

А.В. Бриков, А.Н. Маркин

**Нефтепромысловая химия:
Практическое руководство по борьбе
с образованием солей**



D E L I B R I

Москва 2018

УДК 622.276
ББК 33.361
Б 99

*Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тюменский индустриальный университет»*

Бриков А.В., Маркин А.Н.

*Б 99 Нефтепромысловая химия: Практическое руководство
по борьбе с образованием солей. / Бриков А.В., Маркин А.Н. – М.:
Де Либри, 2018. – 335 с.; илл.*

Рецензенты:

*доктор химических наук И.Б. Розенцвейг
кандидат технических наук П.Ю. Денисов*

ISBN 978-5-4491-0139-6

В книге освещены теория и практика процессов образования минеральных солей при добыче нефти. Приведены примеры образования солеотложений в различном нефтепромысловом оборудовании с описанием их негативного воздействия на технологические процессы добычи, сбора, транспорта и подготовки нефти. Изложены пути и методы предотвращения и удаления солевых отложений в скважинах, трубопроводах и нефтепромысловом оборудовании, даны практические рекомендации по выбору необходимых реагентов.

Книга будет полезна для специалистов, связанных с добычей, транспортировкой и первичной подготовкой нефти, работников научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий, занимающихся разработкой и производством реагентов нефтепромысловой химии, и может быть рекомендована в качестве учебного пособия для студентов нефтехимических и химических вузов.

УДК 622.276
ББК 33.361

ISBN 978-5-4491-0139-6

© Бриков А.В., Маркин А.Н., текст,
иллюстрации, 2018

© Де`Либри, издание, оформление

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Валентина Николаевича Тарского за идею написания этой книги.

Авторы благодарят Станислава Сергеевича Бойченко за прочтение рукописи отдельных глав книги и ценные замечания, которые позволили улучшить изложение материала.

Авторы благодарят Ирину Александровну Почиталкину, к.т.н., доцента кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» и Павла Александровича Кекина, к.т.н., инженера кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» за предоставленные фотографии.

СОДЕРЖАНИЕ

АББРЕВИАТУРЫ	7
ГЛАВА 1. Солеотложения в нефтепромысловом оборудовании	9
1.1. Солеотложения в УЭЦН и НКТ	10
1.2. Солеотложения в поверхностном оборудовании	22
1.3. Солеотложения в системах ППД	29
1.4. Солеотложения в системах регенерации гликолей	40
ГЛАВА 2. Анализ воды и минеральных отложений	48
2.1. Отбор проб	48
2.2. Измерение концентрации растворенного сероводорода	52
2.3. Измерение концентрации растворенной углекислоты	54
2.4. Измерение концентрации ионов хлора	58
2.5. Измерение концентрации ионов SO_4^{2-}	63
2.6. Измерение концентрации ионов HCO_3^-	65
2.7. Измерение концентрации аммиака (аммонийного азота)	73
2.8. Измерение концентрации натрия и калия	78
2.9. Измерение концентрации кальция и магния	81
2.10. Измерение концентрации железа	85
2.11. Измерение концентрации бария	92
2.12. Измерение концентрации стронция	95
2.13. Измерение концентрации низших жирных кислот	97
2.14. Анализ минеральных отложений	99
ГЛАВА 3. Механизм и кинетика роста кристаллов	102
3.1. Кристаллы. Их структура и основные свойства	102
3.2. Движущая сила кристаллизации	107
3.3. Кинетика кристаллизации	110
3.3.1. Образование центров кристаллизации	110
3.3.2. Рост кристаллов	122
ГЛАВА 4. Осаждение сульфатов	135
4.1. Производство растворимости	135
4.2. Степень пересыщения раствора и индекс насыщения	139
4.3. Ионная сила раствора и активность	140

4.4. Осаждение сульфата кальция CaSO_4	142
4.6. Влияние ионов магния, находящихся в растворе, на осаждение сульфатов	155
4.7. Осаждение сульфата бария BaSO_4	158
4.8. Осаждение сульфата стронция SrSO_4	162
ГЛАВА 5. Осаждение карбонатов	166
5.1. Углекислотное равновесие	166
5.2. Осаждение карбоната кальция CaCO_3	173
5.3. Осаждение карбоната магния MgCO_3	186
5.4. Осаждение карбоната железа FeCO_3	189
5.5. Осаждение солей из растворов гликолей	192
5.6. Осаждение хлорида натрия (галита) NaCl	196
ГЛАВА 6. Предотвращение образования солеотложений	198
6.1. Классификация методов предотвращения образова- ния солеотложений	198
6.1.1. Физические методы	198
6.1.2. Технологические методы	200
6.1.3. Химические методы	208
6.2. Ингибиторная защита	208
6.2.1. Механизм действия ингибиторов солеотложений	208
6.2.2. Номенклатура ингибиторов солеотложения	211
6.3. Выбор ингибитора солеотложений	219
6.3.1. Лабораторные испытания	220
6.3.2. Опытнo-промышленные испытания	234
ГЛАВА 7. Применение ингибиторов солеотложений	237
7.1. Технологии применения ингибиторов солеотложений	237
7.1.1. Периодическая подача раствора ИСО в затрубное про- странство скважины	239
7.1.2. Постоянная подача ИСО в затрубное пространство скважины	243
7.1.3. Постоянная подача ИСО в затрубное пространство газ- лифтной скважины	256

7.1.4. Применение погружных скважинных контейнеров	257
7.1.5. Применение капсулированных ИСО	259
7.1.6. Применение ИСО в составе проппанта или гравийной набивки	261
7.1.7. Подача ИСО через систему ППД	262
7.1.8. Периодическая закачка раствора ИСО в ПЗП	263
7.2 Мониторинг образования солеотложений и оценка эффективности ИСО	273
7.3 Организация системы борьбы с отложением солей на нефтегазодобывающем предприятии	287
ГЛАВА 8. Удаление солеотложений	291
8.1. Химические методы удаления солеотложений	291
8.1.1. Удаление карбонатных отложений	292
8.1.2. Удаление сульфатных отложений	303
8.1.3. Удаление сульфидных отложений	307
8.1.4. Удаление отложений галита	311
8.2. Механические методы удаления солеотложений	311
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	317

Аббревиатуры

- ААС – атомно-абсорбционная спектрофотометрия
АСПО – асфальтосмолопарафиновые отложения
АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
БТК – береговой технологический комплекс (проект «Сахалин-2», о. Сахалин, шельф)
ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография
ГЖХ – газожидкостная хроматография
ГЗУ – групповая замерная установка
ГРП – гидроразрыв пласта
ГСО – государственный стандартный образец
ДНС – дожимная насосная станция
ДЭГ – диэтиленгликоль
ИСО – ингибитор солеотложений
МНК – метод наименьших квадратов
МЭГ – моноэтиленгликоль
МЭК – минимальная эффективная концентрация (минимальная концентрация ингибитора солеотложений в воде, обеспечивающая в данной системе требуемый (заданный) защитный эффект
НЖК – низшие жирные кислоты
НКТ – насосно-компрессорные трубы
ННО – наработка на отказ
ОПИ – опытно-промышленные испытания
ПАВ – поверхностно-активное вещество
ПЗП – призабойная зона пласта
ПИД – пламенно-ионизационный детектор
ППД – поддержание пластового давления
ПР – производство растворимости
ПРС – подземный ремонт скважин
ПСК – погружной скважинный контейнер
ПСМ – переключатель скважин многоходовой (элемент конструкции ГЗУ)
ПЭД – погружной электродвигатель
РФА – рентгенофазовый анализ
СКО – солянокислотная обработка
СНОК – смесь неорганических и органических кислот

ССН – системы сбора нефти
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ТУ – технические условия
ТЭГ – триэтиленгликоль
УУС – установка удаления сульфат-иона
УЭЦН – установка погружного электрического центробежно-
го насоса
ЦПС – центральный пункт сбора
ШГН – штанговый глубинный насос
ЭДГ – электродегидратор
ЭДРФА – энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный ана-
лиз
ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота
ЭДС – электродвижущая сила
ЭЦН – электрический центробежный насос

Глава 1. Солеотложения в нефтепромысловом оборудовании

Начиная с середины 1940-х гг. и по настоящее время добычу нефти на большинстве месторождений ведут с применением заводнения, что сопровождается извлечением на поверхность больших объемов воды (пластовой и закачиваемой в продуктивный пласт для поддержания пластового давления). Извлекаемая вместе с нефтью вода содержит растворенные неорганические соли, которые могут самопроизвольно выделяться из раствора в виде минеральных отложений при нарушении химического равновесия.

Образование минеральных отложений (осадков солей, солеотложений) может происходить в любом месте нефтепромысловых систем, где в результате изменения химического состава воды, давления или температуры нарушается химическое равновесие. Поэтому осадки солей обнаруживают в призабойной зоне пласта (ПЗП), в глубинных насосах, в насосно-компрессорных трубах (НКТ) на различной глубине по стволу скважины, в трубопроводах систем сбора нефти (ССН), в аппаратах установок подготовки нефти (УПН), в трубопроводах, транспортирующих нефть от дожимных насосных станций (ДНС) и центральных пунктов сбора (ЦПС) до товарных парков, в оборудовании, трубопроводах и скважинах систем поддержания пластового давления (ППД).

Образование минеральных отложений вызывает серьезные осложнения при добыче, сборе, транспортировке и подготовке нефти:

- снижение проницаемости ПЗП, приводящее к падению дебитов добывающих скважин;
- «засоление» НКТ – уменьшение внутреннего диаметра НКТ в результате отложения солей и, как следствие, снижение количества жидкости, добываемого скважинами (вплоть до образования глухих солевых пробок и полного прекращения добычи);
- развитие интенсивной локальной коррозии внутренней и наружной поверхности НКТ под отложениями, приводящее к сквозным отверстиям и нарушению герметичности НКТ;
- выход из строя глубинных насосов (как штанговых (ШГН), так и установок погружных электрических центробежных насо-

сов (УЭЦН)) при механизированном способе добычи;

- развитие интенсивной локальной коррозии наружной поверхности корпусов погружных электродвигателей (ПЭД) и насосов;

- выход из строя оборудования газлифтных и «умных» скважин;

- выход из строя запорной и регулирующей арматуры (в том числе устьевой арматуры скважин);

- выход из строя контрольно-измерительного оборудования (в том числе в «умных» скважинах);

- выход из строя групповых замерных установок;

- уменьшение внутреннего диаметра трубопроводов ССН;

- снижение производительности сепараторов, печей, электродегидраторов, сепараторов-подогревателей;

- коррозию внутренней поверхности трубопроводов ССН и систем ППД в местах локального отслаивания отложений и под отложениями;

- уменьшение внутреннего диаметра трубопроводов систем ППД;

- снижение проницаемости ПЗП нагнетательных скважин систем ППД;

- нарушение технологического процесса регенерации гликолей.

Масштаб проблемы: образование солеотложений в нефтепромысловом оборудовании характерно практически для всех месторождений как в России, так и за рубежом [1, 2].

В этой главе приведены примеры солеотложений в различном нефтепромысловом оборудовании с описанием их негативного воздействия на технологические процессы добычи, сбора, транспорта и подготовки нефти.

1.1. Солеотложения в УЭЦН и НКТ

Добывающую скважину Западно-Салымского месторождения (Нефтеюганский район) эксплуатировали механизированным способом (УЭЦН). Отказ УЭЦН – отсутствие подачи – произошел в июне 2016 г. После подъема и демонтажа УЭЦН установлено наличие минеральных отложений на рабочих колесах насоса (рис. 1.1), на концевых деталях, тугое вращение валов, сильный радиальный и осевой износ колес и валов, что привело к перегреву ПЭД и выходу его из строя.



Рис. 1.1. Солеотложения на рабочих колесах УЭЦН. Западно-Салымское месторождение (Нефтеюганский район), 2016 г. Дебит скважины по нефти 12,1 т/сут., обводненность 74,5 %. Состав отложений (% мас.): CaCO_3 – 78; другое (песок, глина, соединения железа) – 22

Добывающую скважину Верхне-Салымского месторождения (Нефтеюганский район) эксплуатировали механизированным способом (УЭЦН). Отказ УЭЦН (отсутствие подачи) произошел в январе 2015 г. После подъема и демонтажа УЭЦН установлено наличие минеральных отложений на рабочих колесах насоса (рис. 1.2), на концевых деталях, тугое вращение валов, сильный радиальный и осевой износ колес и валов, перегрев опорных шайб, наличие минеральных отложений на газоотводящих отверстиях в головке газосепаратора, на основании, шнеке и гильзе (рис. 1.3), минеральные отложения на наружных поверхностях корпусов ПЭД и насоса, что привело к перегреву ПЭД и выходу его строя.



Рис. 1.2. Солеотложения на рабочих колесах УЭЦН. Верхне-Салымское месторождение (Нефтеюганский район), 2015 г. Дебит скважины по нефти 5,0 т/сут., обводненность 82,8 %. Состав отложений (% мас.): CaCO_3 – 87; другое (песок, глина, соединения железа) – 13



Рис. 1.3. Солеотложения в газосепараторе УЭЦН. Верхне-Салымское месторождение (Нефтеюганский район), 2015 г. Дебит скважины по нефти 5,0 т/сут., обводненность 82,8 %. Состав отложений (% мас.): CaCO_3 – 37; другое (песок, глина, соединения железа) – 63

При интенсивном отложении минеральных солей в УЭЦН происходит заклинивание вращающихся деталей, приводящее к быстрому выходу из строя ПЭД.

Образование минеральных отложений на наружных поверхностях корпусов ПЭД и УЭЦН приводит к снижению коэффициента теплопередачи этих поверхностей, к недостаточному охлаждению насосов или ПЭД добываемой жидкостью и, как следствие, к выходу УЭЦН из строя в результате износа или перегрева.

На рис. 1.4 показана секция УЭЦН, наружная поверхность которой полностью покрыта минеральными отложениями. При разборке насоса выявлен повышенный износ вращающихся деталей, несмотря на то, что минеральные отложения в насосе отсутствовали.



Рис. 1.4. Солеотложения на корпусе секции насоса УЭЦН. Колвинское месторождение (Архангельская область), 2016 г. Дебит скважины по нефти 16,0 т/сут., обводненность 70,0 %. Состав отложений (% мас.): CaSO_4 – 79; CaCO_3 – 12; другое (песок, глина, соединения железа) – 9

Образование минеральных отложений на наружной поверхности корпусов ПЭД может приводить при наличии углекислого газа в продукции скважин к особому виду коррозивных повреждений – к так называемой мейза-коррозии с глубиной проникновения до 45 мм/год [3–6]. Мейза-коррозия (от английского mesa – «плато, плоскогорье») характеризуется значительными по площади областями локальных коррозивных повреждений, которые перемежаются участками металла, не затронутыми коррозией.

Обязательными условиями для развития мейза-коррозии (кроме наличия в системе углекислого газа) являются:

- образование минеральных отложений на корродирующей поверхности;
- локальное удаление отложений.

На рис. 1.5 показана мейза-коррозия корпуса ПЭД (Ван-Еганское месторождение, Нижневартовский район). Отказ УЭЦН (отсутствие подачи) произошел через 85 сут. после начала работы скважины. Причина отказа – выход из строя ПЭД вследствие сквозной мейза-коррозии корпуса, глубина проникновения мейза-коррозии – 26 мм/год.



Рис. 1.5. Мейза-коррозия корпуса ПЭД, глубина проникновения 26 мм/год. Ван-Еганское месторождение (Нижневартовский район), 2000 г. Отказ УЭЦН (отсутствие подачи) через 85 сут. после начала работы скважины, причина отказа – выход из строя ПЭД вследствие сквозной коррозии корпуса

Механизм возникновения мейза-коррозии следующий. Наличие в системе угольной кислоты, а в воде бикарбонат-иона (HCO_3^-) и ионов кальция при нарушении химического равновесия приводит к образованию на поверхности корродирующего металла карбонатных минеральных отложений, которые локально удаляются. Участки металла, на которых произошло локальное удаление отложений, становятся анодами, а катодная стадия коррозионного процесса протекает в основном на сохранившихся отложениях. Отложения должны проводить электрический ток, что обеспечивается благодаря наличию в них пор, трещин и других неоднородностей, заполненных минерализованной водой. Таким образом, на поверхности металла образуются активные

коррозионные макропары, приводящие к растворению анодов с экстремально высокими скоростями.

Локальное удаление отложений может быть связано с различными факторами – вибрация, напряженное состояние, ускоренное механохимическое растворение и др., но первое, о чем может идти речь в газо- и нефтепромысловых системах, – высокие скорости движения газожидкостных потоков. Поэтому мейза-коррозию обнаруживают не только на наружной поверхности корпусов насосов и ПЭД, но и на внутренней поверхности НКТ.

В результате мейза-коррозии внутренней поверхности НКТ до сквозных отверстий нарушается герметичность лифта скважины, как следствие, возможно снижение дебита. Мейза-коррозия внутренней поверхности НКТ показана на рис. 1.6.



Рис. 1.6. Мейза-коррозия внутренней поверхности НКТ до сквозных отверстий. Глубина проникновения коррозии ~ 11 мм/год. Ай-Еганское месторождение (Нижневартовский район), 1998 г. Снижение дебита скважины в результате негерметичности НКТ

Один из механизмов развития мейза-коррозии предложен в [4]. Исследования химического состава минеральных отложений с внутренней поверхности НКТ, эксплуатировавшихся в добывающих скважинах Ван-Еганского месторождения и поврежденных мейза-коррозией, показали присутствие отложений двух видов: с преобладанием CaCO_3 (до 90 % масс.) и с преобладанием FeCO_3 (до 94 % масс.). При этом наблюдается закономерность в

распределении отложений по поверхности металла. Осадок, обогащенный CaCO_3 , обнаруживали на неповрежденных коррозией участках, а обогащенный FeCO_3 – на дне и склонах язв. Мейза-коррозия развивается в несколько этапов (рис. 1.7).

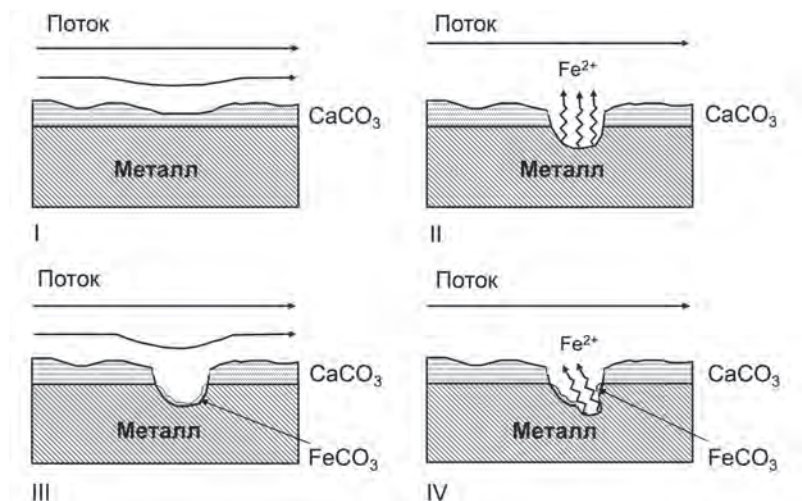


Рис. 1.7. Механизм развития мейза-коррозии

На первой стадии CaCO_3 осаждается на участках поверхности металла, превращая их в катодные зоны. Там, где CaCO_3 отслаивается из-за турбулентности потока, механических деформаций и др., возникают анодные зоны, которые начинают интенсивно корродировать с образованием язв. В результате интенсивной коррозии пристеночный водный слой внутри язв обогащается ионами Fe^{2+} , благодаря чему достигаются условия образования FeCO_3 , который осаждается на склонах и дне язв, блокируя коррозию. Участки язв, где FeCO_3 отслоился, вновь превращаются в активные аноды, и на их месте возникают «язвы в язве» (рис. 1.6, 1.7).

Скорость потока для обеспечения локальных удалений отложений зависит от типа и химического состава отложений, их морфологии, прочности сцепления с поверхностью металла, механических свойств отложений, структуры потока [7]. В каждом конкретном случае скорость потока, приводящая к возникновению мейза-коррозии, будет различной, поэтому в работах по мейза-коррозии не приводят корреляций «скорость потока – скорость

коррозии». Можно констатировать, что в большинстве описанных в литературе случаев мейза-коррозию наблюдали в скважинах со скоростями движения газожидкостного потока от 2–3 м/с до 5–8 м/с в НКТ внутренним $\varnothing$ 6–10 см.

Образование минеральных отложений происходит не только на внутренней, но и на наружной поверхности НКТ, если она контактирует с минерализованной водой или водо-нефтяной эмульсией и химическое равновесие раствора нарушается.

На рис. 1.8 показаны НКТ, наружная поверхность которых полностью покрыта минеральными отложениями. Под отложениями протекала коррозия до сквозного отверстия (на рис. 1.8 оно выделено красным эллипсом), что привело к нарушению герметичности лифта и снижению дебита скважины.



Рис. 1.8. Солеотложения на наружной поверхности НКТ. Колвинское месторождение (Архангельская область), 2016 г. Дебит скважины по нефти 16,0 т/сут., обводненность 70,0 %. Снижение дебита скважины в результате негерметичности НКТ. Состав отложений (% мас.): CaSO_4 – 86; CaCO_3 – 9; другое (песок, глина, соединения железа) – 5

Интенсивная коррозия наружной поверхности НКТ под карбонатными отложениями показана на рис. 1.9.

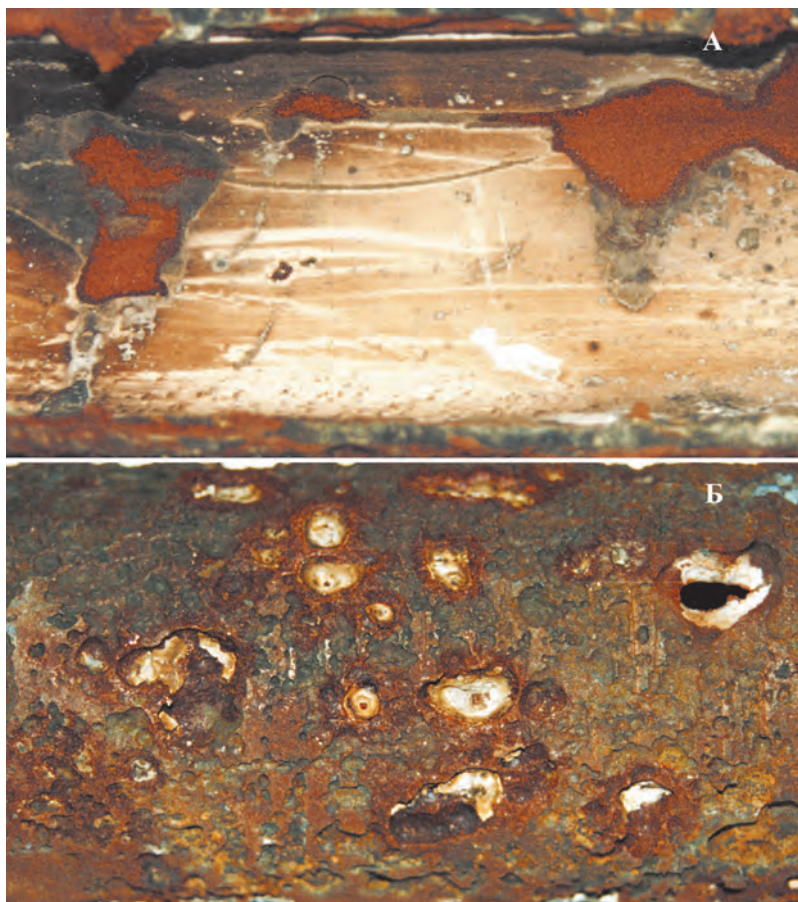


Рис. 1.9. Солеотложения на наружной поверхности НКТ (А) и коррозия под отложениями (Б). Ван-Еганское месторождение (Нижневартровский район), 1995 г. Дебит скважины по нефти 53,8 т/сут., обводненность 39,0 %. Снижение дебита скважины в результате негерметичности НКТ. Состав отложений (% мас.): CaCO_3 – 78; FeCO_3 – 6; другое (песок, глина, соединения железа) – 16

При интенсивном осаждении минеральных отложений в НКТ происходит их «засоление» – уменьшение внутреннего диаметра НКТ в результате отложения солей, что приводит к снижению количества жидкости, добываемой скважинами, вплоть до полного прекращения добычи при образования глухих солевых пробок.

На рис. 1.10 показано уменьшение внутреннего диаметра НКТ в результате солеотложений: внутренний диаметр уменьшился на 37,6 % (площадь проходного сечения уменьшилась на 60,5 %).



Рис. 1.10. Уменьшение внутреннего диаметра НКТ в результате солеотложений (внутренний диаметр уменьшился на 37,6 %, площадь проходного сечения – на 60,5 %). Западно-Салымское месторождение (Нефтеюганский район), 2016 г. Дебит скважины по нефти 14,2 т/сут., обводненность 76,8 %. Снижение дебита скважины. Состав отложений (% мас.):

CaCO_3 – 82; другое (песок, глина, соединения железа) – 18

В настоящее время в практику добычи нефти входит эксплуатация месторождений с помощью так называемых «умных» скважин (как добывающих, так и нагнетательных). Умные скважины отличаются от «обычных» тем, что в них устанавливают подземные датчики (давления, температуры, расхода) и клапаны для регулирования притока из отдельных зон или стволов, которыми управляют с поверхности. Клапаны регулирования притока позволяют оперативно принимать меры для оптимизации добычи (закачки).

«Умная скважина» – термин многоплановый, включающий в себя различные уровни, которые могут быть реализованы в каждом конкретном случае: скважина может быть оснащена датчиками и клапанами регулирования притока, которые не управляются с поверхности, а срабатывают при заданных условиях; датчики могут включать в себя не только измерители давления и температуры, но и расходомеры, анализаторы свойств жидкостей и др.

Одной из задач, которую позволяют решать умные скважины, является одновременно-раздельная эксплуатация нескольких пластов в многозональных скважинах (рис. 1.11).

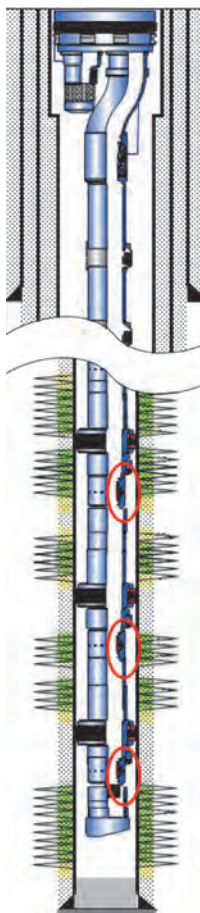


Рис. 1.11. Схема «умной» скважины

Клапан регулирования притока в умных скважинах (на рис. 1.11 они выделены красными эллипсами) имеет проходное отверстие $\varnothing 7,49$ см в полностью открытом положении и $\varnothing 0,95$ см в максимально штуцерованном положении (площадь проходного сечения 44,04 и 0,71 см² соответственно). Поэтому при образовании в клапанах регулирования притока минеральных отложений, даже если солеосаждение протекает не очень интенсивно, клапаны за короткое время могут быть перекрыты отложениями почти полностью, что приводит к резкому снижению дебита скважины.

В качестве примера приведем добывающую «умную» скважину Пильтун-Астохского месторождения (о. Сахалин, шельф). В пластовой воде Пильтун-Астохского месторождения содержатся кальций (~ 250 мг/дм³), барий (~ 15 мг/дм³), бикарбонат-ион (HCO_3^- , ~ 1000 мг/дм³) при незначительной концентрации SO_4^{2-} (~ 10 мг/дм³). Для поддержания пластового давления на этом месторождении используют морскую воду с высокой концентрацией SO_4^{2-} (~ 2500 мг/дм³) и с более высокой, чем в пластовой воде, концентрацией кальция (~ 400 мг/дм³). При прорыве морской воды к добывающей скважине и смешивании ее с пластовой водой началось образование солей CaCO_3 и BaSO_4 в клапанах регулирования притока, что привело к быстрому – за два месяца – значительному снижению дебита скважины: дебит скважины по нефти снизился с 74,7 до 5,7 м³/сут., то есть на 92 % (рис. 1.12).

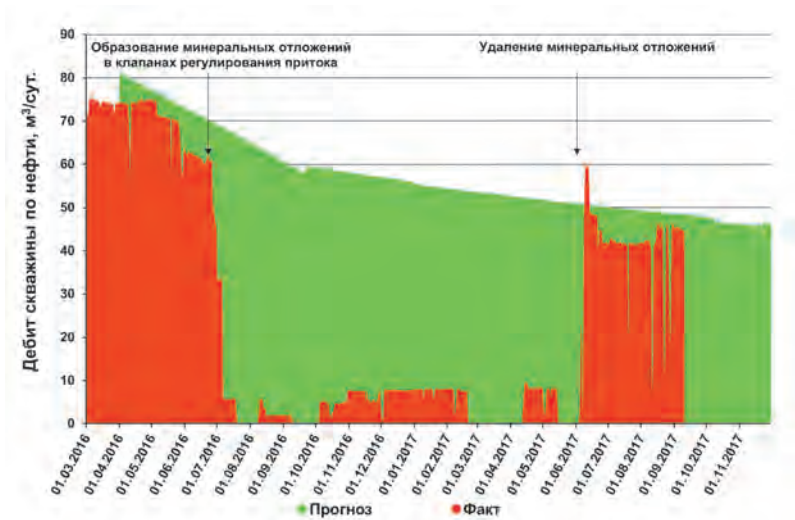


Рис. 1.12. Снижение дебита добывающей «умной» скважины в результате образования минеральных отложений в клапанах регулирования притока. Пильтун-Астохское месторождение (о. Сахалин, шельф). Состав отложений (% мас.): CaCO_3 – 60–80; BaSO_4 – 2–6; другое (песок, соединения железа, магния, стронция) – 14–38. Восстановление работы скважины после обработки скважины растворителем солевых отложений

1.2. Солеотложения в поверхностном оборудовании

При образовании и накоплении минеральных отложений в запорной арматуре (в том числе в задвижках устьевой арматуры скважин) возникает неисправность «негерметичное перекрытие потока». При интенсивном осадкообразовании возможно перемещение запорного (регулирующего) органа с задержками и при увеличенном моменте, а также его заклинивание.

На рис. 1.13 показаны минеральные отложения из задвижки устьевой арматуры добывающей скважины, вызвавшие негерметичное перекрытие потока.

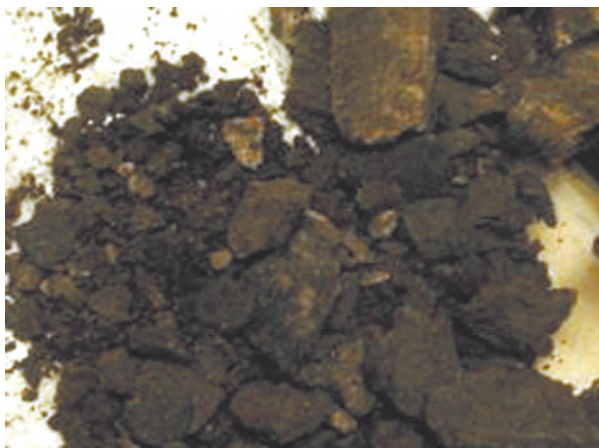


Рис. 1.13. Солеотложения из задвижки устьевой арматуры скважины. Пильтун-Астохское месторождение (о. Сахалин, шельф), 2012 г. Негерметичное перекрытие потока в результате солеотложения. Состав отложений (% мас.): CaCO_3 – 42,0; SrCO_3 – 1,4; BaSO_4 – 25,2; другое (песок, глина, окислы железа) – 31,4

В ГЗУ в результате отложения солей чаще всего возникают следующие неисправности:

- уменьшение внутреннего диаметра (снижение площади проходного сечения) подводящих патрубков ПСМ;
- заклинивание каретки ПСМ, перед заклиниваем наблюдается тугой ход каретки.

На рис. 1.14 показаны солеотложения в подводящих патрубках ПСМ ГЗУ «Спутник» на Талинском месторождении (2007 г.).



Рис. 1.14. Солеотложения в ПСМ. Талинское месторождение (г. Нягань), 2007 г. Уменьшение внутреннего диаметра подводящих патрубков ПСМ (внутренний диаметр уменьшился на 57,5 %, площадь проходного сечения – на 81,9 %), заклинивание каретки ПСМ. Состав отложений (% мас.): CaCO_3 – 84; другое (песок, соединения железа) – 16

Образование минеральных отложений в трубопроводах ССН приводит к уменьшению их внутреннего диаметра (к снижению площади проходного сечения), в результате чего увеличивается перепад давления по сравнению с проектным. На рис. 1.15 показаны солеотложения в трубопроводе $\varnothing 159 \times 7$ мм ССН Лекхарьягинского месторождения. Образование отложений привело к уменьшению площади проходного сечения на $\sim 70\%$ на отдельных участках трубопровода и к увеличению перепада давления по длине всего трубопровода (2654 м).



Рис. 1.15. Солеотложения в трубопроводе ССН $\varnothing 159 \times 7$ мм. Лекхарьягинское месторождение, 2018 г. Уменьшение внутреннего диаметра трубопровода (внутренний диаметр уменьшился на 46,7 %, площадь проходного сечения – на 71,6 %), увеличение перепада давления на участке длиной 2654 м. Состав отложений (% мас.): CaSO_4 – 90; другое (CaCO_3 , FeCO_3 + оксиды железа, песок) – 10

Негативное воздействие минеральных отложений при их образовании и накапливании в аппаратах установок подготовки нефти на технологический процесс проявляется в уменьшении рабочих объемов аппаратов, что снижает их производительность по сравнению с проектной. Также солеотложения нередко приводят к выходу из строя контрольно-измерительного оборудования.

На рис. 1.16 и 1.17 показаны отложения в трехфазном сепараторе и электродегидраторе морской добывающей платформы Пильтун-Астохская Б (ПА-Б), установленной на Пильтун-Астохском месторождении (о. Сахалин, шельф). Отложения накапливаются в аппаратах за ~ 12 месяцев, существенно уменьшая их рабочие объемы, что приводит к нарушению технологического процесса подготовки нефти.



Рис. 1.16. Отложения в трехфазном сепараторе морской добывающей платформы ПА-Б.

Пильтун-Астохское месторождение (о. Сахалин, шельф), 2012 г. Уменьшение рабочего объема основной сепарационной секции на ~ 25 %. Состав отложений (% мас.): CaCO_3 – 64; BaSO_4 – 2; другое (песок, соединения железа, полимеры из буровых растворов) – 34



Рис. 1.17. Отложения в электродегидраторе морской добывающей платформы ПА-Б. Пильтун-Астохское месторождение (о. Сахалин, шельф), 2016 г. Уменьшение рабочего объема электродегидратора на ~ 20 %. Состав отложений (% мас.): CaCO_3 – 42; другое (песок, соединения железа, полимеры из буровых растворов) – 56

Печи для нагрева нефтяных эмульсий и нефти являются одним из элементов унифицированной технологической системы под-

готовки нефти [8] и включены в комплекс технологических объектов подготовки нефти большинства месторождений.

Растворимость некоторых минеральных солей, например CaCO_3 , уменьшается при повышении температуры, поэтому при нагреве нефтяных эмульсий возможно интенсивное солеобразование. Отложение солей в печах приводит к уменьшению внутреннего диаметра змеевиков и трубопроводов выхода эмульсии, снижая площадь их проходных сечений. Солеотложения в змеевиках ухудшают теплообмен. В результате снижается производительность печей по сравнению с проектной. На рис. 1.18 показаны солеотложения в трубопроводе выхода эмульсии из печи ПТБ-10 (месторождение Кумколь, Казахстан).

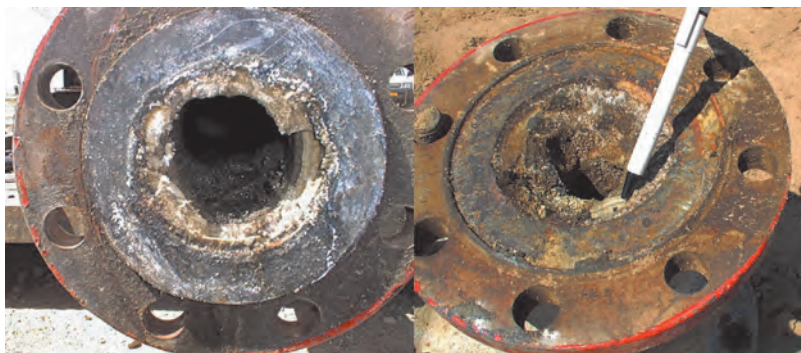


Рис. 1.18. Солеотложения в трубопроводе выхода эмульсии из печи ПТБ-10. Месторождение Кумколь (Казахстан), 2004 г. Уменьшение внутреннего диаметра трубопровода (внутренний диаметр уменьшился на 44–56 %, площадь проходного сечения – на 69–81 %), снижение температуры эмульсии на выходе из печи. Состав отложений: CaCO_3 ; MgCO_3 ; CaSO_4 ; BaSO_4 ; SrSO_4 , песок, соединения железа

В нагревателях нефти морских добывающих платформ солеотложения (CaCO_3 , BaSO_4 , SrSO_4 и др.) являются неорганической частью (20–40 % мас.) твердых отложений [9]. На рис. 1.19 показаны отложения в трубках теплообменника нагревателя нефти морской добывающей платформы ПА-Б. Образование отложений приводит к снижению температуры нефтяной эмульсии на выходе нагревателя и сбоям подготовки нефти.

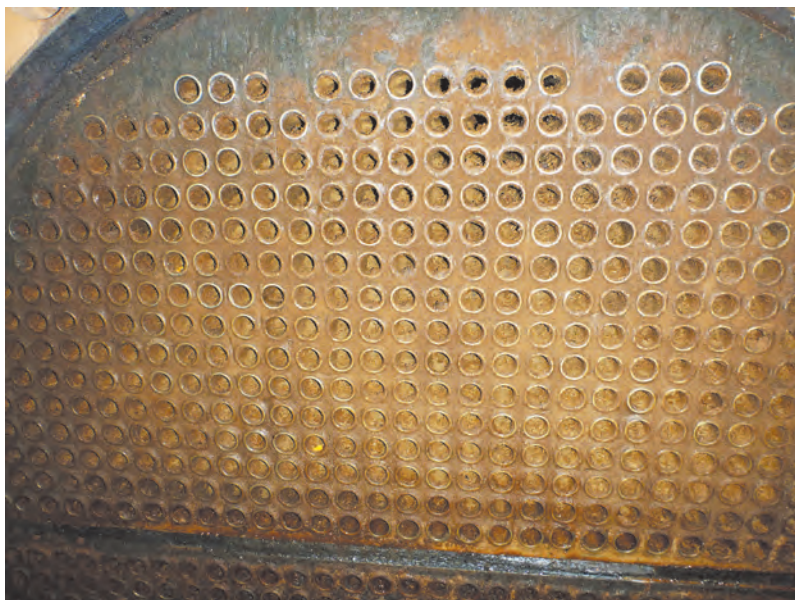


Рис. 1.19. Отложения в трубках теплообменника нагревателя нефти морской добывающей платформы ПА-Б. Пильтун-Астохское месторождение (о. Сахалин, шельф), 2015 г. Снижение температуры нефтяной эмульсии на выходе нагревателя, сбои подготовки нефти. Состав отложений (% мас.): CaCO_3 – 29,49; MgCO_3 – 0,99; SrCO_3 – 0,33; BaSO_4 – 0,51; другое (песок, NaCl , алюмосиликаты, оксиды железа) – 7,88; нефть, вода, полимеры – 60,80

В сепараторах-подогревателях минеральные отложения чаще всего образуются на поверхности жаровых труб, контактирующих с нефтяной эмульсией. Отложения ухудшают теплообмен, что приводит к снижению производительности сепараторов-подогревателей, локальному перегреву и прогару жаровых труб, коррозии под отложениями. При интенсивном солеосаждении и накапливании отложений возможно уменьшение рабочего объема аппарата. На рис. 1.20 показаны солеотложения на жаровой трубе сепаратора-подогревателя.



Рис. 1.20. Солеотложения на жаровой трубе сепаратора-подогревателя. Когалымское месторождение (г. Когалым), 2005 г. Снижение производительности аппарата, выход из строя жаровых труб. Состав отложений (% мас.): CaCO_3 – 72,8; MgCO_3 – 10,3; FeCO_3 + оксиды железа – 9,9; песок – 7

1.3. Солеотложения в системах ППД

В трубопроводах систем ППД минеральные отложения часто образуются при смешивании вод различного химического состава. В этих случаях солеотложения могут полностью покрывать внутреннюю поверхность трубопроводов, уменьшая их внутренний диаметр и вызывая интенсивную коррозию под отложениями. На рис. 1.21 показана внутренняя поверхность водовода низкого давления, полностью покрытая солеотложениями, и интенсивная локальная коррозия под отложениями (до сквозных отверстий). Солеотложения образовались в результате смешивания вод различного химического состава (табл. 1.1).

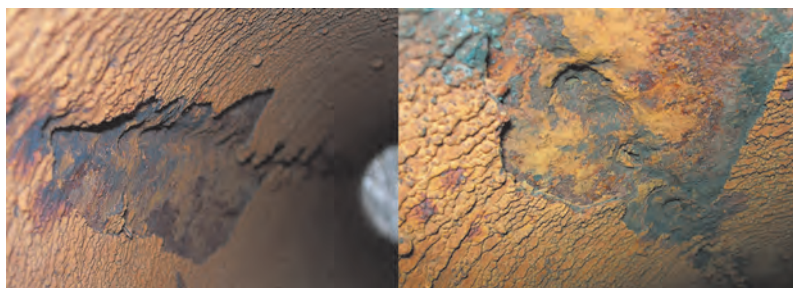


Рис. 1.21. Внутренняя поверхность трубопровода $\varnothing 254 \times 10$ мм системы ППД, полностью покрытая минеральными отложениями, локальная коррозия под отложениями. Месторождение Мишовдаг (Азербайджан), 2006 г. Состав отложений (% мас.): CaCO_3 – 35,6; FeCO_3 + оксиды железа – 41,3; $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$ + сульфаты – 13,3; другое (глина, песок, BaSO_4) – 9,8

Таблица 1.1

**Химический состав вод, закачиваемых в систему
ППД месторождения Мишовдаг (2006 г.)**

Ион	Концентрация, мг/дм ³		
	Вода 1	Вода 2	Вода 3
Cl ⁻	13 037	16 759	12 247
SO ₄ ²⁻	295	66	< 2
Br ⁻	47	56	67
HCO ₃ ⁻	265	93	1439
Ba ²⁺	1	3	7
Sr ²⁺	31	67	1
Ca ²⁺	906	1758	< 10
Mg ²⁺	296	763	157
Na ⁺	7167	7541	8607
K ⁺	34	31	15

При высоких концентрация в воде ионов Ba²⁺ и SO₄²⁻ осаждение BaSO₄ может быть настолько интенсивным, что приводит к закупорке трубопроводов минеральными отложениями за короткое время – рис. 1.22.



Рис. 1.22. Минеральные отложения в трубопроводе $\varnothing 159 \times 8$ мм подтоварной воды от сепаратора-подогревателя. Одно из месторождений Кумкольской группы (Казахстан), 2002 г. Состав отложений: $BaSO_4$; $CaCO_3$; $CaSO_4$; $MgCO_3$; $SrSO_4$, песок, соединения железа

Высокая концентрация механических примесей (песок, глина и др.) в закачиваемой воде при наличии солеобразования приводит к образованию минеральных отложений, основная часть которых, хотя и состоит не из образовавшихся солей, но «сцементирована» ими – рис. 1.23–1.25.



Рис. 1.23. Минеральные отложения в трубопроводе низкого давления системы ППД. Приобское месторождение (Тюменская область, Ханты-Мансийский автономный округ), 2009 г. Уменьшение внутреннего диаметра трубопровода. Толщина отложений от 45 до 60 мм. Состав отложений: песок, глина, оксиды железа и FeCO_3 , CaCO_3



*Рис. 1.24. Минеральные отложения в трубопроводе низкого давления системы ППД. Тэдинское месторождение (Ненецкий автономный округ, Тимано-Печора), 2004 г. Уменьшение внутреннего диаметра трубопровода.
Состав отложений: песок, глина, оксиды железа, CaCO_3 , CaSO_4*



Рис. 1.25. Минеральные отложения в трубопроводе высокого давления системы ППД. Самотлорское месторождение (г. Нижневартовск), 2007 г. Уменьшение внутреннего диаметра трубопровода (внутренний диаметр уменьшился на 20 %, площадь проходного сечения – на 38 %). Состав отложений (% мас.): $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ – 5,1; FeCO_3 + оксиды железа – 71,1; песок, глина – 23,8

В насосах систем ППД минеральные отложения (рис. 1.26) приводят к заклиниванию вращающихся частей и выходу насосов из строя.



Рис. 1.26. Солеотложения в насосе низкого давления системы ППД морской добывающей платформы ПА-Б. Пильтун-Астохское месторождение (о. Сахалин, шельф), 2013 г. Состав отложений (% мас.): CaCO_3 – 94; BaSO_4 – 4; песок, оксиды железа – 2



Рис. 1.27. Солеотложения на задвижке трубопровода системы ППД морской добывающей платформы Пильтун-Астохская А. Пильтун-Астохское месторождение (о. Сахалин, шельф), 2012 г. Состав отложений (% мас.): CaCO_3 – 57,2; CaSO_4 – 6,1; BaSO_4 – 11,2; соединения железа – 7,8; другое – 17,7

Солеотложения никогда не являются 100 %-й соответствующей солью. Часто соль, являющаяся основой осадка (в том смысле, что если бы вода не выделяла эту соль, то минеральные отложения не образовались бы в данном месте нефтепромысловой системы), не является его наибольшей массовой составляющей. Постоянными компонентами минеральных отложений являются соединения железа (оксиды, карбонаты) и не растворимые в концентрированных кислотах вещества (механические примеси) – песок или глина. Присутствие в составе солеотложений механических примесей (в том числе оксидов железа) объясняется тем, что они являются центрами кристаллизации: кристаллы соли начинают расти на них, и при образовании минеральных отложений макроразмеров механические примеси оказываются включенными в состав осадков. В табл. 1.2 приведены составы солеотложений некоторых месторождений.

Таблица 1.2

**Составы солеотложений некоторых
нефтяных месторождений**

Месторождение, место отбора	Состав отложений, % мас.					
	CaCO ₃	CaSO ₄	BaSO ₄	Соединения железа	Мех. при- меси	Дру- гое
Самотлорское, добывающая скважина	78,1	—	—	4,5	16,3	1,1
Самотлорское, добывающая скважина	48,5	—	—	47,3	4,2	—
Когалымское, добывающая скважина	25,7	4,8	43,7	12,2	6,1	7,5
Когалымское, добывающая скважина	2,3	—	88,5	1,1	8,1	—
Тагринское, до- бывающая сква- жина	75,0	—	—	23,0	2,0	—
Верхнеколик- Еганское, добывающая скважина	83,9	—	—	10,2	5,9	—
Приобское, печи нагрева эмульсии	87,0	—	—	3,4	9,6	—

Солеотложения из нефтепромысловых систем, как правило, легко «узнаваемы»: они имеют характерный внешний вид и цвет, кристаллическую структуру, плотность от 2400 до 4300 кг/м³ (в зависимости от химического состава).

Солеотложения могут обладать естественной радиоактивностью. Несмотря на то, что существуют природные радиоактивные изотопы кальция, магния, бария и стронция, естественная радиоактивность солеотложений связана главным образом с радием (²²⁶Ra и ²²⁸Ra). Изотопы радия соосаждаются с сульфатами, чаще всего с сульфатом бария. Мощность дозы радиоактивных солеотложений может достигать 15 000 мкР/ч (дозиметр расположен вплотную к солеотложениям), средние значения 50–1000 мкР/ч.

Приведенные выше примеры показывают, что минеральные отложения могут образовываться по всей технологической цепочке добычи, сбора, транспорта и подготовки нефти – от добывающих скважин до нагнетательных скважин систем ППД. Это проиллюстрировано на рис. 1.28 на примере технологической схемы морской добывающей платформы Пильтун-Астохская А (ПА-А) (Пильтун-Астохское месторождение, о. Сахалин, шельф).

