доля фракций, выкипающих в диапазоне от температуры начала кипения до 100оС, составляет 9,8 %, от температуры начала кипения до 200оС – 36,2 %, от температуры начала кипения до 300оС – 58,2 %. Сведений о свойствах нефти данного месторождения полученных ранее, БелНИПинефть не имеет.

*Центрально-Пурпейское месторождение, Ю1.* Дегазированная нефть в соответствии с ГОСТ 31378-2009 [4], является особо легкой и относится к типу 0 (плотность – 809,9 кг/м3), малосернистой (содержит 0,099 % массовых серы), по данному параметру относится к классу 1. Нефть является парафиновой (содержание парафина составляет 4,3 % массовых), малосмолистой (среднее содержание асфальто-смолистых веществ 2,09 % массовых). Объемная доля фракций, выкипающих в диапазоне от температуры начала кипения до 100оС, составляет 8,4 %, от температуры начала кипения до 200оС – 41,4 %, от температуры начала кипения до 300оС – 62,8 %. Сведений о свойствах нефти данного месторождения полученных ранее, БелНИПинефть не имеет.

Следует отметить, что большая часть нефти, добываемой на месторождениях ООО Пурнефть, характеризуется невысокими значениями плотности и вязкости, что является существенным положительным фактором в процессе добычи и транспортировки скважинной продукции. Высокие технологические параметры и ценность данной нефти в качестве сырья для переработки обусловлены низким содержанием серы и парафина, повышенным содержанием легких фракций. В среднем невысокое содержание асфальто-смолистых веществ в добываемых нефтях также является положительным фактором, т.к. процесс переработки не требует значительных затрат на переработку вторичными методами.