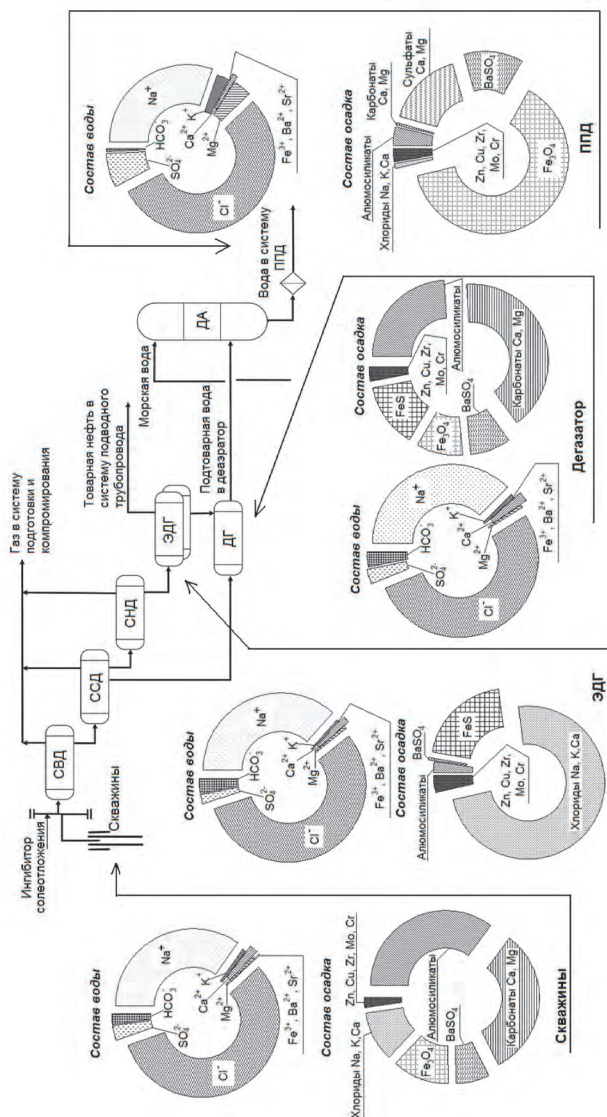


Рис. 1.28. Химический состав воды и неорганической части отложений в оборудовании добывающей платформы Пильтун-Астохская А. Пильтун-Астохское месторождение (о. Сахалин, шельф). СВД, ССД, СНД – сепараторы высокого, среднего и низкого давления, ЭДГ – электродегидратор, ДГ – дегазатор, ДА – деаэрационная колонна

1.4. Солеотложения в системах регенерации гликолей

Моно-, ди- и триэтиленгликоли (МЭГ, ДЭГ и ТЭГ) находят широкое применение в процессах нефте- и газодобычи. Основными областями их применения являются осушка природного газа, предотвращение гидратообразования и использование в качестве теплоносителей.

Типовые схемы использования гликолей в качестве жидких абсорбентов (при осушке природного газа и для предотвращения гидратообразования) включают в себя регенерацию водных растворов гликолей, то есть выпаривание из них абсорбированной воды. При абсорбции вместе с водой в гликоль переходят и растворенные в ней минеральные соли. В процессе регенерации абсорбированную воду из гликоля выпаривают, а соли остаются в растворе. Это приводит к накоплению солей в гликоле, и при достижении концентрации насыщения соли начинают кристаллизоваться из раствора.

Отложение солей в системах регенерации гликолей приводит к следующим негативным для технологического процесса последствиям:

- местному перегреву растворов гликолей и прогару жаровых труб, вызванному отложением солей на теплопередающей поверхности испарителей;
- снижению эффективности работы теплообменников;
- отказу оборудования: задвижек, насосов;
- уменьшению внутреннего диаметра трубопроводов, что приводит к снижению их пропускной способности и к повышенному падению давления;
- повышенному износу оборудования и трубопроводов в связи с их абразией твердыми частицами;
- частой замене фильтров.

Образование солеотложений в системах регенерации гликолей рассмотрим на примере добычи газа и газового конденсата на месторождении Лунское (проект «Сахалин-2», о. Сахалин, шельф).

При добыче газа и газового конденсата на Лунском месторождении в трубопроводе, транспортирующем газожидкостную смесь от добывающей платформы «Лунская-А» до берегового технологического комплекса (БТК), создаются условия для образования газовых гидратов. С целью предотвращения гидратообразования

на платформе в трубопровод впрыскивают водный раствор МЭГ (далее – раствор МЭГ) с концентрацией МЭГ 85 % мас.

На БТК МЭГ отделяют и подают на регенерацию. Регенерированный МЭГ по специальному трубопроводу возвращается на платформу. Принципиальная схема регенерации МЭГ БТК приведена на рис. 1.29.

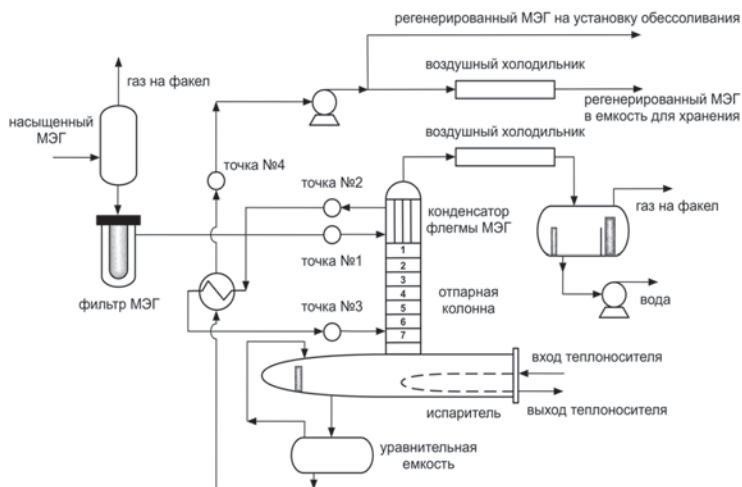


Рис. 1.29. Схема установки регенерации МЭГ берегового технологического комплекса проекта «Сахалин-2»

Перед регенерацией насыщенный (обогащенный водой) раствор МЭГ подают в двухфазный сепаратор для дегазации и фильтруют для удаления механических примесей, затем подогревают в конденсаторе флегмы водяным паром до 75 °С и в теплообменнике регенерированным МЭГ до 100 °С. После этого раствор МЭГ поступает в испаритель, где поглощенную гликолем воду выпаривают до заданной концентрации гликоля. В испарителе раствор МЭГ нагревают до 126 °С при атмосферном давлении. Рабочая температура поверхности нагревателя 170 °С, максимальная температура (при отсутствии охлаждения раствором МЭГ) – 210 °С. Регенерированный раствор МЭГ охлаждают и насосом подают в резервуар хранения (на рис. 1.29 не показан) для последующей подачи на морскую платформу.

Даже при невысокой минерализации воды, конденсирующейся из газа и адсорбируемой раствором МЭГ, в нем накапливаются соли. Для уменьшения концентрации растворенных солей часть раствора МЭГ периодически подают на установку обессоливания. Метод обессоливания – перегонка раствора МЭГ под вакуумом, при которой испаряются гликоль и другие низкокипящие компоненты смеси, а соли и высококипящие компоненты накапливаются в специальном отстойнике и периодически выводятся из системы. Обессоленный раствор МЭГ объединяют с регенерированным МЭГ и подают в резервуар хранения для последующей подачи на морскую платформу.

Обессоливание раствора МЭГ позволяет существенно снизить концентрацию растворенных солей, но полностью их удалить не удастся. Таким образом, использование МЭГ в качестве ингибитора гидратообразования неизбежно приводит к повышению в нем концентрации растворенных солей, которые будут выделяться из раствора при достижении концентрации насыщения. Концентрация насыщения раствора МЭГ меняется при изменении технологических параметров процесса, таких как температура, концентрация воды, концентрация растворенных солей, парциальное давление CO_2 .

После нескольких лет эксплуатации системы регенерации МЭГ БТК при проведении технического обслуживания на нижнем уровне отпарной колонны в «карманах» для дренирования тарелок были обнаружены минеральные отложения, качественный анализ которых показал, что их неорганическая часть состоит в основном из карбоната кальция и соединений железа. На рис. 1.30 приведена фотография нижней тарелки отпарной колонны и одной из ступенек лестницы. На ступеньке лестницы хорошо видны минеральные отложения, внешний вид которых соответствует «обычным» отложениям карбоната кальция из нефтепромысловых систем.



Рис. 1.30. Отложения в отпарной колонне МЭГ берегового технологического комплекса

Следует отметить, что на дне испарителя было обнаружено черное вязкое вещество. Основной составляющей органической части этого вещества являются продукты полимеризации МЭГ, образующиеся в результате контакта МЭГ с нагревательным элементом испарителя и осевшие на дно под действием силы тяжести.

Для установления состава минеральных отложений и определения их количества была отобрана проба осадка из теплообменника «регенерированный МЭГ / насыщенный МЭГ» со стороны насыщенного МЭГ, а также пробы растворов МЭГ из различных точек системы (рис. 1.29): на входе в конденсатор флегмы отпарной колонны (точка № 1), на выходе из конденсатора флегмы (точка № 2), на выходе из теплообменника «регенерированный МЭГ / насыщенный МЭГ» со стороны насыщенного МЭГ (точка № 3) и на выходе из теплообменника «регенерированный МЭГ / насыщенный МЭГ» со стороны регенерированного МЭГ (точка № 4).

С помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа в отложениях обнаружены следующие основные вещества (% мас.): оксид железа Fe_2O_3 – 51,8, карбонат кальция CaCO_3 – 44,4, карбонат марганца MnCO_3 – 3,0.

На основании полученных данных в растворах системы регенерации МЭГ определяли концентрации следующих катионов металлов: железо, марганец, кальций, барий и стронций, результаты количественного определения концентраций приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

**Концентрации металлов в растворах
из системы регенерации МЭГ БТК**

Точка отбора пробы	Концентрация, мг/дм ³				
	Fe	Mn	Ca	Ba	Sr
№ 1	15,93	0,66	267	0,20	0,97
№ 2	10,99	0,58	251	0,25	0,95
№ 3	11,70	0,64	265	0,25	0,92
№ 4	8,06	0,53	303	0,21	1,11

По данным технологических режимных карт объемный поток насыщенного раствора МЭГ составляет 15,60 м³/ч. Плотность раствора с концентрацией МЭГ 61,9 % мас. при 20 °С составляет 1079,2 кг/м³. Таким образом, массовый поток насыщенного раствора МЭГ составляет 16 835,5 кг/ч. В результате испарения воды концентрация МЭГ возрастает до 85,0 % масс., массовый поток регенерированного раствора МЭГ – 12 260,2 кг/ч. Плотность раствора с концентрацией МЭГ 85,0 % мас. при 20 °С составляет 1102,0 кг/м³. Таким образом, объемный поток регенерированного раствора равен 11,13 м³/ч.

На основании данных о количественном составе растворов МЭГ (табл. 1.3) и данных об их расходах были рассчитаны массовые потоки металлов (соли и соединения которых в данном процессе являются загрязняющими веществами), циркулирующих в системе регенерации МЭГ. Результаты расчета приведены в табл. 1.4 (в связи с низкими концентрациями магния, бария и стронция расчет их массовых потоков не проводили).

Таблица 1.4

Результат расчета количества железа и кальция, циркулирующих в системе регенерации МЭГ БТК

Массовый поток	Fe	Ca
Точка № 1:		
кг/ч	0,249	4,165
кг/год	2181	36485
Точка № 2:		
кг/ч	0,171	3,916
кг/год	1498	34304
Точка № 3:		
кг/ч	0,183	4,134
кг/год	1603	36214
Точка № 4:		
кг/ч	0,090	3,371
кг/год	788	29530

Из данных табл. 1.4 видно, что массовый поток железа в точке № 1 превышает массовый поток железа в точке № 2 в 1,46 раза. В точках № 2 и 3 расчетные величины потоков железа практически одинаковы, а в точках № 3 и 4 массовые потоки железа различаются в 2 раза.

Таким образом, в конденсаторе флегмы следует ожидать осаждения соединений железа (карбонатов, оксидов) в количестве до 976 кг/год (в пересчете на Fe_2O_3). В отпарной колонне и испарителе следует ожидать осаждения соединений железа в количестве до 1165 кг/год (в пересчете на Fe_2O_3).

Массовые потоки кальция практически неизменны в точках № 1, 2 и 3. Массовый поток кальция в точке № 1 превышает массовый поток кальция в точке № 4 в 1,24 раза. Следовательно, в отпарной колонне и испарителе следует ожидать осаждения до 17 387 кг/год карбоната кальция.

Данные анализов и расчеты позволяют предположить следующий механизм образования отложений.

1. Насыщенный МЭГ под давлением ~ 7 атм. в конденсаторе флегмы нагревается с 31 до 75 °С, в результате нагрева осаждаются часть соединений железа.

2. Далее раствор гликоля нагревается до 100 °С при небольшом ($\sim 0,4$ атм.) снижении давления при прохождении теплообменника «регенерированный МЭГ / насыщенный МЭГ» со стороны насыщенного МЭГ, здесь осаждение солей незначительное.

3. В испарителе раствор гликоля нагревается до 126 °С, а давление снижается до атмосферного. При этом из раствора улетучивается CO_2 , что приводит к росту pH. Кроме того, по данным [10], при прочих равных условиях растворимость карбоната кальция в растворе с концентрацией МЭГ 80 % мас. в 1,5 раза ниже, чем в растворе с концентрацией МЭГ 60 % мас. Таким образом, в испарителе создаются условия для осаждения соединений железа и кальция.

4. Далее раствор МЭГ поступает в теплообменник «регенерированный МЭГ / насыщенный МЭГ» со стороны регенерированного МЭГ, где охлаждается до 107 °С. Здесь условия не способствуют образованию отложений. Вероятно, отложения на стенках теплообменника «регенерированный МЭГ / насыщенный МЭГ» со стороны регенерированного МЭГ образовались в испарителе и были внесены в теплообменник потоком регенерированного МЭГ.

Как указано выше, отложения солей на теплопередающей поверхности испарителя приводят к локальному перегреву МЭГ. Перегрев МЭГ является важным фактором, способствующим деградации гликоля и образованию полиэтиленгликолей (ПЭГ) [10, 11, 12]. Так, лабораторные исследования, проведенные в [13], показали, что с увеличением температуры термостатирования диэтиленгликоля (ДЭГ) до 195 °С появляются продукты осмоления (полимеризации), и их количество резко возрастает с ростом температуры. В свою очередь продукты деградации и полимеризации МЭГ способствуют увеличению скорости деградации гликоля.

Для безаварийной эксплуатации систем регенерации гликолей и увеличения срока службы гликолей необходимо проведение следующих мероприятий:

- регулярная очистка аппаратов системы регенерации (теплообменники, испаритель, отпарная колонна);
- регулярный мониторинг эффективности работы теплообменников и нагревательного элемента испарителя; снижение может свидетельствовать об образовании отложений;
- регулярный контроль качества растворов гликолей для своевременного обнаружения продуктов деградации, в том числе ПЭГ, наличие которых говорит о локальном перегреве раствора в результате образования отложений на поверхности нагревательного элемента испарителя.

Глава 2. Анализ воды и минеральных отложений

Знание химического состава воды и состава минеральных отложений важно как для понимания механизма их образования (и следовательно, для прогнозирования образования отложений), так и для правильного выбора методов предотвращения солеотложения. В этой главе приведены методы анализа концентраций ионов, из которых образуются минеральные соли, а также методы анализа солеотложений.

Пластовые и попутно добываемые воды нефтяных месторождений представляют собой растворы сложного состава. В них содержится большое количество химических веществ, которые находятся в виде простых (Cl^- , S^{2-} , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} и др.) и сложных (HCO_3^- , SO_4^{2-} , HS^- и др.) ионов, недиссоциированных молекул (растворенные газы H_2S , CO_2 , N_2 и др.) и коллоидов. В пластовых и попутно добываемых водах содержатся также растворенные органические вещества. Неорганические растворенные вещества обуславливают минерализацию воды и образуют минеральные отложения в нефтепромысловых системах.

Воды классифицируют по соотношению компонентов, величине минерализации и, реже, по тем или иным частным признакам.

Существует несколько классификаций вод по соотношению компонентов: Ч. Пальмера, С.А. Щукарева, А.А. Бродского, О.А. Алекина, А.М. Овчинникова, В.А. Сулина и др., – однако единой общепринятой классификации нет.

По величине минерализации, то есть по общей концентрации растворенных неорганических веществ (г/дм^3), которую измеряют по остатку после выпаривания, различают пресные воды (до 1 г/дм^3), соленые воды ($1\text{--}50 \text{ г/дм}^3$) и рассолы ($> 50 \text{ г/дм}^3$).

Пластовые и попутно добываемые воды нефтяных месторождений представляют собой соленые воды (иногда рассолы), поэтому в данной главе везде, где это возможно, приведены методы анализа соленых вод.

2.1. Отбор проб

Целью отбора проб является получение дискретной пробы, отражающей химический состав исследуемой воды. Поэтому по-

рядок и условия отбора, используемые методы и оборудование должны обеспечить соответствие пробы по химическому составу и физико-химическим показателям объекту анализа. Многолетняя практика и специальные исследования позволили сформулировать требования к отбору проб воды [14–20], главным из которых является следующее: методы отбора, подготовки к определению состава и свойств, транспортированию и хранению проб должны обеспечить неизменность состава проб в промежутке времени между отбором проб и их анализом. Наиболее общие условия, соблюдение которых обеспечивает соответствие пробы объекту анализа, приведены ниже.

Все процедуры отбора проб должны быть документированы; записи должны быть четкими, осуществлены надежным способом, позволяющим без затруднений провести идентификацию пробы в лаборатории.

Перед отбором пробы пробоотборное устройство (включая все подводящие линии) должно быть промыто отбираемой водой. Для этого сливают объем воды, равный четырех- или пятикратному объему пробоотборного устройства с подводящими линиями.

Емкости для отбора проб должны быть тщательно промыты, чтобы свести к минимуму возможные загрязнения пробы. Применяемые для промывки вещества выбирают в зависимости от измеряемых показателей, методик измерения и материала емкости. При измерениях концентраций химических веществ ранее использованные стеклянные емкости моют хромовой смесью (бихромат калия $K_2Cr_2O_7$ + концентрированная серная кислота + дистиллированная вода в различных соотношениях – существует много рецептов этого лабораторного реагента), тщательно ополаскивают водой, обрабатывают водяным паром, затем ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой и сушат в струе воздуха. Вместо хромовой смеси допускается использовать концентрированную серную кислоту. Не допускается применять хромовую смесь для емкостей, используемых для отбора и хранения проб, предназначенных для измерения концентрации хрома. Пластмассовые емкости ополаскивают ацетоном, разбавленной соляной кислотой, тщательно промывают водой, ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой и сушат в струе воздуха.

Перед отбором пробы емкость для пробы не менее двух раз ополаскивают водой, подлежащей анализу, и заполняют емкость под пробку. Если в методе анализа определенного вещества не указано иное, то при отборе проб, подлежащих хранению, перед закрытием емкости пробкой верхний слой воды сливают так, чтобы под пробкой оставался слой воздуха.

Между отбором пробы и ее анализом всегда существует промежуток времени – от нескольких минут до нескольких суток, называемый временем (сроком, периодом) хранения пробы. За время хранения пробы концентрация вещества, подлежащего определению, может измениться в результате химических или физико-химических реакций. Для того чтобы этого не произошло, пробы консервируют и соблюдают определенные условия их хранения. Консервация и условия хранения зависят от вещества, концентрацию которого будут измерять, и метода анализа. Согласно ГОСТ 26449.0-85 [15], консервация – это совокупность операций, обеспечивающих постоянство пробы по концентрации определяемого компонента, физико-химическим показателям на период ее хранения до начала проведения анализа. Чаще всего консервация пробы заключается в добавлении к ней реагентов (консервантов), замедляющих протекание нежелательных химических или физико-химических реакций, и соблюдении определенных условий хранения пробы. Консервант добавляют непосредственно в пробу после ее отбора или в пустую емкость до отбора пробы. Методы консервации проб и сроки их хранения для измерения концентраций некоторых химических веществ приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Методы консервации проб и сроки их хранения
для измерения концентраций химических веществ
(по ГОСТ Р 51592-2000, ГОСТ 26449.0-85, [14], [15])**

Наименование вещества	Материал емкости для отбора и хранения проб	Метод консервации	Максимальный (рекомендуемый) срок хранения	Источник

Амми-ак и ионы аммония (суммарно)	Полимер-ный материал* (ПМ) или стекло (С)	Подкисление серной кислотой до $\text{pH} < 2$, охлаждение до $2-5\text{ }^{\circ}\text{C}$	24 ч. / 21 сут. / 7 сут.	ГОСТ Р 51592, ГОСТ 26449.0-85 / [14] / [15]
		Охлаждение до $2-5\text{ }^{\circ}\text{C}$	6 ч.	ГОСТ Р 51592
Барий (суммарно)	ПМ или боросиликатное стекло (БСС)	Подкисление соляной или азотной кислотой до $\text{pH} < 2$ (не использовать серную кислоту!)	1 мес.	ГОСТ Р 51592, [14]
Гидрокарбонаты HCO_3^-	ПМ или С	Охлаждение до $2-5\text{ }^{\circ}\text{C}$	24 ч.	ГОСТ Р 51592, [14]
Диоксид углерода CO_2	ПМ или С	—	Анализ на месте отбора	ГОСТ Р 51592, [15]
		Охлаждение до $2-5\text{ }^{\circ}\text{C}$	24 ч.	[14]
Железо (II)	ПМ или БСС	Подкисление соляной кислотой до $\text{pH} < 2$ и исключение контакта с атмосферой	24 ч. / 7 сут.	ГОСТ Р 51592 / [14]
Кальций	ПМ или С	Не требуется	24 ч.	ГОСТ Р 51592, ГОСТ 26449.0-85, [14]
		Подкисление азотной кислотой до $\text{pH} < 2$	1 мес.	
Калий	ПМ	Не требуется / подкисление азотной кислотой до $\text{pH} < 2$	1 мес.	ГОСТ Р 51592 / [14]
Магний	ПМ или С	Не требуется	24 ч.	ГОСТ Р 51592, ГОСТ 26449.0-85, [14]
		Подкисление азотной кислотой до $\text{pH} < 2$	1 мес.	
Натрий	ПМ или С	Подкисление азотной кислотой до $\text{pH} < 2$	1 мес.	[14]

Стронций	ПМ или С	Подкисление 10% раствором азотной кислоты до pH < 2	72 ч.	ГОСТ Р 51592
Сульфаты	ПМ или С	Охлаждение до 2–5 °С	7 сут. / 1 мес.	ГОСТ Р 51592, ГОСТ 26449.0-85 / [14], [15]
Сульфиды	ПМ или С	Добавление уксуснокислого цинка или уксуснокислого кадмия в количествах в зависимости от метода измерения	24 ч. / 7 сут.	ГОСТ Р 51592 / [14], [15]
Хлориды	ПМ или С	Не требуется	1 мес.	ГОСТ Р 51592, ГОСТ 26449.0-85, [14]

* Полиэтилен или поливинилхлорид.

Методы консервации проб и сроки их хранения, приведенные в табл. 2.1, являются справочными. Если в методе анализа указаны способы консервации и сроки хранения проб, отличающиеся от приведенных в табл. 2.1, то руководствоваться следует методом анализа.

2.2. Измерение концентрации растворенного сероводорода

По ГОСТ 26449.3-85 [21] растворенный сероводород (сульфид-ионы) измеряют титриметрическим методом. Сущность метода: сульфид-ионы осаждают в виде сульфида кадмия и окисляют йодом; избыток йода титруют раствором серноватистокислого натрия. Метод применяют при измерении концентрации сероводорода от 2 мг/дм³; нижний предел обнаружения составляет 0,8 мг/дм³.

Приготовление растворов

Раствор уксуснокислого кадмия, Cd(CH₃COO)₂

40,0 г уксуснокислого кадмия¹ растворяют в ~ 500 см³ дистиллированной воды, добавляют 40 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³.

Кислота соляная, разбавленная 1:1

В термостойкой посуде к 100 см³ дистиллированной воды струйкой (во избежание разбрызгивания) приливают 100 см³ концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³).

0,05 н раствор серноватистокислого натрия, Na₂S₂O₃ · 5H₂O

Раствор готовят разведением раствора, приготовленного из стандарт-титра. 1 см³ раствора эквивалентен 0,852 мг H₂S.

0,05 н раствор йода

Раствор готовят разведением раствора, приготовленного из стандарт-титра.

Раствор крахмала

Раствор с концентрацией 10 г/дм³. 1,0 г крахмала растворяют в 100 см³ воды, доводят до кипения, охлаждают. Раствор фильтруют.

Подготовка к анализу и консервация пробы

В банку вносят 100 см³ раствора уксуснокислого кадмия и исследуемую воду в объеме (V_П), содержащем 1–10 мг сероводорода. Раствор отстаивают до полного осветления. Анализ должен быть выполнен не позднее чем через 1–3 ч после смешивания исследуемой воды с раствором уксуснокислого кадмия.

Проведение анализа

Осветленный раствор отделяют от осадка сернистого кадмия декантацией. Осадок переносят в коническую колбу, добавляют 20 см³ раствора йода и 10 см³ раствора соляной кислоты. Избыток раствора йода титруют раствором серноватистокислого натрия до светло-желтой окраски, добавляют 1 см³ раствора крахмала и титруют до обесцвечивания.

Концентрацию сероводорода рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,852 \cdot 1000}{V_{\text{П}}} \quad (2.2.1)$$

где C_{H₂S} – концентрация сероводорода, мг/дм³; V₁ – объем рас-

¹ Здесь и далее: для приготовления растворов используют вещества марки «химически чистый», если не оговорено другое.

твора йода, добавленный к исследуемому раствору, см^3 ; V_2 – объем раствора серноватистокислого натрия, израсходованный на титрование, см^3 ; 0,852 – масса H_2S , соответствующая 1 см^3 раствора серноватистокислого натрия, мг; V_{II} – объем исследуемой воды, взятый для анализа, см^3 .

За результат анализа принимают среднее двух параллельных измерений (допускаемые расхождения результатов двух параллельных измерений не должны превышать значений, приведенных в табл. 7 ГОСТ 26449.3-85).

По ASTM D 4658-09 [22] концентрацию сульфид-иона измеряют с помощью ион-селективного электрода. Метод ASTM D 4658-09 протестирован на воде, используемой для приготовления реактивов, применимость его для анализа соленых вод и рассолов не подтверждена.

Для измерения концентрации сероводорода в полевых условиях удобно использовать самозаполняющиеся ампулы «Chemetrics», в которых используется методика с диметил-п-фенилендиамином [23]. Сульфид реагирует с диметил-п-фенилендиамином в присутствии хлорида железа, в результате реакции образуется метиленовый голубой. Концентрацию сероводорода определяют по интенсивности окраски, используя растворы сравнения или фотокolorиметр.

2.3. Измерение концентрации растворенной углекислоты

По ГОСТ 26449.3-85 [21] концентрацию растворенной углекислоты («свободную двуокись углерода») измеряют потенциометрическим титрованием раствора гидроксидом натрия до $\text{pH} = 8,4$.

В ASTM D 513-06 [24] описаны два метода измерения концентрации растворенной углекислоты. В методе А используют специальный электрод, измеряющий количество газообразного диоксида углерода; в методе Б газообразный диоксид углерода вытесняют из раствора воздухом в адсорбционную ячейку, в которой проводят колориметрическое титрование. В обоих методах газообразный диоксид углерода выделяют из исследуемой воды ее подкислением: в методе А до $\text{pH} = 5$; в методе Б до

$\text{pH} = 2\text{--}3$ (в этом методе подкисленную пробу нагревают для полноты удаления CO_2). При подкислении пробы CO_3^{2-} переходит в HCO_3^- и далее в H_2CO_3 (рис. 2.1). Поэтому в пункте 1.1 ASTM D 513-06 указано, что оба метода измеряют общее количество углекислоты, которая присутствует (может присутствовать) в пробе как в виде газообразного диоксида углерода, так и в виде H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} .

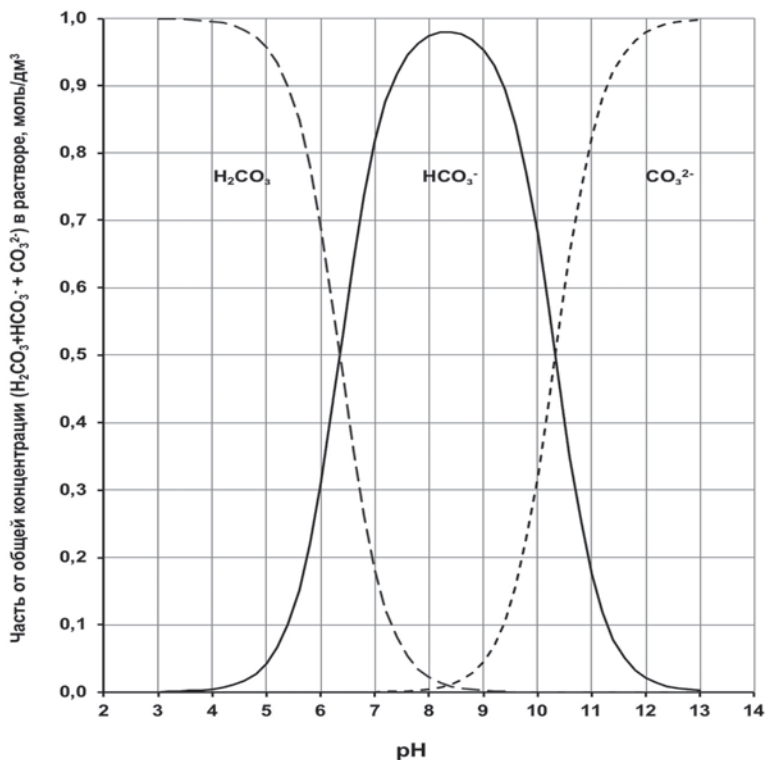
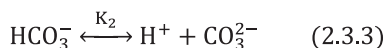
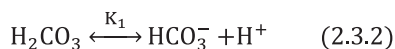
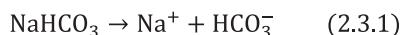


Рис. 2.1. Соотношение между pH и концентрациями недиссоциированной угольной кислоты, бикарбонат- и карбонат-ионов.
Дистиллированная вода, 25 °С

Эта особенность методов (как ГОСТ 26449.3-85, так и ASTM D 513-06) — измерение общего количества углекислоты, присутствующей в пробе в различных формах, — делает их малоинформативными для задач нефтепромысловой химии.

В нефтепромысловой химии знание о концентрации растворенной углекислоты необходимо прежде всего для того, чтобы прогнозировать коррозию и образование минеральных соеотложений. То есть специалиста интересует не общее количество различных форм растворенной углекислоты, а концентрация растворенной углекислоты, появившейся в исследуемой воде в результате контакта воды с газовой фазой, содержащей CO_2 . Очевидно, что методы ГОСТ 26449.3-85 и ASTM D 513-06 не позволяют получить такую информацию, а в некоторых случаях дают неправильные (для указанных целей и задач) результаты.

Чтобы показать, о чем идет речь, проведем мысленный эксперимент. Растворим в 1 дм³ дистиллированной воды небольшое количество NaHCO_3 – 0,2 г. Опыт проводим при 25 °С в атмосфере азота, чтобы не учитывать парциальное давление CO_2 в атмосферном воздухе (для упрощения расчетов). С той же целью (для упрощения расчетов) растворы будем считать разбавленными и вместо активностей ионов будем использовать их концентрации. При растворении NaHCO_3 диссоциирует практически полностью, так как его константа устойчивости равна 0,5623 [25]. Запишем уравнения химических реакций при растворении NaHCO_3 :



где K_1 – константа диссоциации H_2CO_3 по первой ступени; K_2 – константа диссоциации H_2CO_3 по второй ступени. Обозначим количество NaHCO_3 , растворенное в воде, T (моль/дм³); тогда $T = [\text{Na}^+]$ (здесь и далее символ иона (или вещества) в квадратных скобках обозначает его концентрацию в воде, моль/дм³), так как из одного моля NaHCO_3 получается один моль Na^+ .

Константы диссоциации угольной кислоты:

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (2.3.4)$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (2.3.5)$$

Уравнение материального баланса: H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} получаются при растворении NaHCO_3 :

$$T = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.3.6)$$

Уравнение электронейтральности воды:

$$[\text{Na}^+] - [\text{HCO}_3^-] - 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+] = 0 \quad (2.3.7)$$

Подставляя (2.3.4) и (2.3.5) в (2.3.6) и выражая H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} через T , получим уравнение электронейтральности в виде

$$T - \frac{T \cdot [\text{H}^+] \cdot K_1}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} - \frac{2 \cdot T \cdot K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] = 0 \quad (2.3.8)$$

или

$$T - \frac{T \cdot 10^{-\text{pH}} \cdot K_1}{(10^{-\text{pH}})^2 + K_1 \cdot 10^{-\text{pH}} + K_1 \cdot K_2} - \frac{2 \cdot T \cdot K_1 \cdot K_2}{(10^{-\text{pH}})^2 + K_1 \cdot 10^{-\text{pH}} + K_1 \cdot K_2} - \frac{K_w}{10^{-\text{pH}}} + 10^{-\text{pH}} = 0 \quad (2.3.9)$$

где K_w – ионное произведение воды.

Решая уравнение (2.3.9) относительно pH (любым численным способом), получим, что при растворении 0,2 г NaHCO_3 в 1 дм³ дистиллированной воды pH раствора будет равен 8,322. Для доведения pH этого раствора до 5 (метод А ASTM D 513-06) к нему потребуется добавить 0,00229 молей сильной кислоты (расчет по уравнению (2.3.9)). При этом высвободится $0,00229 \cdot 44\,000 \approx 100$ мг CO_2 . Таким образом, по методике ASTM D 513-06 мы обнаружим в воде, которая не контактировала с углекислым газом, 100 мг/дм³ растворенной углекислоты. Полученный результат не является неправильным, но его некорректно использовать для прогнозирования коррозии или осадкообразования. Поэтому авторы не рекомендуют использовать методики измерения концентрации растворенной углекислоты для целей нефтепромысловой химии.

Для прогнозирования образования минеральных отложений важно знать не концентрацию углекислоты в воде (ее получают расчетным путем на основании закона Генри), а концентрацию CO_2 в газовой фазе, контактирующей с водой, – для расчета парциального давления CO_2 (P_{CO_2}).

Концентрацию CO_2 в газе измеряют методами газовой хроматографии по ГОСТ 31371.3-2008 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C_8 с использованием двух насадочных колонок», ГОСТ 31371.6-2008 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов $\text{C}_1 - \text{C}_8$ с использованием трех капиллярных колонок» и ГОСТ Р 57975.1-2017 «Газ нефтяной попутный. Определение состава методом газовой хроматографии. Часть 1. Определение содержания углеводородов $\text{C}_1 - \text{C}_{8+}$ и неорганических газов с использованием пламенно-ионизационного детектора и детектора по теплопроводности».

2.4. Измерение концентрации ионов хлора

По ГОСТ 4245-72 [26] концентрацию ионов хлора измеряют двумя методами:

- аргентометрическим – титрованием раствора азотнокислым серебром в присутствии хромовокислого калия в качестве индикатора;

- меркуриметрическим – титрованием раствора азотнокислой ртути в присутствии индикатора дифенилкарбазона.

Аргентометрический метод основан на осаждении ионов хлора в нейтральной или слабощелочной среде азотнокислым серебром в присутствии хромовокислого калия в качестве индикатора. Точность метода 1–3 мг/дм³.

Приготовление растворов

Раствор азотнокислого серебра

2,40 г азотнокислого серебра (AgNO_3) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³. Раствор хранят в склянке из темного стекла. 1 см³ раствора эквивалентен 0,5 мг Cl^- .

10 %-й раствор азотнокислого серебра

10,0 г AgNO_3 растворяют в 90 см³ дистиллированной воды

и добавляют 1–2 капли концентрированной азотной кислоты (HNO_3).

Раствор хлористого натрия (NaCl)

0,8245 г NaCl , высушенного при 105 °С до постоянной массы, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³. 1 см³ раствора содержит 0,5 мг Cl^- .

Раствор гидроокиси алюминия (суспензия)

125,0 г алюмокалиевых квасцов ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды, нагревают до 60°С и постепенно прибавляют 55 см³ 25%-го раствора аммиака при постоянном перемешивании. Раствор отстаивают в течение 1 ч. Осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией дистиллированной водой до отсутствия реакции на хлориды.

5 %-й раствор хромовокислого калия

50,0 г хромовокислого калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³.

Установление поправочного коэффициента к титру раствора азотнокислого серебра

В коническую колбу пипеткой вносят 10 см³ раствора хлористого натрия и 90 см³ дистиллированной воды, добавляют 1 см³ раствора хромовокислого калия и титруют раствором азотнокислого серебра до перехода лимонно-желтой окраски мутного раствора в оранжево-желтую, не исчезающую в течение 15–20 с. Полученный результат (объем раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование, см³) считают ориентировочным. К оттитрованной пробе прибавляют 1–2 капли раствора хлористого натрия до получения желтой окраски. Эта проба является контрольной при повторном, более точном измерении. В коническую колбу вносят новую порцию раствора хлористого натрия 10 см³, 90 см³ дистиллированной воды, 1 см³ раствора хромовокислого калия и титруют раствором азотнокислого серебра до получения незначительной разницы оттенков слабо-оранжевого в титруемом растворе и желтого в контрольной пробе.

Поправочный коэффициент K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{10}{V} \quad (2.4.1)$$

где V – объем раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование, см^3 .

Подготовка к анализу и консервация пробы

Консервация пробы для измерения концентрации ионов хлора не требуется, анализ должен быть произведен не позднее 1 мес. после отбора пробы (табл. 2.1).

Проведение анализа

Качественное определение

В пробирку наливают 5 см^3 исследуемой воды и добавляют три капли 10 %-го раствора азотнокислого серебра. Примерную концентрацию ионов хлора определяют по осадку или муте:

Характеристика осадка или муты	Концентрация Cl^- , мг/дм^3
Опалесценция или слабая муть	1–10
Сильная муть	10–50
Образуются хлопья, осаждаются не сразу	50–100
Белый объемный осадок	более 100

Количественное измерение

В зависимости от результатов качественного анализа отбирают 10–100 см^3 исследуемой воды ($V_{\text{П}}$) и разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3 . рН пробы должен быть от 6 до 10.

Если исследуемая вода мутная, ее фильтруют через беззольный фильтр.

Если цветность исследуемой воды выше 30°, пробу обесцвечивают добавлением гидроокиси алюминия: к 200 см^3 пробы добавляют 6 см^3 суспензии гидроокиси алюминия и встряхивают смесь до обесцвечивания жидкости. Пробу фильтруют через беззольный фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

В две конические колбы вносят отмеренный объем исследуемой воды, разбавленной дистиллированной водой до 100 см^3 , и прибавляют по 1 см^3 раствора хромовокислого калия. Одну пробу титруют раствором азотнокислого серебра до появления слабого оранжевого оттенка, вторую используют в качестве контрольной пробы. Если образующийся осадок AgCl мешает определению, то к оттитрованной первой пробе приливают 2–3 капли раство-

ра хлористого натрия до исчезновения оранжевого оттенка, затем титруют вторую пробу, пользуясь первой как контрольной.

Определению мешают: ортофосфаты – более 25 мг/дм³; железо – более 10 мг/дм³. Бромиды и йодиды определяются в концентрациях, эквивалентных Cl⁻.

Обработка результатов

Концентрацию ионов хлора (C_{Cl⁻}, мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$C_{Cl^-} = V \cdot K \cdot 0,5 \cdot \frac{1000}{V_{II}} \quad (2.4.2)$$

где V – объем раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование, см³; K – поправочный коэффициент к титру раствора азотнокислого серебра; 0,5 – масса Cl⁻, соответствующая 1 см³ раствора азотнокислого серебра, мг; V_{II} – объем исследуемой воды, взятый для анализа, см³.

Меркуриметрический метод является более точным – 0,5 мг/дм³. Сущность метода заключается в титровании хлоридов в кислой среде раствором азотнокислой ртути в присутствии дифенилкарбазона. При этом образуется растворимая хлорная ртуть. В конце титрования избыточные ионы ртути с дифенилкарбазоном образуют окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение.

Приготовление растворов

0,0141 н раствор азотнокислой ртути

2,42 г Hg(NO₃)₂ · 0,5H₂O в 20 см³ дистиллированной воды, к которой прибавлено 0,25 см³ концентрированной азотной кислоты, и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³. 1 см³ раствора эквивалентен 0,5 мг Cl⁻. Раствор устойчив в течение 4 мес.

Спиртовой раствор смешанного индикатора

0,5 г дифенилкарбазона и 0,05 г бромфенолового синего растворяют в 100 см³ 95 %-го этилового спирта. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

0,2 н раствор азотной кислоты

12,8 см³ концентрированной азотной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 1 дм³.

Все растворы готовят на дважды перегнанной дистиллированной воде.

Установление поправочного коэффициента к титру раствора азотнокислой ртути

Поправочный коэффициент к титру раствора азотнокислой ртути определяют титрованием 5 см³ раствора хлористого натрия (1 см³ – 0,5 мг Cl⁻, см. выше), разбавленного дистиллированной водой до 100 см³, в тех же условиях, как при анализе пробы.

Проведение анализа

Отбирают 100 см³ исследуемой воды (V_П), прибавляют 10 капель смешанного индикатора и по каплям 0,2 н раствор HNO₃ до появления желтой окраски (рН 3,6), затем прибавляют еще 5 капель 0,2 н раствора HNO₃ и титруют раствором азотнокислой ртути до оранжевого оттенка. Продолжают титрование, по каплям добавляя раствор азотнокислой ртути, сильно взбалтывая пробу, до появления слабо-фиолетового оттенка.

Для более четкого определения конца титрования используют контрольную пробу, в которой к 100 см³ дистиллированной воды прибавляют смешанный индикатор, 0,2 н раствор азотной кислоты и одну каплю раствора азотнокислой ртути.

При концентрации ионов хлора в исследуемой воде более 10 мг/дм³ отбирают меньший объем исследуемой воды (V_П) и разбавляют дистиллированной водой до 100 см³.

Определению не мешают цветность воды выше 30° и железо более 10 мг/дм³. Йодиды и бромиды определяются в концентрациях, эквивалентных Cl⁻.

Обработка результатов

Концентрацию ионов хлора (C_{Cl⁻}, мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$C_{Cl^-} = V \cdot K \cdot 0,5 \cdot \frac{1000}{V_{П}} \quad (2.4.3)$$

где V – объем раствора азотнокислой ртути, израсходованный на титрование, см³; K – поправочный коэффициент к титру раство-

ра азотнокислой ртути; 0,5 – масса Cl^- , соответствующая 1 см^3 раствора азотнокислой ртути, мг; V_{II} – объем исследуемой воды, взятый для анализа, см^3 .

По ГОСТ 26449.1-85 [27] и ASTM D 512-10 [28]² концентрацию ионов хлора измеряют аргентометрическим и меркуриметрическим методами, которые незначительно отличаются от описанных выше. Аргентометрический метод измерения концентрации ионов хлора, описанный в ASTM D 4458-09 [29], также незначительно отличается от описанного выше аргентометрического метода ГОСТ 4245-72 [26].

2.5. Измерение концентрации ионов SO_4^{2-}

Согласно ГОСТ 26449.1-85 [27] концентрация сульфатов может быть измерена тремя методами – весовым, комплексонометрическим (см. также ГОСТ Р 52964-2008 [30]) и методом потенциометрического титрования. По ГОСТ 4389-72 [31] концентрацию сульфатов с 01.01.2010 измеряют только весовым методом, который является арбитражным.

Весовой метод: сульфаты осаждают в кислой среде хлористым барием (BaCl_2) в виде сульфата бария. Осадок сульфата бария отделяют фильтрованием, прокаливают и взвешивают. Метод применяют при концентрации сульфатов в исследуемой воде от 80 мг/дм^3 .

Комплексонометрический метод: сульфаты осаждают из солянокислого раствора раствором хлористого бария. Осадок сульфата бария отделяют фильтрованием и растворяют в избытке трилона Б. Избыток трилона Б титруют раствором сернокислого магния с индикатором – хромогеном черным (эриохром черный Т). Метод применяют при концентрации сульфатов от 160 мг/дм^3 .

Метод потенциометрического титрования: концентрацию сульфатов измеряют потенциометрическим титрованием раствором хлористого бария в присутствии фторидов. Метод применяют

² В ASTM D 512-10 описан также метод измерения концентрации ионов хлора с помощью ион-селективного электрода.

при концентрации сульфатов от 1000 мг/дм³.

Объем пробы воды для измерения концентрации сульфатов должен быть не менее 500 см³. При хранении пробы необходимо охладить до 2–5 °С (табл. 2.1).

Так как весовой метод является арбитражным, остановимся на нем подробно (по ГОСТ 26449.1-85 [27]).

Проведение анализа

Объем исследуемой воды (V_{Π}), содержащий 5–250 мг сульфатов, вносят в стакан и разбавляют дистиллированной водой до 100 см³. Добавляют 2–3 капли метилового оранжевого, соляную кислоту (разбавленную 1 : 1, см. раздел 2.2) до изменения окраски раствора из желтой в розовую и добавляют 2 см³ соляной кислоты в избыток. Раствор нагревают до кипения и добавляют при перемешивании 5 см³ горячего раствора хлористого бария (концентрация $BaCl_2$ – 100 г/дм³). Раствор с осадком выдерживают в течение 6–8 ч, фильтруют через двойной фильтр, промывают осадок горячей дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлориды. Фильтр с осадком помещают в прокаленный и взвешенный тигель и выдерживают в муфельной печи при 800–850 °С в течение 1,5 ч. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе до температуры 20–25 °С и взвешивают.

Обработка результатов

Концентрацию сульфатов ($C_{SO_4^{2-}}$, мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$C_{SO_4^{2-}} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,4115 \cdot 1000 \cdot 1000}{V_{\Pi}} \quad (2.5.1)$$

где m_1 – масса тигля с осадком, г; m_2 – масса тигля, г; 0,4115 – коэффициент пересчета массы сульфата бария на массу сульфатов; V_{Π} – объем исследуемой воды, взятый для анализа, см³.

Допускаемые расхождения результатов двух параллельных измерений не должны превышать значений, приведенных в табл. 20 ГОСТ 26449.1-85.

Метод 3 ГОСТ Р 52964-2008 [30] и метод ASTM D 516-07 [32] основаны на измерении интенсивности помутнения пробы воды, содержащей сульфаты, при взаимодействии с хлори-

стым барьером. Для стабилизации образующейся суспензии в реакционную смесь вводят стабилизаторы – этиленгликоль (ГОСТ Р 52964-2008) или раствор, содержащий глицерин и хлорид натрия (ASTM D 516-07). Мутность получившегося раствора измеряют спектрофотометром и находят концентрацию сульфатов по градуировочному графику.

2.6. Измерение концентрации ионов HCO_3^-

По ГОСТ 26449.1-85 [27] гидрокарбонаты в пересчете на массу гидрокарбонат-ионов измеряют титрованием исследуемой воды раствором соляной кислоты: визуально, с индикатором метиловым оранжевым, или потенциометрически до $\text{pH} = 4,0$. Таким же методом – титрованием соляной кислотой до $\text{pH} = 4,0$ – измеряют общую щелочность [27]³.

Таким образом, в соответствии с ГОСТ 26449.1-85 и ASTM D 3875-08 различие между общей щелочностью и гидрокарбонатами заключается лишь в способе представления результата титрования: общую щелочность выражают в единицах молярной концентрации эквивалента кислоты (моль/дм³), а концентрацию гидрокарбонатов – в мг/дм³ HCO_3^- .

Однако общая щелочность равна концентрации HCO_3^- (в моль/дм³) лишь в тех случаях, когда в растворе отсутствуют другие слабые кислоты или их концентрации малы по сравнению с концентрацией HCO_3^- , то есть когда вкладом других анионов можно пренебречь. Последнее не всегда выполняется для вод нефтяных и газовых месторождений.

В общем случае при титровании исследуемой воды сильной кислотой она будет связываться гидроксид-ионами и анионами слабых кислот, включая карбонаты, гидрокарбонаты, фосфаты, силикаты, низшие жирные кислоты и др.

Рассмотрим, как связаны между собой общая щелочность и концентрация HCO_3^- в водах нефтяных и газовых месторождений.

Уравнение электронейтральности воды:

$$[\text{Na}^+] + 2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] + \dots + [\text{H}^+] - [\text{Cl}^-] - 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] - \dots - [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{HS}^-] - 2 \cdot [\text{S}^{2-}] - [\text{Ac}^-] = 0 \quad (2.6.1)$$

³ По ASTM D 3875-08 [33] раствор титруют до pH равного 4,5.

где Ac^- – ацетат-ион (CH_3COO^-).

Запишем уравнение электронейтральности следующим образом:

$$([\text{Na}^+] + 2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] + \dots) - ([\text{Cl}^-] + 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + \dots) = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HS}^-] + \dots + 2 \cdot [\text{S}^{2-}] + [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (2.6.2)$$

где первый член в круглых скобках левой части уравнения – сумма катионов; второй член в круглых скобках левой части уравнения – сумма анионов сильных кислот; правая часть уравнения – сумма эквивалентных концентраций анионов слабых кислот и гидроксид-иона за вычетом концентрации иона водорода. Записанное в виде (2.6.2) уравнение электронейтральности воды фактически есть определение щелочности: щелочность (Alk), то есть правая часть уравнения (2.6.2), равна разности эквивалентных концентраций всех катионов и анионов сильных кислот:

$$[\text{Alk}] \equiv ([\text{Na}^+] + 2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] + \dots) - ([\text{Cl}^-] + 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + \dots) \quad (2.6.3)$$

Тогда щелочность можно измерить как сумму эквивалентных концентраций анионов слабых кислот и гидроксид-иона за вычетом концентрации иона водорода:

$$[\text{Alk}] = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HS}^-] + \dots + [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (2.6.4)$$

Определение щелочности по уравнению (2.6.3) позволяет понять ее важное свойство: при добавлении к раствору слабых кислот, а также при увеличении или уменьшении парциального давления кислых газов (CO_2 и H_2S) щелочность раствора не меняется, так как в растворе (в первом приближении) не изменяются концентрации катионов и анионов сильных кислот. Например, увеличение парциального давления CO_2 над раствором приведет к изменению соотношения $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ и уменьшению pH , но не повлияет на щелочность.

Характерный ионный состав вод нефтяных и газовых месторождений включает следующие основные анионы слабых кислот [6, 34]: HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , S^{2-} и анионы низших жирных кислот: муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, валериановой и

др. НЖК в больших или меньших концентрациях всегда присутствуют в водной фазе продукции добывающих скважин. Концентрации этих кислот изменяются в широких пределах, обычно составляя десятки и сотни мг/дм³ [35, 36].

НЖК в водах нефтяных промыслов представлены преимущественно уксусной кислотой, концентрации других НЖК значительно ниже, а муравьиная кислота чаще всего отсутствует. Поскольку константы диссоциации указанных НЖК близки между собой (табл. 2.2, исключение составляет муравьиная кислота, которая, как мы сказали, встречается довольно редко), то далее для упрощения формул и расчетов примем допущение, что анионы НЖК представлены Ac^- .

Таблица 2.2

Константы диссоциации низших жирных кислот [25]

Кислота			Константа диссоциации при 25 °С
Тривиальное название	Систематическое название	Химическая формула	
муравьиная	метановая	$HCOOH$	$1,80 \cdot 10^{-4}$
уксусная	этановая	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$
пропионовая	пропановая	$CH_3(CH_2)COOH$	$1,30 \cdot 10^{-5}$
масляная	бутановая	$CH_3(CH_2)_2COOH$	$1,50 \cdot 10^{-5}$
валериановая	пентановая	$CH_3(CH_2)_3COOH$	$1,40 \cdot 10^{-5}$

рН вод большинства месторождений составляет от 4 до 8. Поэтому концентрации анионов CO_3^{2-} и S^{2-} незначительны по сравнению с концентрациями HCO_3^- и HS^- , и щелочность (с хорошим приближением) будет равна:

$$[Alk] = [HCO_3^-] + [HS^-] + [Ac^-] + [OH^-] - [H^+] \quad (2.6.5)$$

Так как щелочность раствора не изменяется при изменении парциального давления углекислоты, а для большинства вод нефтяных и газовых месторождений щелочность определяется формулой (2.6.5), то авторы работы [34] предложили метод совместного измерения щелочности и концентрации НЖК (как CH_3COOH). Сущность метода: исследуемую воду продувают

смесью азота и углекислого газа (с известным парциальным давлением CO_2) для того, чтобы удалить сероводород. После удаления сероводорода в воде остаются две слабые кислоты – угольная и уксусная (под уксусной кислотой мы подразумеваем все НЖК, как указано выше), причем концентрация угольной кислоты и, соответственно, концентрация HCO_3^- известны, так как известно парциальное давление углекислого газа. Далее воду титруют соляной кислотой до $\text{pH} \approx 3$ и получают экспериментальную кривую титрования. Рассчитывают теоретическую кривую титрования и, изменяя две неизвестные величины $[\text{Alk}]$ и $[\text{Ac}^-]$, добиваются наилучшего совпадения теоретической и экспериментальной кривых титрования – теоретическую кривую «подгоняют» под экспериментальную используя метод наименьших квадратов. При наилучшем по МНК совпадении теоретической и экспериментальной кривых титрования получают расчетные значения щелочности и концентрации уксусной кислоты, а концентрацию HCO_3^- рассчитывают по формуле

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{Alk}] - [\text{Ac}^-] \quad (2.6.6)$$

пренебрегая вкладом HS^- для вод, не содержащих значительных концентраций H_2S , и $([\text{OH}^-] - [\text{H}^+])$ (последний составляет не более $0,01 \text{ мг/дм}^3$ при $\text{pH} = 4,0 - 8,0$).

Метод измерения концентрации HCO_3^- по [34]

Если в воде содержится $[\text{Ac}]$ уксусной кислоты, то по определению константа диссоциации уксусной кислоты K_{Ac}

$$K_{\text{Ac}} = \frac{[\text{Ac}^-] \cdot f_{\text{Ac}^-} \cdot [\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}}{[\text{Ac}] - [\text{Ac}^-] \cdot f_{\text{Ac}^-}} \quad (2.6.7)$$

где f_{Ac^-} и f_{H^+} коэффициенты активности ионов Ac^- и H^+ ; откуда

$$[\text{Ac}^-] = \frac{K_{\text{Ac}} \cdot [\text{Ac}]}{f_{\text{Ac}^-} \cdot (K_{\text{Ac}} + [\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+})} \quad (2.6.8)$$

Аналогично, когда вода находится под давлением CO_2 :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot G \cdot K_1}{[\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}} \quad (2.6.9)$$

где P_{CO_2} – парциальное давление CO_2 ; G – константа Генри при

растворении CO_2 в воде; K_1 – константа диссоциации H_2CO_3 по первой ступени; $f_{\text{HCO}_3^-}$ – коэффициент активности иона HCO_3^- . Подставив (2.6.8) и (2.6.9) в (2.6.5) и учитывая, что H_2S удален из раствора, получим

$$[\text{Alk}] = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot G \cdot K_1}{[\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}} + \frac{K_{\text{Ac}} \cdot [\text{Ac}]}{f_{\text{Ac}^-} \cdot (K_{\text{Ac}} + [\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+})} + \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{OH}^-}} - [\text{H}^+] \quad (2.6.10)$$

где K_{W} – ионное произведение воды; f_{OH^-} – коэффициент активности ионов OH^- .

Для данной воды $[\text{Alk}]$ и $[\text{Ac}^-] = \text{const}$, P_{CO_2} в условиях эксперимента также постоянно, поэтому уравнение (2.6.10) определяет равновесную концентрацию ионов водорода (равновесный pH) при заданной щелочности. Если в уравнение (2.6.10) подставить не равновесную при заданной щелочности концентрацию ионов водорода, то разность значений левой и правой частей уравнения будет равна количеству сильной кислоты или щелочи, которое нужно добавить к воде, чтобы получить равновесную $[\text{H}^+]$. Таким образом, по величине расхождения между левой и правой частями уравнения (2.6.10) можно построить теоретическую кривую титрования воды.

Формула теоретической кривой титрования воды соляной кислотой (моль/дм³):

$$[\text{HCl}] = [\text{Alk}] - \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot G \cdot K_1}{[\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}} - \frac{K_{\text{Ac}} \cdot [\text{Ac}]}{K_{\text{Ac}} + [\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}} - \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}} + [\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+} \quad (2.6.11)$$

или

$$[\text{HCl}] = [\text{Alk}] - \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot G \cdot K_1}{10^{-\text{pH}} \cdot f_{\text{H}^+}} - \frac{K_{\text{Ac}} \cdot [\text{Ac}]}{K_{\text{Ac}} + 10^{-\text{pH}} \cdot f_{\text{H}^+}} - \frac{K_{\text{W}}}{10^{-\text{pH}} \cdot f_{\text{H}^+}} + 10^{-\text{pH}} \cdot f_{\text{H}^+} \quad (2.6.12)$$

Приготовление растворов

0,1 н раствор соляной кислоты

Раствор готовят из стандарт-титра.

Подготовка к анализу и консервация пробы

Для проведения измерений собирают установку, схема которой приведена на рис. 2.2.

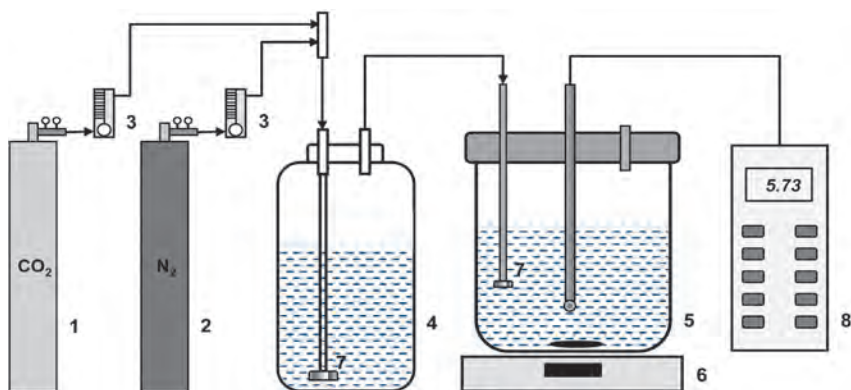


Рис. 2.2. Схема установки для совместного измерения щелочности и концентрации низших жирных кислот: 1, 2 – баллоны с углекислотой и азотом; 3 – регулятор расхода газа; 4 – буферная емкость с дистиллированной водой; 5 – ячейка; 6 – магнитная мешалка; 7 – распылитель газа; 8 – pH-метр

Объем пробы воды для измерения концентрации ионов HCO_3^- и НЖК – не менее 400 см^3 . Консервация пробы – охлаждение до $2-5^\circ \text{C}$, максимальный срок хранения пробы 24 ч (табл. 2.1).

В воде из трубопроводов и скважин содержатся углеводороды ($100-2000 \text{ мг/дм}^3$), которые могут адсорбироваться на электродах pH-метра, приводя к неправильным показаниям. Поэтому перед проведением анализа пробу следует профильтровать через бумажный фильтр и провести экстракцию углеводородов хлороформом. В делительную воронку объемом 500 см^3 вносят 150 см^3 исследуемой воды и 150 см^3 хлороформа. Закрывают делительную воронку пробкой и проводят экстракцию: делают 200 встряхиваний в течение 2–3 мин. Оставляют делительную воронку на 15 мин. для расслоения хлороформа и воды, далее сливают хлороформ, сливают $10-15 \text{ см}^3$ воды. Оставшуюся воду фильтруют через бумажный фильтр и используют для анализа.

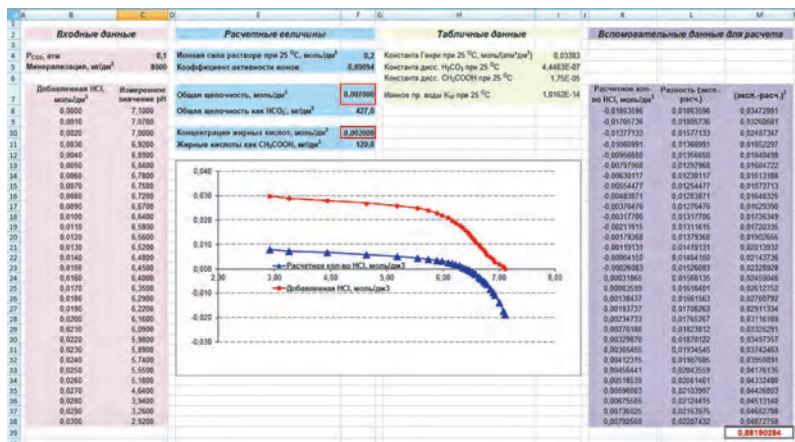
Проведение анализа

Измерение проводят при комнатной температуре в следующей последовательности. 100 см^3 профильтрованной пробы заливают в ячейку (5). Калибруют pH-метр (8) по буферным растворам, измерительный электрод pH-метра погружают в пробу, включа-

ют магнитную мешалку (6) и продувают пробу смесью азота и углекислого газа в течение приблизительно 30 мин. (время необходимое для установления равновесия). Объемная скорость $\text{CO}_2 - 1 \text{ см}^3/\text{мин.}$, $\text{N}_2 - 1000 \text{ см}^3/\text{мин.}$ ($P_{\text{CO}_2} \approx 0,1 \text{ атм.}$). Записывают значение pH перед началом титрования и ступенчато титруют пробу 0,1 н раствором соляной кислоты. Кислоту прибавляют небольшими порциями, дожидаясь установления равновесия после каждого прибавления кислоты (при равновесии pH образца изменяется в зависимости от модели pH-метра не более чем на $\pm 0,02-0,05$), записывают количество прибавленной кислоты и соответствующее ему значение pH. Титрование продолжают до pH $\sim 3,0$. Для экспериментальной кривой титрования следует получить не менее 8–12 точек.

Обработка результатов

Для каждого значения pH, полученного при титровании пробы, рассчитывают «теоретическое» (расчетное) количество кислоты, необходимое для достижения этого значения pH, по формуле (2.6.12), приняв $[\text{Alk}] = 0,006 - 0,008 \text{ моль/дм}^3$ и $[\text{Ac}] = 0,002 - 0,005 \text{ моль/дм}^3$ (120–300 мг/дм³). Пример таблицы MS Excel для расчета щелочности и концентрации НЖК (как CH_3COOH) приведен на рис. 2.3.



Для каждого значения pH, полученного при титровании пробы, рассчитывают разность между добавленным и расчетным количеством кислоты, квадрат разности и сумму квадратов: столбцы L, M и ячейка M39 на рис. 2.3. Далее вызывают приложение Solver (поиск решений) (рис. 2.4 а, б).

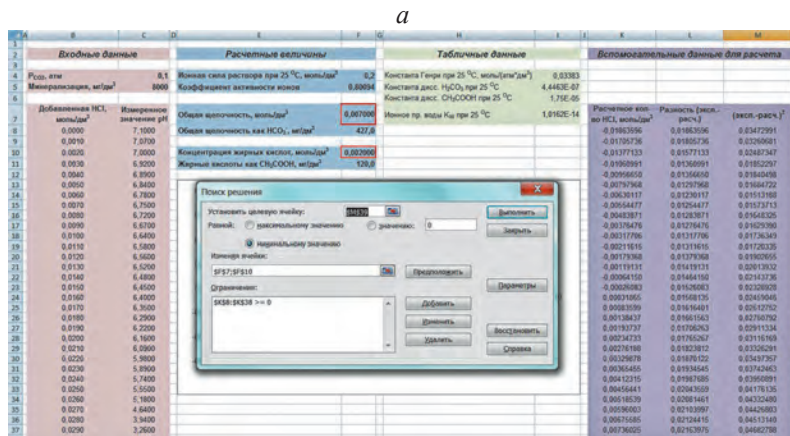
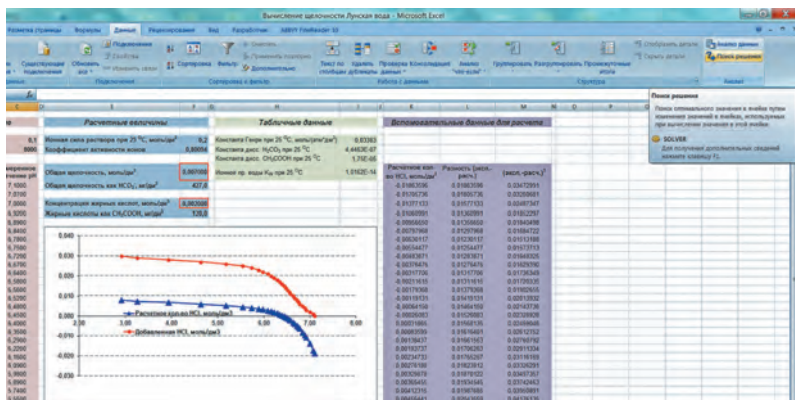


Рис. 2.4. Приложение Solver (поиск решений) для подгонки теоретической кривой титрования методом наименьших квадратов

В приложении Solver задают поиск минимального значения целевой ячейки M39 путем изменения ячеек F7 и F10 при ограничениях, что расчетное количество кислоты должно быть положительным (значения ячеек K8–K38 должны быть положи-

тельными) (рис. 2.4б). Значения щелочности и концентрации НЖК, полученные после завершения работы Solver, являются искомыми величинами (рис. 2.5).

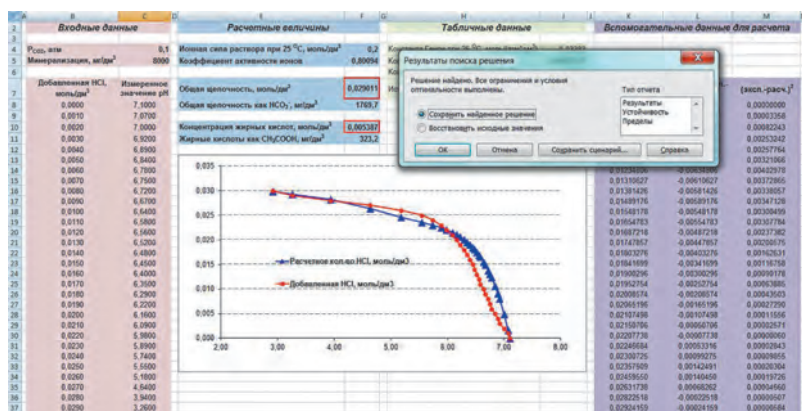


Рис. 2.5. Расчетные значения щелочности и концентрации НЖК (как CH_3COOH), найденные по экспериментальной кривой титрования при наилучшем по МНК совпадении теоретической и экспериментальной кривых титрования

Концентрацию HCO_3^- рассчитывают по формуле (2.6.6).

2.7. Измерение концентрации аммиака (аммонийного азота)

Сущность метода титриметрического измерения концентрации аммонийного азота по ГОСТ 26449.1-85 [27] – аммиак отгоняют из исследуемой воды в щелочной среде и поглощают титрованным раствором серной кислоты. Избыток серной кислоты, не вступившей в реакцию с аммиаком, определяют титрованием гидроокисью натрия с индикатором – метиловым красным. Метод применяют при измерении концентрации аммонийного азота от 40 мг/дм^3 ; нижний предел обнаружения составляет $2,0 \text{ мг/дм}^3$.

Приготовление растворов

0,1 н раствор серной кислоты, H_2SO_4

Раствор готовят из стандарт-титра.

0,1 н раствор гидроокиси натрия

Раствор готовят из стандарт-титра. 1 см^3 раствора эквивалентен $1,4 \text{ мг}$ аммонийного азота.

Подготовка к анализу и консервация пробы

Перед проведением анализа необходимо подготовить аппарат для отгонки аммиака, состоящий из колбы-реактора, холодильника и колбы-приемника. В колбу-приемник наливают 25 см³ 0,1 н раствора серной кислоты; конец холодильника помещают в раствор.

Объем пробы воды для измерения концентрации NH_4^+ должен быть не менее 500 см³. Консервация пробы – табл. 2.1. Максимальный срок хранения пробы, законсервированной серной кислотой, – 48 ч.

Проведение анализа

200–250 см³ исследуемой воды ($V_{\text{П}}$) вносят в колбу-реактор, добавляют 2–3 капли раствора фенолфталеина и раствор гидроокиси натрия (концентрация NaOH – 200 г/дм³) до окрашивания раствора в розовый цвет. Колбу-реактор подсоединяют к аппарату для отгонки и начинают нагревание. Отгоняют 90–100 см³ дистиллята, отсоединяют колбу-приемник, добавляют 2–3 капли индикатора метилового красного и титруют раствором гидроокиси натрия до перехода окраски из красной в желтую.

Обработка результатов

Концентрацию аммонийного азота (C_{N} , мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$C_{\text{N}} = \frac{(25 - V) \cdot 1,4 \cdot 1000}{V_{\text{П}}} \quad (2.7.1)$$

где 25 – объем раствора 0,1 н серной кислоты в колбе-приемнике, см³; V – объем 0,1 н раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование отогнанной пробы, см³; 1,4 – масса азота, соответствующая 1 см³ 0,1 н раствора гидроокиси натрия, мг; $V_{\text{П}}$ – объем исследуемой воды, взятый для анализа, см³.

Допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 36 ГОСТ 26449.1-85.

Более точным (нижний предел обнаружения – 0,05 мг/дм³) является фотоколориметрический метод по ГОСТ 4192-82 [37].

Метод основан на способности аммиака и ионов аммония образовывать с реактивом Несслера соединение, окрашенное в желто-коричневый цвет. Интенсивность окраски раствора, пропорциональную концентрации аммиака и ионов аммония (суммарно), измеряют на фотоколориметре при длине волны 400–425 нм. При концентрации в воде аммиака и ионов аммония более 3 мг/дм³ пробу разбавляют.

Мешающее влияние жесткости устраняют добавлением к исследуемой воде раствора виннокислого калия-натрия, большого количества железа, цветности и мутности – осветлением раствора гидроокисью алюминия.

Приготовление растворов

Реактив Несслера

Обычно применяют готовый реактив Несслера – щелочной водный раствор тетраиодомеркурата (II) калия – $K_2[HgI_4] \cdot KOH$ (NaOH), но его можно приготовить в лаборатории по ГОСТ 4517-87 [38].

Безаммиачная дистиллированная вода

Дистиллированную воду проверяют на присутствие аммиака и ионов аммония – к 5 см³ воды прибавляют 0,1 см³ реактива Несслера. При обнаружении аммиака или ионов NH_4^+ (появляется желтоватое окрашивание) дистиллированную воду пропускают через колонку с активированным углем марки БАУ, катионитом в H^+ -форме или кипятят в колбе до уменьшения объема на 1/3. Проверяют на отсутствие аммиака и ионов аммония. На этой воде готовят реактивы и ее используют в анализе для разбавления пробы.

Раствор виннокислого калия-натрия

500,0 г виннокислого калия-натрия ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³. Прибавляют 5–10 см³ реактива Несслера. После осветления раствор не должен содержать ион аммония, в противном случае прибавляют еще 2–5 см³ реактива Несслера.

Раствор гидроокиси алюминия (суспензия)

125,0 г алюмокалиевых квасцов ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$) растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды, нагревают до 60 °С

и постепенно прибавляют 55 см³ 25 %-го раствора аммиака при постоянном перемешивании. Раствор отстаивают в течение 1 ч. Осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией сначала дистиллированной водой, а затем безаммиачной дистиллированной водой до отсутствия реакции на аммиак и ионы аммония.

Основной стандартный раствор хлористого аммония (для построения градуировочного графика)

2,9650 г хлористого аммония (NH₄Cl), высушенного при 100–105 °С до постоянной массы, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³. Раствор хранят в склянке из темного стекла в течение года, если нет помутнения, хлопьев, осадка. В 1 см³ раствора содержится 1 мг NH₄⁺.

Рабочий стандартный раствор хлористого аммония (для построения градуировочного графика)

50 см³ основного стандартного раствора хлористого аммония разбавляют дистиллированной водой до 1 дм³. В 1 см³ раствора содержится 0,05 мг NH₄⁺. Раствор применяют свежеприготовленным.

Подготовка к анализу и консервация пробы

Объем пробы воды для измерения концентрации NH₄⁺ должен быть не менее 500 см³. Консервация пробы – табл. 1.3. Максимальный срок хранения пробы, законсервированной серной кислотой, 48 ч.

Проведение анализа

Если исследуемая вода мутная или ее цветность выше 20°, пробу обесцвечивают добавлением гидроокиси алюминия: к 250–300 см³ пробы добавляют 2–5 см³ суспензии гидроокиси алюминия и встряхивают смесь до обесцвечивания жидкости. После осветления пробы прозрачный слой отбирают для анализа. При необходимости пробу с гидроокисью алюминия фильтруют через беззольный фильтр, предварительно промытый горячей безаммиачной дистиллированной водой до отсутствия в фильтрате реакции на аммиак и ионы аммония. При фильтровании пробы первые порции фильтрата отбрасывают.

К 50 см³ исследуемой воды или фильтрата (или к меньшему объему, содержащему не более 0,15 мг NH₄⁺ и разбавленному дистиллированной водой до 50 см³) (V_п) прибавляют 1 см³ раствора виннокислого калия-натрия, перемешивают, затем прибавляют 1 см³ реактива Несслера и снова перемешивают. Через 10 мин. измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 400–425 нм по отношению к раствору сравнения – безаммиачной дистиллированной воде, в которую добавлены те же реактивы, что и в пробу исследуемой воды. Концентрацию аммиака и ионов аммония находят по градуировочному графику.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы объемом 50 см³ вносят 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 см³ рабочего стандартного раствора хлористого аммония и разбавляют дистиллированной водой до 50 см³. Получают растворы с концентрацией NH₄⁺ 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мг/дм³. Проводят анализ и измеряют оптическую плотность, как описано в предыдущем пункте. По полученным результатам строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрации ионов аммония мг/дм³, а по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности. График должен быть прямолинейным.

Обработка результатов

Концентрацию аммиака и ионов аммония (C_{NH₄⁺}, мг/дм³), рассчитывают по формуле

$$C_{\text{NH}_4^+} = \frac{C \cdot 50}{V_{\text{п}}} \quad (2.7.2)$$

где C – концентрация, найденная по градуировочному графику, мг/дм³ NH₄⁺; 50 – объем раствора, взятый для анализа при построении градуировочного графика, см³; V_п – объем исследуемой воды, взятый для анализа, см³.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений, расхождение между которыми не должно превышать 10 %.

По ASTM D 1426-08 [39] концентрацию ионов NH₄⁺ измеряют фотоколориметрическим методом с реактивом Несслера, незначительно отличающимся от описанного выше, и с помощью ион-селективного электрода.

2.8. Измерение концентрации натрия и калия

По ГОСТ 26449.1-85 [27] концентрацию натрия и калия измеряют пламенно-фотометрическим методом (при концентрации натрия от 4 мг/дм³ до 200 мг/дм³, калия от 5 до 50 мг/дм³) и потенциометрическим методом – при концентрации натрия более 200 мг/дм³, калия – более 50 мг/дм³.

Пламенно-фотометрический метод основан на том, что при температуре выше 1800 °С присутствие в пламени горелки пламенного фотометра натрия (калия) вызывает излучение (на определенной длине волны), регистрируемое фотометром. Интенсивность излучения пропорциональна концентрации натрия (калия).

Поскольку в водной фазе продукции скважин нефтяных месторождений концентрации натрия и калия всегда значительно превышают 200 мг/дм³ и 50 мг/дм³, то основным методом измерения их концентраций в воде нефтяных промыслов является потенциометрический метод.

Сущность потенциометрического метода: концентрацию ионов натрия (калия) в исследуемой воде измеряют по величине электродвижущей силы (ЭДС) в цепи, состоящей из натрийселективного (калийселективного) электрода и электрода сравнения, погруженных в исследуемую воду. Величину ЭДС измеряют рН-метром или иономером. Влияние ионной силы исследуемой воды на ЭДС учитывают путем построения градуировочных графиков на фоне имитирующих растворов.

Приготовление растворов

Имитирующий раствор хлористого магния с концентрацией 0,7–35 г/дм³ по безводной соли (для построения градуировочного графика на натрий)

1,5–75,0 г (в зависимости от общей концентрации солей в исследуемой воде⁴) 6-водного хлористого магния ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 200 см³ дистиллированной воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³.

⁴ Общую концентрацию солей в исследуемой воде можно приблизительно рассчитать, измерив концентрацию ионов Cl^- и пересчитав ее на концентрацию NaCl .

Стандартный раствор хлористого натрия (для построения градуировочного графика на натрий)

127,1970 г NaCl, высушенного при 105 °С до постоянной массы, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³. 1 см³ раствора содержит 50 мг Na.

Имитирующий раствор хлористого натрия с концентрацией 1,3–65 г/дм³ (для построения градуировочного графика на калий)

1,3–65,0 г (в зависимости от общей концентрации солей в исследуемой воде) NaCl, высушенного при 105 °С до постоянной массы, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³.

Стандартный раствор хлористого калия (для построения градуировочного графика на калий)

1,9100 г KCl, высушенного при 105 °С до постоянной массы, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³. 1 см³ раствора содержит 1 мг K.

Подготовка к анализу и консервация пробы

Консервации пробы не требуется. Срок хранения пробы – до 1 мес.

В воде из трубопроводов и скважин содержатся углеводороды (100–2000 мг/дм³), которые могут адсорбироваться на стекле (мембране) ионоселективных электродов, приводя к неправильным показаниям. Поэтому пробу перед проведением анализа следует профильтровать через бумажный фильтр и провести экстракцию углеводородов хлороформом. В делительную воронку объемом 250–500 см³ вносят 100 см³ исследуемой воды и 100 см³ хлороформа. Закрывают делительную воронку пробкой и проводят экстракцию: делают 200 встряхиваний в течение 2–3 мин. Оставляют делительную воронку на 15 мин. для расслоения хлороформа и воды, далее сливают хлороформ, сливают 10–15 см³ воды. Оставшуюся воду фильтруют через бумажный фильтр и используют для анализа.

Построение градуировочных графиков

Диапазон концентраций натрия 1000–7000 мг/дм³

В мерные колбы объемом 100 см³ вносят 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0 см³ стандартного раствора хлористого натрия и разбавляют до 100 см³ имитирующим раствором хлористого магния соответствующей концентрации. Получают растворы с концентрацией натрия 1000; 2000; 3000; 4000; 5000; 6000; 7000 мг/дм³.

Диапазон концентраций калия 20 – 200 мг/дм³

В мерные колбы объемом 100 см³ вносят 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 16,0; 20,0 см³ стандартного раствора хлористого калия и разбавляют до 100 см³ имитирующим раствором хлористого натрия соответствующей концентрации. Получают растворы с концентрацией калия 20; 40; 60; 80; 100; 160; 200 мг/дм³.

Растворы в порядке возрастания концентраций наливают в стакан, погружают электроды и через 2 мин. измеряют ЭДС. По полученным результатам строят градуировочные графики, откладывая по оси абсцисс концентрации натрия (калия) мг/дм³, а по оси ординат – соответствующие значения ЭДС. Проверку градуировочных графиков проводят не реже одного раза в смену перед проведением анализа.

Проведение анализа

Приблизительно 100 см³ исследуемой воды наливают в стакан, погружают электроды и через 2 мин. измеряют ЭДС. Концентрацию натрия (калия) находят по градуировочному графику.

По ASTM D 3561-02 [40] концентрацию натрия и калия измеряют методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. ААС – метод количественного элементного анализа по атомным спектрам поглощения (абсорбции) излучения, основанный на способности свободных атомов анализируемого элемента избирательно поглощать оптическое излучение. Анализируемый элемент атомизируют в графитовой электрической печи или в пламени ацетилен – воздух, через слой атомных паров пропускают излучение определенной длины волны (характерной для данного элемента) и регистрируют поглощение излучения.

2.9. Измерение концентрации кальция и магния

По ГОСТ 26449.1-85 [27] концентрацию кальция измеряют комплексонометрическим методом. Кальций титруют в щелочной среде ($\text{pH} = 12$) раствором трилона Б с индикатором мурексидом (аммонийная соль пурпуровой кислоты). Влияние железа ($> 10 \text{ мг/дм}^3$) и алюминия ($> 0,1 \text{ мг/дм}^3$) устраняют добавлением триэтаноламина; никеля ($> 0,1 \text{ мг/дм}^3$), меди ($> 0,05 \text{ мг/дм}^3$) и цинка ($> 0,1 \text{ мг/дм}^3$) – добавлением сернистого натрия; марганца ($> 0,1 \text{ мг/дм}^3$) – добавлением солянокислого гидроксилamina; карбонатов и гидрокарбонатов – кипячением кислого раствора; солей аммония – кипячением щелочного раствора.

Приготовление растворов

0,05 н раствор трилона Б

Раствор готовят из стандарт-титра. 1 см^3 раствора эквивалентен 1 мг кальция. Раствор пригоден в течение 6 мес.

Мурексид

$0,10 \text{ г}$ индикатора растирают с 10 г хлористого натрия (калия). Смесь хранят в герметично закрытой банке из темного стекла.

0,1 н раствор соляной кислоты

Раствор готовят из стандарт-титра.

Раствор солянокислого гидроксилamina (10 г/дм^3)

$1,0 \text{ г}$ солянокислого гидроксилamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) растворяют в 100 см^3 бидистиллированной воды. Раствор пригоден течение 2 мес.

Раствор сульфида натрия (25 г/дм^3)

$12,5 \text{ г}$ сульфида натрия $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ или $8,8 \text{ г}$ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 см^3 бидистиллированной воды. Раствор применяют свежеприготовленным.

Раствор триэтаноламина, разбавленный 1 : 3

Раствор гидроокиси натрия (100 г/дм^3)

Подготовка к анализу и консервация пробы

Объем пробы воды для измерения концентрации кальция – не менее 400 см^3 . Если промежуток времени между отбором исследуемой воды и ее анализом менее 24 ч, консервации пробы не требуется. При хранении пробы более 24 ч ее консервируют азот-

ной или соляной кислотой до pH менее 2. Максимальный срок хранения законсервированной пробы – 1 мес.

Проведение анализа

При отсутствии в исследуемой воде железа, алюминия, меди, цинка, никеля, марганца, карбонатов и гидрокарбонатов: объем исследуемой воды, содержащий 2–20 мг кальция (V_{Π}), вносят в коническую колбу объемом 150–200 см³, добавляют 90–100 см³ дистиллированной воды, 2 см³ раствора гидроокиси натрия, 0,2–0,3 г мурексиды и титруют при интенсивном перемешивании 0,05 н раствором трилона Б до перехода окраски из розово-красной в фиолетовую.

При наличии в исследуемой воде железа, алюминия, меди, цинка, никеля и марганца к объему исследуемой воды V_{Π} перед титрованием добавляют 10 см³ раствора триэтанолamina, 1 см³ раствора сульфида натрия и 3–5 капель раствора солянокислого гидроксилamina.

При наличии в исследуемом растворе карбонатов и гидрокарбонатов к объему исследуемой воды V_{Π} добавляют 0,1 н раствор соляной кислоты в объеме, достаточном для нейтрализации общей щелочности. Раствор кипятят 1–2 мин., охлаждают до комнатной температуры и проводят титрование, как указано выше.

Обработка результатов

Концентрацию кальция (C_{Ca} , мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$C_{Ca} = \frac{V \cdot 1 \cdot 1000}{V_{\Pi}} \quad (2.9.1)$$

где V – объем 0,05 н раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³; 1 – масса кальция, соответствующая 1 см³ 0,05 н раствора трилона Б, мг; V_{Π} – объем исследуемой воды, взятый для анализа, см³.

По ГОСТ 26449.1-85 [27] концентрацию кальция можно также измерять с помощью ион-селективного электрода (при концентрации магния в растворе менее 50 мг/дм³).

Комплексонометрический метод измерения концентрации магния в присутствии кальция (ГОСТ 26449.1-85 [27]) заключается в том, что сумму кальция и магния титруют раствором трилона Б в присутствии аммонийно-аммиачного буферного раствора (pH = 9–10) с индикатором хромогеном черным (эриохром черный Т). Отдельно измеряют концентрацию кальция, как описано выше. Из объема раствора трилона Б, израсходованного на титрование суммы кальция и магния, вычитают объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция.

Приготовление растворов

0,05 н раствор трилона Б

Раствор готовят из стандарт-титра. 1 см³ раствора эквивалентен 0,6 мг магния. Раствор пригоден в течение 6 мес.

Буферный раствор

20,0 г хлористого аммония (NH₄Cl) растворяют в дистиллированной воде, добавляют 100 см³ 25 %-го раствора аммиака и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³.

Хромоген черный специальный ET-00

0,2 г индикатора растирают с 50 г хлористого натрия. Смесь хранят в герметично закрытой банке из темного стекла.

0,1 н раствор соляной кислоты

Раствор готовят из стандарт-титра.

Раствор солянокислого гидроксилamina (10 г/дм³)

1,0 г солянокислого гидроксилamina (NH₂OH · HCl) растворяют в 100 см³ бидистиллированной воды. Раствор пригоден в течение 2 мес.

Раствор сульфида натрия (25 г/дм³)

12,5 г сульфида натрия Na₂S · 9H₂O или 8,8 г Na₂S · 5H₂O растворяют в 100 см³ бидистиллированной воды. Раствор применяют свежеприготовленным.

Раствор триэтаноламина, разбавленный 1 : 3

Раствор гидроокиси натрия (100 г/дм³)

Подготовка к анализу и консервация пробы

Объем пробы воды для измерения концентрации магния – не менее 400 см³. Если промежуток времени между отбором исследуемой воды и ее анализом менее 24 ч, консервации пробы не

требуется. При хранении пробы более 24 ч ее консервируют азотной или соляной кислотой до pH менее 2. Максимальный срок хранения законсервированной пробы – 1 мес.

Проведение анализа

При отсутствии в исследуемой воде железа, алюминия, меди, цинка, никеля, марганца, карбонатов и гидрокарбонатов: объем исследуемой воды, содержащий кальций и магний в количестве, эквивалентном 0,05–1,00 ммоль (V_{Π}), вносят в коническую колбу объемом 150–200 см³, добавляют 90–100 см³ дистиллированной воды, 5 см³ буферного раствора, 0,1 г хромогена черного и титруют при интенсивном перемешивании 0,05 н раствором трилона Б до перехода окраски из вишнево-красной в синюю.

При наличии в исследуемой воде железа, алюминия, меди, цинка, никеля и марганца к объему исследуемой воды V_{Π} перед титрованием добавляют 10 см³ раствора триэтаноламина, 1 см³ раствора сульфида натрия и 3–5 капель раствора солянокислого гидроксилamina.

При наличии в исследуемом растворе карбонатов и гидрокарбонатов к объему исследуемой воды V_{Π} добавляют 0,1 н раствор соляной кислоты в объеме, достаточном для нейтрализации общей щелочности. Раствор кипятят 1–2 мин., охлаждают до комнатной температуры и проводят титрование, как указано выше.

Обработка результатов

Концентрацию магния (C_{Mg} , мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$C_{Mg} = \frac{(V_{CaMg} - V_{Ca}) \cdot 0,6 \cdot 1000}{V_{\Pi}} \quad (2.9.2)$$

где V_{CaMg} – объем 0,05 н раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция и магния, см³; V_{Ca} – объем 0,05 н раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция, см³; 0,6 – масса магния, соответствующая 1 см³ 0,05 н раствора трилона Б, мг; V_{Π} – объем исследуемой воды, взятый для анализа, см³.

По ASTM D 511-09 [41] концентрацию кальция и магния измеряют двумя методами. Метод А – комплексометрический, значительно отличающийся от описанного выше, метод Б – ААС.

2.10. Измерение концентрации железа

По ГОСТ 26449.1-85 [27] и ГОСТ 4011-72 [42] концентрацию железа измеряют фотоколориметрическими методами.

В фотоколориметрическом методе с использованием сульфосалициловой кислоты (ГОСТ 26449.1-85 [27] и ГОСТ 4011-72 [42]) ионы Fe^{3+} образуют с сульфосалицилат-ионами комплексное соединение, раствор которого в щелочной среде окрашен в желтый цвет. Fe^{2+} в условиях анализа переходит в Fe^{3+} . Интенсивность окраски, пропорциональную концентрации железа, измеряют при длине волны 400–430 нм. Диапазон измерения концентрации железа без разбавления пробы 0,10–2,00 мг/дм³. Нижний предел обнаружения 0,04 мг/дм³.

Приготовление растворов

Раствор сульфосалициловой кислоты

20,0 г сульфосалициловой кислоты растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 см³.

Раствор хлористого аммония

107,0 г хлористого аммония (NH_4Cl) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³.

Раствор аммиака, разбавленный 1 : 1

100 см³ 25 %-го раствора аммиака приливают к 100 см³ дистиллированной воды и перемешивают.

Основной стандартный раствор железозаммонийных квасцов (для построения градуировочного графика)

0,8636 г железозаммонийных квасцов ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 2,0 см³ соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³) и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³. 1 см³ раствора содержит 0,1 мг железа.

Рабочий стандартный раствор железозаммонийных квасцов (для построения градуировочного графика)

Рабочий стандартный раствор железозаммонийных квасцов готовят в день проведения анализа разбавлением основного стан-

дартного раствора железоаммонийных квасцов в 20 раз. 1 см³ раствора содержит 0,005 мг железа.

Подготовка к анализу и консервация пробы

Консервация пробы – подкисление соляной кислотой до pH менее 2 и исключение контакта с атмосферой (табл. 2.1). Максимальный срок хранения законсервированной пробы – 24 ч.

Проведение анализа

50 см³ исследуемой воды (или меньший объем, разбавленный дистиллированной водой до 50 см³) ($V_{\text{П}}$) вносят в коническую колбу объемом 100 см³. Если пробу не консервировали, то к 50 см³ исследуемой воды добавляют 0,20 см³ соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³). Пробу нагревают до кипения и упаривают до 35–40 см³, охлаждают до комнатной температуры и количественно переносят в мерную колбу объемом 50 см³. Прибавляют по 1,0 см³ раствора хлористого аммония, раствора сульфосалициловой кислоты и раствора аммиака (1 : 1), тщательно перемешивая после добавления каждого реактива. Индикаторной бумагой измеряют pH раствора, который должен быть ≥ 9 . Если pH менее 9, то по каплям прибавляют раствор аммиака (1 : 1) до pH ≥ 9 . Доводят объем раствора дистиллированной водой до 50 см³ и оставляют на 5 мин. для развития окраски. Через 5 мин. измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 400–430 нм в кюветах с толщиной рабочего слоя 2–5 см по отношению к раствору сравнения – дистиллированной воде, обработанной так же, как и проба исследуемой воды. Концентрацию железа находят по градуировочному графику.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы объемом 50 см³ вносят 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 см³ рабочего стандартного раствора железоаммонийных квасцов и разбавляют дистиллированной водой до 50 см³. Получают растворы с концентрацией железа 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мг/дм³. Проводят анализ и измеряют оптическую плотность, как описано в предыдущем пункте. По полученным результатам строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрации железа (мг/дм³), а по оси ординат – соот-

ветствующие значения оптической плотности. График должен быть прямолинейным. Градуировочный график проверяют не реже одного раза в 3 мес.

Обработка результатов

Концентрацию железа (C_{Fe} , мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$C_{\text{Fe}} = \frac{C \cdot 50}{V_{\text{П}}} \quad (2.10.1)$$

где C – концентрация, найденная по градуировочному графику, мг/дм³ Fe; 50 – объем раствора, взятый для анализа при построении градуировочного графика, см³; $V_{\text{П}}$ – объем исследуемой воды, взятый для анализа, см³.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений, расхождение между которыми не должно превышать 25 %.

Фотоколориметрический метод с использованием ортофенантролина: ионы Fe^{2+} образуют с ортофенантролином комплексное соединение, раствор которого окрашен в оранжево-красный цвет. Интенсивность окраски, пропорциональную концентрации железа, измеряют при длине волны 490–500 нм. Ионы Fe^{3+} восстанавливают до Fe^{2+} в кислой среде солянокислым гидроксиламином. Окраска быстро развивается при pH 3,0–3,5 в присутствии избытка ортофенантролина и устойчива в течение нескольких дней. Диапазон измерения концентрации железа без разбавления пробы 0,05–2,0 мг/дм³. Нижний предел обнаружения 0,02 мг/дм³.

Приготовление растворов

Раствор ортофенантролина

0,10 г моногидрата ортофенантролина ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) растворяют в 100 см³ дистиллированной воды, подкисленной 2–3 каплями концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³). Реактив хранят в холодильнике в темной склянке с притертой пробкой. 1 см³ реактива связывает в комплекс 0,1 г железа.

10 %-й раствор солянокислого гидроксиламина

10,0 г солянокислого гидроксиламина ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 100 см³.

Буферный раствор

250,0 г уксуснокислого аммония ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) растворяют в 150 см³ дистиллированной воды, добавляют 70 см³ ледяной уксусной кислоты (99,8 %) и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³.

Основной стандартный раствор железоаммонийных квасцов (для построения градуировочного графика)

Готовят так же, как в методе с использованием сульфосалициловой кислоты (см. выше).

Рабочий стандартный раствор железоаммонийных квасцов (для построения градуировочного графика)

Готовят так же, как в методе с использованием сульфосалициловой кислоты (см. выше).

Подготовка к анализу и консервация пробы

Консервация пробы – подкисление соляной кислотой до pH менее 2 и исключение контакта с атмосферой (табл. 2.1). Максимальный срок хранения законсервированной пробы – 24 ч.

Проведение анализа

Определению мешают цианиды, нитриты, полифосфаты, хром и цинк при концентрации, в 10 раз превышающей концентрацию железа; кобальт и медь при концентрации более 5 мг/дм³; никель при концентрации 2 мг/дм³. Предварительное кипячение воды с кислотой превращает полифосфаты в ортофосфаты, добавлением гидроксилamina устраняют мешающее влияние окислителей. Мешающее влияние меди уменьшается при pH 2,5–4,0.

При отсутствии полифосфатов исследуемую воду тщательно перемешивают и отбирают 25 см³ (или меньший объем, разбавленный дистиллированной водой до 25 см³) ($V_{\text{П}}$) в мерную колбу объемом 50 см³. Если при отборе пробы исследуемая вода была подкислена, то ее нейтрализуют 25 %-м раствором аммиака до pH = 4–5, контролируя pH-метром или индикаторной бумагой. Добавляют 1 см³ 10 %-го раствор солянокислого гидроксилamina, 2,0 см³ буферного раствора и 1 см³ раствора ортофенантролина. После прибавления каждого реактива раствор перемешивают, затем доводят объем раствора дистиллированной водой до 50 см³, тщательно перемешивают и оставляют на 20 мин. для развития

окраски. Через 20 мин. измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 490–500 нм в кюветах с толщиной рабочего слоя 2–5 см по отношению к раствору сравнения – дистиллированной воде, обработанной так же, как и проба исследуемой воды. Концентрацию железа находят по градуировочному графику.

В присутствии полифосфатов 25 см³ исследуемой пробы помещают в плоскодонную колбу объемом 100–150 см³, прибавляют 1 см³ концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³), нагревают до кипения и упаривают до 15–20 см³. После охлаждения раствора его переносят в мерную колбу на 50 см³, добавляют дистиллированную воду до объема примерно 25 см³ и 25 %-м раствором аммиака доводят pH до 4–5, контролируя pH-метром или индикаторной бумагой. Далее прибавляют реактивы и проводят анализ, как при отсутствии полифосфатов.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы объемом 50 см³ вносят 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 10,0; 20,0 см³ рабочего стандартного раствора железоаммонийных квасцов и разбавляют дистиллированной водой до 25 см³. Проводят анализ и измеряют оптическую плотность, как описано в предыдущем пункте. Получают растворы с концентрацией железа 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 1,0; 2,0 мг/дм³. По полученным результатам строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрации железа мг/дм³, а по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности. График должен быть прямолинейным. Градуировочный график проверяют не реже одного раза в 3 мес.

Обработка результатов

Концентрацию железа (C_{Fe} , мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$C_{\text{Fe}} = \frac{C \cdot 50}{V_{\text{п}}} \quad (2.10.2)$$

где C – концентрация, найденная по градуировочному графику, мг/дм³ Fe; 50 – объем раствора, взятый для анализа при построении градуировочного графика, см³; $V_{\text{п}}$ – объем исследуемой воды, взятый для анализа, см³.

За результат анализа принимают среднее арифметическое

двух параллельных измерений, расхождение между которыми не должно превышать 25 %.

Фотоколориметрический метод с использованием 2,2-дипиридила: ионы Fe^{2+} образуют с 2,2-дипиридилем комплексное соединение, раствор которого окрашен в красный цвет. Интенсивность окраски, пропорциональную концентрации железа, измеряют при длине волны 540 нм. Ионы Fe^{3+} восстанавливают до Fe^{2+} солянокислым гидроксиламином. Окраска развивается быстро и устойчива в течение нескольких дней. Диапазон измерения концентрации железа без разбавления пробы 0,05–2,0 мг/дм³. Нижний предел обнаружения 0,02 мг/дм³.

Приготовление растворов

0,1 %-й раствор 2,2-дипиридила

0,10 г 2,2-дипиридила растворяют в 5,0 см³ этилового спирта и разбавляют дистиллированной водой до 100 см³.

10 %-й раствор солянокислого гидроксиламина

10,0 г солянокислого гидроксиламина ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 100 см³.

Буферный раствор

250,0 г уксуснокислого аммония ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) растворяют в 150 см³ дистиллированной воды, добавляют 70 см³ ледяной уксусной кислоты (99,8 %) и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³.

Основной стандартный раствор железоаммонийных квасцов (для построения градуировочного графика)

Готовят так же, как в методе с использованием сульфосалициловой кислоты (см. выше).

Рабочий стандартный раствор железоаммонийных квасцов (для построения градуировочного графика)

Готовят так же, как в методе с использованием сульфосалициловой кислоты (см. выше).

Подготовка к анализу и консервация пробы

Консервация пробы – подкисление соляной кислотой до pH менее 2 и исключение контакта с атмосферой (табл. 2.1). Максимальный срок хранения законсервированной пробы – 24 ч.

Проведение анализа

Исследуемую воду тщательно перемешивают и отбирают 25 см³ (или меньший объем, разбавленный дистиллированной водой до 25 см³) (V_{Π}) в мерную колбу объемом 50 см³. Добавляют 1 см³ 10 %-го раствор солянокислого гидроксилamina, 2,0 см³ буферного раствора и 1 см³ 0,1 %-го раствора 2,2-дипиридила. После прибавления каждого реактива раствор перемешивают, затем доводят объем раствора дистиллированной водой до 50 см³, тщательно перемешивают и оставляют на 20 мин. для развития окраски. Через 20 мин. измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 540 нм в кюветах с толщиной рабочего слоя 2–5 см по отношению к раствору сравнения – дистиллированной воде, обработанной так же, как и проба исследуемой воды. Концентрацию железа находят по градуировочному графику.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы объемом 50 см³ вносят 0,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 см³ рабочего стандартного раствора железоаммонийных квасцов и разбавляют дистиллированной водой до 25 см³. Проводят анализ и измеряют оптическую плотность, как описано в предыдущем пункте. Получают растворы с концентрацией железа 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мг/дм³. По полученным результатам строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрации железа мг/дм³, а по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности. График должен быть прямолинейным. Градуировочный график проверяют не реже одного раза в 3 мес.

Обработка результатов

Концентрацию железа (C_{Fe} , мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$C_{Fe} = \frac{C \cdot 50}{V_{\Pi}} \quad (2.10.3)$$

где C – концентрация, найденная по градуировочному графику,

мг/дм³ Fe; 50 – объем раствора, взятый для анализа при построении градуировочного графика, см³; V_{Π} – объем исследуемой воды, взятый для анализа, см³.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений, расхождение между которыми не должно превышать 25 %.

По ASTM D 1068-10 [43] концентрацию железа измеряют методом ААС (методы А и В) и фотоколориметрическим методом (метод С) с батофенантролином (4,7-дифенил-1,10-фенантролин), который незначительно отличается от описанного выше метода с ортофенантролином.

2.11. Измерение концентрации бария

По ГОСТ Р 51309-99 [44] концентрацию бария измеряют методом ААС с электротермической атомизацией и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Метод АЭС (метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой) не отличается от метода ААС в части приготовления растворов, подготовки к анализу и консервации пробы; отличие – в аппаратном оформлении, в диапазоне измерения и в градуировке прибора.

Приготовление растворов

0,3 н раствор азотной кислоты

В мерную колбу объемом 1 дм³ вносят 100,0 см³ бидистиллированной воды и приливают 15 см³ концентрированной азотной кислоты (плотность 1,4 г/см³). После охлаждения до комнатной температуры раствор разбавляют бидистиллированной водой до 1 дм³ и тщательно перемешивают. Раствор пригоден в течение 3 мес.

Кислота азотная, разбавленная 1 : 1

В мерную колбу объемом 1 дм³ вносят 100,0 см³ бидистиллированной воды и осторожно приливают 500,0 см³ концентрированной азотной кислоты (плотность 1,4 г/см³). После охлаждения до комнатной температуры раствор разбавляют бидистиллированной

ной водой до 1 дм³ и тщательно перемешивают. Раствор пригоден в течение 6 мес.

Модификатор матрицы

При определении многих легколетучих элементов для увеличения температуры озоления пробы и разделения пиков атомного и фонового поглощения используют химические модификаторы (модификаторы матрицы). Универсальными модификаторами являются растворы нитрата палладия и нитрата магния. Допускается применение других модификаторов или их смеси – по рекомендациям производителей приборов.

Раствор нитрата палладия, концентрация 1 г/дм³

В термостойкий стакан помещают 1,00 г порошкообразного палладия, добавляют 5 см³ концентрированной азотной кислоты (плотность 1,4 г/см³) и нагревают на электроплитке с закрытой спиралью до полного растворения металла. После охлаждения раствор фильтруют в мерную колбу объемом 1 дм³, промывают фильтр несколькими порциями 0,3 н раствора азотной кислоты и доводят им объем раствора до 1 дм³.

Раствор нитрата магния, концентрация 1 г/дм³

5,19 г нитрата магния (Mg(NO₃)₂) растворяют в 0,3 н растворе азотной кислоты и доводят им объем раствора до 1 дм³.

Градуировочные растворы

Градуировочные растворы готовят разбавлением государственного стандартного образца (ГСО) водного раствора бария в соответствии с инструкцией по применению ГСО. Градуировочные растворы должны охватывать весь рабочий диапазон измерения концентрации бария. Их число должно быть не менее трех. Сроки хранения градуировочных растворов зависят от концентрации бария.

Концентрация бария, мг/дм ³	Срок хранения
от 100 до 10	не более 2 мес.
от 10 до 1	не более 1 мес.
от 1 до 0,1	не более 7 сут.
менее 0,1	не более 8 ч

Растворы хранят при температуре 4–8 °С.

Холостая проба

0,3 н раствор азотной кислоты.

Подготовка к анализу и консервация пробы

Объем пробы воды для измерения концентрации бария должен быть не менее 200 см³. Если измерение проводят более чем через 5 ч после отбора, ее консервируют, добавляя на 200 см³ воды 3 см³ концентрированной азотной кислоты (плотность 1,4 г/см³). Максимальный срок хранения законсервированной пробы – 14 сут. Проба не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света.

Проведение анализа

Установку оптимального режима измерений и измерение концентрации бария проводят в соответствии с руководством по эксплуатации спектрофотометра. Аликвотную часть подготовленной пробы исследуемой воды вводят дозирующим устройством в графитовую печь спектрофотометра. Нагревание пробы проводят в токе инертного газа (аргона) по программе, включающей высушивание, озоление, атомизацию пробы и отжиг печи. Измерение атомного поглощения проводят не менее двух раз. Измеряют значение атомного поглощения холостой пробы.

Обработка результатов измерений

По значениям атомного поглощения бария в пробе исследуемой воды и в холостой пробе определяют концентрацию бария, используя градуировочную зависимость. За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений. Если пробу исследуемой воды разбавляли, то полученный результат умножают на кратность разбавления.

Результат измерения представляют в виде $C_{Ba} \pm \Delta$, мг/дм³, где C_{Ba} – концентрация бария, мг/дм³; Δ – абсолютная погрешность определения концентрации бария, мг/дм³ при доверительной вероятности $P = 0,95$. Значение Δ рассчитывают по формуле $\Delta = 0,01 \cdot 30 \cdot C_{Ba}$, где 30 – относительная погрешность измерения бария при концентрации от 0,01 до 0,2 мг/дм³. Если пробу исследуемой воды разбавляли (не более чем в 100 раз), то значение Δ умножают на кратность разбавления.

По ASTM D 3651-07 [45] концентрацию бария (от 1 до 5 мг/дм³) измеряют методом ААС; по ASTM D 3986-07 [46] – методом АЭС.

2.12. Измерение концентрации стронция

Эмиссионный пламенно-фотометрический метод измерения концентрации стронция по ГОСТ 23950-88 [47] основан на измерении интенсивности излучения наиболее чувствительной резонансной линии стронция 460,7 нм при возбуждении его в пламени ацетилен – воздух или пропан – воздух. Влияние мешающих компонентов устраняют добавлением в пробу хлористых солей кальция или лантана. Предел обнаружения составляет 0,5 мг/дм³. Диапазон измерений 0,5–10 мг/дм³, при концентрации стронция более 10 мг/дм³ пробу разбавляют дистиллированной водой.

Приготовление растворов

Раствор хлористого кальция

547,0 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³. Концентрация кальция – 100 г/дм³.

Раствор хлористого лантана

267,0 г $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ лантана растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³. Концентрация лантана – 100 г/дм³.

Основной стандартный раствор азотнокислого стронция (для построения градуировочного графика)

0,2410 г $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ растворяют в 50 см³ дистиллированной воды, содержащей азотную кислоту (5 см³ разбавленной 1 : 2 азотной кислоты на 1 дм³ дистиллированной воды), доводят объем раствора этой водой до 100 см³. В 1 см³ раствора содержится 1 мг стронция. Раствор пригоден в течение 1 года.

Рабочий стандартный раствор азотнокислого стронция (для построения градуировочного графика)

Рабочий стандартный раствор азотнокислого стронция готовят разбавлением в 10 раз основного стандартного раствора азотнокислого стронция дистиллированной водой, в которую добавлена азотная кислота из расчета 10 см³ кислоты, разбавленной 1 : 5, на 1 дм³ дистиллированной воды. В 1 см³ раствора содержится 0,1 мг стронция.

Подготовка к анализу и консервация пробы

Объем пробы воды для измерения концентрации стронция должен быть не менее 100 см³. Пробы консервируют добавлением 1 см³ разбавленной (1 : 5) азотной кислоты к 100 см³ пробы. Максимальный срок хранения законсервированной пробы – 72 ч.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы объемом 1 дм³ вносят 5; 10; 25; 50; 100 см³ рабочего стандартного раствора азотнокислого стронция, добавляют по 10 см³ разбавленной (1 : 5) азотной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до 1 мм³. Получают растворы с концентрацией стронция 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 мг/дм³. К 100 см³ каждого раствора добавляют по 2 см³ раствора хлористого кальция или по 1 см³ раствора хлористого лантана. Растворы с помощью распылителя подают в пламя горелки и регистрируют интенсивность излучения стронция. Измерения проводят в порядке возрастания концентрации стронция. По полученным результатам строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрации стронция мг/дм³, а по оси ординат – соответствующие значения интенсивности излучения.

Используют пламя ацетилен – воздух или пропан – воздух. Воздух подают под давлением 1,0–1,5 атм. при постоянном контроле стабильности его подачи по манометру. Количество подаваемого в горелку горючего газа контролируют по величине и устойчивости синего конуса пламени.

Проведение анализа

К 100 см³ исследуемой воды добавляют 2 см³ раствора хлористого кальция или 1 см³ раствора хлористого лантана и тщательно перемешивают. Раствор с помощью распылителя подают в пламя горелки и регистрируют интенсивность излучения стронция. Концентрацию стронция находят по градуировочному графику.

По ASTM D 3352-08a [48] концентрацию стронция измеряют методом ААС.

2.13. Измерение концентрации низших жирных кислот

Знание концентраций НЖК важно для прогнозирования образования минеральных отложений по двум причинам. Первая – НЖК при измерении концентрации HCO_3^- по ГОСТ 26449.1-85 [27] или ASTM D 3875-08 [33] связывают сильную кислоту так же, как и гидрокарбонаты. Это приводит к завышению результата измерения концентрации HCO_3^- на величину концентрации НЖК (раздел 2.6). Вторая – некоторые НЖК, в частности уксусная кислота, образуют комплексы с Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} [25], что приводит к повышению растворимости сульфатов и карбонатов этих металлов в присутствии НЖК.

Методика совместного (в одном эксперименте) измерения концентрации всех⁵ НЖК (суммарно, как CH_3COOH) и щелочности приведена в разделе 2.6.

Суммарную концентрацию всех НЖК измеряют также методом газовой хроматографии [36] или отгонкой этих кислот из исследуемой воды (после подкисления фосфорной кислотой) и титрованием отгона раствором гидроокиси натрия в присутствии фенолфталеина [49].

Для раздельного определения НЖК применяют газо-адсорбционную хроматографию [49], газожидкостную хроматографию (ГЖХ) [50], высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ), капиллярный электрофорез.

Ниже приведена методика определения качественного и количественного состава НЖК методом ГЖХ.

Анализ проводят с использованием газового хроматографа Shimadzu GC-2010 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) (или подобного оборудования) и многофункционального инжектора Optic-3. Разделение проводят на колонке Zebron ZB-FFAP (длина 50 м, внутренний диаметр 0,32 мм, пленка фазы 0,5 мкм) при программировании температуры: начальная температура 50 °С (3 мин), повышение до 230 °С со скоростью 15 °С/мин. Газ-носитель – гелий, линейная скорость 40 см/с, делитель потока 1 : 10. Температура ПИД 250 °С.

Хроматограф калибруют по растворам стандартов уксусной,

⁵ Словом «все» здесь обозначены НЖК, характерные для вод нефтяных месторождений.

пропионовой, изовалериановой и капроновой кислот с концентрацией 1, 10, 30, 50 и 100 мг/дм³. 0,005 см³ раствора стандартов НЖК (или пробы воды) наливают в микропробирку и помещают в инжектор Optic-3. Температурная программа инжектора: начальная температура 40 °С (10 с), повышение со скоростью 20 °С/с до 230 °С. После анализа стеклянный вкладыш с микропробиркой вынимают из инжектора и заменяют на новый.

Типичная хроматограмма растворов стандартов НЖК показана на рис. 2.6.

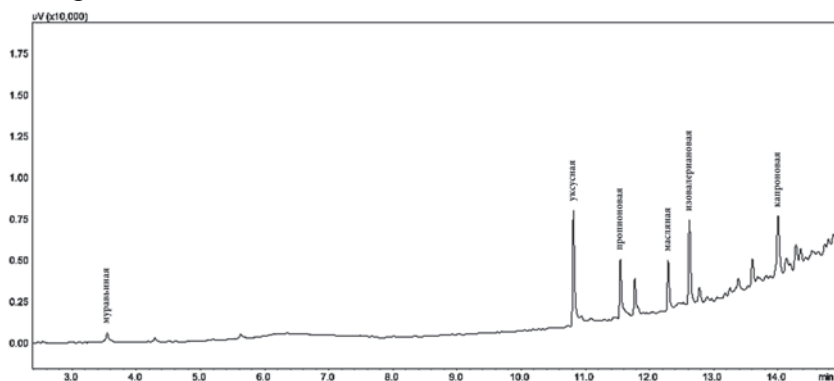


Рис. 2.6. Хроматограмма растворов стандартов НЖК

Типичная хроматограмма водной фазы продукции скважин нефтяных месторождений приведена на рис. 2.7.

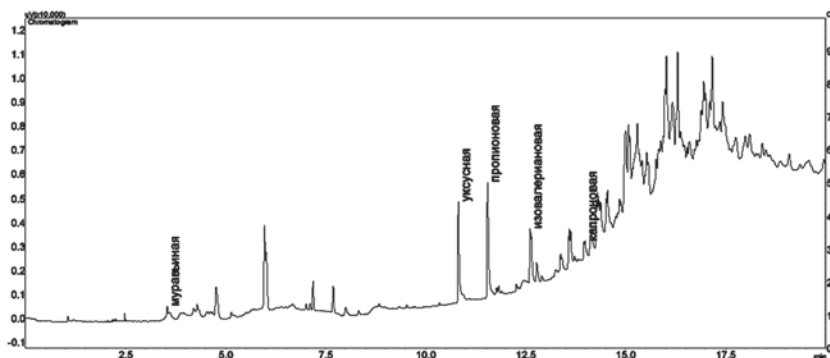


Рис. 2.7. Хроматограмма воды из добывающей скважины Пильтун-Астохского месторождения (о. Сахалин, шельф)

В табл. 2.3 в качестве примера приведены качественные и количественные составы НЖК в воде из добывающих скважин Пильтун-Астохского месторождения.

Таблица 2.3

**Концентрации НЖК в воде из добывающих скважин
Пильтун-Астохского месторождения**

Сква- жина	Концентрация НЖК, мг/дм ³				
	Уксусная	Пропионовая	Масляная	Изовале- риановая	Капроновая
1	33,1 ± 10,7	2,7 ± 0,9	0,5 ± 0,1	1,3 ± 0,5	1,6 ± 0,7
2	24,1 ± 3,6	4,6 ± 0,6	0	2,4 ± 0,7	2,0 ± 0,2
3	8,9 ± 3,9	4,1 ± 1,4	0,1	2,5 ± 0,1	1,0 ± 0,2

2.14. Анализ минеральных отложений

Методы рентгенофазового анализа (РФА) [51] и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа [52] позволяют быстро определить качественный и количественный состав солеотложений.

Перед проведением анализа образец отложений промывают горячим толуолом до обесцвечивания промывающего раствора для удаления нефти и асфальтенов, далее подсушивают на воздухе в течение 15 мин., затем в сушильном шкафу при 105 °С до постоянного веса (удаление толуола и влаги) и измельчают.

РФА (для идентификации веществ) проводят по методу Брег-Брентано с вращением образца. Метод ЭДРФА основан на регистрации характеристического излучения атомов элементов, возбужденных потоком γ -излучения анода рентгеновской трубки. ЭДРФА дает количественное содержание элементов в исследуемом образце. Расчет концентраций веществ проводят на основе данных РФА с использованием программного обеспечения спектрометра.

Если методы РФА и ЭДРФА недоступны, то определить состав солеотложений можно химическим методом [53–55]. На рис. 2.8 приведена схема систематического количественного анализа солеотложений по [53–55]. Схема анализа составлена на основе предположения, что основными компонентами солеотложений

являются CaCO_3 , FeCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , FeS и механические примеси, представленные диоксидом кремния (песком). После проведения анализов по схеме рис. 2.8 можно с достаточной для практических целей точностью рассчитать содержание указанных веществ в образце солеотложений. Коротко остановимся на тех анализах, которые недостаточно описаны на рис. 2.8.

Определение сульфида железа

В мерную колбу объемом 100 см^3 переносят $\sim 0,1 \text{ г}$ солеотложений, добавляют 30 см^3 $0,05 \text{ н}$ раствора йода и выдерживают 20 мин. Затем добавляют 10 см^3 HCl (1 : 1), содержимое колбы разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3 и помещают на 30 мин. в темное место. Титруют $0,1 \text{ н}$ раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования несколько капель раствора крахмала.

Определение диоксида кремния (песка)

Нерастворимый в HCl остаток смешивают с пятикратным количеством Na_2CO_3 , заворачивают в папиросную бумагу, помещают в фарфоровый тигель, на дно которого положена вчетверо сложенная фильтровальная бумага, смоченная водой (для предупреждения действия соды на тигель), сплавляют 15–20 мин. при $450\text{--}500^\circ\text{C}$ и охлаждают. Полученный спек переводят в стакан, добавляют 1 г Na_2CO_3 , разбавляют раствор до 100 см^3 дистиллированной водой и кипятят 10 мин. Отфильтровывают углекислые соли через бумажный фильтр, промывают 1%-м раствором Na_2CO_3 . Фильтр с осадком высушивают, озоляют в том же тигле, слабо прокаливают, смешивают с содой, повторно сплавляют и выщелачивают водой. Отфильтровывают углекислые соли через бумажный фильтр, предварительно высушенный до постоянной массы, промывают 1%-м раствором Na_2CO_3 . Осадок с фильтром высушивают при 105°C до постоянной массы и после охлаждения в эксикаторе взвешивают.

Определение Fe^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} из раствора

Подходят любые широко распространенные методы (см. выше), в том числе наборы для экспресс-анализов (HACH , CHEMetric и др.).

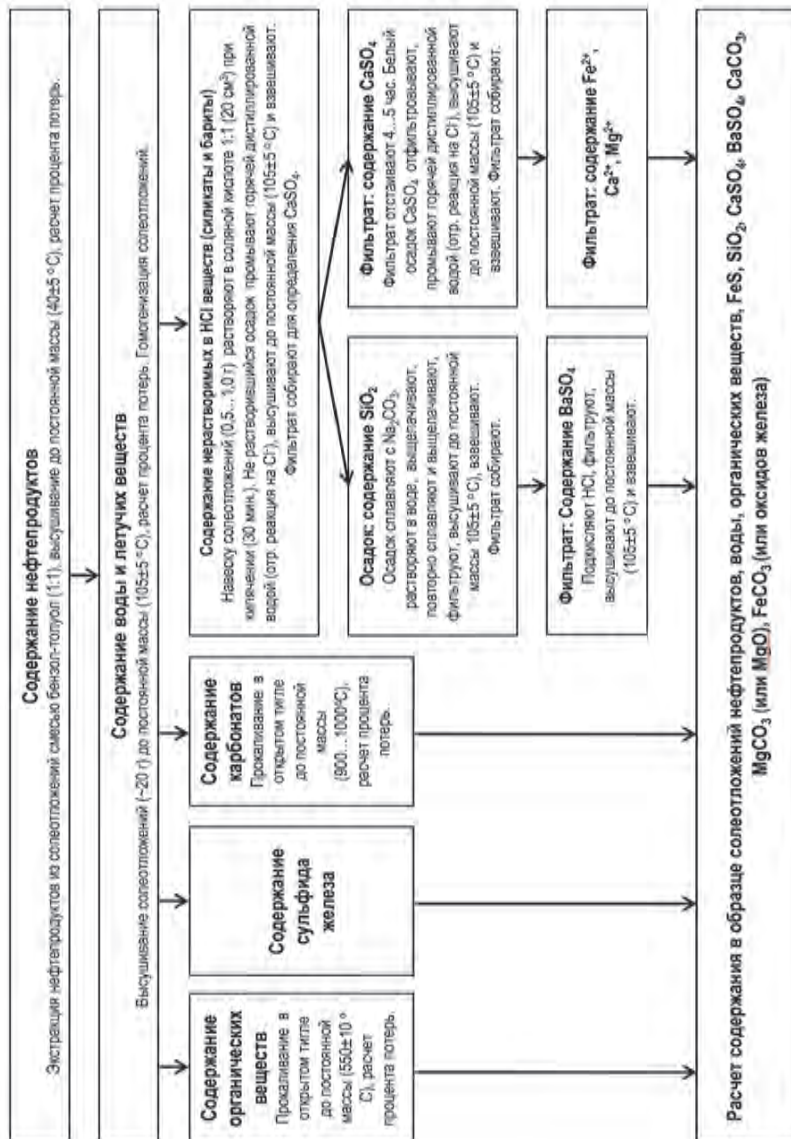


Рис. 2.8. Схема систематического количественного анализа солеотложений по [53–55]

Глава 3. Механизм и кинетика роста кристаллов

3.1. Кристаллы. Их структура и основные свойства

Кристаллы – это твердые тела, атомы или молекулы которых занимают определенные, упорядоченные положения в пространстве. Кристаллические твердые тела обладают анизотропией – зависимостью физических свойств от направления внутри кристалла. К числу таких свойств относятся механическая прочность, коэффициент теплового расширения, электро- и теплопроводность, показатель преломления света и пр. [56].

В зависимости от природы частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, различают четыре типа твердых кристаллов: ионные, атомные (валентные), молекулярные и металлические.

Кристаллы солей, образующихся в промысловых системах нефтегазодобывающих предприятий, относятся к ионному типу. В узлах кристаллической решетки ионных кристаллов размещаются правильно чередующиеся положительные и отрицательные ионы, между которыми действуют главным образом силы электростатического взаимодействия, осуществляющие ионную связь [56].

Характерной особенностью кристаллов является строго определенное, периодически повторяющееся в трех измерениях расположение ионов, атомов или молекул, образующих кристаллическую решетку. Этим расположением определяется внешняя форма кристаллов, специфичная для каждого вещества [57].

Кристаллические тела делятся на монокристаллы и поликристаллы. Монокристаллы часто обладают геометрически правильной внешней формой и периодически повторяющейся внутренней структурой во всем объеме. Поликристалл представляет собой совокупность сросшихся друг с другом хаотически ориентированных более мелких кристаллов. Каждый маленький кристалл анизотропен, но поликристаллическое тело, как правило, изотропно [56]. Отложения минеральных солей в условиях нефтепромысловых систем являются поликристаллическими телами.

Вещества, имеющие подобные кристаллические решетки, при кристаллизации из растворов могут выделяться совместно, образуя объединенные или смешанные кристаллы переменного

состава. Такие вещества называются изоморфными, а само явление – изоморфизмом [57]. Изоморфизм является важным явлением для понимания механизмов образования минеральных солей и прогнозирования их образования в нефтепромысловых системах.

Характерной особенностью минералов группы кальцита является склонность к образованию изоморфных смесей и двойных солей. В кальцитовом ряду согласно соотношениям размеров ионных радиусов катионов Mg^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{2+} широко замещают друг друга. Точно так же карбонаты Fe^{2+} и Mn^{2+} образуют непрерывный ряд изоморфных смесей. Что касается ионов кальция, то этот элемент в силу существенного отличия его ионного радиуса от предыдущих катионов (за исключением Mn^{2+}) может образовывать лишь двойные соли с ними. Ионы кальция и магния (или другие малые катионы) в кристаллических решетках располагаются попеременно вдоль тройной оси [58]. В реальных нефтепромысловых системах это приводит к совместному осаждению (соосаждению) карбонатов кальция и магния, а также магния и железа. При этом вода может и не быть пересыщена, например, по ионам магния. Таким образом, количество образовавшихся солей может быть значительно больше рассчитанного по индексам насыщения (главы 4 и 5) для различных карбонатов по отдельности.

В зависимости от термодинамических условий (температуры, давления и др.) одно и то же вещество может образовывать разные по симметрии и форме кристаллы. Эти формы, называемые полиморфными модификациями, принято обозначать α , β , γ и т.д., α обычно относится к модификации, стабильной при наиболее низкой температуре.

Явление полиморфизма объясняется возможностью деформации и изменения ионных (атомных) сфер по величине при изменении термодинамических параметров – в зависимости от степени деформированности ионные (или атомные) сферы могут по-разному группироваться, образуя различные кристаллические структуры [57].

В [59] исследовали кристаллизацию $CaCO_3$ при смешивании 1 М растворов Na_2CO_3 и $CaCl_2$ за процессом кристаллизации наблюдали с помощью энергодисперсионного рентгеновского диф-

рактометра. Несмотря на то, что существуют три полиморфные модификации CaCO_3 (арагонит, ватерит и кальцит), кальцит был единственной кристаллической фазой в конце всех экспериментов. Кристаллизация протекала в две стадии. На первой стадии аморфный CaCO_3 кристаллизовался в виде промежуточной модификации ватерита, на второй происходила перекристаллизация ватерита в кальцит. Показано, что скорости распада ватерита и роста кальцита (α , ед. изм.) увеличиваются со временем (рис. 3.1).

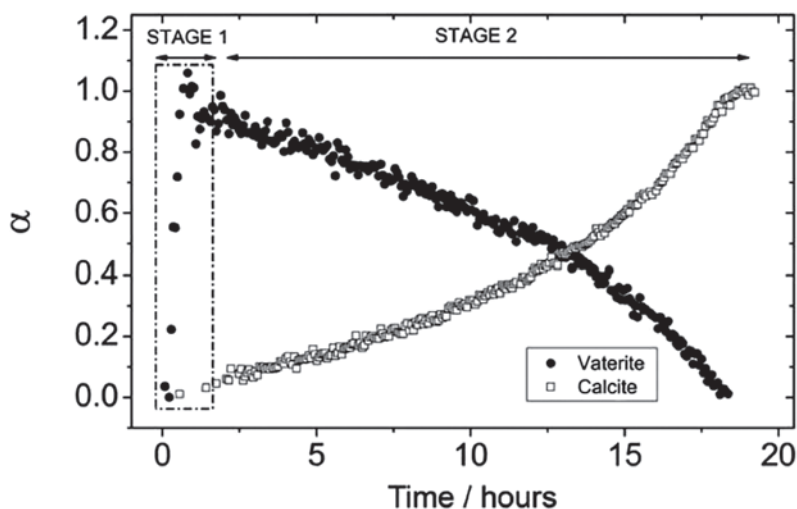


Рис. 3.1. Перекристаллизации ватерита в кальцит при температуре $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ [59]

В [60, 61] приведена микрофотография (сканирующая электронная микроскопия) – рис. 3.2 – процесса кристаллизации CaCO_3 из пересыщенного раствора. На данной стадии в растворе одновременно присутствуют кристаллы ватерита (шарообразной формы) и кальцита (кубической формы).

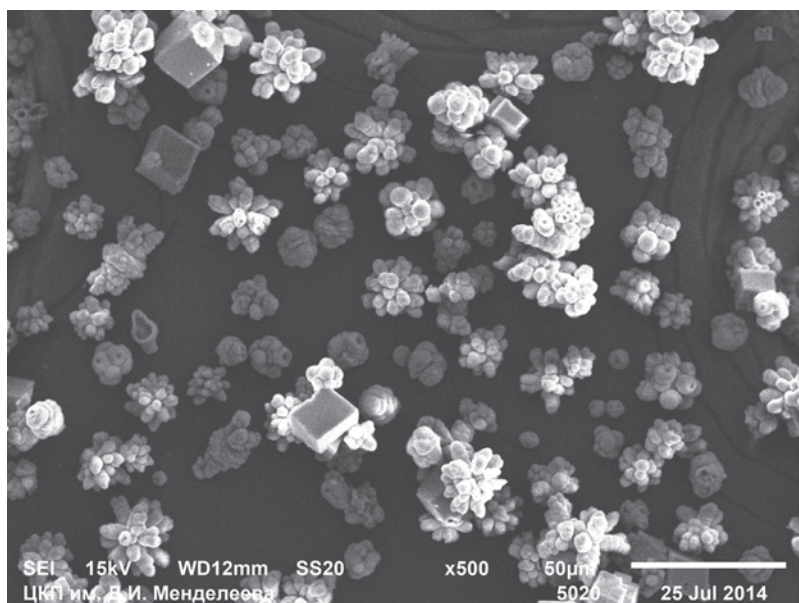


Рис. 3.2. Микрофотография СЭМ кристаллов ватерита (сферической формы) и кальцита (кубической формы) при кристаллизации CaCO_3 из пересыщенного раствора [60, 61] (напечатано с разрешения авторов)

Авторами [62] в лабораторных экспериментах установлено, что в интервале температуры 60–100 °С слой сидерита (FeCO_3) не является защитным для предотвращения коррозии углеродистой стали, но при дальнейшем повышении температуры FeCO_3 претерпевает морфологические изменения, уплотняется и приобретает защитные функции.

Таким образом, явление полиморфизма минеральных солей играет важную роль при образовании минеральных отложений в нефтепромысловых системах.

Все кристаллические вещества обладают способностью в той или иной степени растворяться в различных жидкостях. В нефтегазодобывающей промышленности вода при пластовых температуре и давлении растворяет минералы горных пород, насыщаясь при этом ионами солей, которые при изменении термодинамических условий выделяются из раствора в виде твердых кристаллов. Растворение твердых тел сопровождается тепловым эффектом: чаще всего поглощением тепла, реже – его выделением.

ем. Процесс кристаллизации вещества из раствора, являющийся в некотором смысле обратным процессу растворения, также сопровождается тепловым эффектом, но обратным по знаку тепловому эффекту при растворении.

Растворимость различных солей отличается как по абсолютному значению, так и по характеру зависимости ее от температуры. В табл. 3.1 приведены значения растворимости (в г на 100 г H₂O) некоторых солей при 20 °С [57, 63, 64].

Таблица 3.1

Растворимость некоторых солей в воде при 20 °С

Соль	Растворимость, г/100 г воды	Соль	Растворимость, г/100 г воды
AgNO ₃	222,0	KClO ₃	7,4
(NH ₄) ₂ SO ₄	75,4	CaCO ₃	$6,5 \times 10^{-3}$
NaCl	36,0	BaSO ₄	$2,85 \times 10^{-4}$

Влияние температуры на растворимость различных солей сильно различается. С повышением температуры растворимость одних солей увеличивается (BaSO₄) или проходит через максимум (CaSO₄) – рис. 3.3, других – уменьшается (CaCO₃, BaCO₃, SrCO₃).

При добыче нефти и газа в отсутствии нагревания продукции скважин происходит постепенное снижение ее температуры, соответственно увеличивается вероятность образования BaSO₄.

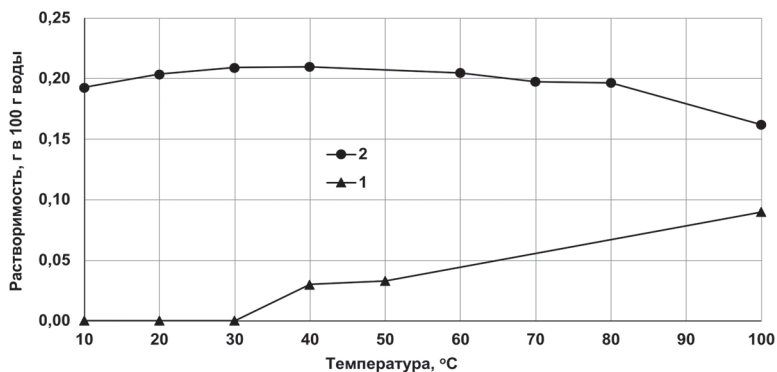


Рис. 3.3. Зависимость растворимости BaSO₄ (1) и CaSO₄ · 2H₂O (2) в дистиллированной воде от температуры

3.2. Движущая сила кристаллизации

Изменение энергии системы в процессе кристаллизации может быть описано изменением изобарно-изотермического потенциала $\Delta G(P, T)$, изохорно-изотермического потенциала $\Delta F(V, T)$ или с помощью химических потенциалов вещества в двух состояниях. Кристаллизация как процесс фазового превращения возможна лишь при наличии движущей силы, обеспечивающей неравновесность процесса.

Для изобарного процесса

$$\Delta G = \Delta F + P \cdot \Delta V \quad (3.1)$$

Для изотермического процесса

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3.2)$$

Условие протекания самопроизвольного изобарно-изотермического процесса $\Delta G < 0$; изохорного процесса $\Delta F < 0$ [65].

Термодинамическое равновесие фаз описывается также при помощи химических потенциалов в двух состояниях. Химический потенциал данной фазы равен работе, которую нужно совершить, чтобы изменить число частиц (атомов или молекул) в этой фазе на 1. Поэтому μ_j ($j = k$ (кристалл), s (среда), p (пар), $ж$ (жидкость)) называют также химическим потенциалом частицы в соответствующей фазе. Величину μ_j можно записать в виде суммы

$$\mu_j = U_j - T \cdot S_j + P \cdot V_j \quad (3.3)$$

где U_j – внутренняя энергия, или потенциальная энергия взаимодействия; S_j – энтропия; V_j – удельный объем фазы в расчете на одну частицу.

Химический потенциал характеризует способность компонента выделяться из одной фазы при данных условиях. Если потенциал вещества в кристаллическом состоянии μ_k , а потенциал того же вещества в окружающей среде (в паре, растворе, расплаве) μ_c , то при фазовом равновесии (вблизи плоской поверхности раздела)

$$\mu_k = \mu_c \quad (3.4)$$

Разность $\Delta\mu = \mu_c - \mu_k$ может служить мерой этого отклонения. Условие кристаллизации:

$$\Delta\mu > 0 \quad (3.5)$$

Для кристаллизации из газовой фазы пользуются выражением

$$\Delta\mu = RT \cdot \ln(P / P_e) \quad (3.6)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; P – давление пересыщенного пара; P_e – давление насыщенного пара.

При кристаллизации из раствора:

$$\Delta\mu = RT \cdot \ln(C / C_e) \quad (3.7)$$

где C – концентрация пересыщенного раствора, C_e – концентрация насыщенного раствора.

Величины ΔG , ΔF , $\Delta\mu$ (и все их вариации), характеризующие меру отклонения системы от равновесия, называют движущей силой кристаллизации. На практике из-за трудностей учета взаимодействия частиц друг с другом (системы идеальные) за движущую силу кристаллизации принимают неэнергетические величины: пересыщение, переохлаждение.

Состояние пересыщения описывают абсолютным и относительным пересыщением:

$$\alpha = P - P_e \quad (3.8)$$

$$\alpha = C - C_e \quad (3.9)$$

где α – абсолютное пересыщение; P , P_e – давления в пересыщенном и насыщенном состоянии соответственно; C и C_e – концентрации вещества в пересыщенном и насыщенном растворе соответственно;

$$\phi = (P - P_e) / P_e \quad (3.10)$$

или $\phi = (C - C_e) / C_e$, – относительное пересыщение; $\gamma = P / P_e$, или C / C_e , – коэффициент, или степень, пересыщения.

Для расплавов значения C и C_e заменяются T и T_e . Для расплавов $\Delta T = T_e - T$ – переохлаждение, где T_e – равновесная температура плавления выращиваемого кристалла; T – температура переохлажденного расплава, K [65].

Если поддерживать движущую силу постоянной, то при постоянстве других условий скорость роста кристалла будет постоянной. Такой процесс называется стационарным. Скорость роста пропорциональна движущей силе. В самом общем виде зависимость между ними может быть выражена формулой $v = L \times A$, где L – коэффициент пропорциональности; A – движущая сила процесса кристаллизации. Коэффициент L обратен некой «силе сопротивления» процессу, а наличие движущей силы само по себе еще не определяет того, будет ли идти процесс кристаллизации и с какой скоростью. Объяснение этому заключается в следующем. Частицы в жидкости, кристалле или на его поверхности находятся в так называемых «потенциальных ямах», где они связаны с окружающими частицами. Для того чтобы совершить

переход в соседнее равновесное состояние (в соседнюю потенциальную яму), частице требуется разорвать часть своих связей с соседними атомами (ионами), то есть преодолеть энергетический активационный барьер. На рис. 3.4 E_1 – энергетический уровень частицы в пересыщенном растворе, E_2 – ее энергетический уровень в кристалле, E_3 – в «активированном» (промежуточном, переходном) состоянии. Высота барьера ($E_3 - E_1$) называется энергией активации. Ее рассчитывают из данных по скорости процесса при разных температурах [66].

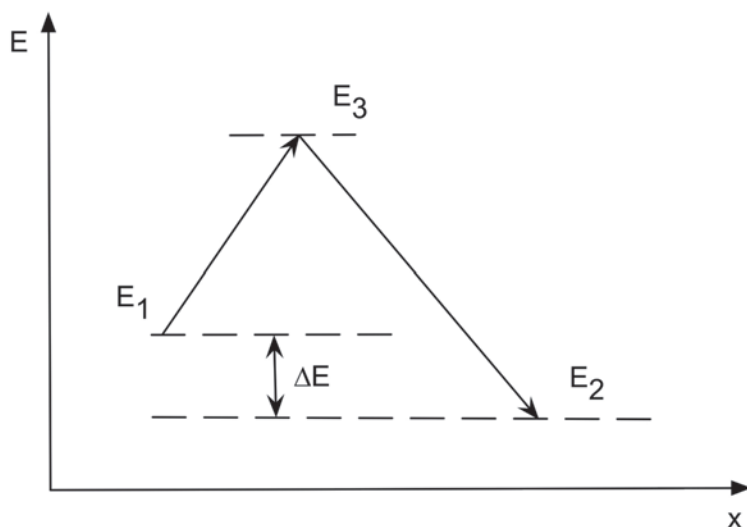


Рис. 3.4. Изменение энергии при фазовом переходе:
 ΔE – теплота перехода; x – направление реакции

Энергия активации, необходимая для преодоления активационного барьера, временно приобретает частицей благодаря флуктуационным отклонениям энергий частиц от среднего значения. С повышением температуры величина и частота флуктуаций растут, увеличивается частота переходов и ускоряются все молекулярные процессы. Энергии активации при росте кристаллов составляют 15–80 кДж/моль. Для сравнения: энергия теплового движения молекул при комнатной температуре равна $\sim 2,5$ кДж/моль [66].

Рост кристалла возможен только в переохлажденной или пересыщенной по отношению к кристаллизующемуся веществу

среде. Однако переохлаждение или пересыщение – это необходимое, но не достаточное условие для начала кристаллизации. Необходимо, чтобы степень пересыщения (переохлаждения) γ находилась в определенном интервале [67].

3.3. Кинетика кристаллизации

Процесс кристаллизации из растворов включает две стадии: образование кристаллических зародышей (центров кристаллизации) и их дальнейший рост. Таким образом, кинетику процесса кристаллизации можно охарактеризовать двумя величинами: скоростью образования зародышей и скоростью роста кристаллов. Для более ясного представления механизма процесса кристаллизации следует рассмотреть каждую из этих стадий, а также влияние различных факторов на скорость их протекания [57].

3.3.1. Образование центров кристаллизации

Пересыщенные растворы в течение некоторого времени могут сохраняться без образования видимых кристаллических зародышей. Продолжительность такого скрытого периода кристаллизации, называемого также индукционным или латентным, может составлять от десятых долей секунды до нескольких часов, суток и даже месяцев. При малых степенях пересыщения раствора скорость образования кристаллических зародышей практически равна нулю. С увеличением степени пересыщения устойчивость системы резко падает и скорость образования зародышей быстро возрастает [57]. Как будет показано в главах 4 и 5, этот факт находит отражение при оценке склонности пластовой и попутно добываемой воды к отложению минеральных солей. Указанная зависимость скорости образования зародышей от степени пересыщения дала основание В. Оствальду [68] сделать предположение о существовании «границы метастабильности», которая делит область пересыщения на две зоны: метастабильную, где спонтанная кристаллизация невозможна, и лабильную, где она возможна [57].

На рис. 3.5 приведена зависимость времени ожидания начала кристаллизации водных и водно-спиртовых растворов некоторых солей τ от пересыщения раствора α . Кривые показывают, что для сильно пересыщенных растворов τ очень мало. С уменьшением пересыщения τ возрастает – вначале медленно, а затем

очень быстро. Существует такое пересыщение, ниже которого спонтанная кристаллизация не наступает в течение нескольких суток. Такой вид кривых зависимости τ от α является основанием для деления области пересыщения на метастабильную и лабильную зоны, хотя между ними, как следует из рис. 3.5, нет резкой границы.



Рис. 3.5. Зависимость времени ожидания начала кристаллизации τ от пересыщения раствора α : 1, 2, 3 – водные растворы KI, KBr, KCl соответственно; 4 – водно-спиртовой раствор KCl [57]

Пересыщенные растворы представляют большой теоретический и практический интерес. С большой степенью достоверности можно утверждать, что в пересыщенных растворах присутствуют нестабильные кристаллические образования – блоки, имеющие полидисперсный состав, то есть пересыщенные растворы являются гетерогенными системами. Это положение очень важно для понимания механизмов образования кристаллических

зародышей, их роста, а также влияния различных факторов на процесс кристаллизации. Считается, что механизм образования зародышей заключается в срастании блоков различных размеров. Возможен не только молекулярный обмен между блоками и раствором, но также столкновения и срастание блоков между собой за счет броуновского движения, перемешивания и взаимного притяжения [57].

Для установления связи между размером частицы (зародыша) и требуемой для ее существования степенью пересыщения γ (C/C_e) используют выражение Томсона [57]

$$\ln \frac{C}{C_e} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot m}{\rho \cdot r \cdot R \cdot T} \quad (3.11)$$

где C и C_e – концентрации пересыщенного и насыщенного раствора; σ – поверхностное натяжение; m – молекулярная масса кристаллизующего вещества; ρ – плотность кристаллизующегося вещества; r – радиус частицы; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

Из формулы (3.11) следует, что чем меньше радиус r образующегося устойчивого кристаллического зародыша (кристалл, который по своим размерам находится в равновесии со средой, поэтому вероятность его роста и растворения одинакова), тем большее степень пересыщения требуется для его существования. Пока зародыш не достиг определенного (критического) размера, его рост сопровождается увеличением свободной энергии, так как при возникновении и росте зародыша затрачивается работа на создание поверхности раздела между новой и старой фазами. Увеличение свободной энергии возможно благодаря флуктуациям. Рассматривая возникновение устойчивых кристаллических зародышей как флуктуационное явление, Фольмер [69] получил следующее выражение для скорости их образования:

$$I = K \cdot e^{-\frac{A}{kT}} \quad (3.12)$$

где I – число равновесных зародышей, возникающих в единицу времени в единице объема раствора; K – коэффициент пропорциональности; A – работа образования зародыша; k – постоянная Больцмана; T – температура, К.

Работа образования устойчивого кристаллического зародыша равна одной третьей его свободной поверхностной энергии:

$$A = \frac{1}{3} \cdot \sum F_i \cdot \sigma_i \quad (3.13)$$

где σ_i и F_i – удельная поверхностная энергия и площадь i -й грани соответственно.

Из формулы (3.13) следует, что величина A определяется размером устойчивого кристаллического зародыша, который, в свою очередь, зависит от степени пересыщения раствора (формула (3.11)).

После подстановки (3.11) и (3.13) в (3.12) и преобразований можно получить выражение

$$I = K \cdot e^{-\frac{b}{T^2(\ln(C/C_e))^2}} \quad (3.14)$$

где b – коэффициент, учитывающий соотношение между поверхностью и формой кристалла.

Из формулы (3.14) следует, что число устойчивых зародышей, возникающих в единицу времени в единице объема раствора, растет с повышением степени пересыщения раствора. Характер зависимости I от степени пересыщения (рис. 3.6) для степеней пересыщения, имеющих практическое значение, показывает, что при небольших степенях пересыщения величина I практически равна нулю, далее она постепенно возрастает и при определенной степени пересыщения увеличивается очень резко. Такой вид теоретической кривой хорошо совпадает с видом кривых, построенных по экспериментальным данным (рис. 3.5) [57]. С увеличением степени пересыщения раствора в нем становятся устойчивыми все более мелкие кристаллические образования, что обуславливает увеличение скорости образования зародышей.

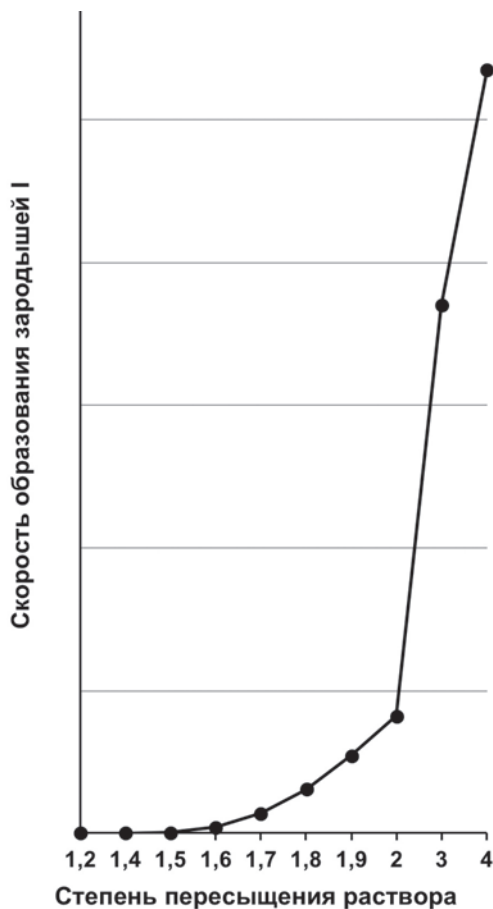


Рис. 3.6. Зависимость скорости образования зародышей I от степени пересыщения γ (расчет по формуле (3.14))

Влияние температуры

Из формулы (3.12) следует, что скорость образования зародышей экспоненциально возрастает при повышении температуры. Эта теоретически полученная зависимость хорошо подтверждается опытами. Так, было показано, что с повышением температуры резко уменьшается индукционный период кристаллизации растворов [70–72] или же уменьшается степень пересыщения, необходимая для начала кристаллизации [73–76]. Температура

оказывает положительное влияние на скорость образования зародышей кристаллов. При более высокой температуре снижается вязкость раствора и, следовательно, облегчается диффузия. Однако в большей степени влияние температуры отражается на увеличении числа зародышей, что, как известно, приводит к образованию более мелких кристаллов [77–79].

Повышение температуры пересыщенных растворов, с одной стороны, приводит к увеличению скорости образования устойчивых зародышей вследствие увеличения скорости процессов массопереноса на границе раздела фаз и снижения вязкости жидкой фазы; с другой стороны, оно может приводить к замедлению скорости образования зародышей из-за уменьшения степени пересыщения вследствие повышения растворимости соли. В результате влияние температуры раствора на скорость образования зародышей имеет сложный характер. В случае снижения растворимости соли с увеличением температуры скорость образования зародышей увеличивается (характерно для CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3).

Влияние вязкости

Вязкость среды препятствует выравниванию концентрации в непосредственной близости к образовавшемуся зародышу кристалла по сравнению с общей массой раствора. Наличие такой разности в концентрациях связано с образованием зародыша, что приводит к уменьшению концентрации вещества в зоне, окружающей зародыш. В результате этого как бы увеличивается требуемый размер устойчивых зародышей и уменьшается скорость их образования. Это означает, что при прочих равных условиях скорость образования кристаллов в вязкой среде будет ниже, чем в среде с меньшей вязкостью. В нефтепромысловых условиях средой, из которой происходит кристаллизация, является пластовая и попутно добываемая вода. Вязкость воды уменьшается от 1,787 мПа·с при 0 °С до 0,282 мПа·с при 100 °С при давлении 1 атм. (в 6,3 раза). Таким образом, можно ожидать, что в нефтепромысловых системах скорость образования кристаллов солей будет выше там, где вязкость ниже, то есть в среде с более высокой температурой. Однако, принимая во внимание зависимость степени пересыщения раствора от температуры и другие

условия, в реальных системах выделить эффект влияния вязкости на скорость образования солеотложений не представляется возможным.

Физико-химические свойства вещества

Способность растворов сохраняться в пересыщенном состоянии без кристаллизации в большой степени определяется химической природой растворенного вещества, в частности валентностью ионов, составляющих соль. Многочисленные экспериментальные данные были обобщены в эмпирическом правиле: соли тем легче образуют устойчивые пересыщенные растворы, чем больше произведение валентности составляющих их ионов. Так, соли с одновалентными ионами (например, NaCl , KCl , KClO_3 и т.д.) могут образовывать устойчивые пересыщенные растворы лишь при очень небольших степенях пересыщения. Соли с произведением валентности, равным двум ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), характеризуются способностью к образованию устойчивых пересыщенных растворов при более высоких степенях пересыщения. Еще более устойчивые пересыщенные растворы образуют соли с произведением валентности, равным четырем (CdSO_4 , CaCrO_4) [57].

Гидратация ионов, которая возрастает с уменьшением радиуса и увеличением заряда [80], препятствует объединению ионов при образовании кристаллических зародышей. Поэтому чем выше степень гидратации (сольватации), тем труднее частицы объединяются в зародыш и тем более устойчивые перенасыщенные растворы образует соль. Устойчивость пересыщенных растворов зависит также от типа кристаллической решетки выделяющейся соли [74]: наиболее устойчивы пересыщенные растворы таких солей, которые образуют кристаллы с низкой степенью симметрии (моноклинной или триклинной сингонии), легче кристаллизуются вещества кубической сингонии. Вещества, образующие несколько полиморфных модификаций или кристаллогидратов, способны создавать сильно пересыщенные устойчивые растворы, так как при кристаллизации они образуют вначале менее стабильную форму, которая затем переходит в более стабильную [57].

Растворимые примеси

Примеси, присутствующие в растворе, оказывают различ-

ное влияние на скорость образования центров кристаллизации: одни из них ее повышают, другие способствуют уменьшению. Так, при введении в раствор бикарбоната натрия добавок NaCl , NaNO_3 и Na_2SO_4 индукционный период кристаллизации сокращается [81]. Можно предположить, что добавляемые в раствор соли гидратируются и снижают степень гидратации основного вещества, а следовательно, и устойчивость пересыщенных растворов. С другой стороны, существуют примеры уменьшения скорости образования кристаллических зародышей при воздействии примесей. Автор [82] показал, что ионы Pb^{2+} , Na^+ и SO_4^{2-} , Na^+ и Mg^{2+} , присутствующие в растворах KCl , значительно уменьшают скорость образования кристаллических зародышей. Полученный результат автор объясняет тем, что возникновение зародышей усложняется образованием смешанных кристаллов и двойных солей [57].

Повышенную устойчивость пересыщенных растворов обуславливают добавки специальных веществ, называемых ингибиторами солеотложения. Подробнее о природе и механизмах действия таких веществ будет рассказано в главе 6, здесь отметим, что ряд ингибиторов солеотложений действует на процесс кристаллизации за счет адсорбционного взаимодействия, а не путем химических реакций, поэтому концентрации, при которых происходит ингибирование осадкообразования, не высоки, в среднем от 5 до 40 мг/дм³ коммерческих продуктов, которые представляют собой 10–50 %-е растворы индивидуальных веществ (и их смесей) в воде или водно-спиртовых растворах [6].

Перемешивание раствора

Размешивание, встряхивание и другие механические воздействия, а также ультразвуковые колебания увеличивают скорость образования кристаллических зародышей в пересыщенных растворах и в переохлажденных растворах. Авторы [83] объясняют данный эффект, исходя из представлений о пересыщенных растворах как о гетерогенных системах. В таких системах даже при слабом движении среды неустойчивые зародыши могут получить скорости, отличающиеся от скорости движения окружающего раствора, и тем самым ускорить свой рост до размеров устойчивых зародышей. Ускорение роста может идти как за счет

столкновений неустойчивых зародышей друг с другом, так и за счет выброса зародышей из обедненных и нагретых их образованием участков материнской среды в более богатые и холодные участки [57].

В работе [84] изучали влияние перемешивания раствора на изменение индукционного периода кристаллизации карбоната кальция из пересыщенного раствора. Показано, что перемешивание увеличивает индукционный период кристаллизации CaCO_3 до определенной скорости вращения мешалки (величины числа Рейнольдса (Re)) (рис. 3.7). При увеличении Re до значений > 6487 индукционный период кристаллизации CaCO_3 не увеличивается.

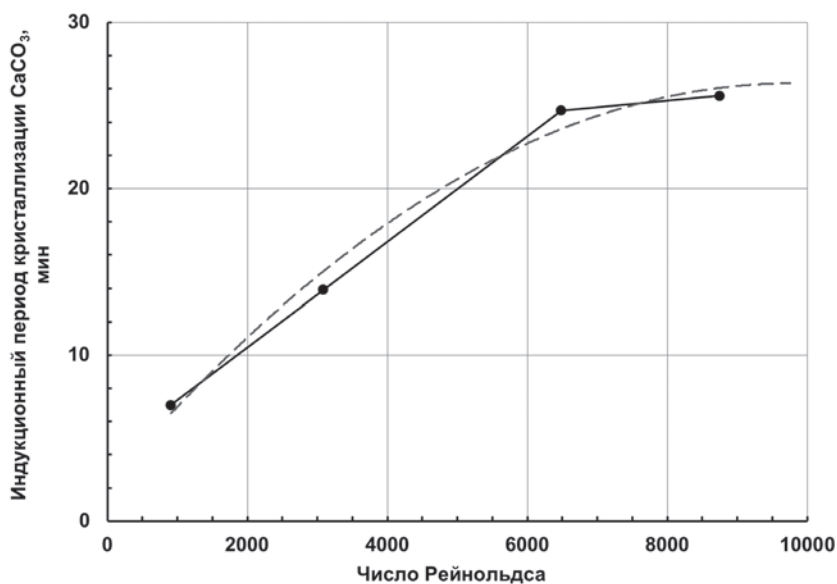


Рис. 3.7. Влияние перемешивания раствора на кинетику кристаллизации CaCO_3 [84]

Эти факты важны для анализа механизмов образования минеральных солей в нефтепромысловых системах, в которых происходит интенсивное перемешивание добываемой жидкости. За счет подъема жидкости УЭЦН, при выделении из добываемой

жидкости растворенного газа, при прохождении штуцерных задвижек, при транспортировке жидкости по трубопроводам в турбулентном режиме, а также при перемешивании насосами на ДНС, центральных пунктах сбора (ЦПС) происходит интенсивное перемешивание, что повышает скорость образования устойчивых зародышей. Однако при определенных условиях и при определенной интенсивности перемешивания скорость образования зародышей снижается. Это свидетельствует о том, что зависимость скорости образования зародышей от интенсивности перемешивания носит экстремальный характер и проходит через максимум.

Наличие готовой кристаллической поверхности

Особенно сильное воздействие на кристаллизацию из пересыщенных растворов оказывает движение готовых кристаллов. Так, при выращивании монокристаллов методом вращения затравочного кристалла в пересыщенном растворе увеличение скорости вращения выше определенной величины вызывает образование большого числа новых зародышей («паразитических» кристаллов), возникающих в непосредственной близости от поверхности растущего кристалла, и далее их образование протекает лавинообразно, захватывая весь объем раствора [85]. Хорошо известен факт [86, 87], что падающий в пересыщенном растворе одиночный кристалл оставляет за собой след в виде мельчайших кристалликов, напоминая движение кометы в атмосфере. Такое воздействие кристаллов нельзя объяснить только механическим движением раствора. Это явление объясняют ориентирующим воздействием поверхности ионных кристаллов, к которой притягиваются находящиеся в растворе ионы вместе со своими гидратными оболочками. Гидратные оболочки не позволяют ионам немедленно встраиваться в кристаллическую решетку кристалла, поэтому на его поверхности под влиянием ионных сил образуется полуупорядоченный слой ионов, концентрация которых значительно выше, чем в растворе. К первому слою присоединяется второй, еще менее упорядоченный, ионный слой, затем третий и т.д. В результате вблизи поверхности кристалла образуется переходный слой, включающий в себя множество ионных слоев. При движении раствора этот частично упорядоченный слой

может нарушаться («смываться»), способствуя образованию новых зародышей кристаллов [57].

Можно ожидать, что при наличии солеотложений в трубопроводе (или другом оборудовании) скорость образования солеотложений в нем будет выше по сравнению с «чистой» поверхностью трубопровода при прочих равных условиях.

Нерастворимые примеси

Механические примеси и стенки аппаратов оказывают влияние на скорость образования зародышей. В [88–90] приведен обзор работ, касающихся выявления роли твердых частиц и стенок на процесс кристаллизации. Проведенные исследования показывают, что очистка водных растворов от механических примесей повышает устойчивость пересыщенных растворов. В [91] предложена гипотеза «молекулярного контакта», предполагающая способность частиц адсорбировать на своей поверхности ионы или молекулы кристаллизующейся соли, повышая тем самым их местную концентрацию. Таким образом, нерастворимые примеси оказывают существенное влияние на степень пересыщения, при которой начинается кристаллизация [57]. Влияние нерастворимых примесей и поверхности стенок трубопроводов и аппаратов на кристаллизацию находит подтверждение при добыче нефти и газа.

Спирты и гликоли

В газовой и нефтяной промышленности метанол и гликоли (МЭГ, ДЭГ и ТЭГ) находят широкое применение для борьбы с гидратами и для осушки газа. В этой связи необходимо рассмотреть их влияние на отложение минеральных солей в нефтепромысловых системах.

Молекула воды является диполем и хорошим растворителем для минеральных солей. Молекулы спиртов, таких как метанол и МЭГ, также являются хорошими диполями и смешиваются с водой в любых соотношениях. Растворимость ионных веществ можно объяснить с точки зрения электрических зарядов и диэлектрической проницаемости растворителя. Диэлектрическая проницаемость – коэффициент, показывающий, во сколько раз энергия электростатического взаимодействия в данной среде уменьшается по сравнению с вакуумом. Собственный диполь-

ный момент ионных пар, как правило, очень велик, соответственно, велика и энергия диполь-дипольного взаимодействия между молекулами ионных пар, заставляющая их собираться в агрегаты, размеры и сложность которых увеличиваются с ростом этой энергии, то есть с понижением диэлектрической проницаемости растворителя [92]. Диэлектрическая проницаемость воды составляет 80, что значительно выше, чем у МЭГ (38) и метанола (33). Введение метанола или гликолей в воду снижает ее диэлектрическую проницаемость и облегчает образование кристаллов соли [93]. Этот эффект носит название высаливания и хорошо известен в нефте- и газодобывающей промышленности. Эффект высаливания МЭГ и метанола учитывается в ряде компьютерных программ для прогноза образования солеотложений, например в программе «Scale Soft Pitzer V 13.0».

Необходимо отметить, что в случае гликолей наряду с эффектом высаливания, облегчающим образование зародышей кристаллов, будет наблюдаться и обратный эффект из-за высокой по сравнению с водой вязкости растворов гликолей. Так, при 20 °C динамическая вязкость воды составляет 1,002 мПа·с, а динамическая вязкость 20 %-го раствора МЭГ составляет 1,65 мПа·с, 36 %-го – 2,32 мПа·с, 54 %-го – 4,87 мПа·с, 100 %-го – 20,00 мПа·с. При использовании гликолей в технологических процессах добычи нефти и газа для установления их влияния на образование минеральных солей необходимо принимать во внимание оба фактора и проводить их количественную оценку.

Влияние других факторов

Электрическое поле, наложенное на пересыщенный раствор, увеличивает скорость образования зародышей. По мнению авторов [88], молекулы можно рассматривать как диполи, которые поляризуются в электрическом поле и, как результат, определенным образом ориентируются, вызывая увеличение скорости образования зародышей [57].

Магнитное поле также может повышать скорость образования зародышей. Действие магнитного поля связывают либо с уменьшением энергии активации на величину работы поворота молекулы в магнитном поле [94], либо с уменьшением работы образования критического зародыша [95].

Радиоактивное излучение снижает устойчивость переохлажденных расплавов и пересыщенных растворов. В [96, 97] указывается, что радиоактивное излучение увеличивает скорость образования зародышей в пересыщенном растворе сульфата калия. В [97] сделано предположение, что заряженные частицы, испускаемые радиоактивным веществом, способствуют образованию центров кристаллизации [57].

3.3.2. Рост кристаллов

После возникновения в пересыщенном растворе устойчивых зародышей на их поверхности начинает отлагаться растворенное вещество. Величина линейной скорости роста кристалла (или увеличение его массы со временем) является основной характеристикой второй стадии процесса кристаллизации. Разграничение процесса на две стадии в известной степени условно. Во-первых, общим для обеих стадий является то, что механизм образования устойчивых зародышей включает и этапы их роста. Во-вторых, в условиях массовой кристаллизации обе стадии протекают одновременно, и их невозможно разграничить во времени. Тесная связь между образованием зародышей и их ростом, невозможность четкого разграничения этих этапов затрудняют изучение процесса кристаллизации. Этим, по-видимому, объясняется тот факт, что ни одна из существующих теорий роста кристаллов не может считаться исчерпывающей для объяснения всех особенностей этого сложного гетерогенного процесса [57]. Ниже приводится краткое изложение наиболее распространенных теорий роста кристаллов.

Термодинамическая теория Гиббса – Кюри – Вульфа

Первой теорией, которая, по существу, объяснила лишь равновесную форму образующихся кристаллов, явилась термодинамическая теория, предложенная в 1878 г. Гиббсом [98] и в 1885 г. Кюри [99]. Согласно этой теории, кристалл принимает форму, совместимую с его симметрией, при которой его свободная поверхностная энергия является минимальной [57, 67].

Термодинамическая теория равновесия кристаллов с внешней средой позволила обосновать положение о равновесной форме кристаллов как о форме, которая обладает минимальной свобод-

ной поверхностной энергией из всех форм, возможных при данном объеме. Кристалл, находящийся в насыщенном растворе и не имеющий равновесной формы, может прийти к ней в результате растворения одних частей и роста других. Связь между положением о минимуме свободной поверхностной энергии (Гиббс – Кюри) и геометрической формой кристалла была установлена Вульфом. Однако этого оказалось недостаточно для понимания и описания процессов роста, пока не пришли к выводу о необходимости учета атомной структуры вещества. При этом было установлено, что рост кристаллов является молекулярно-кинетическим процессом, при котором происходит присоединение единичных атомов к поверхности [100].

Диффузионная теория

Диффузионная теория роста рассматривает взаимодействие растущего кристалла с окружающей средой и механизм перехода вещества из раствора на грани кристалла.

Диффузионная теория, созданная Нуале и Уитни (1897 г.) и Нернстом (1904 г.), основана на предположении, что вещество осаждается на грани кристалла непрерывно, со скоростью, пропорциональной разности концентраций между точкой, в которой происходит осаждение, и основным объемом раствора. Математически этот процесс может быть описан так же, как любые другие диффузионные процессы и процессы массопереноса. В 1922 г. Фольмер выдвинул предположение, что кристаллизация – не непрерывный процесс, а последовательное образование на поверхностях кристалла слоя за слоем [101].

Согласно классической диффузионной теории, процессы на поверхности раздела фаз протекают очень быстро, а скорость гетерогенных процессов лимитируется только диффузией. При кристаллизации поверхность кристалла покрыта тонким слоем малоподвижного раствора, в котором концентрация снижается от средней величины в растворе C до концентрации насыщения C_e на поверхности кристалла. Этот слой толщиной δ создает основное сопротивление для диффузионного перехода кристаллизующегося вещества из пересыщенного раствора на поверхность растущего кристалла. Таким образом, скорость образования вещества на гранях кристалла можно описать законом Фика:

$$\frac{dq}{d\tau} = \frac{D}{\delta} \cdot F \cdot (C - C_e) = \beta \cdot F \cdot (C - C_e) \quad (3.15)$$

где dq – количество вещества, перешедшего из раствора на поверхность кристалла за время $d\tau$; F – поверхность растущего кристалла; D – коэффициент диффузии; β – коэффициент массопередачи.

Однако в работах [102–105] было показано, что рост и растворение далеко не всегда можно отнести к строго обратимым процессам. Часто при равных значениях движущей силы (разности концентраций) растворение происходит значительно быстрее роста. Некоторые органические примеси, не влияя на скорость растворения, резко снижают скорость роста кристаллов или вообще прекращают его. Повышение скорости движения раствора относительно поверхности кристалла лишь до известного предела увеличивает скорость его роста [106–108]. Изменение вязкости среды в некоторых случаях не влияет на скорость роста кристаллов [109, 110]. В [111–114] отмечается, что диффузионная теория не всегда применима даже для наиболее простого случая – процесса растворения [57].

Молекулярно-кинетическая теория

Современная молекулярно-кинетическая теория послойного роста кристаллов, предложенная Фольмером [69, 115], Брандесом [116] и развитая в дальнейшем Косселем [117, 118], Странским [119] и Каишевым [120], основывается на термодинамических взглядах Гиббса, впервые высказавшего предположение о скачкообразном росте кристалла. По мнению Фольмера, частицы кристаллизующегося вещества вначале располагаются на поверхности растущих кристаллов в виде адсорбционного слоя. При переходе в этот слой частицы теряют только часть своей энергии и поэтому сохраняют значительную свободу передвижения по поверхности кристалла. Между отдельными частицами в адсорбционном слое возможны неупругие соударения, в результате которых образуются двумерные кристаллы, присоединяющиеся к кристаллической решетке в виде нового слоя. Равновесие между адсорбционным слоем и раствором устанавливается очень быстро, поэтому при переходе частиц в кристаллическую решетку адсорбционный слой сразу восстанавливается

за счет поступления в него новых частиц из окружающего раствора. Процесс наложения не является непрерывным, а сопровождается паузами. Появление каждого нового слоя на растущем кристалле напоминает процесс возникновения новой фазы: для образования слоя требуется определенная степень пересыщения раствора, при которой возникает устойчивый двумерный зародыш, в дальнейшем разрастающийся по всей грани кристалла [57]. На рис. 3.8 показан кристалл кальцита с растущими на его гранях новыми слоями.

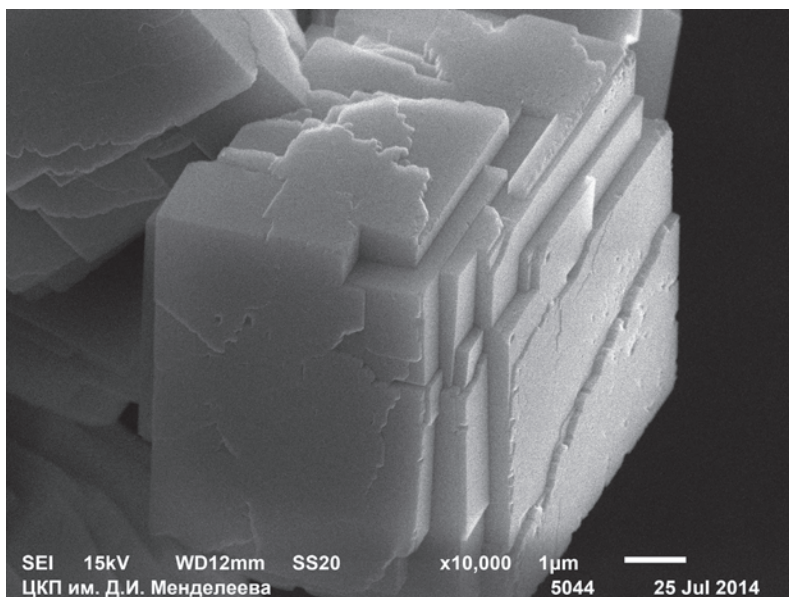


Рис. 3.8. Рост слоев на гранях кристалла кальцита при кристаллизации CaCO_3 из пересыщенного раствора. Микрофотография СЭМ [60, 61] (напечатано с разрешения авторов)

Механизм роста кристаллов по Странскому можно представить следующим образом. Вблизи поверхности кристалла находится пересыщенный раствор, что приводит к образованию двумерных зародышей. В ионных кристаллах такие зародыши легче возникают в углах грани, труднее – на ребрах и менее вероятно – в центре. Дальнейший рост двумерного зародыша происходит путем присоединения к нему целых периферийных рядов –

одномерных зародышей. Если оседающий одномерный зародыш не в состоянии заполнить все ребро двумерного зародыша, на нем образуется трехмерный угол, который является наиболее активным местом растущего кристалла (рис. 3.9). К трехгранным углам (положение 3) из пересыщенного раствора могут непосредственно присоединяться уже отдельные ионы, так как при этом выделяется большее количество энергии, чем в том случае, когда частица попадает в двухгранный угол (положение 2) или на плоскую поверхность (положение 1). Осевшая в трехгранный угол частица уничтожает его, но возникает такой же новый угол, куда стремится попасть следующая частица, и т.д., пока цепочка не дойдет до края грани кристалла и трехгранный угол не исчезнет. После разрастания двумерного зародыша по всей грани на ней возникает следующий зародыш, и процесс повторяется [57].

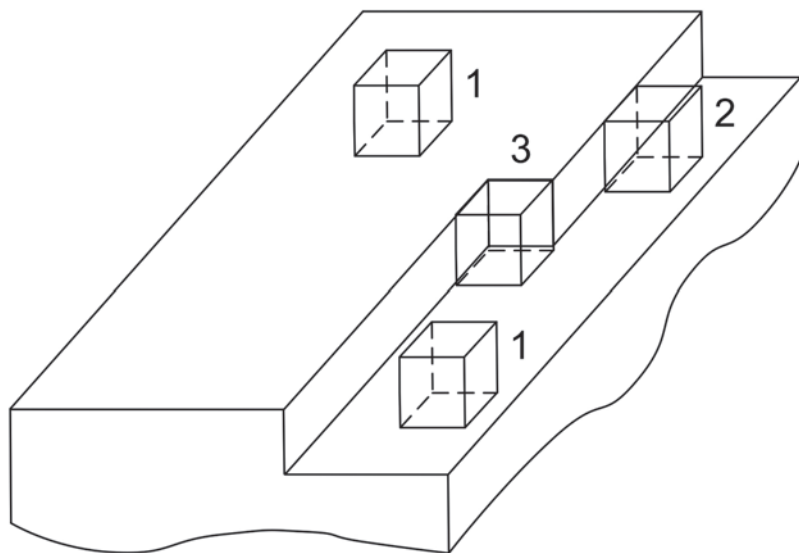


Рис. 3.9. Три возможных положения «строительного элемента» на грани растущего кристалла [57]

Теория дислокаций

Молекулярно-кинетическая теория роста кристаллов не дает объяснения некоторым важным экспериментальным наблюде-

ниям. Так, теория не может объяснить тот факт, что в некоторых практических условиях заметная линейная скорость роста кристаллов наблюдается уже при относительном пересыщении $\sim 1\%$, в то время как, согласно теоретическим расчетам [69], для этих условий относительное пересыщение должно составлять не менее 150–200 %. Это несоответствие хорошо объясняется разработанной позднее теорией несовершенного роста кристаллов или теорией дислокации [121]. Согласно этой теории, при росте кристалла образуются дислокации, то есть искажения кристаллической решетки, и на поверхности граней появляются ступеньки размерами от молекулярных до микроскопических. Такие дефекты могут возникать из-за колебаний температуры, наличия примесей, одновременного разрастания по одной грани нескольких зародышей и т.д. Наличие подобных террас и ступенек на грани кристалла может происходить даже при малом относительном пересыщении. Чаще всего на грани кристалла образуются винтовые дислокации, схематично изображенные на рис. 3.10. Дислокации этого типа обеспечивают непрерывный рост грани по спирали (рис. 3.11) при небольшом относительном пересыщении, что удавалось наблюдать в ходе экспериментов [122, 123]. Существуют и другие виды дислокаций, например линейные – с перемещением фронта роста слоя по грани параллельно самой дислокации [57].

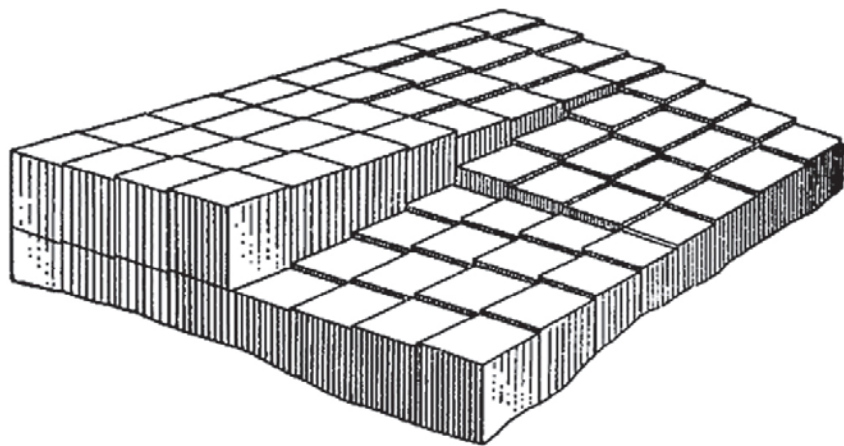


Рис. 3.10. Винтовые смещения на грани кристалла [57]

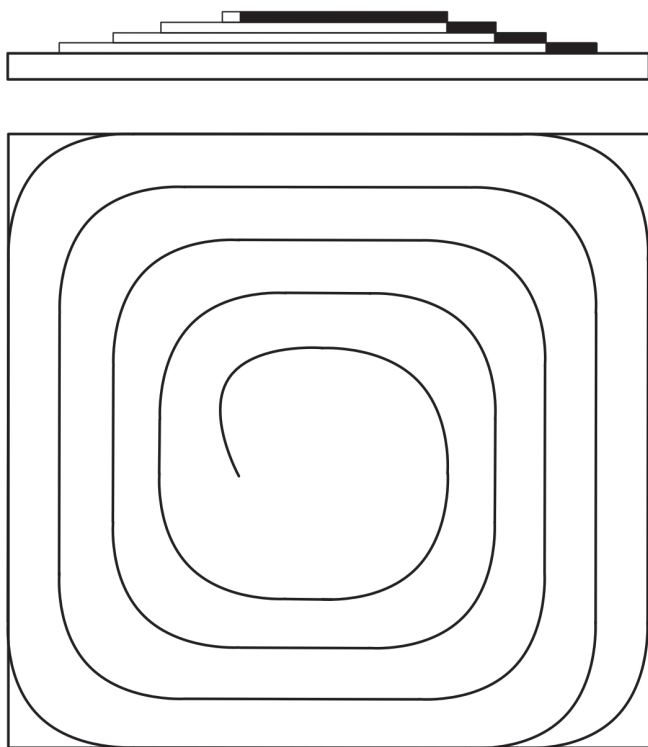


Рис. 3.11. Схема спирального роста кристалла [57]

Влияние различных факторов на рост кристаллов

В данном разделе мы кратко рассмотрим влияние основных факторов, встречающихся в реальных нефтепромысловых системах, на скорость роста кристаллов. К ним относятся: степень пересыщения раствора, перемешивание раствора, температура, присутствие растворимых примесей.

Пересыщение раствора

Поскольку пересыщенные растворы представляют собой гетерогенные системы, рост кристаллов путем присоединения к ним отдельных ионов, одно- и двумерных зародышей не исключает роста кристаллов вследствие присоединения трехмерных зародышей, а также блоков относительно крупного размера. преимуще-

ственный рост кристалла по той или иной схеме зависит от внешних условий, прежде всего от степени пересыщения раствора. При малых степенях пересыщения кристалл растет главным образом в результате присоединения отдельных ионов к местам нарушений кристаллической решетки: на молекулярных террасах, ступеньках и т.д. При этом рост кристалла возможен также и через двумерные зародыши. С увеличением степени пересыщения увеличивается разница в скоростях роста отдельных граней и общая скорость роста кристалла – за счет увеличения толщины нарастающих слоев и повышения частоты их появления на грани [57].

При определенной степени пересыщения можно наблюдать возникновение и разрастание отдельных слоев, толщина которых достигает сотых долей миллиметра. При дальнейшем увеличении степени пересыщения наряду с послойным и молекулярно-диффузионным ростом становится возможным так называемый «блоковый» рост кристалла в результате присоединения к нему целых групп определенным образом ориентированных ионов, размеры которых могут изменяться в широком интервале – от трехмерных зародышей до микроскопических размеров. Так как пересыщенные растворы являются гетерогенными системами, то необходимо принять, что с увеличением степени пересыщения раствора в нем возрастают концентрация зародышей, вероятность их столкновения и осаждение на гранях растущего кристалла. В результате при большой степени пересыщения структура граней растущего кристалла становится несовершенной, грани покрываются мелкими кристалликами, имеющими иногда даже иную ориентацию, чем грань, на которой они растут. Блоковым ростом можно объяснить образование агрегатов при массовой кристаллизации, строение которых усложняется по мере увеличения пересыщения [57].

Таким образом, с увеличением пересыщения раствора увеличивается скорость роста кристалла, а его форма и структура становятся менее совершенными.

Перемешивание раствора

В большинстве случаев диффузионная стадия отражает общую скорость роста кристаллов. Поэтому перемешивание раствора, облегчая процесс диффузии вещества из объема среды к граням

кристалла, должно ускорять его рост. Однако в работе [108] было отмечено уменьшение скорости роста некоторых граней кристалла однозамещенного фосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ по достижении определенной скорости его вращения. Более подробно это явление было изучено в [106]. Было показано наличие максимума на кривых «скорость роста – скорость вращения кристалла», положение которого отличается для различных солей (рис. 3.12).

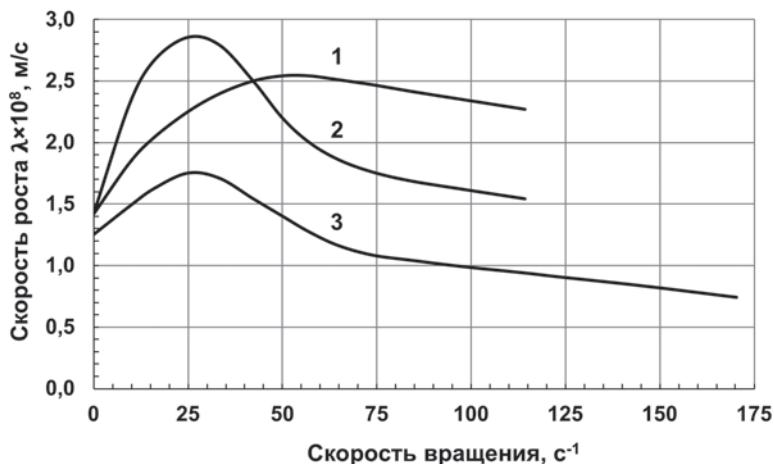


Рис. 3.12. Зависимость скорости роста граней кристаллов λ от скорости их вращения: 1 – NaNO_3 ; 2 – $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$; 3 – $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [57]

Из данных, приведенных на рис. 3.12, видно, что кристаллы $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (кривые 2 и 3) имеют явный максимум скорости роста, в то время как для NaNO_3 (кривая 1) он отсутствует. Полученные результаты авторы объясняют наличием вблизи поверхности кристалла полуупорядоченного слоя с повышенной концентрацией кристаллизующегося вещества. Вращение кристалла оказывает двойное воздействие на его рост: с одной стороны, ускоряет рост вследствие увеличения скорости диффузии вещества к поверхности кристалла, с другой – затрудняет рост смывом строительных блоков с поверхности гидравлическими и центробежными силами. При малых скоростях вращения кристалла преобладает диффузионный контроль процесса роста и скорость роста увеличивается с увеличением скорости вращения. При пре-

вышении некоторого числа оборотов удаление блоков с поверхности грани начинает превышать положительный эффект ускорения диффузионного подвода вещества и скорость роста кристалла снижается по сравнению с максимальной, а при дальнейшем увеличении числа оборотов скорость роста кристалла снижается даже по сравнению со скоростью роста без перемешивания [57].

В нефтепромысловых системах перемешивание играет важную роль в процессе образования отложений минеральных солей. В таких системах, по всей видимости, имеет место эффект удаления блоков с поверхности граней растущих кристаллов при высоких скоростях движения жидкости, что приводит к снижению скорости образования минеральных отложений. Необходимо отметить, что высокая кинетическая энергия движущейся жидкости в нефтепромысловой системе не только снижает скорость роста кристаллов соли, но и препятствует их прикреплению к поверхности оборудования, трубопроводов и аппаратов и образованию отложений минеральных солей.

Температура

Изучение влияния температуры на скорость роста кристаллов показало резкое увеличение скорости роста с повышением температуры для некоторых солей [124–126]. Так, в [124] указывается, что скорость роста частиц гидраргиллита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) при температуре 65 °С и пересыщении 15 кг/м³ по Al_2O_3 составляет $0,83 \cdot 10^{-10}$ м/с, однако при 50 °С такая же скорость роста возможна лишь при пересыщении 50 кг/м³ по Al_2O_3 (в ~ 3,3 раза больше).

Увеличение скорости роста кристаллов с повышением температуры непосредственно вытекает из общих положений теории кристаллизации. Действительно, если лимитирующей является диффузионная стадия, то с повышением температуры увеличивается скорость роста кристаллов вследствие увеличения коэффициента диффузии и уменьшения толщины ламинарного слоя, величина которого при прочих равных условиях уменьшается с понижением вязкости раствора, а последняя уменьшается с повышением температуры. В случае, когда лимитирующей является кристаллохимическая стадия (стадия, при которой происходит собственно рост кристалла – увеличение его размера), с повы-

шением температуры уменьшается размер критического двумерного зародыша, а следовательно, и работа его образования, что также увеличивает скорость роста кристаллов. Кроме того, определенную роль при этом играет уменьшение гидратации ионов в растворе, ускоряющее переход вещества из полупорядоченного слоя на грани кристалла [57].

С другой стороны, как и в случае образования зародышей кристаллов, при положительной растворимости соли (растворимость соли увеличивается с повышением температуры) с повышением температуры уменьшается степень пересыщения раствора, что вызывает снижение движущей силы процесса. Это означает, что тенденция к росту кристаллов таких солей с увеличением температуры снижается. Данное утверждение верно для некоторых солей, образующихся в нефтепромысловых системах.

Растворимость CaCO_3 , BaCO_3 и SrCO_3 с увеличением температуры снижается, скорость роста их кристаллов с увеличением температуры увеличивается. Растворимость гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) имеет экстремальную зависимость от температуры (рис. 3.3, глава 4), поэтому до определенной температуры гипс проявляет положительную растворимость, а при более высокой температуре скорость роста его кристаллов увеличивается.

Растворимые примеси

Присутствие в растворе даже малого количества примесей может оказывать существенное влияние на скорость роста отдельных граней кристалла, его форму, однородность и т.д. Некоторые примеси могут вызывать укрупнение кристаллов в процессе массовой кристаллизации, другие, наоборот, могут полностью приостановить рост кристалла даже при значительной степени пересыщения раствора. Последнее свойство некоторых веществ является чрезвычайно важным для борьбы с отложением минеральных солей на предприятиях нефте- и газодобычи. Подробнее об этих веществах мы расскажем в главе 6.

Описывать и моделировать процесс кристаллизации минеральных солей в нефтепромысловых системах – сложная задача. Понимание механизма и кинетики образования и роста кристаллов является важным аспектом при изучении методов борьбы с от-

ложением минеральных солей на предприятиях нефте- и газодобычи. В данной главе было дано определение кристаллических тел, а также описаны их основные свойства, имеющие непосредственное отношение к изучению особенностей солеотложения в нефтепромысловых системах, а именно изоморфизм – свойство веществ, имеющих подобные кристаллические решетки, при кристаллизации из растворов выделяться совместно, образуя объединенные или смешанные кристаллы переменного состава; полиморфизм – свойство вещества образовывать разные по симметрии и форме кристаллы.

Приведены термодинамические основы процесса кристаллизации. Кристаллизация как процесс фазового превращения возможна только при наличии движущей силы. Условием протекания самопроизвольного изобарно-изотермического процесса является $\Delta G < 0$; изохорного процесса $\Delta F < 0$; $\Delta \mu > 0$. В связи с тем, что величины ΔG , ΔF , $\Delta \mu$ из-за трудностей учета взаимодействия частиц друг с другом сложны в использовании, на практике за движущую силу кристаллизации чаще принимают неэнергетические величины: пересыщение и переохлаждение растворов.

Процесс кристаллизации из пересыщенных растворов включает две стадии: образование кристаллических зародышей (центров кристаллизации) и их дальнейший рост. Кинетику процесса кристаллизации характеризуют двумя величинами – скоростью образования зародышей и скоростью роста кристаллов. На стадии роста кристаллы соединяются друг с другом, прилипают к поверхности оборудования и образуют минеральные отложения (рис. 3.13).

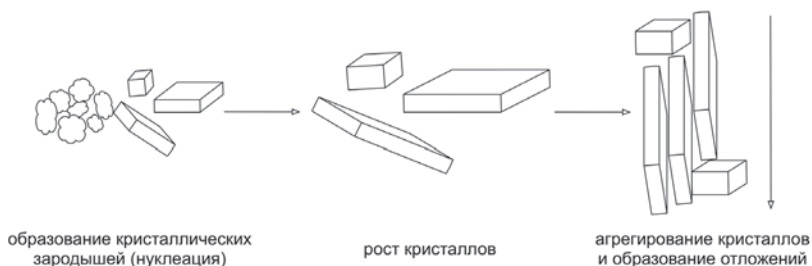


Рис. 3.13. Зарождение и рост кристаллов

Пересыщенные растворы в течение некоторого времени могут сохраняться без образования видимых кристаллических зародышей. Существует такое пересыщение, ниже которого самопроизвольная кристаллизация не наступает в течение нескольких суток. При увеличении степени пересыщения раствора время ожидания образования зародыша возрастает сначала медленно, а затем очень быстро. Для растворов с высокой степенью пересыщения время ожидания образования зародыша мало: с увеличением степени пересыщения раствора в нем становятся устойчивыми все более мелкие кристаллические образования, что обуславливает увеличение скорости образования зародышей. С увеличением вязкости среды скорость образования зародышей снижается.

В главе рассмотрено влияние физико-химических свойств вещества, растворимых и нерастворимых примесей, перемешивания раствора, готовой кристаллической поверхности, гликолей и метанола на скорость образования зародышей кристаллов.

После возникновения в пересыщенном растворе устойчивых зародышей на их поверхности начинает отлагаться растворенное вещество. Величина линейной скорости роста кристалла (или увеличение его массы со временем) является основной характеристикой второй стадии процесса кристаллизации. В настоящее время ни одна из существующих теорий роста кристаллов не может считаться исчерпывающей для объяснения всех особенностей этого сложного гетерогенного процесса. Наиболее известными теориями роста кристаллов являются термодинамическая теория Гиббса – Кюри – Вульфа, диффузионная теория, молекулярно-кинетическая теория и теория дислокаций. Каждая из этих теорий описывает определенную часть механизма роста кристаллов.

Глава 4. Осаждение сульфатов

4.1. Произведение растворимости

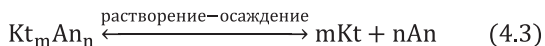
В предыдущей главе было показано, что движущей силой процесса кристаллизации минеральной соли из раствора является пересыщение раствора этой солью. Пересыщение возникает тогда, когда концентрация соли в растворе превышает равновесную концентрацию соли в насыщенном растворе.

Соли в растворенном состоянии диссоциированы на ионы – катионы и анионы. Следовательно, когда говорят о равновесной концентрации соли в насыщенном растворе, то речь идет фактически о двух равновесных концентрациях – катиона и аниона. Если концентрация одного из ионов, образующих соль, меньше равновесной, то пересыщение не наступает и соль кристаллизоваться не будет. Так может быть, если, например, в воде растворен хлорид кальция CaCl_2 и к этому раствору приливают раствор карбоната натрия Na_2CO_3 . В результате химической реакции



образуется малорастворимый карбонат кальция, но он не будет кристаллизоваться до тех пор, пока концентрации обоих ионов (Ca^{2+} и CO_3^{2-}) не превысят равновесные концентрации для соли CaCO_3 при данных температуре и других условиях (парциальное давление углекислого газа, наличие других веществ в растворе и др.). То есть концентрации катиона и аниона, образующих соль, при кристаллизации этой соли «связаны» между собой. Эта связь выражается через произведение растворимости (ПР) соли.

Когда малорастворимая соль Kt_mAn_n , растворяется в воде, диссоциируя по реакции



то одновременно протекают два процесса – растворение и осаждение. В разбавленном растворе преобладает растворение, в пересыщенном – выделение растворенного вещества. Насыщенным называется такой раствор соли, в котором устанавливается

динамическое равновесие: скорость растворения равна скорости осаждения.

ПР – это произведение активностей (см. ниже) ионов (моль/дм³) в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам, в насыщенном растворе труднорастворимой соли при равновесии между твердым веществом и ионами, образующими соль:

$$\text{ПР}_{\text{Kt}_m\text{An}_n} = [a_{\text{Kt}}]^m \cdot [a_{\text{An}}]^n \quad (4.4)$$

где a_{Kt} – активность катиона, a_{An} – активность аниона в растворе при равновесии между твердым веществом и ионами, образующими соль.

При установившемся равновесии в насыщенном водном растворе малорастворимой соли при данных температуре и давлении независимо от изменения концентрации отдельных ионов, образующих соль, величина $\text{ПР}_{\text{Kt}_m\text{An}_n}$ остается постоянной.

ПР позволяет понять, как связаны между собой концентрации катиона и аниона, образующих соль, при растворении и кристаллизации этой соли.

Рассмотрим насыщенный раствор CaSO_4 при 25 °С. В растворе присутствуют ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-} , $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$ при 25 °С составляет $9,1 \cdot 10^{-6}$ [25]⁶. Равновесная концентрация ионов Ca^{2+} равна равновесной концентрации ионов SO_4^{2-} (в моль/дм³), так как из одного моля CaSO_4 образуется по 1 молю Ca^{2+} и SO_4^{2-} . Тогда $[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}]^2 = 9,1 \cdot 10^{-6}$, откуда $[\text{Ca}^{2+}] = (9,1 \cdot 10^{-6})^{0,5} \approx 0,003$ моль/дм³ или 120 мг/дм³ (для упрощения изложения используем концентрации вместо активностей), а $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,003$ моль/дм³ или 288 мг/дм³. Если к этому раствору добавить раствор CaCl_2 так, чтобы концентрация ионов Ca^{2+} увеличилась, то раствор станет пересыщенным, часть ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} образуют твердый осадок и снова установится динамическое равновесие, но уже при других соотношениях концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе, определяемых равенством $[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = 9,1 \cdot 10^{-6}$. На рис. 4.1 показан график зависимости $[\text{SO}_4^{2-}] = \text{ПР}_{\text{CaSO}_4}/[\text{Ca}^{2+}]$ (концентрации на графике даны в мг/дм³), который определяет области существования разбавлен-

⁶ По другим источникам, $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$ при 25 °С составляет $2,5 \cdot 10^{-5}$, но для рассматриваемых примеров абсолютное значение $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$ не имеет принципиального значения.

ных, насыщенных и пересыщенных растворов при различных соотношениях концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} : область ниже сплошной линии – разбавленные растворы, из которых CaSO_4 не осаждается; сплошная линия – насыщенные растворы; область выше сплошной линии – пересыщенные растворы, из которых возможно осаждение CaSO_4 .

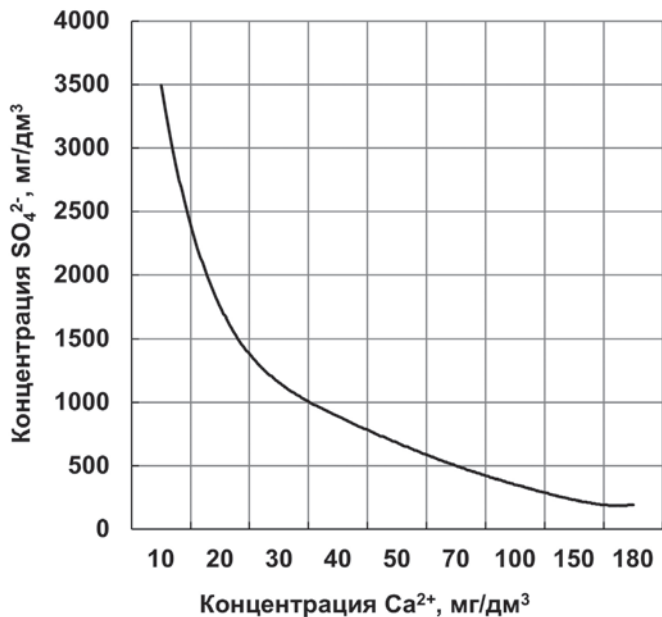


Рис. 4.1. Предельная растворимость CaSO_4 в дистиллированной воде при 25 °С. Область ниже сплошной линии – разбавленные растворы; сплошная линия – насыщенные растворы; область выше сплошной линии – пересыщенные растворы

Знание ПР позволяет не только прогнозировать осаждение солей, что будет рассмотрено далее в этой главе, но и оценить, какие именно соли следует ожидать в рассматриваемой системе. Приведем пример практического использования ПР для таких оценок.

В воде из нефтепромысловых систем часто одновременно присутствуют ионы Ca^{2+} , Ba^{2+} , HCO_3^- и SO_4^{2-} , которые могут образовывать труднорастворимые соли CaCO_3 , CaSO_4 , BaCO_3 и

BaSO₄. Пусть вода является пересыщенной по указанным сульфатам и карбонатам при 25 °С. Что будет выпадать в осадок – сульфат кальция или карбонат кальция, сульфат бария или карбонат бария? Какой соли в осадке будет больше – сульфата кальция или карбоната кальция, сульфата бария или карбоната бария?

Рассмотрим концентрацию ионов Ca²⁺ над образовавшимися осадками с учетом того, что при 25 °С $PP_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$, $PP_{CaSO_4} = 9,1 \cdot 10^{-6}$ [25]. Над осадком CaCO₃

$$[Ca^{2+}] = \frac{PP_{CaCO_3}}{[CO_3^{2-}]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{[CO_3^{2-}]} \quad (4.5)$$

над осадком CaSO₄

$$[Ca^{2+}] = \frac{PP_{CaSO_4}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{9,1 \cdot 10^{-6}}{[SO_4^{2-}]} \quad (4.6)$$

В растворе, находящемся в контакте с обоими осадками, может быть только одна равновесная концентрация кальция, следовательно

$$\frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{[CO_3^{2-}]} = \frac{9,1 \cdot 10^{-6}}{[SO_4^{2-}]} \quad (4.7)$$

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{9,1 \cdot 10^{-6}} = 5,3 \cdot 10^{-4} \quad (4.8)$$

а количества соответствующих осадков должны находиться в обратном соотношении по сравнению с концентрациями:

$$\frac{CaCO_3}{CaSO_4} = \frac{1}{5,3 \cdot 10^{-4}} \approx 1887 \quad (4.9)$$

То есть в осадке на 1887 молекул CaCO₃ приходится одна молекула CaSO₄. В весовом выражении в осадке CaCO₃ будет в 1387 раз больше, чем CaSO₄ ($CaCO_3 / CaSO_4 = 100 \cdot 1887 / 136 \cdot 1 \approx \approx 1387$).

Для соотношения BaCO₃/BaSO₄ в осадке аналогичные рассуждения дают (при 25 °С $PP_{BaCO_3} = 5,1 \cdot 10^{-9}$, $PP_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ [25])

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{5,1 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}} = 46,4 \quad (4.10)$$

соотношение осадков

$$\frac{\text{BaCO}_3}{\text{BaSO}_4} = \frac{1}{46,4} \approx 0,0216 \quad (4.11)$$

в осадке на каждую молекулу BaCO_3 приходится ~ 46 молекул BaSO_4 , или в весовом соотношении BaSO_4 в осадке будет «все-го» («всего» – по сравнению с предыдущим расчетом) в 54 раза больше, чем BaCO_3 ($\text{BaSO}_4 / \text{BaCO}_3 = 233 \cdot 46 / 197 \cdot 1 \approx 54$).

Вышеизложенные рассуждения полностью справедливы в том случае, когда реагирующие ионы находятся в эквивалентном соотношении (нет избытка того или другого иона), степень пересыщения мала настолько, чтобы отношение количества осадков, образующихся из раствора, определялось отношением соответствующих ПР, а ионная сила раствора равна нулю (условие использования концентраций вместо активностей). Тем не менее в целом приведенные рассуждения показывают, что при «конкурирующем» осаждении сульфата и карбоната кальция в осадке будет значительно больше карбоната. При конкурирующем осаждении сульфата и карбоната бария в осадке будет больше сульфата, но карбонат бария будет присутствовать в большем количестве, чем сульфат кальция при конкурирующем осаждении сульфата и карбоната кальция.

4.2. Степень пересыщения раствора и индекс насыщения

Как показано выше, использование ПР малорастворимой соли позволяет определить области существования разбавленных, насыщенных и пересыщенных растворов этой соли в зависимости от соотношения концентраций ионов, образующих соль. ПР позволяет рассчитать степень (коэффициент) пересыщения раствора в зависимости от концентраций катиона и аниона. Степень пересыщения раствора γ малорастворимой солью Kt_mAn_n :

$$\gamma_{\text{Kt}_m\text{An}_n} = \frac{[a_{\text{Kt}}]^m \cdot [a_{\text{An}}]^n}{\text{ПР}_{\text{Kt}_m\text{An}_n}} \quad (4.12)$$

где a_{Kt} – активность катиона, a_{An} – активность аниона в растворе.

Если $\gamma < 1$, то раствор не насыщен рассматриваемой солью, при $\gamma = 1$ имеем насыщенный, а при $\gamma > 1$ – пересыщенный раствор соли. В последнем случае возможно выделение осадка малорастворимой соли. Иногда используют не степень пересыщения раствора γ , а ее десятичный логарифм, который называется индексом насыщения раствора и обозначается SI^7 :

$$SI_{Kt_mAn_n} = \lg \frac{[a_{Kt}]^m \cdot [a_{An}]^n}{PP_{Kt_mAn_n}} \quad (4.13)$$

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

4.3. Ионная сила раствора и активность

Присутствие в растворе других ионов, даже не участвующих в данной химической реакции, влияет на химическое равновесие и протекание реакции. Это влияние учитывают с помощью параметра, который называется ионная сила раствора (I):

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i C_i \cdot Z_i^2 \quad (4.14)$$

где C_i – концентрация i -го иона в растворе, моль/дм³; Z_i – заряд i -го иона. Если полный компонентный состав воды неизвестен, но известна общая минерализация M , то I (моль/дм³) $\approx M / 40\,000$, где M в мг/дм³ [127]. Для количественного описания влияния ионной силы на химическое равновесие пользуются величиной активности

$$a_i = C_i \cdot f_i \quad (4.15)$$

где a_i – активность i -го иона, f_i – коэффициент активности i -го иона. Активность – это величина, подстановка которой вместо концентрации в уравнения, описывающие химическое равновесие, делает последние применимыми для реальных растворов. Использование активностей вместо концентраций приводит к независимости численных значений констант равновесий химических реакций (в том числе и PP) от присутствия в растворе других ионов. Коэффициент активности, а следовательно, и

⁷ Аббревиатура английских слов *Saturation Index* – индекс насыщения.

активность зависят от ионной силы раствора. Для разбавленных растворов f стремится к 1, с увеличением ионной силы f становится < 1 , а при высокой ионной силе коэффициент активности для некоторых веществ возрастает и может стать больше 1. Дебай и Хюккель (1923 г.), основываясь на модельных представлениях о гидратации ионов в растворах электролитов, предложили формулу, связывающую коэффициенты активности ионов с ионной силой (второе приближение теории Дебая – Хюккеля):

$$\lg f_i = - \frac{A_D \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B_D \cdot r_i \cdot \sqrt{I}} \quad (4.16)$$

где A_D и B_D – константы, зависящие от температуры, r_i – эффективный ионный радиус i -го иона, ангстрем. Значения A_D и B_D для различных температур и r_i ионов, присутствующих в водных фазах нефтяных и газовых месторождений, приведены в табл. 4.1 и 4.2. Формула (4.16) справедлива до $I < 0,1$. При $0,1 < I < 1,0$ можно воспользоваться третьим приближением теории Дебая – Хюккеля [128]:

$$\lg f_i = - \frac{A_D \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B_D \cdot 4,6 \cdot \sqrt{I}} + 0,2 \cdot Z_i^2 \cdot I \quad (4.17)$$

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

Таблица 4.1

Значения констант A_D и B_D уравнения Дебая – Хюккеля при температуре 0–100 °C [128]

Температура, °C	A_D	B_D	Температура, °C	A_D	B_D
0	0,4918	0,3248	55	0,5432	0,3358
5	0,4952	0,3256	60	0,5494	0,3371
10	0,4989	0,3264	65	0,5558	0,3384
15	0,5028	0,3273	70	0,5625	0,3397
20	0,5070	0,3282	75	0,5695	0,3411

25	0,5115	0,3291	80	0,5767	0,3426
30	0,5161	0,3301	85	0,5842	0,3440
35	0,5211	0,3312	90	0,5920	0,3456
40	0,5262	0,3323	95	0,6001	0,3471
45	0,5317	0,3334	100	0,6086	0,3488
50	0,5373	0,3346	—	—	—

Таблица 4.2

Эффективные радиусы r_i гидратированных ионов [128]

Ион	Эффективный радиус r_i , Å	Ион	Эффективный радиус r_i , Å
Cl ⁻ , K ⁺	3,0	H ⁺ , Fe ³⁺	9
OH ⁻	3,5	Na ⁺	4
CO ₃ ²⁻	4,5	Ca ²⁺ , Fe ²⁺	6
HCO ₃ ⁻	4,0	Mg ²⁺	8
SO ₄ ²⁻	4,0	Ba ²⁺ , Sr ²⁺	5

4.4. Осаждение сульфата кальция CaSO₄

Известны три полиморфные формы (модификации) сульфата кальция – гипс (CaSO₄ · 2H₂O), полугидрат (CaSO₄ · 0,5H₂O) и ангидрит (CaSO₄). Полугидрат CaSO₄ · 0,5H₂O не стабилен в водных растворах: по одним источникам, до 70–80 °С, по другим – до 140–150 °С. Прогноз того, в виде какой из форм будет осаждаться сульфат кальция при кристаллизации из водных растворов, представляет собой трудную задачу. В [2] приведена диаграмма существования различных форм сульфата кальция при растворении его в дистиллированной воде – рис. 4.2.

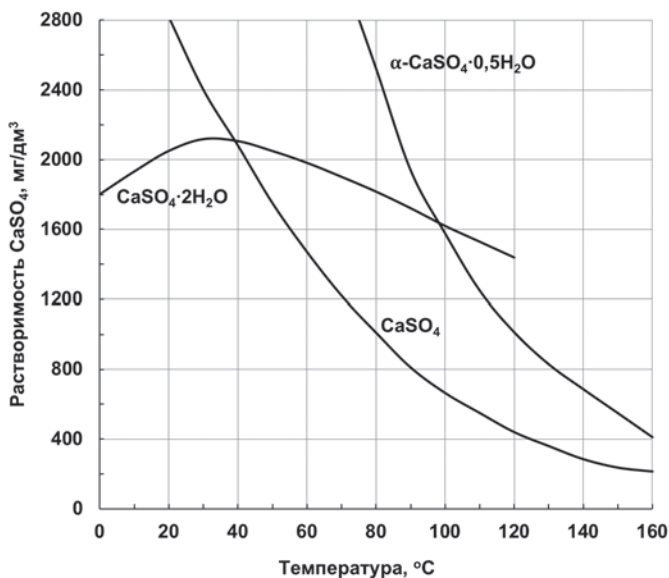


Рис. 4.2. Растворимость сульфата кальция в дистиллированной воде [2]

Из данных рис. 4.2 видно, что при температуре выше $\sim 40^\circ\text{C}$ растворимость ангидрита снижается сильнее, чем растворимость гипса. Принято считать, что до $60\text{--}66^\circ\text{C}$ осаждается $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выше 66°C – CaSO_4 [129]. Тем не менее на практике встречаются такие случаи, что при осаждении сульфата кальция даже при $\sim 100^\circ\text{C}$, когда в составе осадка можно было бы ожидать как минимум наличие ангидрита, осадок состоит только из гипса.

Поскольку в нефтяной промышленности солеотложение чаще всего наблюдается при температуре ниже 100°C , далее мы будем рассматривать осаждение сульфата кальция в виде гипса.

Присутствие в растворе других солей, не содержащих ионы кальция или сульфата (например, NaCl), повышает растворимость гипса: растворимость гипса растет с ростом концентрации соли до $\sim 150\text{ г/дм}^3$, при дальнейшем увеличении концентрации соли растворимость гипса снижается, но все равно остается в несколько раз больше, чем в дистиллированной воде – рис. 4.3 [130]. Растворимость гипса в присутствии $\text{NaCl} > 2\text{ г/дм}^3$ прак-

тически не зависит от температуры – график рис. 4.3 справедлив для температурного интервала 0–90 °С.

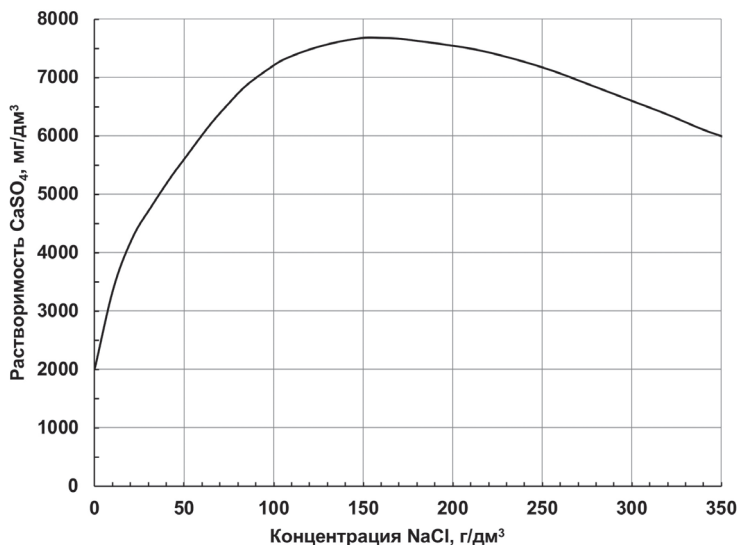


Рис. 4.3. Растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде в присутствии солей, не содержащих ионы Ca^{2+} или SO_4^{2-} при 0–90 °С [130]

Растворимость всех солей увеличивается при увеличении давления, так как при растворении соли уменьшается общий объем системы «соль – вода»: «объем растворенного вещества» + «объем растворителя» > «объем раствора». Чем больше уменьшение общего объема системы при растворении соли, тем больше давление влияет на растворимость соли:

$$\ln \frac{(\text{растворимость соли при давлении } P_1)}{(\text{растворимость соли при давлении } P_2)} = \frac{(P_2 - P_1) \cdot \Delta V}{2 \cdot R \cdot T} \quad (4.18)$$

где ΔV – изменение объема при растворении, м³/моль; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К. При растворении гипса при низкой минерализации воды ΔV незначительно, но возрастает с увеличением общей концентрации растворенных солей. В некоторых случаях существенное изменение давления в ПЗП добывающих скважин может вызвать осаждение гипса в пласте.

Прогноз выпадения в осадок сульфата кальция может быть дан на основе следующего подхода.

Рассмотрим насыщенный раствор CaSO_4 , в котором концентрации катиона и аниона, выраженные в моль/дм³, равны между собой и происходит реакция:



Тогда

$$\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (4.20)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{\text{PP}_{\text{CaSO}_4} / (f^{\pm})^2} = S \quad (4.21)$$

где $f^{\pm} = f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}}$.

Для большинства вод нефтепромысловых систем концентрации катиона и аниона не равны между собой. В рассматриваемом подходе абсолютную величину разности между концентрациями катиона и аниона соответствующей соли называют избыточной концентрацией осадкообразующего иона и обозначают X , $X = |[\text{Ca}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-}]|$. Пусть имеется раствор CaSO_4 , в котором концентрации катиона и аниона не равны между собой. Примем, что в избытке по сравнению с концентрацией, отвечающей формуле (4.19), находится сульфат-ион, тогда $[\text{Ca}^{2+}] = S$, а концентрация сульфат-иона:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = S + X \quad (4.22)$$

Раствор с избыточной концентрацией осадкообразующего иона будет насыщенным по CaSO_4 при выполнении следующего соотношения (формула (4.12) $\gamma = 1$):

$$\frac{S \cdot (S + X) \cdot (f^{\pm})^2}{\text{PP}_{\text{CaSO}_4}} = 1 \quad (4.23)$$

или

$$S^2 + S \cdot X - \text{PP}_{\text{CaSO}_4} / (f^{\pm})^2 = 0 \quad (4.24)$$

Положительный корень квадратного уравнения (4.24):

$$S = \frac{-X + \sqrt{X^2 + 4 \cdot \text{PP}_{\text{CaSO}_4} / (f^\pm)^2}}{2} \quad (4.25)$$

для двухвалентных ионов

$$S(\text{экв./дм}^3) = \sqrt{X^2 + 4 \cdot \text{PP}_{\text{CaSO}_4} / (f^\pm)^2} - X \quad (4.26)$$

или

$$S(\text{мг. -экв./дм}^3) = 1000 \cdot \left(\sqrt{X^2 + 4 \cdot \text{PP}_{\text{CaSO}_4} / (f^\pm)^2} - X \right) \quad (4.27)$$

где S – концентрация, соответствующая насыщенному раствору. «Фактическая концентрация» сульфата кальция в растворе ($[\text{CaSO}_4]$) равна концентрации того иона (Ca^{2+} или SO_4^{2-}), который находится в растворе в меньшем количестве. При $S = [\text{CaSO}_4]$ ($[\text{CaSO}_4]$ должна быть выражена в мг.-экв./дм³) раствор насыщен CaSO_4 , при $S > [\text{CaSO}_4]$ раствор не насыщен сульфатом кальция – образование осадка CaSO_4 маловероятно, при $S < [\text{CaSO}_4]$ раствор пересыщен CaSO_4 и возможно образование осадка сульфата кальция.

Формула (4.27) может быть использована для прогнозирования осадкообразования сульфатов кальция, бария и стронция, для этого необходимо знать зависимость $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$, $\text{PP}_{\text{BaSO}_4}$ и $\text{PP}_{\text{SrSO}_4}$ от температуры.

Зависимость PP от температуры можно рассчитать по формуле

$$\ln(\text{PP}) = \frac{K_1}{(t + 273)} + K_2 + K_3 \cdot \ln(t + 273) + K_4 \cdot (t + 273) + \frac{K_5}{(t + 273)^2} \quad (4.28)$$

где t – температура, °C; K_1 – K_5 константы, значения которых для некоторых солей приведены в табл. 4.3 [93].

Таблица 4.3

Значения констант K_1 – K_5 формулы (4.28) [93]

Соль	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	t , °C
CaSO_4	–9536,5	239,87	–38,258	0	0	20–250

BaCO ₃	–46077	1399,1	–236,68	0,28289	0	0–90
SrCO ₃	–16669	362,71	–57,996	0,008317	0	0–90

Формула (4.28) «физически корректна», то есть она представляет собой не аппроксимацию экспериментальных данных алгебраическим выражением, а получена из изобары Вант-Гоффа (первые два слагаемых) и зависимости энтальпии и энтропии от температуры при растворении (последние три слагаемых).

Пример 4.1. Рассчитать возможность осаждения гипса при 50 °С из воды состава:

Таблица 4.4

Химический состав воды из скважины

Ион	Молекулярная масса, г/моль	Концентрация		
		мг/дм ³	моль/дм ³	мг.-экв./дм ³
Cl [–]	35,45	16480	0,4649	464,880
Na ⁺	22,99	10805	0,4700	470,000
Ca ²⁺	40,08	2148	0,0536	107,186
Mg ²⁺	24,31	216	0,0089	17,770
HCO ₃ [–]	61,02	320	0,0052	5,244
CO ₃ ^{2–}	60,01	0	0,0000	0,000
SO ₄ ^{2–}	96,06	29	0,0003	0,604

1. Ионная сила раствора (формула (4.14)), моль/дм³:

$$I = \frac{1}{2} \cdot [0,4649 + 0,4700 + 0,0052 + 4 \cdot (0,0536 + 0,0089 + 0,0003)] = 0,596 \quad (4.29)$$

2. Коэффициенты активности Ca²⁺ и SO₄^{2–} при 50 °С (формула (4.17), табл. 4.1):

$$\lg f^{\pm} = -\frac{0,5373 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,596}}{1 + 0,3346 \cdot 4,6 \cdot \sqrt{0,596}} + 0,2 \cdot 4 \cdot 0,596 = -0,2815. f^{\pm} = 0,523 \quad (4.30)$$

3. ПР_{CaSO₄} при 50 °С (формула (4.28), табл. 4.3):

$$\ln(\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}) = \frac{-9536,5}{(50 + 273)} + 239,87 - 38,258 \cdot \ln(50 + 273) = -10,695$$

$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 2,266 \cdot 10^{-5} \quad (4.31)$$

$$4. \quad X = |[\text{Ca}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-}]| = 0,0536 - 0,0003 = 0,0533 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \quad (4.32)$$

5. S (формула (4.27):

$$S(\text{мг.}-\text{экв.}/\text{дм}^3) = 1000 \cdot \left(\sqrt{0,0533^2 + 4 \cdot 2,266 \cdot \frac{10^{-5}}{0,523^2}} - 0,0533 \right) = 3,023 \quad (4.33)$$

6. Концентрация SO_4^{2-} меньше концентрации Ca^{2+} , поэтому $[\text{CaSO}_4] \text{ мг.}-\text{экв.}/\text{дм}^3 = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,604 \text{ мг.}-\text{экв.}/\text{дм}^3$.

7. $S > [\text{CaSO}_4]$ ($3,023 > 0,604$), следовательно раствор не насыщен сульфатом кальция и осаждение CaSO_4 происходить не будет.

Для прогнозирования образования сульфата кальция в нефтепромысловых системах часто пользуются методикой Скиллмена – Мак-Дональда – Стиффа [131–133].

Формула (4.4) справедлива и в случае использования концентраций вместо активностей, но тогда численное значение ПР будет зависеть не только от температуры, но и от ионной силы раствора. Обозначим такое ПР как ПР^I . Зная зависимость ПР^I от ионной силы раствора и температуры, можно пользоваться формулой (4.27) для прогнозирования образования сульфата кальция (бария, стронция), подставляя в нее ПР^I вместо $(\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}/(f^\pm)^2)$. Скиллмен, Мак-Дональд и Стифф измерили $\text{ПР}^I_{\text{CaSO}_4}$ в синтетической воде для условий: температура 10; 35; 50 и 80 °С, ионная сила растворов от 0 до 6,0 моль/дм³ – табл. 4.5.

Таблица 4.5

Зависимость $\text{ПР}^I_{\text{CaSO}_4}$ от температуры и ионной силы раствора

Ионная сила, моль/дм ³	$\text{ПР}^I_{\text{CaSO}_4}$ при температуре (°С)			
	10	35	50	80
0,00	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$0,89 \cdot 10^{-4}$

0,10	$3,04 \cdot 10^{-4}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$	$3,31 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$
0,20	$4,99 \cdot 10^{-4}$	$5,23 \cdot 10^{-4}$	$5,28 \cdot 10^{-4}$	$4,67 \cdot 10^{-4}$
0,30	$6,87 \cdot 10^{-4}$	$7,11 \cdot 10^{-4}$	$7,17 \cdot 10^{-4}$	$6,44 \cdot 10^{-4}$
0,40	$8,68 \cdot 10^{-4}$	$8,91 \cdot 10^{-4}$	$8,96 \cdot 10^{-4}$	$8,13 \cdot 10^{-4}$
0,50	$10,41 \cdot 10^{-4}$	$10,64 \cdot 10^{-4}$	$10,68 \cdot 10^{-4}$	$9,75 \cdot 10^{-4}$
0,60	$12,07 \cdot 10^{-4}$	$12,30 \cdot 10^{-4}$	$12,30 \cdot 10^{-4}$	$11,30 \cdot 10^{-4}$
0,70	$13,65 \cdot 10^{-4}$	$13,88 \cdot 10^{-4}$	$13,85 \cdot 10^{-4}$	$12,76 \cdot 10^{-4}$
0,80	$15,16 \cdot 10^{-4}$	$15,39 \cdot 10^{-4}$	$15,32 \cdot 10^{-4}$	$14,18 \cdot 10^{-4}$
0,90	$16,60 \cdot 10^{-4}$	$16,33 \cdot 10^{-4}$	$16,71 \cdot 10^{-4}$	$15,52 \cdot 10^{-4}$
1,00	$17,96 \cdot 10^{-4}$	$18,20 \cdot 10^{-4}$	$18,02 \cdot 10^{-4}$	$16,79 \cdot 10^{-4}$
1,25	$21,05 \cdot 10^{-4}$	$21,29 \cdot 10^{-4}$	$20,96 \cdot 10^{-4}$	$19,70 \cdot 10^{-4}$
1,50	$23,69 \cdot 10^{-4}$	$23,93 \cdot 10^{-4}$	$23,46 \cdot 10^{-4}$	$22,22 \cdot 10^{-4}$
1,75	$25,90 \cdot 10^{-4}$	$26,12 \cdot 10^{-4}$	$26,52 \cdot 10^{-4}$	$24,39 \cdot 10^{-4}$
2,00	$27,67 \cdot 10^{-4}$	$27,88 \cdot 10^{-4}$	$27,18 \cdot 10^{-4}$	$26,22 \cdot 10^{-4}$
2,25	$29,03 \cdot 10^{-4}$	$29,22 \cdot 10^{-4}$	$28,47 \cdot 10^{-4}$	$27,73 \cdot 10^{-4}$
2,50	$30,00 \cdot 10^{-4}$	$30,15 \cdot 10^{-4}$	$29,40 \cdot 10^{-4}$	$28,92 \cdot 10^{-4}$
2,75	$30,60 \cdot 10^{-4}$	$30,71 \cdot 10^{-4}$	$30,01 \cdot 10^{-4}$	$29,80 \cdot 10^{-4}$
3,00	$30,84 \cdot 10^{-4}$	$30,90 \cdot 10^{-4}$	$30,32 \cdot 10^{-4}$	$30,42 \cdot 10^{-4}$
3,25	$30,77 \cdot 10^{-4}$	$30,77 \cdot 10^{-4}$	$30,36 \cdot 10^{-4}$	$30,73 \cdot 10^{-4}$
3,50	$30,39 \cdot 10^{-4}$	$30,34 \cdot 10^{-4}$	$30,15 \cdot 10^{-4}$	$30,76 \cdot 10^{-4}$
3,75	$29,76 \cdot 10^{-4}$	$29,66 \cdot 10^{-4}$	$29,73 \cdot 10^{-4}$	$30,51 \cdot 10^{-4}$
4,00	$28,90 \cdot 10^{-4}$	$28,75 \cdot 10^{-4}$	$29,13 \cdot 10^{-4}$	$29,97 \cdot 10^{-4}$
4,25	$27,85 \cdot 10^{-4}$	$27,66 \cdot 10^{-4}$	$28,37 \cdot 10^{-4}$	$29,11 \cdot 10^{-4}$
4,50	$26,65 \cdot 10^{-4}$	$26,43 \cdot 10^{-4}$	$27,49 \cdot 10^{-4}$	$28,02 \cdot 10^{-4}$
4,75	$25,34 \cdot 10^{-4}$	$25,13 \cdot 10^{-4}$	$26,52 \cdot 10^{-4}$	$26,53 \cdot 10^{-4}$
5,00	$23,98 \cdot 10^{-4}$	$23,80 \cdot 10^{-4}$	$25,48 \cdot 10^{-4}$	$24,83 \cdot 10^{-4}$
5,25	$22,60 \cdot 10^{-4}$	$22,49 \cdot 10^{-4}$	$24,12 \cdot 10^{-4}$	$22,74 \cdot 10^{-4}$
5,50	$21,26 \cdot 10^{-4}$	$21,27 \cdot 10^{-4}$	$23,26 \cdot 10^{-4}$	$20,30 \cdot 10^{-4}$
5,75	$20,02 \cdot 10^{-4}$	$20,20 \cdot 10^{-4}$	$22,33 \cdot 10^{-4}$	$17,47 \cdot 10^{-4}$
6,00	$18,93 \cdot 10^{-4}$	$19,35 \cdot 10^{-4}$	$21,36 \cdot 10^{-4}$	$14,23 \cdot 10^{-4}$

Пример 4.2. Рассчитать возможность осаждения гипса при 50 °С из воды, приведенной в примере 4.1, по методике Скиллмена – Мак-Дональда – Стиффа.

1. Ионная сила раствора (формула (4.29)) = 0,596 моль/дм³.

2. При 50 °С и ионной силе раствора 0,596 моль/дм³ $\text{PP}^{\text{I}}_{\text{CaSO}_4} = 12,3 \cdot 10^{-4}$ (по табл. 4.5).

3. $X = 0,0533$ моль/дм³ (формула (4.32)).

4. S (формула (4.27)) с использованием $\text{PP}^{\text{I}}_{\text{CaSO}_4}$ вместо $(\text{PP}^{\text{I}}_{\text{CaSO}_4}/(f^{\pm})^2)$:

$$S(\text{мг. -экв./дм}^3) = 1000 \cdot (\sqrt{0,0533^2 + 4 \cdot 12,3 \cdot 10^{-4}} - 0,0533) = 34,8 \quad (4.34)$$

5. Концентрация SO_4^{2-} меньше концентрации Ca^{2+} , поэтому $[\text{CaSO}_4] \text{ мг.-экв./дм}^3 = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,604 \text{ мг.-экв./дм}^3$.

6. $S >$ фактической концентрации сульфата кальция в растворе ($34,8 > 0,604$), следовательно раствор не насыщен сульфатом кальция и осаждения CaSO_4 происходить не будет.

Отличие примера 4.1 от примера 4.2 состоит в том, что в первом случае использовано $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$, не зависящее от ионной силы раствора, а во втором – $\text{PP}^{\text{I}}_{\text{CaSO}_4}$. Значения S получились различными в двух примерах – 3,01 и 34,8. Это заставляет задуматься о правильности того или другого метода расчета, так как S – это равновесная при данных условиях концентрация, соответствующая насыщенному раствору с избытком одного из солеобразующих ионов. Равновесная концентрация должна быть одной и той же, независимо от метода расчета, а в примерах 4.1 и 4.2 получены результаты, отличающиеся в ~11,5 раз. Различие в значениях S связано с тем, что численные значения $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$ и $\text{PP}^{\text{I}}_{\text{CaSO}_4}$ получены экспериментальным путем с определенной погрешностью; формулы расчета коэффициентов активности (4.16) и (4.17) также имеют ограниченную точность, так как теория Дебая – Хюккеля не удовлетворительно описывает поведение электролитов при большой ионной силе раствора (более точное описание поведения электролитов – теория Питцера). Тем не менее, несмотря на различные значения S , прогноз образования сульфата кальция в нефтепромысловых системах по обоим методикам

дает хорошую для практического использования точность: сравнение S и «фактической концентрации» (больше, равно, меньше) в обоих примерах дает один и тот же результат – раствор не насыщен сульфатом кальция.

Прогноз осаждения сульфата кальция может быть сделан с использованием формул (4.12) и (4.13).

Пример 4.3. Рассчитать возможность осаждения гипса при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ из воды, приведенной в примере 4.1, по формулам (4.12) и (4.13).

1. Ионная сила раствора (формула (4.29)) = $0,596\text{ моль/дм}^3$
2. Коэффициент активности $f^{\pm} = 0,523$ (формула (4.30))
3. $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$ при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (формула (4.31)) = $2,266 \cdot 10^{-5}$
4. Степень пересыщения раствора γ_{CaSO_4} и индекс насыщения $\text{SI}_{\text{CaSO}_4}$ (формулы (4.12) и (4.13))

$$\gamma_{\text{CaSO}_4} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot (f^{\pm}) \cdot (f^{\pm})}{\text{PP}_{\text{CaSO}_4}} = \frac{0,0536 \cdot 0,0003 \cdot 0,523 \cdot 0,523}{2,266 \cdot 10^{-5}} = 0,194 \quad (4.35)$$

$$\text{SI}_{\text{CaSO}_4} = \lg(\gamma_{\text{CaSO}_4}) = \lg(0,194) = -0,712 \quad (4.36)$$

так как $\gamma_{\text{CaSO}_4} < 1$ ($\text{SI}_{\text{CaSO}_4} < 0$) то раствор не насыщен CaSO_4 и осаждения CaSO_4 происходить не будет.

При использовании $\text{PP}^{\text{I}}_{\text{CaSO}_4}$ (табл. 4.5) вместо $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$

$$\gamma_{\text{CaSO}_4} = \frac{0,0536 \cdot 0,0003}{12,3 \cdot 10^{-4}} = 0,013 \quad (4.37)$$

$$\text{SI}_{\text{CaSO}_4} = \lg(\gamma_{\text{CaSO}_4}) = \lg(0,013) = -1,88 \quad (4.38)$$

получаем тот же результат: $\gamma_{\text{CaSO}_4} < 1$, $\text{SI}_{\text{CaSO}_4} < 0$.

В примере 4.3 при использовании $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$ $\gamma_{\text{CaSO}_4} = 0,194$, а при подстановке $\text{PP}^{\text{I}}_{\text{CaSO}_4}$ $\gamma_{\text{CaSO}_4} = 0,013$, то есть получены разные значения одной и той же величины. Причина такого расхождения объяснена выше.

4.5. Расчет максимального количества соли, выделяющегося из пересыщенного раствора

Формулы (4.12), (4.13) и (4.27) позволяют рассчитать возможность кристаллизации соли из раствора, но не количество соли, которое образуется в результате кристаллизации. Между тем для практики важно представлять, сколько соли может образоваться в том или ином месте нефтепромысловой системы, так как именно количество образующихся минеральных отложений негативно влияет на технологические процессы и работу оборудования – чем больше по массе образуется отложений, тем больше вероятность «засоления» оборудования и сбоев технологических процессов. Рассчитаем максимальное количество соли, которое может выделиться из пересыщенного раствора.

Пусть имеется раствор, пересыщенный CaSO_4 , из которого кристаллизуется CaSO_4 . Концентрации Ca^{2+} и SO_4^{2-} в пересыщенном растворе равны $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$ моль/дм³. Обозначим количество осадка CaSO_4 , которое образуется из пересыщенного раствора, M_{CaSO_4} моль/дм³. В результате кристаллизации CaSO_4 концентрации $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$ в растворе уменьшатся и станут $[\text{Ca}^{2+}]' = [\text{Ca}^{2+}] - M_{\text{CaSO}_4}$, $[\text{SO}_4^{2-}]' = [\text{SO}_4^{2-}] - M_{\text{CaSO}_4}$. CaSO_4 перестанет кристаллизоваться из раствора тогда, когда в результате уменьшения концентраций $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$ раствор станет не пересыщенным, а насыщенным, то есть когда γ_{CaSO_4} станет равным 1:

$$\gamma_{\text{CaSO}_4} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]' \cdot [\text{SO}_4^{2-}]' \cdot (f^\pm)^2}{\text{ПП}_{\text{CaSO}_4}} = \frac{([\text{Ca}^{2+}] - M_{\text{CaSO}_4}) \cdot ([\text{SO}_4^{2-}] - M_{\text{CaSO}_4})}{\text{ПП}_{\text{CaSO}_4} / (f^\pm)^2} = 1 \quad (4.39)$$

откуда

$$\begin{aligned} & [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{SO}_4^{2-}] \cdot M_{\text{CaSO}_4} - [M_{\text{CaSO}_4}] \cdot [\text{Ca}^{2+}] + ([M_{\text{CaSO}_4}])^2 = \\ & = \text{ПП}_{\text{CaSO}_4} / (f^\pm)^2 \quad (4.40) \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} & ([M_{\text{CaSO}_4}])^2 - [M_{\text{CaSO}_4}] \cdot ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{SO}_4^{2-}]) + [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] - \text{ПП}_{\text{CaSO}_4} / (f^\pm)^2 = \\ & = 0 \quad (4.41) \end{aligned}$$

Меньший корень квадратного уравнения (4.41):

$$[M_{CaSO_4}] = \frac{1}{2} \cdot \left([Ca^{2+}] + [SO_4^{2-}] - \sqrt{([Ca^{2+}] - [SO_4^{2-}])^2 + 4 \cdot PP_{CaSO_4} / (f^{\pm})^2} \right) \text{ (моль/дм}^3\text{)} \quad (4.42)$$

или в мг/дм³ (мг/дм³ = моль/дм³ × 1000 × M_W, M_W – молекулярная масса):

$$M_{CaSO_4} = 500 \cdot M_W \cdot \left([Ca^{2+}] + [SO_4^{2-}] - \sqrt{([Ca^{2+}] - [SO_4^{2-}])^2 + 4 \cdot PP_{CaSO_4} / (f^{\pm})^2} \right) \quad (4.43)$$

По формуле (4.43) можно рассчитать максимальное количество любой малорастворимой соли, кристаллизующейся из пересыщенного раствора, подставив в нее концентрации соответствующих ионов.

Пример 4.4. Рассчитать возможность осаждения гипса при 35 °С из водной фазы скважины Лекхарьягинского месторождения по методике Скиллмена – Мак-Дональда – Стиффа.

Таблица 4.6

Химический состав воды из скважины Лекхарьягинского месторождения

Ион	Молекулярная масса, г/моль	Концентрация		
		мг/дм ³	моль/дм ³	мг.-экв./дм ³
Cl ⁻	35,45	91909	2,59	2590
Na ⁺	22,99	50014	2,18	2180
Ca ²⁺	40,08	9027	0,23	460
Mg ²⁺	24,31	1018	0,04	80
HCO ₃ ⁻	61,02	200	0,003	3
CO ₃ ²⁻	60,01	0	0	0
SO ₄ ²⁻	96,06	5171	0,05	100

1. Ионная сила раствора (формула (4.14)), моль/дм³:

$$I = \frac{1}{2} \cdot [2,59 + 2,18 + 0,003 + 4 \cdot (0,23 + 0,04 + 0,05)] = 3,03 \quad (4.44)$$

2. При 35 °С и ионной силе раствора 3,03 моль/дм³ $PI_{CaSO_4} = 30,9 \cdot 10^{-4}$ (по табл. 4.5).

3. $X = 0,23 - 0,05 = 0,18$ моль/дм³.

4. S (формула (4.27)):

$$S(\text{мг.-экв./дм}^3) = 1000 \cdot \left(\sqrt{0,18^2 + 4 \cdot 30,9 \cdot 10^{-4}} - 0,18 \right) = 31,6 \quad (4.45)$$

5. Концентрация SO_4^{2-} меньше концентрации Ca^{2+} , поэтому фактическая концентрация сульфата кальция в растворе равна концентрации $SO_4^{2-} - 100$ мг.-экв./дм³.

6. $S <$ фактической концентрации сульфата кальция в растворе ($31,6 < 100$), следовательно раствор пересыщен сульфатом кальция и возможно осаждение $CaSO_4$.

7. Степень пересыщения раствора γ_{CaSO_4} и индекс насыщения SI_{CaSO_4} (формулы (4.12) и (4.13)):

$$\gamma_{CaSO_4} = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{PI_{CaSO_4}^I} = \frac{0,23 \cdot 0,05}{30,9 \cdot 10^{-4}} = 3,72 \quad (4.46)$$

$$SI_{CaSO_4} = \lg(\gamma_{CaSO_4}) = \lg(3,72) = 0,57 \quad (4.47)$$

8. Максимальное количество $CaSO_4$, которое может выделиться из 1 дм³ раствора (формула (4.43)):

$$M_{CaSO_4} = 500 \cdot 136,14 \cdot \left(0,23 + 0,05 - \sqrt{(0,23 - 0,05)^2 + 4 \cdot 30,9 \cdot 10^{-4}} \right) = 4658 \text{ мг} = 4,658 \text{ г} \quad (4.48)$$

Накопленный практикой опыт показывает, что при осаждении сульфата кальция в нефтепромысловых системах вероятность нарушения технологических процессов зависит не столько от γ_{CaSO_4} (SI_{CaSO_4}), при условии что $\gamma_{CaSO_4} > 1$, сколько от M_{CaSO_4} (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Влияние солеотложений на технологические процессы и оборудование в зависимости от степени пересыщения раствора γ_{CaSO_4} и максимального количества образующегося осадка M_{CaSO_4}

γ_{CaSO_4}	M_{CaSO_4} , мг/дм ³	Влияние минеральных отложений на технологические процессы и оборудование
-------------------	--------------------------------------	--

1,0–1,1	> 0	Образование отложений маловероятно
> 1,2	< 300	Незначительное
> 1,2	300–700	Среднее
> 1,2	> 700	Существенное

4.6. Влияние ионов магния, находящихся в растворе, на осаждение сульфатов

Сульфат магния хорошо растворим в воде – при 20 °С в 100 г воды растворяется 35,5 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 44,5 г $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [25], но часть MgSO_4 находится в растворе в недиссоциированном состоянии. Поэтому MgSO_4 характеризуют не ПР, а константой нестойкости K_{MgSO_4} , которая в дистиллированной воде при 20 °С равна 0,00437 [25]:

$$K_{\text{MgSO}_4}^I = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{MgSO}_4]_{\text{нд}}} \quad (4.49)$$

где $[\text{MgSO}_4]_{\text{нд}}$ – концентрация растворенного недиссоциированного сульфата магния (моль/дм³).

Ионы SO_4^{2-} , связанные в недиссоциированный комплекс с магнием, не участвуют в реакциях осаждения сульфата кальция (бария, стронция). Поэтому концентрация сульфат-иона при более точном расчете возможности осаждения сульфатов должна быть уменьшена на величину «связанного» магнием SO_4^{2-} .

Рассчитаем концентрацию SO_4^{2-} , «доступную» для участия в реакциях осаждения сульфатов в присутствии в растворе магния. $[\text{Mg}^{2+}]' = [\text{Mg}^{2+}] - [\text{MgSO}_4]_{\text{нд}}$, $[\text{SO}_4^{2-}]' = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{MgSO}_4]_{\text{нд}}$, константа нестойкости:

$$K_{\text{MgSO}_4}^I = \frac{([\text{Mg}^{2+}] - [\text{MgSO}_4]_{\text{нд}}) \cdot ([\text{SO}_4^{2-}] - [\text{MgSO}_4]_{\text{нд}})}{[\text{MgSO}_4]_{\text{нд}}} \quad (4.50)$$

откуда

$$\begin{aligned} & K_{\text{MgSO}_4}^I \cdot [\text{MgSO}_4]_{\text{нд}} = \\ & = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{MgSO}_4]_{\text{нд}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{MgSO}_4]_{\text{нд}} \cdot [\text{Mg}^{2+}] + ([\text{MgSO}_4]_{\text{нд}})^2 \end{aligned} \quad (4.51)$$

или, пренебрегая $([\text{MgSO}_4]_{\text{НД}})^2 \ll 1$ (так как концентрации выражены в моль/дм³):

$$[\text{MgSO}_4]_{\text{НД}} = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{K_{\text{MgSO}_4}^I + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Mg}^{2+}]} \quad (4.52)$$

Значения $K_{\text{MgSO}_4}^I$ в зависимости от температуры и ионной силы раствора приведены в табл. 4.8 [130]; концентрация SO_4^{2-} , «доступная» для участия в реакциях осаждения сульфатов в присутствии в растворе магния $[\text{SO}_4^{2-}]' = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{MgSO}_4]_{\text{НД}}$.

Таблица 4.8

Зависимость $K_{\text{MgSO}_4}^I$ от температуры и ионной силы раствора [130]

Ионная сила, моль/дм ³	$K_{\text{MgSO}_4}^I$ при температуре (°C)						
	5	10	15	20	25	30	40
0,00	0,00649	0,00571	0,00505	0,00447	0,00399	0,00357	0,00286
0,05	0,0343	0,0306	0,0274	0,0246	0,0233	0,0203	0,0168
0,10	0,0585	0,0523	0,0465	0,0415	0,0375	0,0345	0,0294
0,20	0,1086	0,0977	0,0883	0,0800	0,0727	0,0668	0,0573
0,30	0,164	0,148	0,1348	0,122	0,112	0,103	0,0885
0,40	0,222	0,201	0,1824	0,167	0,153	0,142	0,123
0,50	0,284	0,257	0,234	0,212	0,195	0,183	0,159
1,00	0,621	0,566	0,518	0,476	0,444	0,414	0,365
2,00	1,355	1,245	1,145	1,062	0,995	0,935	0,838
3,00	2,104	1,936	1,791	1,663	1,560	1,480	1,334
4,00	2,838	2,612	2,427	2,259	2,133	2,018	1,832
5,00	3,540	3,266	3,034	2,838	2,679	2,547	2,323
6,00	4,217	3,899	3,622	3,388	3,214	3,055	2,793
Ионная сила, моль/дм ³	$K_{\text{MgSO}_4}^I$ при температуре (°C)						
	50	60	70	80	90	100	125
0,00	0,00232	0,00190	0,00156	0,00128	0,00106	0,00088	0,00053
0,05	0,0143	0,0121	0,0103	0,00895	0,00778	0,0069	0,0049

0,10	0,0252	0,0216	0,0187	0,0165	0,0145	0,0130	0,0089
0,20	0,0498	0,0433	0,0383	0,0342	0,0308	0,0277	0,0198
0,30	0,0776	0,0682	0,0609	0,0556	0,0508	0,0464	0,0370
0,40	0,108	0,0959	0,0863	0,0787	0,0723	0,0640	0,0485
0,50	0,141	0,126	0,114	0,104	0,0968	0,0900	0,0670
1,00	0,330	0,300	0,277	0,260	0,247	0,230	0,0180
2,00	0,771	0,714	0,678	0,646	0,619	0,585	0,495
3,00	1,242	1,161	1,109	1,079	1,042	1,000	0,870
4,00	1,700	1,618	1,556	1,528	1,505	1,460	1,30
5,00	2,183	2,070	2,000	1,974	1,960	1,940	1,83
6,00	2,636	2,512	2,438	2,380	2,335	2,295	2,20

Пример 4.5. Рассчитать возможность осаждения гипса при 35 °С из водной фазы скважины Лекхарьягинского месторождения по методике Скиллмена – Мак-Дональда – Стиффа с учетом влияния магния.

1. Ионная сила раствора (формула (4.44)) = 3,03 моль/дм³.
2. При 35 °С и ионной силе раствора 3,03 моль/дм³ $K^I_{MgSO_4} = (1,480 + 1,334)/2 = 1,407$ (по табл. 4.8).
3. $[MgSO_4]_{нд}$ (формула (4.52)):

$$[MgSO_4]_{нд} = \frac{0,04 \cdot 0,05}{1,407 + 0,05 + 0,04} = 0,0013 \text{ моль/дм}^3 \quad (4.53)$$

4. $[SO_4^{2-}]' = 0,05 - 0,0013 = 0,0478 \text{ моль/дм}^3$.
5. $X = 0,23 - 0,0478 = 0,1822 \text{ моль/дм}^3$.
6. При 35 °С и ионной силе раствора 3,03 моль/дм³ $PP^I_{CaSO_4} = 30,9 \cdot 10^{-4}$ (по табл. 4.5).
7. S (формула (4.27)):

$$S(\text{мг. - экв./дм}^3) = 1000 \cdot \left(\sqrt{0,1822^2 + 4 \cdot 30,9 \cdot 10^{-4}} - 0,1822 \right) = 31,2 \quad (4.54)$$

8. Концентрация SO_4^{2-} меньше концентрации Ca^{2+} , поэтому фактическая концентрация сульфата кальция в растворе равна концентрации $SO_4^{2-} - 0,0478 \times 1000 \times 2 = 95,6 \text{ мг.-экв./дм}^3$.

9. $S < \text{фактической концентрации сульфата кальция в растворе}$ ($31,2 < 95,6$), следовательно раствор пересыщен сульфатом кальция и возможно осаждение $CaSO_4$.

10. Степень пересыщения раствора γ_{CaSO_4} и индекс насыщения SI_{CaSO_4} (формулы (4.12) и (4.13)):

$$\gamma_{\text{CaSO}_4} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{\text{PP}_{\text{CaSO}_4}^I} = \frac{0,23 \cdot 0,0478}{30,9 \cdot 10^{-4}} = 3,56 \quad (4.55)$$

$$SI_{\text{CaSO}_4} = \lg(\gamma_{\text{CaSO}_4}) = \lg(3,56) = 0,55 \quad (4.56)$$

11. Максимальное количество CaSO_4 , которое может выделиться из 1 дм³ раствора (формула (4.43)):

$$\begin{aligned} M_{\text{CaSO}_4} &= 500 \cdot 136,14 \cdot \left(0,23 + 0,0478 - \sqrt{(0,1822)^2 + 4 \cdot 30,9 \cdot 10^{-4}} \right) = \\ &= 4384 \text{ мг} = 4,384 \text{ г} \quad (4.57) \end{aligned}$$

Сравнение результатов расчета примера 4.4 (без учета влияния магния) и примера 4.5 (с учетом влияния магния) показывает, что с учетом присутствия магния максимальное количество CaSO_4 , которое может выделиться из 1 дм³ раствора, снижается на $(4658 - 4384) / 4658 \times 100 = 5,88 \%$.

4.7. Осаждение сульфата бария BaSO_4

Сульфат бария (барит) существует в виде безводной формы BaSO_4 . Растворимость BaSO_4 в дистиллированной воде при 25 °С в ~ 900 раз меньше растворимости CaSO_4 и составляет ~ 2,3 мг/дм³. С увеличением температуры растворимость BaSO_4 возрастает, при 100 °С она равна 4,0 мг/дм³ (1 атм.), при дальнейшем увеличении температуры растворимость BaSO_4 снижается – рис. 4.4 [134].

В присутствии в растворе других солей, не содержащих ионы бария или сульфата, растворимость BaSO_4 возрастает – рис. 4.5 [2] и, в отличие от растворимости CaSO_4 , существенно зависит от температуры. При увеличении давления растворимость BaSO_4 возрастает незначительно (рис. 4.4).

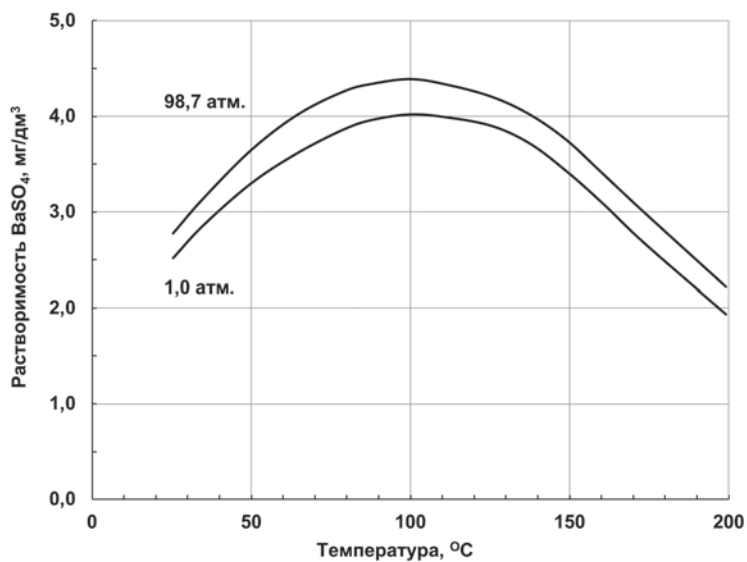


Рис. 4.4. Растворимость $BaSO_4$ в дистиллированной воде [134]

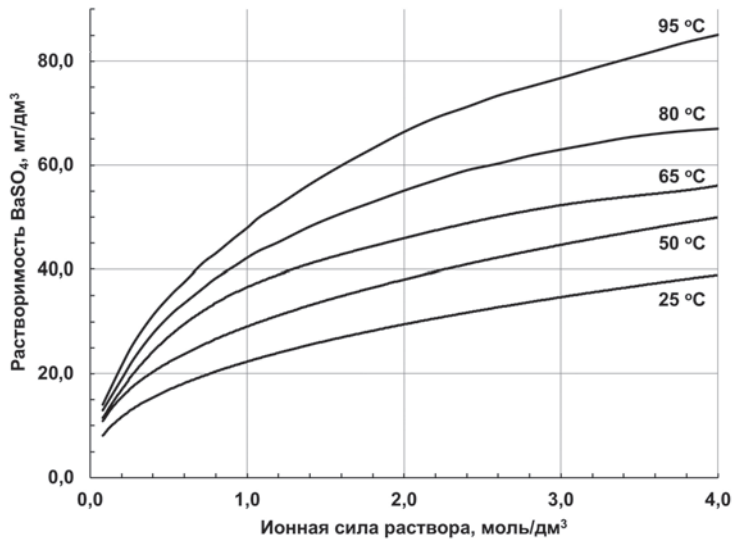


Рис. 4.5. Растворимость $BaSO_4$ в зависимости от ионной силы раствора при различной температуре [2]

Прогноз выпадения в осадок BaSO_4 можно сделать по формулам (4.12), (4.13) и (4.27), максимальное количество образующегося BaSO_4 рассчитать по формуле (4.43).

Автор [135] измерил $\text{PI}_{\text{BaSO}_4}^I$ в растворах NaCl , содержащих незначительные концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , при температуре 25, 35, 50, 65, 80 и 95 °С и ионной силе растворов 0 – 4,25 моль/дм³. Данные [135] мы аппроксимировали полиномами – формула (4.58):

$$\begin{aligned}\text{PI}_{\text{BaSO}_4}^I &= (b_1 \cdot I^2 + b_2 \cdot I + 0,2) \cdot 10^{-9} \\ b_1 &= 3 \cdot 10^{-5} \cdot t^3 - 0,005 \cdot t^2 + 0,2104 \cdot t - 3,1434 \\ b_2 &= 0,0048 \cdot t^2 - 0,0538 \cdot t + 6,919\end{aligned}\quad (4.58)$$

где I – ионная сила раствора, моль/дм³, t – температура, °С.

Для более точного прогноза выпадения BaSO_4 в осадок необходимо учитывать присутствие в растворе недиссоциированного MgSO_4 (формула (4.53)).

Пример 4.6. Рассчитать возможность осаждения BaSO_4 при 45 °С из водной фазы скважины А Пильтун-Астохского месторождения без учета влияния недиссоциированного MgSO_4 .

Таблица 4.9

Химический состав воды из скважины А Пильтун-Астохского месторождения

Ион	Молекулярная масса, г/моль	Концентрация		
		мг/дм ³	моль/дм ³	мг.-экв./дм ³
Cl^-	35,45	15 161	0,4277	427,7
Na^+	22,99	8962	0,3898	389,8
Ca^{2+}	40,08	487	0,0122	24,4
Mg^{2+}	24,31	111	0,0046	9,2
Ba^{2+}	137,34	18	0,00013	0,26
HCO_3^-	61,02	361	0,0059	5,9
CO_3^{2-}	60,01	0	0	0
SO_4^{2-}	96,06	334	0,0035	7,0

1. Ионная сила раствора (формула (4.14)), моль/дм³:

$$I = \frac{1}{2} \cdot [0,4277 + 0,3898 + 0,0059 + 4 \cdot (0,0122 + 0,0046 + 0,00013 + 0,0035)] = 0,45256 \quad (4.59)$$

2. При 45 °С и ионной силе раствора 0,45256 моль/дм³ $\text{PI}_{\text{BaSO}_4}^I$ (формула (4.58):

$$b_1 = (45)^3 \cdot 3 \cdot 10^{-5} - (45)^2 \cdot 0,005 + 45 \cdot 0,2104 - 3,1434 = 2,73375 - 10,125 + 9,468 - 3,1434 = -1,06665,$$

$$b_2 = (45)^2 \cdot 0,0048 - 45 \cdot 0,0538 + 6,919 = 9,72 - 2,421 + 6,919 = 14,218,$$

$$\text{PI}_{\text{BaSO}_4}^I = (-(0,45256)^2 \cdot 1,06665 + 0,45256 \cdot 14,218 + 0,2) \cdot 10^{-9} = (-0,21846 + 6,4345 + 0,2) \cdot 10^{-9} = 6,416 \cdot 10^{-9}. \quad (4.60)$$

$$3. X = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Ba}^{2+}] = 0,0035 - 0,00013 = 0,00337 \text{ моль/дм}^3.$$

4. S (формула (4.27)):

$$S(\text{мг. - экв./дм}^3) = 1000 \cdot \left(\sqrt{0,00337^2 + 4 \cdot 6,416 \cdot 10^{-9}} - 0,00337 \right) = 0,0038 \quad (4.61)$$

5. Концентрация Ba^{2+} меньше концентрации SO_4^{2-} , поэтому фактическая концентрация сульфата бария в растворе равна концентрации $\text{Ba}^{2+} - 0,26 \text{ мг.-экв./дм}^3$.

6. $S <$ фактической концентрации сульфата бария в растворе ($0,0038 < 0,26$), следовательно раствор пересыщен сульфатом бария и возможно осаждение BaSO_4 .

7. Степень пересыщения раствора γ_{BaSO_4} и индекс насыщения $\text{SI}_{\text{BaSO}_4}$ (формулы (4.12) и (4.13)):

$$\gamma_{\text{BaSO}_4} = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{\text{PI}_{\text{BaSO}_4}^I} = \frac{0,00013 \cdot 0,0035}{6,416 \cdot 10^{-9}} = 70,9 \quad (4.62)$$

$$\text{SI}_{\text{BaSO}_4} = \lg(\gamma_{\text{BaSO}_4}) = \lg(70,9) = 1,85 \quad (4.63)$$

8. Максимальное количество BaSO_4 , которое может выделиться из 1 дм³ раствора (формула (4.43)):

$$M_{\text{BaSO}_4} = 500 \cdot 233,4 \cdot \left(0,00013 + 0,0035 - \sqrt{(0,0035 - 0,00013)^2 + 4 \cdot 6,416 \cdot 10^{-9}} \right) = 29,9 \text{ мг} \quad (4.64)$$

В табл. 4.10 приведены данные о влиянии отложения сульфата бария на технологические процессы в зависимости от степени пересыщения раствора γ_{BaSO_4} и максимального количества образующегося осадка M_{BaSO_4} .

Таблица 4.10

Влияние солеотложений на технологические процессы и оборудование в зависимости от степени пересыщения раствора γ_{BaSO_4} и максимального количества образующегося осадка M_{BaSO_4}

γ_{BaSO_4}	M_{BaSO_4} , мг/дм ³	Влияние минеральных отложений на технологические процессы и оборудование
1–5	> 0	Незначительное
5–8	< 50	Возможно снижение дебитов добывающих скважин из-за образования отложений в ПЗП
> 8	50–400	Среднее
> 8	> 400	Существенное

Таким образом, возможно снижение дебита данной скважины из-за образования отложений сульфата бария в ПЗП.

4.8. Осаждение сульфата стронция SrSO_4

Сульфат стронция (целестин) существует в виде безводной формы SrSO_4 . Растворимость SrSO_4 в дистиллированной воде выше растворимости BaSO_4 . При 25 °С она составляет ~ 130 мг/дм³ и уменьшается с ростом температуры: 68 мг/дм³ при 125 °С. Присутствие в растворе других солей значительно увеличивает растворимость SrSO_4 – рис. 4.6, при этом растворимость SrSO_4 в растворах, содержащих ионы кальция или магния, выше, чем в растворах NaCl той же ионной силы [2]. При увеличении давления растворимость SrSO_4 возрастает незначительно.

В минеральных отложениях из нефтепромысловых систем SrSO_4 , как правило, присутствует вместе с BaSO_4 .

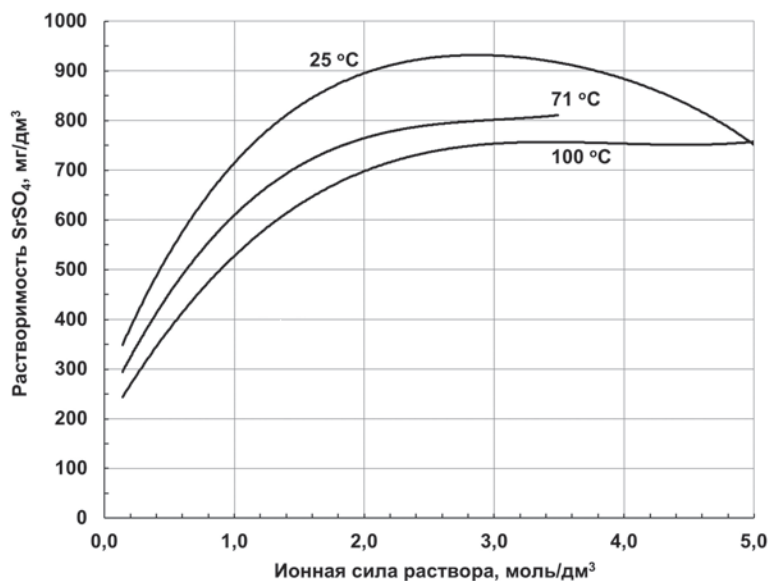


Рис. 4.6. Растворимость SrSO_4 в зависимости от ионной силы раствора (NaCl) при различной температуре [136]

Прогноз выпадения в осадок SrSO_4 можно сделать по формулам (4.12), (4.13) и (4.27), максимальное количество образующегося SrSO_4 рассчитать по формуле (4.43).

Авторы [137] измерили $\text{PI}_{\text{SrSO}_4}^I$ в интервале температуры 38–149 °C и ионной силы растворов от 0 до 3,45 моль/дм³ с учетом влияния давления. Ниже приведены формулы для расчета $\text{PI}_{\text{SrSO}_4}^I$, полученные в [2] по данным [137].

$$\lg(\text{PI}_{\text{BaSO}_4}^I) = \frac{1}{b \cdot (t + 273)}$$

$$b = 2,66498 \cdot 10^{-4} - \frac{0,244828}{t + 273} + 53,543 \cdot 10^{-6} \cdot I - 1,91065 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{I} -$$

$$-1,383 \cdot 10^{-12} \cdot P^2 + \frac{1,103323 \cdot 10^{-6} \cdot P}{t + 273} - 5,09 \cdot 10^{-10} \cdot P \cdot \sqrt{I} \quad (4.65)$$

где I – ионная сила раствора, моль/дм³; t – температура, °C. P – давление в системе (от 100 до 3000 psig, psig – фунты на ква-

дратный дюйм по показаниям манометра, 1 psi = 0,068046 атм).

Для более точного прогноза выпадения SrSO_4 в осадок необходимо учитывать присутствие в растворе недиссоциированного MgSO_4 (формула (4.52)).

Пример 4.7. Рассчитать возможность осаждения SrSO_4 при 55 °С и давлении 29,82 атм. из водной фазы скважины Б Пильтун-Астохского месторождения (без учета влияния недиссоциированного MgSO_4).

Таблица 4.11

Химический состав воды из скважины Б Пильтун-Астохского месторождения

Ион	Молекулярная масса, г/моль	Концентрация		
		мг/дм ³	моль/дм ³	мг.-экв./дм ³
Cl^-	35,45	10629	0,2998	299,8
Na^+	22,99	5819	0,2531	253,1
Ca^{2+}	40,08	235	0,0059	11,8
Mg^{2+}	24,31	57	0,0023	4,6
Ba^{2+}	137,34	6	0,00004	0,08
Sr^{2+}	87,62	15	0,00017	0,34
HCO_3^-	61,02	702	0,0115	1,15
CO_3^{2-}	60,01	0	0	0
SO_4^{2-}	96,06	118	0,00123	2,46

1. Ионная сила раствора (формула (4.14)), моль/дм³:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \left[0,2998 + 0,2531 + 0,0115 + 4 \cdot (0,0059 + 0,0023 + 0,00004 + 0,00017 + 0,00123) \right] = 0,30148 \quad (4.66)$$

2. При 55 °С, ионной силе раствора 0,30148 моль/дм³ и давлении 29,82 атм. (438,2 psi) $\text{PP}^I_{\text{SrSO}_4}$ (формула (4.65):

$$b = 2,66498 \cdot 10^{-4} - 0,244828 / (55 + 273) + 53,543 \cdot 10^{-6} \cdot 0,30148 - 1,91065 \cdot 10^{-4} \cdot (0,30148)^{0,5} - 1,383 \cdot 10^{-12} \cdot (438,2)^2 + 1,103323 \cdot 10^{-6} \cdot 438,2 / (55 + 273) - 5,09 \cdot 10^{-10} \cdot 438,2 \cdot (0,30148)^{0,5} = -0,000567,$$

$$\lg(\text{PI}_{\text{SrSO}_4}^I) = 1 / ((-0,000567) \cdot (55 + 273)) = -5,377,$$

$$\text{PI}_{\text{SrSO}_4}^I = 10^{-5,377} = 4,197 \cdot 10^{-6}.$$

$$3. X = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Sr}^{2+}] = 0,00123 - 0,00017 = 0,00106 \text{ моль/дм}^3.$$

4. S (формула (4.27)):

$$S(\text{мг.-экв./дм}^3) = 1000 \cdot (\sqrt{0,00106^2 + 4 \cdot 4,197 \cdot 10^{-6}} - 0,00106) = 3,17 \quad (4.67)$$

5. Концентрация Sr^{2+} меньше концентрации SO_4^{2-} , поэтому фактическая концентрация сульфата стронция в растворе равна концентрации $\text{Sr}^{2+} = 0,34 \text{ мг.-экв./дм}^3$.

6. $S >$ фактической концентрации сульфата стронция в растворе ($3,17 > 0,34$), следовательно раствор не насыщен сульфатом стронция и осаднения SrSO_4 происходить не будет.

7. Степень пересыщения раствора γ_{SrSO_4} и индекс насыщения $\text{SI}_{\text{SrSO}_4}$ (формулы (4.12) и (4.13)):

$$\gamma_{\text{SrSO}_4} = \frac{[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{\text{PI}_{\text{SrSO}_4}^I} = \frac{0,00017 \cdot 0,00123}{4,197 \cdot 10^{-6}} = 0,05 \quad (4.68)$$

$$\text{SI}_{\text{SrSO}_4} = \lg(\gamma_{\text{SrSO}_4}) = \lg(0,05) = -1,3 \quad (4.69)$$

В табл. 4.12 приведены данные о влиянии отложения сульфата стронция на технологические процессы в зависимости от степени пересыщения раствора γ_{SrSO_4} и максимального количества образующегося осадка M_{SrSO_4} .

Таблица 4.12

Влияние солеотложений на технологические процессы и оборудование в зависимости от степени пересыщения раствора γ_{SrSO_4} и максимального количества образующегося осадка M_{SrSO_4}

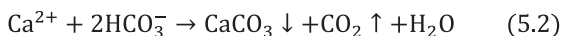
γ_{SrSO_4}	M_{SrSO_4} , мг/ дм ³	Влияние минеральных отложений на технологические процессы и оборудование
2–4	< 100	Незначительное
> 5	100–500	Среднее
> 7	> 500	Существенное

Глава 5. Осаждение карбонатов

Карбонаты (соли угольной кислоты) образуются в результате реакции карбонат-иона с солеобразующим катионом. Примером может служить реакция карбонат-иона с катионом Ca^{2+} :



В пластовых и попутно добываемых водах нефтяных месторождений концентрация CO_3^{2-} в подавляющем большинстве случаев близка к нулю, поэтому здесь карбонаты образуются в результате реакции



Концентрации HCO_3^- и CO_3^{2-} зависят от pH и парциального давления CO_2 (глава 2, разделы 2.3, 2.6), поэтому осаждение карбонатов (и их растворимость) также зависит от pH и P_{CO_2} . При контакте воды с газом, содержащим CO_2 , pH и P_{CO_2} связаны между собой так называемым углекислотным равновесием. Следовательно, для понимания растворения и осаждения карбонатов вначале необходимо рассмотреть углекислотное равновесие.

5.1. Углекислотное равновесие

Углекислый газ (CO_2) – естественный компонент атмосферного воздуха, а также природных и попутных газов нефтяных и газоконденсатных месторождений. Концентрация CO_2 в атмосфере составляет 0,02–0,04 % мас., в природных и попутных газах – от 0,02 до 10 % мас.

Растворимость CO_2 в воде более чем в 200 раз превышает растворимость кислорода. Наиболее важными факторами, определяющими растворимость газов в воде, являются парциальное давление газа и температура. Парциальное давление – это давление, которое создавал бы газ, занимая он один весь объем сосуда. Другими словами, парциальное давление – это вклад давления каждого из химически не взаимодействующих между собой газов в общее давление (закон Дальтона, 1801 г.):

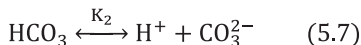
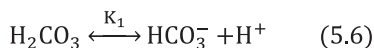
$$P_{\text{CO}_2} = (\text{мольная доля CO}_2 \text{ в газе}) \cdot (\text{общее давление в системе}) \quad (5.3)$$

$$\text{Мольная доля CO}_2 = \frac{\text{Число молей CO}_2 \text{ в газе}}{\text{Сумма чисел молей всех компонентов газа}} \quad (5.4)$$

По закону Генри (Henry W. Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures. Phil. Trans. R. Soc. Lond., 1803), концентрация газа, растворенного в жидкости, при постоянной температуре пропорционально парциальному давлению газа:

$$C = G \cdot P \quad (5.5)$$

где C – концентрация газа в жидкости, моль/дм³, G – постоянная, носящая название постоянной (константы) Генри. Формула (5.5) справедлива для веществ, не изменяющих молекулярную массу при растворении. CO₂, растворяясь в воде, образует слабую угольную кислоту H₂CO₃ (иногда ее обозначают CO_{2aq}), диссоциирующую с образованием бикарбонат- и карбонат-ионов:



где K_1 – константа диссоциации H₂CO₃ по первой ступени ($4,47 \cdot 10^{-7}$ при 25 °C [25]), K_2 – константа диссоциации H₂CO₃ по второй ступени ($4,68 \cdot 10^{-11}$ при 25 °C [25]). Закон Генри выполняется для недиссоциированной H₂CO₃ (CO_{2aq}).

Константа Генри описывает равновесие газ – раствор и зависит от температуры так же, как и любая константа равновесия:

$$\frac{d \ln G}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \quad (5.8)$$

где ΔH – изменение энтальпии при растворении, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, K . Соотношение (5.8), показывающее как константа равновесия зависит от температуры, было получено Вант-Гоффом и называется уравнением изобары Вант-Гоффа. Оно показывает, что знак производной константы равновесия по температуре определяется знаком теплового эффекта реакции. Растворение газов в жидкостях обыч-

но сопровождается выделением тепла ($\Delta H < 0$), следовательно G уменьшается с увеличением температуры. То есть при данном P_{CO_2} растворимость CO_2 в воде уменьшается с увеличением температуры. В табл. 5.1 приведены значения константы Генри для CO_2 при различной температуре, рассчитанные по данным [128].

Таблица 5.1

**Зависимость константы Генри от температуры
при растворении CO_2 в дистиллированной воде
(рассчитано по данным [128])**

Тем- пера- тура, °C	15	20	25	30	35	40	45	50	55
G , моль/ (атм·дм ³)	0,04539	0,03912	0,03383	0,02964	0,02638	0,02363	0,02134	0,01944	0,01771

Если вода произвольного химического состава находится под давлением CO_2 , то концентрация недиссоциированной H_2CO_3 равна $G \cdot P_{CO_2} = \text{const}$ при постоянной температуре и P_{CO_2} . Концентрации HCO_3^- , CO_3^{2-} и pH будут определяться равновесием по реакциям (5.6) и (5.7) с учетом влияния температуры и присутствия в растворе других веществ. Температурные зависимости констант K_1 , K_2 и G [6]:

$$\lg K_1 = -4,272 - \frac{620,256}{t + 273} \quad (5.9)$$

$$\lg K_2 = -7,63 - \frac{805,14}{t + 273} \quad (5.10)$$

$$\lg G = -4,6795 + \frac{959,32}{t + 273} \quad (5.11)$$

Рассмотрим равновесие по реакциям (5.6) и (5.7) в присутствие газовой фазы, содержащей CO_2 . В большинстве изданий, где рассматривают процесс растворения CO_2 в воде и диссоциацию угольной кислоты, приводят рисунок, наглядно отображающий

соотношение между концентрациями H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} и pH раствора (глава 2, рис. 2.1). При этом, как правило, не указывают, что рис. 2.1 получен для дистиллированной воды при 25 °C без учета ионной силы раствора. Но и сделав такое уточнение, нужно четко представлять, что и при значительной концентрации CO_2 в газовой фазе, и при P_{CO_2} , отвечающем концентрации CO_2 в атмосфере ($\sim 0,035$ кПа = 0,00035 атм.), рис. 2.1 дает именно соотношение между pH и H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , а не значения концентраций H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} при заданном pH. Поясним это примерами.

Пример 5.1. Пусть вода находится под давлением CO_2 при $t = 25$ °C. $P_{\text{CO}_2} = 0,00035$ атм., в растворе содержится 50 мг/дм³ (0,00082 моль/дм³) HCO_3^- (после растворения NaHCO_3) и 1400 мг/дм³ NaCl (ионная сила раствора равна 0,025 моль/дм³). Концентрация H_2CO_3 (формула (5.5), табл. 5.1) будет $0,03383 \cdot 0,00035 = 1,18 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ или 0,73 мг/дм³. Концентрация HCO_3^- в 69 раз превышает концентрацию H_2CO_3 (концентрации должны быть выражены в моль/дм³); по рис. 2.1 это возможно при pH > 8. При этих значениях pH в растворе будет присутствовать и некоторое количество CO_3^{2-} . По рис. 2.1 для $[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 69,5$ и $\text{HCO}_3^- = 0,00082$ моль/дм³ pH = 8,18, $[\text{CO}_3^{2-}] = 5,6 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ или 0,34 мг/дм³ (без учета ионной силы раствора).

Точные значения, рассчитанные по формулам (5.12) и (5.13) (см. ниже): pH = 8,08, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,48$ мг/дм³.

Подстановка активностей вместо концентраций дает $[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,00082 \cdot 0,87 / 1,177 \cdot 10^{-5} = 60,5$; по рис. 2.1 pH = 8,09, $[\text{CO}_3^{2-}] = 6,72 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ или 0,40 мг/дм³, что близко к точным значениям, отклонения связаны с погрешностью определения по рисунку (коэффициенты активности $f_{\text{HCO}_3^-} = 0,87$ и $f_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,57$ рассчитаны по формуле (4.17) для 25 °C и ионной силы раствора 0,025 моль/дм³).

Пример 5.1, в частности, показывает, что даже при небольших концентрациях растворенных веществ определение соотношений между недиссоциированной углекислотой и бикарбонат- и карбонат-ионами по рис. 2.1 без учета ионной силы раствора приводит к значительной (~ 30 %) погрешности.

Пример 5.2. Пусть $P_{\text{CO}_2} = 0,00035$ атм., $t = 25$ °C, concentra-

ция HCO_3^- в растворе 300 мг/дм^3 ($0,0049 \text{ моль/дм}^3$), $\text{NaCl} - 10000 \text{ мг/дм}^3$. При $P_{\text{CO}_2} = 0,00035 \text{ атм.}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ концентрация H_2CO_3 равна (формула (5.5), табл. 5.1) $0,73 \text{ мг/дм}^3$ ($1,18 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$), ионная сила раствора $0,177 \text{ моль/дм}^3$, $[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 416$, следовательно pH раствора > 8 и в растворе содержится CO_3^{2-} . По рис. 2.1 для $[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 416$ и $[\text{HCO}_3^-] = 0,0049 \text{ моль/дм}^3$ $\text{pH} = 8,78$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ или $7,6 \text{ мг/дм}^3$ (без учета ионной силы раствора).

Точные значения, рассчитанные по формулам (5.12) и (5.13) (см. ниже): $\text{pH} = 8,78$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,36 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ($20,19 \text{ мг/дм}^3$).

При подстановке активностей вместо концентраций $[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 331$, $\text{pH} = 8,78$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ($14,6 \text{ мг/дм}^3$) (коэффициенты активности $f_{\text{HCO}_3^-} = 0,80$ и $f_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,41$ рассчитаны по формуле (4.17) для $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и ионной силы раствора $0,177 \text{ моль/дм}^3$).

Если теперь над этим раствором создать давление CO_2 , равное $0,0986 \text{ атм.}$, то концентрация H_2CO_3 станет равной $0,03383 \cdot 0,0986 = 3,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ (207 мг/дм^3). $[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 1,47$, по рис. 2.1 $\text{pH} = 6,46$, концентрация $[\text{CO}_3^{2-}] \approx 0$. Точное значение $\text{pH} - 6,33$.

В общем случае, то есть при любых ионной силе раствора и температуре, соотношение между pH и H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} можно рассчитать по формулам

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot f_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (5.12)$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}}{[\text{HCO}_3^-] \cdot f_{\text{HCO}_3^-}} \quad (5.13)$$

которые являются определениями констант диссоциации K_1 и K_2 по уравнениям (5.6) и (5.7); при этом равновесная концентрация H_2CO_3 определяется законом Генри (формула (5.5)). Из формул (5.12) и (5.13) следует, что при низких P_{CO_2} , отвечающих концентрации CO_2 в атмосфере, уменьшая pH раствора (то есть увеличивая концентрацию $[\text{H}^+]$), в котором содержатся ионы CO_3^{2-} и HCO_3^- , карбонат- и бикарбонат-ионы можно перевести в H_2CO_3 ,

которая с течением времени (или при нагреве) выделится из раствора. Аналогично, если в растворе содержится недиссоциированная угольная кислота, то ее добавлением щелочи можно перевести в HCO_3^- и далее в CO_3^{2-} . На этом основано определение растворенной углекислоты и бикарбонат- и карбонат-ионов в воде (глава 2, разделы 2.3, 2.6).

В примере 5.2 показано, что при растворении CO_2 в воде pH смещается в кислотную область. Для дистиллированной воды это иллюстрирует рис. 5.1.

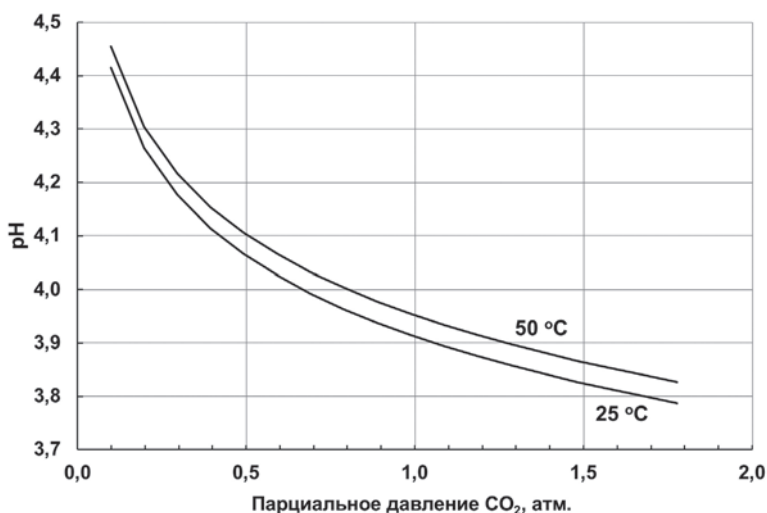


Рис. 5.1. Зависимость pH дистиллированной воды от парциального давления CO_2

Минимальное значение pH растворов угольной кислоты в пресной воде 3,3 при $P_{\text{CO}_2} \sim 1$ МПа [138]. Дальнейшее повышение давления практически не изменяет pH. Однако с повышением минерализации pH может снижаться и сильнее, вплоть до 2 в 3 %-ном растворе NaCl. Присутствие в водной фазе других ионов оказывает значительное влияние на зависимость pH от P_{CO_2} . На рис. 5.2 приведены кривые изменения pH синтетической пластовой воды Самотлорского нефтяного месторождения различного химического состава от P_{CO_2} . При сравнении данных рис. 5.1 и 5.2 видно, что различия в значениях pH при одних и тех же P_{CO_2} весьма значительны.

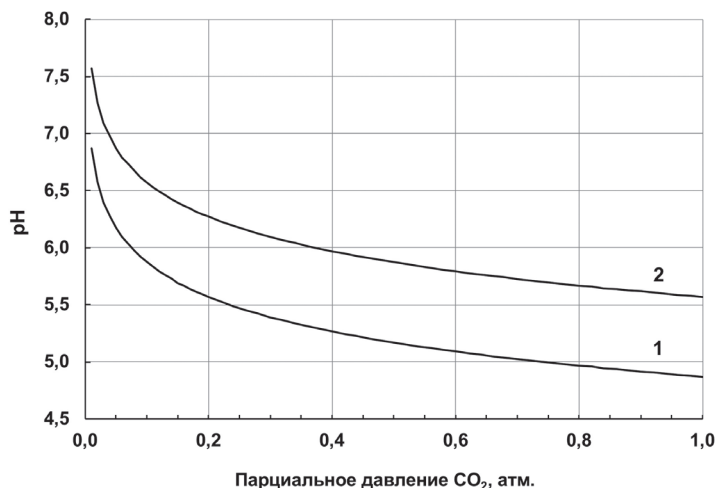


Рис. 5.2. Зависимость pH синтетической пластовой воды Самотлорского нефтяного месторождения от парциального давления CO_2 . Химический состав воды, г/л: NaCl – 17,00; CaCl_2 – 0,14; MgCl_2 – 0,20; NaHCO_3 – 0,127 и 0,633 для кривых 1 и 2 соответственно. Температура – 50 °С. Расчет

Характерный ионный состав водной фазы продукции скважин нефтяных месторождений включает следующие основные ионы: Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , HS^- , CH_3COO^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} . Записав уравнения химических реакций между ионами и зная константы равновесия этих реакций (а также их температурные зависимости) и константу Генри, можно достаточно точно рассчитать значения pH водной фазы продукции скважин как функцию P_{CO_2} , существующие методики и компьютерные программы (например, <https://www.twirpx.com/file/1476427/>) показывают хорошую сходимость расчетов с экспериментальными данными.

Итак, когда раствор находится под давлением газовой фазы, содержащей CO_2 , количество растворенной углекислоты определяется величиной P_{CO_2} и температурой, а pH зависит еще и от химического состава воды. Если общее давление в такой системе увеличится или уменьшится, то соответственно изменится и P_{CO_2} . В результате изменятся концентрации растворенной углекислоты, HCO_3^- и pH раствора: они будут отвечать новому значению P_{CO_2} .

5.2. Осаждение карбоната кальция CaCO_3

Известны три полиморфные модификации карбоната кальция – арагонит, ватерит и кальцит. Все три формы имеют одинаковый химический состав, но различные кристаллические решетки.

В минеральных отложениях из нефтепромысловых систем карбонат кальция обнаруживают почти исключительно в виде кальцита. Авторам как из собственного опыта, так и из литературных источников не известны случаи обнаружения арагонита в солеотложениях из реальных нефтепромысловых систем.

При изучении кристаллизации CaCO_3 из пересыщенных растворов в лабораторных условиях исследователи обнаруживают в осадках ватерит на первой стадии кристаллизации [59–61] – глава 3, рис. 3.1, 3.2.

В [59] исследовали кристаллизацию CaCO_3 при температурах 7,5, 10,0, 20,0 и 25,0 °C при смешении 1М растворов Na_2CO_3 и CaCl_2 . Сразу после смешивания растворов Na_2CO_3 и CaCl_2 наблюдали образование белого гелеобразного аморфного осадка карбоната кальция – рис. 5.3 а. На этой стадии кристаллизации в осадке присутствовали и кристаллы ватерита сферической формы (рис. 5.3 б). По мере протекания кристаллизации аморфный карбонат кальция превращался в ватерит – рис. 5.3 с,d,e. Далее происходила перекристаллизация ватерита в кальцит – рис. 5.3 f,g, – так, что с течением времени на поверхности образовавшихся кристаллов кальцита остались только отдельные кристаллы ватерита – рис. 5.3 h. В конце всех экспериментов кальцит был единственной кристаллической фазой, некоторые кристаллы кальцита сохраняли «отпечатки» сферических кристаллов ватерита, из которых они образовались – рис. 5.3 i. Аналогичные результаты получены И.А. Почиталкиной с сотрудниками [60, 61], рис. 3.2.

Перекристаллизация ватерита в кальцит, на наш взгляд, хорошо объясняет тот факт, что в минеральных отложениях из нефтепромысловых систем кальцит является наиболее часто встречающейся полиморфной модификацией карбоната кальция. Далее под CaCO_3 мы будем иметь в виду именно кальцит (если не оговорено другое).

В водных фазах нефтяных месторождений, где концентрация CO_3^{2-} близка к нулю, образование CaCO_3 идет в основном по

реакции (5.2). Одним из продуктов этой реакции является углекислота, поэтому осаждение CaCO_3 зависит от P_{CO_2} : с увеличением парциального давления CO_2 реакция (5.2) смещается влево. При комнатной температуре этот эффект в ~ 30 раз повышает растворимость CaCO_3 в пресной и слабоминерализованной воде при изменении P_{CO_2} от 0,00035 до 10 атм.

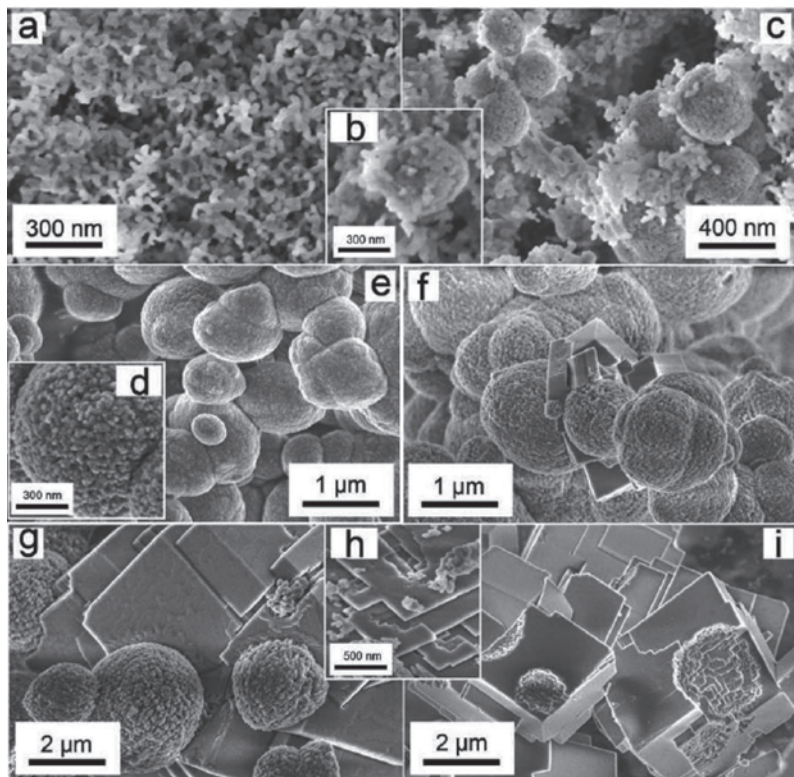


Рис. 5.3. Микрофотографии, полученные при наблюдении за процессом кристаллизации карбоната кальция из пересыщенного раствора при 7,5 °C [59]

Зависимость растворимости CaCO_3 в пресной воде от P_{CO_2} при высоких P_{CO_2} показана на рис. 5.4 [139].

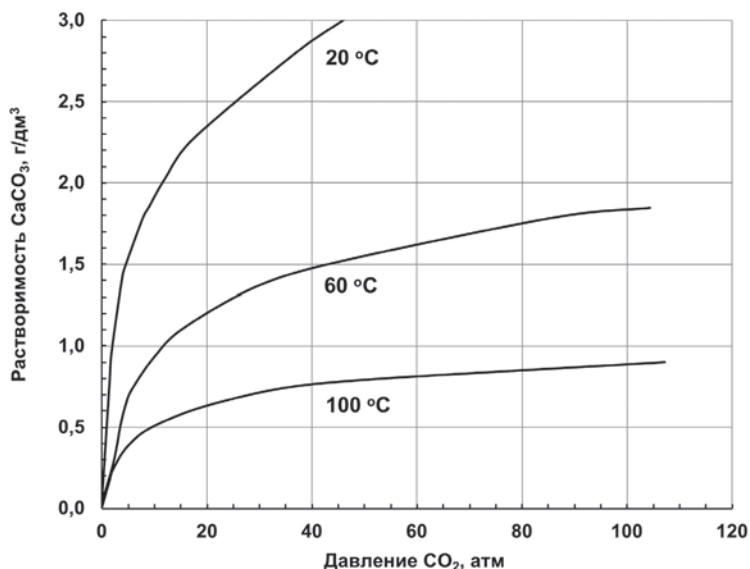


Рис. 5.4. Растворимость CaCO_3 в пресной воде при высоких P_{CO_2} [139]

Увеличение растворимости CaCO_3 с ростом P_{CO_2} менее выражено при высоких температурах, но и при 100 °C оно остается значительным.

Влияние парциального давления CO_2 на растворимость CaCO_3 является главной причиной образования CaCO_3 в нефтепромысловых системах: общее давление, а следовательно, и P_{CO_2} , понижается от забоев к устьям добывающих скважин и по длине трубопроводов от скважин к насосным станциям, поэтому вероятность образования CaCO_3 из-за уменьшения P_{CO_2} возрастает от забоев к устьям скважин и по длине трубопроводов.

С уменьшением температуры растворимость CaCO_3 увеличивается, то есть понижение температуры способствует растворению CaCO_3 . При добыче нефти температура жидкости понижается от забоев к устьям скважин и по длине трубопроводов от скважин к насосным станциям. Поэтому при «обычном» технологическом процессе добычи нефти образования отложений карбоната кальция из-за изменения температуры не происходит. Если технологический процесс предусматривает нагрев продукции добываю-

щих скважин, то необходимо оценить возможность образования CaCO_3 при максимальной температуре нагрева и при положительном прогнозе либо снизить эту температуру, либо принять меры для предотвращения образования солеотложений. Это, в частности, относится к сепараторам-подогревателям. Температура поверхности жаровых труб сепараторов-подогревателей может достигать 300°C . Поэтому, даже если солеотложения никогда не наблюдались в добывающих скважинах и трубопроводах данного месторождения, следует быть готовым к тому, что без принятия мер для предотвращения солеотложений минеральные отложения будут интенсивно образовываться на жаровых трубах и в трубопроводе подтоварной воды от сепаратора-подогревателя (глава 1, рис. 1.20, 1.22).

Повышение температуры, приводящее к образованию CaCO_3 , может происходить вследствие нарушения или неправильного ведения технологического процесса. Характерный пример – неправильный выбор типоразмера УЭЦН при механизированной добыче нефти. В скважине был установлен УЭЦН с номинальным дебитом $80 \text{ м}^3/\text{сут.}$, а фактический дебит скважины составлял от 90 до $100 \text{ м}^3/\text{сут.}$, то есть превышал номинальный дебит УЭЦН. При оптимизации добычи нефти посчитали, что, вероятно, данная скважина может давать больше жидкости (и нефти), и в скважину установили УЭЦН с номинальным дебитом $140 \text{ м}^3/\text{сут.}$ Добыча жидкости возросла до $120 \text{ м}^3/\text{сут.}$, но через 28 сут. произошел отказ УЭЦН. После подъема и демонтажа УЭЦН установили причину отказа – перегрев двигателя в результате отложения CaCO_3 в насосе и на корпусе двигателя. До данного случая солеотложений в этой скважине не наблюдали за предыдущие 8 лет эксплуатации, а химический состав водной фазы практически не изменился. Объяснение очевидно. Как известно, УЭЦН охлаждается потоком жидкости. Притока жидкости из пласта не хватало для охлаждения УЭЦН с номинальным дебитом $140 \text{ м}^3/\text{сут.}$, и температура двигателя и установки повысилась до значений, при которых стало возможно образование карбоната кальция.

Одновременное уменьшение температуры и P_{CO_2} противоположно влияют на образование CaCO_3 , поэтому оценивать возможность образования CaCO_3 следует для каждой точки про-

мысловой системы, где происходит существенное изменение температуры или P_{CO_2} .

Изменение химического состава воды также может приводить к образованию $CaCO_3$. Существенное изменение химического состава происходит при смешивании вод разных месторождений. Классический случай: в воде одного месторождения высокая концентрация Ca^{2+} , в воде другого – высокая концентрация HCO_3^- ; при смешивании этих вод происходит интенсивное выделение $CaCO_3$. Смешивание разных вод, две из которых содержали 900–1700 мг/дм³ Ca^{2+} , а другая – до 1500 мг/дм³ HCO_3^- , привело к тому, что внутренняя поверхность трубопровода системы ППД месторождения Мишовдаг полностью покрылась минеральными отложениями, основным солеобразующим компонентом которых являлся карбонат кальция (глава 1, рис. 1.21, табл. 1.1). Классическая ситуация встречается редко, обычно смешиваемые воды близки по химическому составу. Тем не менее оценивать возможность образования $CaCO_3$ необходимо каждый раз, когда предстоит смешивание вод, так как даже если воду, не насыщенную $CaCO_3$, но содержащую ионы Ca^{2+} и HCO_3^- , смешивают с водой, не содержащей этих ионов, то полученный раствор может стать пересыщенным по $CaCO_3$, если вторая вода является высокоминерализованной (проявляется влияние ионной силы раствора).

Скорость потока жидкости за счет перемешивания влияет на кинетику кристаллизации $CaCO_3$. С одной стороны, турбулентность потока повышает скорость образования устойчивых кристаллических зародышей, с другой, при определенных условиях – задерживает начало осаждения $CaCO_3$ на время до 5–25 минут (глава 3, рис. 3.7). Высокая скорость движения жидкости в добывающих скважинах может приводить к тому, что образовавшиеся кристаллы $CaCO_3$ не успевают закрепиться на поверхности оборудования и образовать отложения, а выносятся потоком жидкости на поверхность. В этом случае мелкие не агрегированные кристаллы $CaCO_3$ ведут себя подобно механическим примесям (каковыми по сути они и являются): способствуют коррозионно-эрозионному износу оборудования, накапливаются в трубопроводах и аппаратах установок подготовки нефти, уменьшая их рабочие объемы (глава 1, рис. 1.16, 1.17). При ана-

лизе жидкости на концентрацию механических примесей кристаллы CaCO_3 можно отделить от других видов механических примесей растворив их в 5–10 %-й HCl , которая не растворяет частицы песка и глин. Такой анализ позволил установить, что в некоторых добывающих скважинах Пильтун-Астохского месторождения масса кристаллов CaCO_3 и других минеральных солей составляет от 20 до 1100 % от массы частиц песка и глин.

Ионы Mg^{2+} , присутствующие в растворе, влияют на кристаллизацию CaCO_3 . Это влияние настолько значительно, что в [140] ввели понятие защитного эффекта ингибирования осаждения CaCO_3 ионами магния:

$$z_{\text{Mg}} = \frac{Q_0 - Q_{\text{п}}}{Q_0} \cdot 100 \quad (5.14)$$

где z_{Mg} – защитный эффект ингибирования осаждения CaCO_3 ионами магния, %; Q_0 – масса CaCO_3 , образующегося в растворе при отсутствии Mg^{2+} ; $Q_{\text{п}}$ – масса CaCO_3 , образующегося в растворе в присутствии Mg^{2+} . Величина z_{Mg} зависит от соотношения концентраций кальция и магния в растворе. В условиях экспериментов [140] z_{Mg} составлял 49, 79 и 94 % в растворах с отношением концентраций $[\text{Mg}^{2+}] / [\text{Ca}^{2+}]$ (моль/дм³) 0,227, 0,445 и 0,667 соответственно. Ингибирование кристаллизации CaCO_3 ионами магния авторы [140] объясняют (1) увеличением растворимости CaCO_3 в присутствии Mg^{2+} [141, 142], (2) замедлением роста кристаллов CaCO_3 в результате адсорбции ионов магния на наиболее активных местах растущих кристаллов [143], увеличением энергии активации образования кристаллов CaCO_3 в присутствии Mg^{2+} .

При рассмотрении влияния отложений минеральных солей на коррозию оборудования принято считать, что CaCO_3 является защитным (то есть предотвращающим коррозию) осадком. Это справедливо для относительно пресных вод, содержащих кислород. Осадок CaCO_3 в этом случае плотный, хорошо сцеплен с металлом (особенно если осадкообразование вызвано повышением температуры) и при своем образовании блокирует дальнейшее развитие коррозии, разделяя среду и металл. Такой механизм может реализовываться и в бескислородных нефтепромысловых системах. Однако здесь осадок CaCO_3 не столь плотен и

однороден, намного легче удаляется с поверхности металла, а места его отслаивания становятся активными анодами, где глубина проникновения коррозии может достигать 5–8 мм/год (глава 1, рис. 1.21). Локальное удаление слоя осадка CaCO_3 может происходить как в результате действия механических факторов (абразивное действие взвешенных частиц, гидравлические удары, вибрации, вызванные прохождением газовых пробок, и др.), так и в результате механохимического растворения осадка в местах напряженного состояния трубопроводов или НКТ. Напряженное состояние вызывает ускоренное, в 3–7 раз, растворение карбоната кальция в зависимости от величин и характера изменения напряженного состояния [144].

Прогноз выпадения в осадок карбоната кальция. В 1936 г. Ланжелье [127] предложил эмпирическое уравнение для расчета индекса насыщения пресной воды карбонатом кальция:

$$SI_{\text{CaCO}_3} = pH - pH_S = pH - (pK'_2 - pK'_S + p[\text{Ca}^{2+}] + p[\text{Alk}]) \quad (5.15)$$

где pH – фактическое значение водородного показателя раствора; pH_S – значение водородного показателя данного раствора, находящегося в равновесии с твердым CaCO_3 при данных концентрациях Ca^{2+} , HCO_3^- и остальных веществ; pK'_2 и pK'_S – эмпирические константы; $p[\text{Ca}^{2+}] = -\lg[\text{Ca}^{2+}]^8$, $[\text{Alk}]$ – общая щелочность, выраженная в моль/дм³ CaCO_3 . При $SI_{\text{CaCO}_3} > 0$ CaCO_3 может выпасть в осадок, при $SI_{\text{CaCO}_3} \leq 0$ раствор не выделяет CaCO_3 . Значения эмпирических констант формулы (5.15) для ионной силы раствора 0–0,02 моль/дм³ и температуры 0–90 °С приведены в [127] и в большинстве изданий, где рассматривают карбонатное равновесие растворов.

В дальнейшем были предложены другие индексы, позволяющие прогнозировать образование CaCO_3 в различных системах: индекс Ризнера⁹ [145]; индекс Стиффа – Девиса [146], расширяющий индекс Ланжелье на нефтепромысловые системы; индекс Оддо – Томсона [147] для воды под давлением газовой фазы.

⁸ Знак p здесь и далее, означает отрицательный десятичный логарифм величины, стоящей под этим знаком.

⁹ $SI_{\text{CaCO}_3} = 2 \cdot pH_S - pH$

Тем не менее индекс Ланжелье широко и успешно применяют и в настоящее время SI_{CaCO_3} :

$$SI_{CaCO_3} = pH - pH_S \quad (5.16)$$

причем pH_S может быть найден по формуле [148]

$$pH_S = pK_2 - pPP_{CaCO_3} + pa_{Ca^{2+}} + pa_{HCO_3^-} \quad (5.17)$$

где K_2 – константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени, PP_{CaCO_3} – произведение растворимости $CaCO_3$; значения K_2 , PP_{CaCO_3} , а также активности ионов должны отвечать температуре раствора. Зависимость PP_{CaCO_3} от температуры можно рассчитать по формуле [6]

$$\lg PP_{CaCO_3} = -11,082 + \frac{775,32}{t + 273} \quad (5.18)$$

температурные зависимости K_2 и активностей – формулы (5.10), (4.16), (4.17).

Пример 5.3. Рассчитать возможность осаждения $CaCO_3$ при 30 °С из воды состава:

Таблица 5.2

Химический состав воды из скважины

Ион	Молекулярная масса, г/моль	Концентрация	
		мг/дм ³	моль/дм ³
Cl ⁻	35,45	19 200	0,5416
Na ⁺	22,99	9800	0,4263
Ca ²⁺	40,08	1800	0,0449
Mg ²⁺	24,31	400	0,0165
HCO ₃ ⁻	61,02	450	0,0074
CO ₃ ²⁻	60,01	0	0,0000
pH = 6,71 (измерен в условиях, исключающих дегазацию пробы)			

1. Ионная сила раствора (формула (4.14)), моль/дм³:

$$I = \frac{1}{2} \cdot [0,5416 + 0,4263 + 0,0074 + 4 \cdot (0,0449 + 0,0165)] = 0,610 \quad (5.19)$$

2. Коэффициенты активности Ca^{2+} и HCO_3^- при 30 °С (формула (4.17), табл. 4.1):

$$\lg f_{\text{Ca}^{2+}} = -\frac{0,5161 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,610}}{1 + 0,3301 \cdot 4,6 \cdot \sqrt{0,610}} + 0,2 \cdot 4 \cdot 0,610 = -0,2496$$

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = 0,5629 \quad (5.20)$$

$$\lg f_{\text{HCO}_3^-} = -\frac{0,5161 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,610}}{1 + 0,3301 \cdot 4,6 \cdot \sqrt{0,610}} + 0,2 \cdot 1 \cdot 0,610 = -0,0624$$

$$f_{\text{HCO}_3^-} = 0,8661 \quad (5.21)$$

активности (формула (4.15)):

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,0449 \cdot 0,5629 = 0,0253 \text{ моль/дм}^3$$

$$a_{\text{HCO}_3^-} = 0,0074 \cdot 0,8661 = 0,0064 \text{ моль/дм}^3 \quad (5.22)$$

(При высокой ионной силе раствора (> 1 моль/дм³) для оценочных расчетов коэффициенты активности можно принять равными 0,95–1,0 или воспользоваться другой методикой, например методикой Стиффа – Девиса.)

3. $\text{PR}_{\text{CaCO}_3}$ при 30 °С (формула (5.18)) = $3,00 \cdot 10^{-9}$;

K_2 при 30 °С (формула (5.10)) = $5,16 \cdot 10^{-11}$.

4. $p\text{K}_2=10,2872$; $p\text{PR}_{\text{CaCO}_3} = 8,5231$; $p a_{\text{Ca}^{2+}} = 1,5969$; $p a_{\text{HCO}_3^-} = 2,1938$.

5. $p\text{H}_s$ (формула (5.17)) = $10,2872 - 8,5231 + 1,5969 + 2,1938 = 5,5548 \approx 5,55$.

6. $\text{SI}_{\text{CaCO}_3} = 6,71 - 5,55 = 1,16$.

Так как индекс Ланжелье > 0 , то образование карбоната кальция возможно.

7. Максимальное количество CaCO_3 , которое может выделиться из 1 дм³ раствора (формула (4.43)) (без учета ингибирующего действия Mg^{2+}):

$$\text{M}_{\text{CaCO}_3} = 500 \cdot 100,09 \times \left(0,0449 + 0,0074 - \sqrt{(0,0449 - 0,0074)^2 + 4 \cdot 3,00 \cdot 10^{-9} / (0,5629 \cdot 0,8661^2)} \right) \approx 740,7 \text{ мг}$$

В табл. 5.3 приведены данные о влиянии отложения карбоната кальция на технологические процессы в зависимости от зна-

чений индекса насыщения раствора SI_{CaCO_3} и максимального количества образующегося осадка M_{CaCO_3} .

Таблица 5.3

Влияние солеотложений на технологические процессы и оборудование в зависимости от значений индекса насыщения раствора SI_{CaCO_3} и максимального количества образующегося осадка M_{CaCO_3}

SI_{CaCO_3}	M_{CaCO_3} , мг/дм ³	Влияние минеральных отложений на технологические процессы и оборудование
0 – 0,6	< 300	Незначительное
> 0,6	300–700	Среднее
> 1	> 700	Существенное

Во многих случаях измерить рН воды в условиях, исключающих дегазацию пробы, невозможно – например, при отборе проб из оборудования, работающего под высоким давлением (устья добывающих скважин, трубопроводы от скважин до ГЗУ и др.). В тех случаях, когда необходимо оценить возможность осаждения $CaCO_3$ в ПЗП или УЭЦН, отбор проб воды для корректного измерения рН невозможен вообще – для химического анализа отбирают пробы на устьях добывающих скважин, где температура и давление меньше, чем в ПЗП и УЭЦН. Дегазация проб воды приводит к выделению из них CO_2 и увеличению рН. В примере 5.2 показано, что при уменьшении P_{CO_2} с 0,0986 до 0,0035 атм. рН увеличился с 6,35 до 8,78. Некорректное значение рН приведет к некорректному значению SI_{CaCO_3} , поэтому в тех случаях, когда избежать дегазации пробы невозможно, фактическое значение рН не измеряют, а рассчитывают по данным о химическом составе воды и P_{CO_2} в том месте системы, для которого рассчитывают SI_{CaCO_3} . Пример компьютерной программы для расчета рН – <https://www.twirpx.com/file/1476427/>.

В формулу расчета SI_{CaCO_3} входит $ансо_3^-$. Концентрацию HCO_3^- измеряют по ГОСТ 26449.1-85 и ASTM D 3875-08 титрованием исследуемой воды раствором соляной кислоты до рН = 4,0. В главе 2 (раздел 2.6) показано, что при таком методе измерения значения концентрации HCO_3^- будут завышены, если в воде при-

сутствуют анионы других, помимо угольной, слабых кислот. В воде нефтяных месторождений всегда в больших или меньших концентрациях присутствуют НЖК: уксусная, пропионовая, масляная и др. Концентрации этих кислот изменяются в широких пределах, обычно составляя десятки и сотни мг в 1 дм³ [35].

В табл. 5.4 приведены концентрации НЖК в воде добывающей скважины Пильтунского участка Пильтун-Астохского месторождения.

Таблица 5.4

**Концентрации НЖК в воде из добывающей скважины
Пильтунского участка Пильтун-Астохского месторождения
(о. Сахалин)**

Кислота			Концентрация, мг/дм ³
Тривиальное название	Систематическое название	Химическая формула	
Уксусная	Этановая	CH ₃ COOH	365
Пропионовая	Пропановая	CH ₃ (CH ₂)COOH	36
Масляная	Бутановая	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	15
Валериановая	Пентановая	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	7

Концентрация HCO₃⁻ в воде этой скважины составляет 444 мг/дм³, то есть в данном случае НЖК вносят основной вклад в «концентрацию» HCO₃⁻, не участвуя в образовании CaCO₃ по реакции (5.2). Если для расчета SI_{CaCO₃} воды данной скважины использовать HCO₃⁻ = 444 мг/дм³, то результат получится завышенный – по прогнозу образование CaCO₃ будет возможно, чего в действительности наблюдаться не будет. Поэтому для корректного прогнозирования образования CaCO₃ следует измерять не только общую щелочность (ГОСТ 26449.1-85 и ASTM D 3875-08), но и концентрацию НЖК, а концентрацию HCO₃⁻ рассчитывать по формуле (2.6.6) (глава 2, раздел 2.6).

Методика прогнозирования образования CaCO₃, предложенная Стиффом и Девисом [146], является модификацией метода Ланжелье для нефтепромысловых систем (изначально Ланжелье предложил свой метод для прогнозирования коррозивности водопроводной воды).

По Стиффу и Девису, возможность образования CaCO_3 также оценивают по индексу насыщения (формула (5.16)), но pH_S рассчитывают по-другому. Мы будем использовать SI_{CD} и pH_{CD} вместо $\text{SI}_{\text{CaCO}_3}$ и pH_S , чтобы различать методики Стиффа – Девиса и Ланжелье:

$$\text{SI}_{\text{CD}} = \text{pH} - \text{pH}_{\text{CD}} \quad (5.23)$$

pH_{CD} :

$$\text{pH}_{\text{CD}} = K_{\text{CD}} + \lg\left(\frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]}\right) + \lg\left(\frac{1}{[\text{HCO}_3^-]}\right) \quad (5.24)$$

или

$$\text{SI}_{\text{CD}} = \text{pH} - K_{\text{CD}} - \lg\left(\frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]}\right) - \lg\left(\frac{1}{[\text{HCO}_3^-]}\right) \quad (5.25)$$

где pH – фактическое значение водородного показателя раствора; K_{CD} – константа, зависящая от ионной силы раствора и температуры; $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{HCO}_3^-]$ – концентрации ионов Ca^{2+} и HCO_3^- в растворе, моль/дм³.

При $\text{SI}_{\text{CD}} > 0$ CaCO_3 может выпасть в осадок, при $\text{SI}_{\text{CD}} \leq 0$ раствор не выделяет CaCO_3 . Значения эмпирической константы K_{CD} приведены на рис. 5.5 [2].

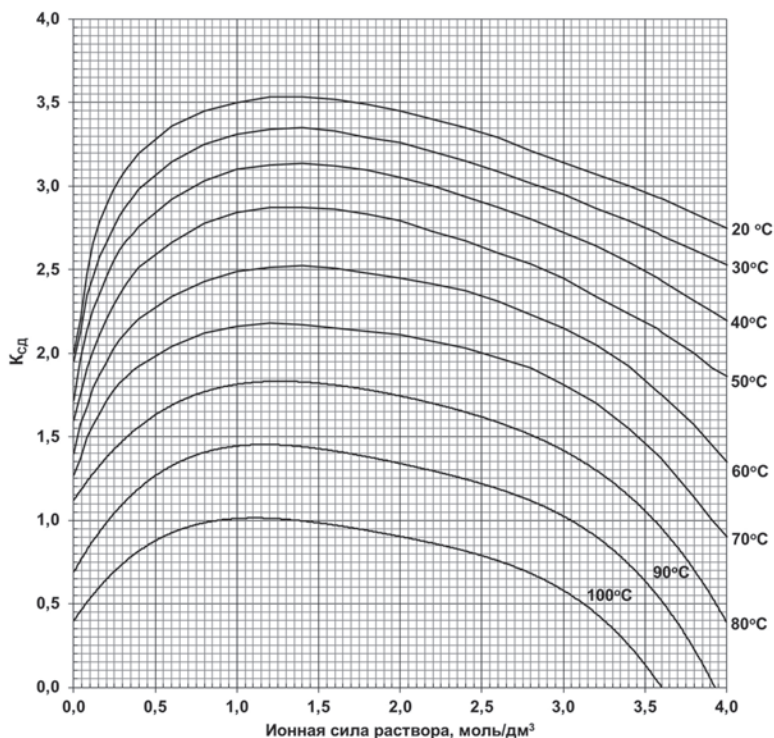


Рис. 5.5. Значения константы $K_{\text{сд}}$ в зависимости от ионной силы раствора и температуры [2]

Все сказанное выше о влиянии pH и концентрации НЖК на $\text{SI}_{\text{CaCO}_3}$ справедливо и для $\text{SI}_{\text{сд}}$. Эмпирическую константу $K_{\text{сд}}$ нельзя использовать для расчета максимального количества CaCO_3 , которое может выделиться из раствора (формула (4.43)), данные табл. 5.3 также не применимы в случае использования методики Стиффа – Девиса.

Расчет максимального количества CaCO_3 , которое может выделиться из раствора, по методике Стиффа – Девиса возможен при замене ПР в формуле (4.43) на K_{CaCO_3} :

$$K_{\text{CaCO}_3} = 10^{K_{\text{сд}} - \text{pH}} \quad (5.26)$$

где pH – фактическое значение водородного показателя раствора.

Пример 5.4. Рассчитать возможность осаждения CaCO_3 при 30 °С из воды, приведенной в примере 5.3, по методике Стиффа – Девиса.

1. Ионная сила раствора (формула (5.19)) = 0,610 моль/дм³.

2. При 30 °С и ионной силе раствора 0,610 моль/дм³ $K_{\text{СД}} \approx 3,14$ по рис. 5.5.

3. $\lg(1 / [\text{Ca}^{2+}]) \approx 1,35$; $\lg(1 / [\text{HCO}_3^-]) \approx 2,13$.

4. $SI_{\text{СД}} = 6,71 - 3,14 - 1,35 - 2,13 = 0,09$.

Так как $SI_{\text{СД}} > 0$, то образование карбоната кальция возможно.

5. Максимальное количество CaCO_3 , которое может выделитьс-
я из 1 дм³ раствора (формула (4.43) с учетом формулы (5.26)):

$$K_{\text{CaCO}_3} = 10^{(3,14 - 6,71)} \approx 2,7 \cdot 10^{-4};$$

$$M_{\text{CaCO}_3} = 500 \cdot 100,09 \cdot \left(0,0449 + 0,0074 - \sqrt{(0,0449 - 0,0074)^2 + 4 \cdot 2,7 \cdot 10^{-4}} \right) \approx 122 \text{ мг}$$

Разница в значениях M_{CaCO_3} , рассчитанных по разным методикам, связана с тем, что численные значения PR_{CaCO_3} и $K_{\text{СД}}$ получены экспериментальным путем с определенной погрешностью; формулы расчета коэффициентов активности (4.16) и (4.17) также имеют ограниченную точность, так как теория Дебая – Хюккеля неудовлетворительно описывает поведение электролитов при большой ионной силе раствора (более точное описание поведения электролитов – теория Питцера).

5.3. Осаждение карбоната магния MgCO_3

Растворимость карбоната магния в дистиллированной воде при комнатной температуре в 10 раз выше, чем растворимость карбоната кальция: 0,01 и 0,001 г в 100 г воды соответственно [128]. Учитывая, что PR_{MgCO_3} ($6,8 \cdot 10^{-6}$) на три порядка больше, чем PR_{CaCO_3} ($2,8 \cdot 10^{-9}$) [128], а концентрации Mg^{2+} в водах нефтяных месторождений в 1,5–9,5 раз меньше концентраций Ca^{2+} , можно сделать вывод, что MgCO_3 не будет осаждаться в нефтепромысловых системах. Расчеты γ_{MgCO_3} и SI_{MgCO_3} показывают, что воды нефтяных месторождений не являются пересыщенными по MgCO_3 , в связи с чем магний обычно не рассматривают как осадкообразующий элемент. Тем не менее Mg и MgCO_3 постоян-

но обнаруживают в минеральных отложениях из нефтепромысловых систем (глава 1).

В главе 3 мы упоминали о том, что образование изоморфных смесей и двойных солей является характерной особенностью минералов группы кальцита. Именно это и происходит в нефтепромысловых системах – совместное осаждение карбонатов кальция и магния. При совместном осаждении CaCO_3 и MgCO_3 вода не обязательно должна быть пересыщена по MgCO_3 .

Соотношение Ca и Mg в образующихся минеральных отложениях зависит от их соотношения в растворе и характеризуется коэффициентом распределения D [140]:

$$D = \frac{\{\text{Mg}\} \cdot [\text{Ca}]}{(1 - \{\text{Mg}\}) \cdot [\text{Mg}]} \quad (5.27)$$

или

$$\{\text{Mg}\} = \frac{D \cdot [\text{Mg}]}{D \cdot [\text{Mg}] + [\text{Ca}]} \quad (5.28)$$

где $\{\text{Mg}\}$ – мольная доля Mg в отложениях; $[\text{Ca}]$, $[\text{Mg}]$ – концентрации Ca и Mg в растворе, моль/дм³. D не зависит от концентраций Ca и Mg в растворе и при 25 °C составляет $0,030 \pm 0,005$ при $([\text{Mg}]/[\text{Ca}]) < 1$ [140, 149].

Мольная доля Mg (отношение количества молей Mg к общему количеству молей) в отложениях $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$:

$$\{\text{Mg}\} = \frac{y}{2 \cdot (x + y)} \quad (5.29)$$

где x – количество молей Ca, y – количество молей Mg. Тогда, с учетом формулы (5.28)

$$\frac{y}{2 \cdot (x + y)} = \frac{D \cdot [\text{Mg}]}{D \cdot [\text{Mg}] + [\text{Ca}]} \quad (5.30)$$

или

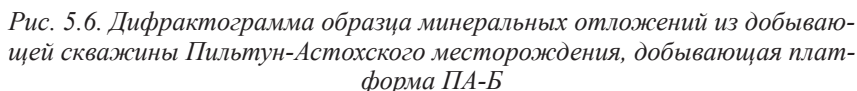
$$y = \frac{2 \cdot D \cdot [\text{Mg}] \cdot x}{[\text{Ca}] - D \cdot [\text{Mg}]} \quad (5.31)$$

С каждым 1 г CaCO_3 будет образовываться

$$\text{MgCO}_3(\text{г}) = \frac{84,32}{100,09} \cdot \frac{2 \cdot D \cdot [\text{Mg}] \cdot 1}{[\text{Ca}] - D \cdot [\text{Mg}]} \quad (5.32)$$

В примере 5.3 максимальное количество CaCO_3 , которое может выделиться из раствора, составляет $\approx 0,741$ г. При осаждении 0,741 г CaCO_3 образуется

или $0,014 / 0,741 \times 100 \approx 1,89 \%$. В минеральных отложениях из нефтепромысловых систем масса MgCO_3 составляет от 1 до 6 % от массы CaCO_3 [150], при этом MgCO_3 может присутствовать как в форме смешанных карбонатов кальция и магния различного состава ($\text{Mg}_y\text{Ca}_{1-y}\text{CO}_3$), так и, значительно реже, в форме доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. На рис. 5.6 и 5.7 приведены дифрактограммы образцов минеральных отложений из добывающих скважин Пильтун-Астохского месторождения. На дифрактограмме рис. 5.6 (добывающая платформа ПА-Б) идентифицированы сигналы смешанного карбоната кальция и магния, на дифрактограмме рис. 5.7 (добывающая платформа ПА-А) – доломита.



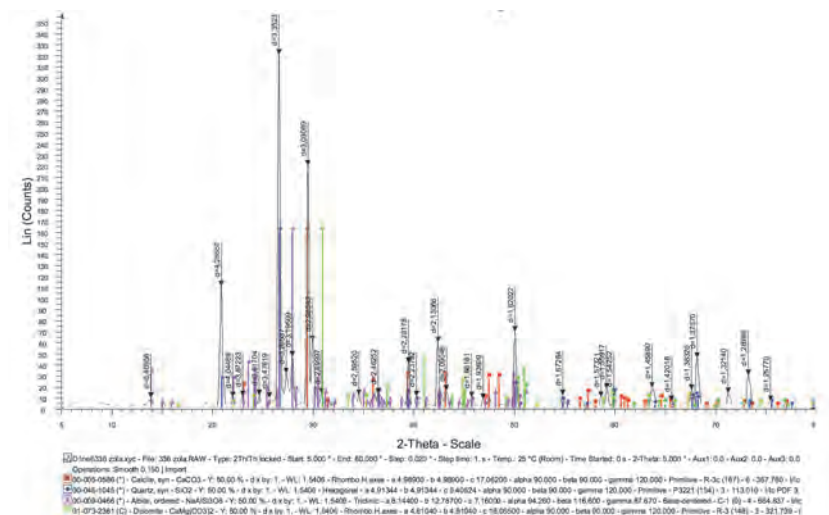
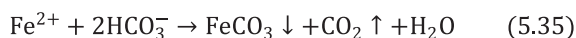


Рис. 5.7. Дифрактограмма образца минеральных отложений из добывающей скважины Пильтун-Астохского месторождения, добывающая платформа ПА-А

5.4. Осаждение карбоната железа FeCO_3

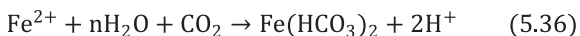
Карбонат железа (сидерит) является вторым после карбоната кальция часто встречающимся компонентом минеральных отложений в нефтепромысловых системах. Он образуется в результате реакций



Фоновые концентрации ионов железа в водных фазах нефтяных месторождений не превышают 1 мг/дм^3 . Превышение этого уровня до значений $5\text{--}15 \text{ мг/дм}^3$ и более ($70\text{--}120 \text{ мг/дм}^3$) происходит в результате коррозии оборудования. В нефтепромысловых системах из-за незначительных концентраций CO_3^{2-} образование FeCO_3 в объеме раствора идет по реакции (5.35). Чаше, однако, реакция (5.35) протекает в тонком водном слое у поверхности металла (приэлектродный слой), обогащенном в результате коррозии ионами железа и подщелоченном из-за гидролиза $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. В этом случае на поверхности стали образуется

плотный, непроницаемый осадок FeCO_3 , обладающий хорошей адгезией и защитными свойствами.

Возможен иной механизм образования FeCO_3 – по реакциям, протекающим в адсорбированном состоянии на поверхности стали ($\text{pH} < 8$) [151]:



Ионы водорода, высвобождающиеся по реакциям (5.36) и (5.37), расходуются на деполяризацию коррозионного процесса, растворимый гидрокарбонат железа переходит в приэлектродный слой, а на поверхности стали образуется труднорастворимое соединение предполагаемого состава $\text{FeO} \cdot \text{FeCO}_3$, названное авторами [152] коррозитом. По [152], коррозит представляет собой легко проникаемое рыхлое вещество черного цвета, отличающееся от известных оксидов железа. В [153] было установлено, что в оксидном слое образцов углеродистой стали, корродировавших в трубопроводах ССН и в синтетической пластовой воде Самотлорского месторождения, присутствуют цементит (Fe_3C), сидерит и третья фаза, имеющая кубическую (типа шпинели) структуру, изоморфную структуре сидерита. Эта фаза, возможно, является суперпозицией структур вюстита (FeO), магхемита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнетита ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), которые имеют кубическую структуру. Третья фаза всегда присутствует вместе с FeCO_3 и не полностью растворившимся Fe_3C матрицы, но не обнаружена отдельно ни в одном из исследованных образцов. Таким образом, коррозит представляет собой гетерофазную структуру, состоящую из трех указанных фаз. Осаждение коррозита на поверхности углеродистой стали стимулирует ее коррозию и приводит к характерной особенности углекислотной коррозии стали при невысоких (до 2 атм.) P_{CO_2} – наличию максимума на кривых « pH – скорость коррозии», связанного с различным соотношением фаз в коррозите [5, 6]. Другая характерная особенность углекислотной коррозии стали, которая также объясняется различным соотношением в коррозите сидерита и изоморфной ему фазы, – большой разброс скоростей коррозии при неизменных внешних условиях (температура, P_{CO_2} , pH , химический состав водной фазы).

Прогноз осаждения коррозита не может быть сделан из-за отсутствия справочных данных о его растворимости.

Для прогноза осаждения FeCO_3 (а также BaCO_3 и SrCO_3) можно пользоваться формулами (5.16) и (5.17), сделав необходимые замены: $\text{PP}_{\text{FeCO}_3}$ вместо $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$ и $a_{\text{Fe}^{2+}}$ вместо $a_{\text{Ca}^{2+}}$; для расчета максимального количества FeCO_3 (BaCO_3 , SrCO_3), которое может выделиться из раствора, – формулой (4.43). Температурная зависимость $\text{PP}_{\text{FeCO}_3}$ [6]:

$$\lg \text{PP}_{\text{FeCO}_3} = -13,375 + \frac{858,816}{t + 273} \quad (5.38)$$

Температурные зависимости $\text{PP}_{\text{BaCO}_3}$ и $\text{PP}_{\text{SrCO}_3}$ приведены в главе 4 (формула (4.28), табл. 4.3) или, по другим авторам ([154] и [155] соответственно):

$$\begin{aligned} \lg(\text{PP}_{\text{BaCO}_3}) = & \frac{-20011,25}{(t + 273)} + 607,642 - 236,4948 \cdot \lg(t + 273) + \\ & + 0,121098 \cdot (t + 273) \end{aligned} \quad (5.39)$$

$$\lg(\text{PP}_{\text{SrCO}_3}) = \frac{-7239,594}{(t + 273)} + 155,0305 - 56,58638 \cdot \lg(t + 273) \quad (5.40)$$

Существует большое количество коммерческих компьютерных программ, которые рассчитывают индексы насыщения воды по различным солям: «Автотехнолог» (разработчик РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина), SubPUMP (IHS), Prosper (Petroleum Experts), WinGLUE (Appsmiths), FloSystem 3 (Edinburg Petroleum Services Ltd, UK), RosPump (ООО «РН-УфаНИПИнефть»), WellFlo (Weatherford), OLI Studio (OLI Systems, Inc.), Phreeqc Interactive (US Geological Survey) и др. Phreeqc Interactive распространяется бесплатно, программа ориентирована на геохимические расчеты кинетики реакций и химического равновесия водных систем, в том числе в процессах транспортировки жидкости [156].

Следует помнить, что положительный прогноз осадкообразования говорит о том, что осадкообразование возможно, то есть раствор является пересыщенным данной солью, но не дает ин-

формации о кинетике осадкообразования. Как показано выше, в реальных нефтепромысловых системах ряд факторов может существенно влиять на кинетику процесса осадкообразования. Достоверность прогноза зависит от правильности отбора проб и точности анализа, прогноз ограничен рамками используемых моделей.

5.5. Осаждение солей из растворов гликолей

В главе 3 мы отмечали, что добавление гликолей к растворам солей, с одной стороны, облегчает образование кристаллов соли за счет снижения диэлектрической проницаемости раствора (эффект высаливания, то есть уменьшения растворимости соли), с другой – затрудняет образование кристаллических зародышей в результате увеличения вязкости раствора. Гликоли также влияют на растворимость уголекислоты в воде, за счет чего изменяют растворимость карбонатов (в дополнение к указанным выше эффектам).

В [93] предложено учитывать влияние МЭГ на растворимость солей путем введения в формулу расчета активности (4.15) дополнительного множителя (коэффициента активности иона в растворе МЭГ), значение которого зависит от концентрации МЭГ в растворе и ионной силы раствора:

$$a_i = C_i \cdot f_i \cdot f_i^M \quad (5.41)$$

где f_i^M – коэффициент активности i -го иона в растворе МЭГ.

Для сульфатов коэффициент активности катиона в растворе МЭГ равен коэффициенту активности аниона в растворе МЭГ и рассчитывается по формуле [93]:

$$\ln(f_{Sul}^M) = \left(s_1 + s_4 \cdot I^{\frac{1}{3}}\right) \cdot x_{MЭГ} + \left(s_2 + s_5 \cdot I^{\frac{1}{3}}\right) \cdot x_{MЭГ}^2 + s_3 \cdot x_{MЭГ}^3 \quad (5.42)$$

где f_{Sul}^M – коэффициент активности катиона и аниона в растворе МЭГ; I – ионная сила раствора, моль/дм³; s_1, s_2, s_3, s_4, s_5 – коэффициенты (табл. 5.4); $x_{MЭГ}$ – мольная доля МЭГ в растворе.

Таблица 5.4

Коэффициенты s_1, s_2, s_3, s_4, s_5 для расчета коэффициента активности катиона и аниона в растворе МЭГ (f_{Sul}^M) по формуле (5.42) [93]

Соль	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,9421	-8,3573	0,99658	-2,7225	1,8547
CaSO_4	7,9753	-7,2016	2,1404	-1,9139	1,7072
SrSO_4	7,9753	-7,2016	2,1404	-1,9139	1,7972
BaSO_4	6,8799	-10,0640	4,3410	0	0

Пример 5.5. Рассчитать возможность осаждения гипса при 50 °С из водного и из 30 %-го (% мас.) раствора МЭГ. Химический состав растворов приведен в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Химический состав растворов

Ион	Молекулярная масса, г/моль	Концентрация		
		мг/дм ³	моль/дм ³	мг.-экв./дм ³
Cl^-	35,45	9100	0,25670	256,70
Na^+	22,99	5900	0,25663	256,63
Ca^{2+}	40,08	440	0,01098	21,96
SO_4^{2-}	96,06	1060	0,01104	22,08

Пример 5.5а. Расчет возможности осаждения гипса из водного раствора.

1. Ионная сила раствора (формула (4.14)), моль/дм³:

$$I = \frac{1}{2} \cdot [0,2567 + 0,25663 + 4 \cdot (0,01098 + 0,01104)] = 0,3007 \quad (5.43)$$

2. Коэффициенты активности Ca^{2+} и SO_4^{2-} при 50 °С (формула (4.17), табл. 4.1):

$$\lg f^{\pm} = -\frac{0,5373 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,3007}}{1 + 0,3346 \cdot 4,6 \cdot \sqrt{0,3007}} + 0,2 \cdot 4 \cdot 0,3007 = -0,39856$$

$$f^{\pm} = 0,399 \quad (5.44)$$

3. $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$ при 50 °C (формула (4.28), табл. 4.3):

$$\ln(\text{PP}_{\text{CaSO}_4}) = \frac{-9536,5}{(50+273)} + 239,87 - 38,258 \cdot \ln(50 + 273) = -10,695$$

$$\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 2,266 \cdot 10^{-5} \quad (5.45)$$

$$4. X = |[\text{Ca}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-}]| = 0,01104 - 0,01098 = 0,00006 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \quad (5.46)$$

5. S (формула (4.27):

$$S(\text{мг. -экв./дм}^3) = 1000 \cdot \left(\sqrt{0,00006^2 + 4 \cdot 2,266 \cdot \frac{10^{-5}}{0,399^2}} - 0,00006 \right) \approx 23,85 \quad (5.47)$$

6. Концентрация Ca^{2+} меньше концентрации SO_4^{2-} , поэтому $[\text{CaSO}_4] \text{ мг.-экв./дм}^3 = [\text{Ca}^{2+}] = 21,96 \text{ мг.-экв./дм}^3$.

7. $S > [\text{CaSO}_4]$ ($23,85 > 21,96$), следовательно раствор не насыщен сульфатом кальция и осаждения CaSO_4 происходить не будет.

8. Степень пересыщения раствора γ_{CaSO_4} и индекс насыщения $\text{SI}_{\text{CaSO}_4}$ (формулы (4.12) и (4.13)):

$$\gamma_{\text{CaSO}_4} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot f^{\pm} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f^{\pm}}{\text{PP}_{\text{CaSO}_4}} = \frac{0,01098 \cdot 0,399 \cdot 0,01104 \cdot 0,399}{2,266 \cdot 10^{-5}} \approx 0,85$$

$$\text{SI}_{\text{CaSO}_4} = \lg(\gamma_{\text{CaSO}_4}) = \lg(0,85) \approx -0,07$$

Пример 5.5б. Расчет возможности осаждения гипса из 30 %-го (% мас.) раствора МЭГ.

1. Молярная доля МЭГ в растворе (молекулярная масса МЭГ = 62,07): $x_{\text{МЭГ}} = (30/62,07)/(30/62,07 + (100 - 30)/18) \approx 0,111$.

2. Ионная сила раствора (формула (5.43)) = 0,3007 моль/дм³.

3. $f^{\pm} = 0,399$ (формула (5.44)).

4. $\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 2,266 \cdot 10^{-5}$ (формула (5.45)).

5. $X = 0,00006 \text{ моль/дм}^3$ (формула (5.46)).

6. Коэффициент активности катиона и аниона в растворе МЭГ (формула (5.42), табл. 5.4):

$$\ln(f_{Sul}^M) = \left(7,9421 - 2,7225 \cdot 0,3007^{\frac{1}{3}}\right) \cdot 0,111 + \\ + \left(-8,3573 + 1,8547 \cdot 0,3007^{\frac{1}{3}}\right) \cdot 0,111^2 + 0,99658 \cdot 0,111^3 = 0,5928 \\ f_{Sul}^M = 1,8091 \quad (5.48)$$

7. S (формула (4.27) с учетом, что $f_{Sul}^M = 1,8091$:

$$S(\text{мг.-экв./дм}^3) = 1000 \cdot \left(\sqrt{0,00006^2 + 4 \cdot 2,266 \cdot \frac{10^{-5}}{(0,399 \cdot 1,8091)^2}} - 0,00006 \right) \approx 13,19 \quad (5.49)$$

8. Концентрация Ca^{2+} меньше концентрации SO_4^{2-} , поэтому $[\text{CaSO}_4] \text{ мг.-экв./дм}^3 = [\text{Ca}^{2+}] = 21,96 \text{ мг.-экв./дм}^3$.

9. $S < [\text{CaSO}_4]$ ($13,19 < 21,96$), следовательно раствор пересыщен сульфатом кальция, возможно осаждение CaSO_4 .

10. Степень пересыщения раствора γ_{CaSO_4} и индекс насыщения $\text{SI}_{\text{CaSO}_4}$ (формулы (4.12) и (4.13)):

$$\gamma_{\text{CaSO}_4} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot f^{\pm} \cdot f_{Sul}^M \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f^{\pm} \cdot f_{Sul}^M}{\text{PP}_{\text{CaSO}_4}} = \\ = \frac{0,01098 \cdot 0,399 \cdot 1,8091 \cdot 0,01104 \cdot 0,399 \cdot 1,8091}{2,266 \cdot 10^{-5}} \approx 2,79$$

$$\text{SI}_{\text{CaSO}_4} = \lg(\gamma_{\text{CaSO}_4}) = \lg(2,79) \approx 0,45$$

11. Максимальное количество CaSO_4 , которое может выделиться из 1 дм³ раствора (формула (4.43)):

$$M_{\text{CaSO}_4} = 500 \cdot 136,14 \times \\ \times \left(0,01098 + 0,01104 - \sqrt{(0,00006)^2 + 4 \cdot 2,266 \cdot \frac{10^{-5}}{(0,399 \cdot 1,8091)^2}} \right) \approx 601 \text{ мг}$$

Пример 5.5 показывает, что не насыщенный по гипсу раствор при добавлении к нему МЭГ становится пересыщенным и выделяет CaSO_4 . На рис. 5.8 приведена зависимость равновесной концентрации CaSO_4 , соответствующей насыщенному раствору (S), от концентрации МЭГ в растворе для химического состава, приведенного в примере 5.5. Из данных рис. 5.8 видно, что рас-

творимость CaSO_4 в растворах МЭГ существенно ниже, чем в воде (эффект высаливания).

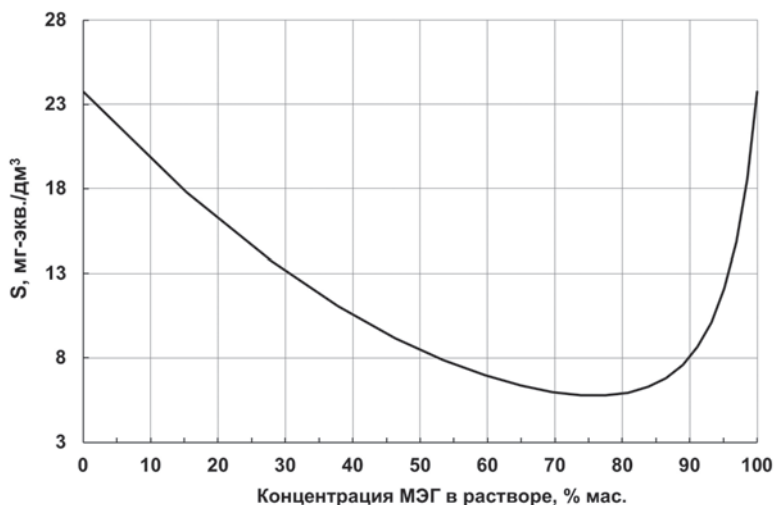


Рис. 5.8. Зависимость равновесной концентрации CaSO_4 , соответствующей насыщенному раствору, от концентрации МЭГ в растворе. Химический состав раствора приведен в примере 5.5, температура 50 °С. Расчет

5.6. Осаждение хлорида натрия (галита) NaCl

Отложения хлорида натрия (галита) встречаются в нефтегазодобывающей промышленности не часто по сравнению с карбонатными и сульфатными отложениями. При добыче нефти NaCl образуется из высокоминерализованных рассолов из-за снижения температуры жидкости от забоев к устьям скважин и по длине трубопроводов от скважин к насосным станциям. Растворимость NaCl в дистиллированной воде при 100 °С составляет 39,8 г в 100 г воды, а при 20 °С – 36,0 г в 100 г воды [25].

В России отложения NaCl встречаются при добыче нефти на Верхнечонском нефтегазоконденсатном месторождении, где минерализация пластовой воды составляет ~ 490 г/дм³ при концентрации NaCl ~ 150 г/дм³ [157].

Осаждение NaCl может быть вызвано не только снижением температуры, но и выделением газа, растворенного в нефти. При выделении газа с ним в виде пара уносится часть содержащей-

ся в нефти воды, за счет чего раствор становится более концентрированным. При небольшой обводненности нефти и высоком газовом факторе вероятность осаждения галита по такому механизму увеличивается. Так, минерализация пластовой воды нефтяных месторождений южной части Северного моря не превышает 10 г/дм^3 . Соотношение попутно добываемой воды к газу $< 0,028 \text{ м}^3/\text{м}^3$. На некоторых месторождениях наблюдается интенсивное отложение галита в НКТ и поверхностном оборудовании. При минерализации попутно добываемой воды 10 г/дм^3 объяснить образование галита снижением температуры невозможно, основной причиной образования NaCl является «отдувка» воды газом с сопутствующим ростом концентраций Na^+ и Cl^- выше равновесных [158].

По такому же механизму происходит образование галита в поверхностном оборудовании Пильтун-Астохского месторождения (рис. 1.28), где минерализация попутно добываемой воды $< 35 \text{ г/дм}^3$, а индекс насыщения воды по NaCl не превышает $-2,2$ [159].

Глава 6. Предотвращение образования солеотложений

Одним из основных направлений борьбы с солеотложением в системах добычи, сбора, транспортировки и подготовки нефти и газа является предотвращение их образования. Методы предотвращения отложения солей, которые нашли применение в нефтяной и газовой промышленности, можно разделить на физические, технологические и химические. Применение каждого из методов обосновывают исходя из его технологической и экономической эффективности. Необходимо отметить, что в настоящее время широкое распространение получили химические методы – применение ингибиторов солеотложения. Однако все большее внимание уделяется разработке технологичных покрытий, позволяющих решать комплексные задачи по борьбе с солеотложением, коррозией и асфальтосмолопарафиновыми отложениями (АСПО).

6.1. Классификация методов предотвращения образования солеотложений

6.1.1. Физические методы

Физические методы основаны на воздействии на добываемую жидкость электрическими, магнитными или акустическими полями. Данные методы являются более экологически безопасными в сравнении с химическими методами. Однако зачастую эффективность таких методов невысока и не позволяет применять их в промышленных масштабах.

Достаточно широко применяемая в различных областях промышленности магнитная обработка до настоящего времени не имеет четкой общепринятой теоретической основы. Исследовательские работы в данном направлении ведутся на базе накопленных фактов – результатов опытов и внедрений, часто трудновоспроизводимых, и гипотез, порой противоречащих друг другу [160]. Использование магнитного поля для борьбы с образованием солеотложений основано на следующем принципе: магнитное поле оказывает влияние на кинетику кристаллизации, обуславливающее увеличение концентрации центров кристаллизации в массе воды, водная система выводится из от-

носителем стабильного состояния, возрастает скорость образования осадков и формируется множество мелких кристаллов практически одинакового размера [161]. Считается, что для увеличения эффективности обработки жидкости магнитным полем следует проводить до начала процесса образования устойчивых кристаллов. В этой связи предпочтительным местом установки оборудования, генерирующего магнитное поле, является нижняя часть колонны добывающей скважины.

Наш опыт указывает на то, что эффективность магнитных обработок довольно спорна. В большинстве случаев оборудование по проведению обработок магнитным полем, установленное в рамках опытно-промышленных испытаний, показывало эффективность на уровне статистической погрешности исследований.

Акустические поля оказывают влияние как на процесс кристаллизации солей, так и на их отложение на поверхности оборудования. Акустическое воздействие осуществляют ультразвуковыми колебаниями в диапазоне 8–16 кГц [162]. Авторами [163] установлено, что акустические колебания возбуждают в жидкости кавитацию. Формирование пузырьков в жидкости приводит к образованию границы раздела фаз «пар – жидкость», которая ведет себя как центр кристаллизации, что приводит к объемной кристаллизации солей. Образовавшиеся в результате акустического воздействия кристаллы взвешены в объеме жидкости и не отлагаются на поверхности оборудования. Интенсивный массоперенос к поверхности растущих во взвешенном состоянии кристаллов за счет перемешивания жидкости в акустическом поле приводит к снижению пересыщения раствора, образованию мелких кристаллов, которые выносятся с потоком жидкости. К достоинствам данной технологии можно отнести экологическую безопасность, отсутствие риска ухудшения показателей работы скважины, низкая энергоемкость. К недостаткам технологии относится относительно низкая надежность оборудования и, как следствие, частые ремонты всего оборудования или замена его частей [164], а также ее малая изученность [165].

6.1.2. Технологические методы

Покрывтия и периодическое приведение в действие оборудования

С появлением новых материалов и развитием технологий их нанесения на металлические поверхности методы защиты НКТ от отложения солей с помощью покрытий находят все большее применение. Механизм действия защитных покрытий основан на снижении шероховатости поверхности и уменьшении адгезии образующихся кристаллов соли к поверхности НТК. Дополнительным фактором, влияющим на отложение солей, является изменение смачиваемости поверхности при нанесении некоторых видов защитного покрытия. При этом уменьшается площадь контакта воды с поверхностью, а следовательно, и поверхность, доступная для образования отложений.

ГОСТы или РД по оценке физико-химических и эксплуатационных характеристик внутренних покрытий для НТК отсутствуют. В этой связи предприятиям, применяющим трубопроводы и НКТ с внутренним покрытием, при проведении оценки их качества целесообразно использовать параметры, указанные в технических условиях на продукт, или разрабатывать программы проведения таких испытаний самостоятельно. Типовая программа проведения оценки физико-химических и эксплуатационных характеристик покрытия приведена в табл. 6.1.

На сегодняшний день для борьбы с отложением солей используют силикатно-эмалевые и полимерные покрытия. Полимерные покрытия делятся на термопластичные (поливинилхлорид, полиэтилен, полипропилен, фторопласт и др.) и термореактивные (фенопласты, эпоксидные, полиэфирные). К достоинствам труб с покрытием относятся широкий температурный диапазон эксплуатации (от -60 до $+350$ °С), высокая стойкость к абразивному износу и коррозионному воздействию, высокая ударная прочность покрытия: прямой удар не менее 4,5 Дж, обратный удар не менее 10 Дж. При упругих деформациях металла не происходит разрушение, отслаивание покрытий. Основными недостатками трубопроводов и НКТ с покрытиями является их высокая стоимость (в 2–5 раз выше по сравнению с НКТ и трубопроводами без покрытия) и низкая ремонтпригодность в полевых условиях.

Некоторое время назад в России использовали НКТ, футерованные полиэтиленом, и трубы со стеклоэмалевым покрытием.

Первые не нашли широкого применения из-за низкой прочности защитного покрытия, повышенных затрат на монтаж и ремонт вследствие сложности крепежей, склонности к просачиванию газов под покрытие. Максимальный срок работы подвески ограничивался постоянным давлением в скважине. Как только давление падало по эксплуатационным причинам, происходило «схлопывание» полиэтилена, который перекрывал проходное отверстие трубы.

Остеклованные трубы, несмотря на высокие защитные свойства покрытия, также не нашли широкого применения. Причина – низкая устойчивость покрытия к кручению, изгибу и температурным деформациям, неремонтопригодность в условиях нефтепромысла. Необходимо отметить, что из-за высокой стоимости применение трубопроводов и НКТ с покрытием зачастую для борьбы с солеотложением целесообразно лишь в случаях одновременного осложнения по коррозии или АСПО. Применение покрытий только для борьбы с солеотложением может оказаться экономически не эффективно по сравнению с другими технологиями.

Таблица 6.1

Типовая программа проведения оценки физико-химических и эксплуатационных характеристик внутреннего покрытия трубопроводов и НКТ

№	Наименование исследования	Методика
1	Определение комплекса физико-химических свойств покрытия в исходном состоянии	
1.1	Определение толщины покрытия	ГОСТ 31993-2013 (ISO 2808:2007) Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия
1.2	Адгезионная прочность методами: отрыва «грибка», Х-образных и решетчатых надрезов	ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624:2002) Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва; ASTM D3359-17. Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test; ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013) Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза (с Поправкой)

1.3	Определение диэлектрической сплошности покрытия	ASTM G62-14. Стандартные методы определения пропусков в защитном покрытии трубопровода
1.4	Определение стойкости к прямому удару	ГОСТ Р 53007-2008 (ИСО 6272-1:2002, ИСО 6272-2:2002) Материалы лакокрасочные. Метод испытания на быструю деформацию (прочность при ударе)
1.5	Определение максимальной температуры эксплуатации методом дифференциального термического анализа	ГОСТ 9.715-86 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Материалы полимерные. Методы испытаний на стойкость к воздействию температуры
2	Определение стойкости к взрывной декомпрессии. API RP 5L2 4th Edition, July 1, 2002 Recommended Practice for Internal Coating of Line Pipe for Non-corrosive Gas Transmission Service	
3	Определение комплекса физико-химических свойств покрытия после испытания на стойкость к циклическому изменению температуры. ГОСТ 27037-86 Материалы лакокрасочные. Метод определения устойчивости к воздействию переменных температур	
3.1	Изменение внешнего вида	ГОСТ 9.032-74 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия лакокрасочные. Группы, технические требования и обозначения (с Изменениями № 1 – 4)
3.2	Диэлектрическая сплошность	ASTM G62-14. Стандартные методы определения пропусков в защитном покрытии трубопровода
3.3	Адгезия покрытия к стали	ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624:2002) Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва; ASTM D3359-17. Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test; ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013) Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза (с Поправкой)

3.4	Стойкость к прямому удару	ГОСТ Р 53007-2008 (ИСО 6272-1:2002, ИСО 6272-2:2002) Материалы лакокрасочные. Метод испытания на быструю деформацию (прочность при ударе)
4	Определение комплекса физико-химических свойств покрытия после термостарения образцов при температуре 60°C в течение 1000 часов	
4.1	Изменение внешнего вида	ГОСТ 9.032-74 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия лакокрасочные. Группы, технические требования и обозначения (с Изменениями N 1-4)
4.2	Диэлектрическая сплошность	ASTM G62-14. Стандартные методы определения пропусков в защитном покрытии трубопровода
4.3	Адгезия покрытия к стали	ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624:2002) Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва; ASTM D3359-17. Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test; ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013) Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза (с Поправкой)
4.4	Стойкость к прямому удару	ГОСТ Р 53007-2008 (ИСО 6272-1:2002, ИСО 6272-2:2002) Материалы лакокрасочные. Метод испытания на быструю деформацию (прочность при ударе)
5	Определение комплекса физико-химических свойств покрытия после выдержки в 3 %-м растворе NaCl при температуре эксплуатации в течение 1000 часов	
5.1	Изменение внешнего вида	ГОСТ 9.032-74 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия лакокрасочные. Группы, технические требования и обозначения (с Изменениями № 1–4)
5.2	Диэлектрическая сплошность	ASTM G62-14. Стандартные методы определения пропусков в защитном покрытии трубопровода
5.3	Адгезия покрытия к стали	ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624:2002) Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва; ASTM D3359-17. Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test; ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013) Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза (с Поправкой)

5.4	Стойкость к прямому удару	ГОСТ Р 53007-2008 (ИСО 6272-1:2002, ИСО 6272-2:2002) Материалы лакокрасочные. Метод испытания на быструю деформацию (прочность при ударе)
6	Определение комплекса физико-химических свойств покрытия после выдержки в сырой нефти при температуре эксплуатации в течение 1000 часов	
6.1	Изменение внешнего вида	ГОСТ 9.032-74 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия лакокрасочные. Группы, технические требования и обозначения (с Изменениями № 1–4)
6.2	Диэлектрическая сплошность	ASTM G62-14. Стандартные методы определения пропусков в защитном покрытии трубопровода
6.3	Адгезия покрытия к стали	ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624:2002) Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва; ASTM D3359-17. Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test; ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013) Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза (с Поправкой)
6.4	Стойкость к прямому удару	ГОСТ Р 53007-2008 (ИСО 6272-1:2002, ИСО 6272-2:2002) Материалы лакокрасочные. Метод испытания на быструю деформацию (прочность при ударе)

Дополнительным методом борьбы с отложением солей может являться периодическое приведение в действие оборудования, на котором происходит отложение солей. Примером применения данного метода защиты от солей может служить периодическое приведение в действие скважинных подземных отсекающих клапанов, запорной арматуры замерных установок и т.д. Простое в организации и выполнении мероприятие может в значительной степени снизить вероятность отказа клапанов и оборудования по причине отложения солей.

Выбор места установки подземного отсекающего клапана

Отложение карбонатов усиливается при снижении давления по стволу скважины. Когда существует высокая вероятность отложения карбонатов на подземном отсекающем клапане, одним из эффективных средств борьбы является заглубление места его

установки – на глубину, где отложения карбонатных солей не происходит. В свою очередь, нужно принимать во внимание, что более глубокая посадка клапана требует более длинной линии управления клапаном, а также более продолжительных операций по его ремонту. Интересно отметить, что при прогнозировании риска гидратообразования изменение положения подземного отсекающего клапана является стандартным мероприятием, однако редко используется для снижения риска отложения на клапане солей.

Удаление солеобразующих ионов

При использовании для заводнения воды с высокой концентрацией сульфат-иона (особенно актуально для морских нефтегазодобывающих платформ) может возникнуть ситуация, когда при ее смешивании с попутно добываемой водой с высокими концентрациями Ca^{2+} , Ba^{2+} или Sr^{2+} перед закачкой в систему ППД она становится пересыщенной соответствующей солью. Так, на месторождении Узень отмечалось образование сульфата стронция в поверхностном оборудовании при смешении воды Каспийского моря, содержащей 3390 г/дм^3 сульфат-ионов, с пластовыми водами [166]. Для решения данной проблемы предложен способ удаления сульфат-иона с помощью установки по удалению сульфат-иона. До подачи в систему ППД вода проходит через систему мембранных фильтров, где происходит снижение концентрации сульфат-иона с $2100\text{--}3400 \text{ мг/дм}^3$ до $15\text{--}40 \text{ мг/дм}^3$. УУС является сложным технологическим оборудованием, требующим частого технического обслуживания и высоких эксплуатационных затрат, поэтому его применение не нашло широкого распространения. Однако, когда другие технологии борьбы с солеотложением неэффективны или нереализуемы в условиях объекта, применение УУС может существенно снизить риск образования солеотложений при достаточной экономической эффективности.

Турбулизация потока

В главе 3 показано, что перемешивание увеличивает скорость образования зародышей кристаллов, что приводит к образованию мелких кристаллов, которые легче выносятся из скважины потоком жидкости. Дополнительными аспектами снижения ко-

личества отложений солей при турбулизации потока являются снижение времени пребывания пересыщенной воды в скважине и затрудненная адгезия кристаллов соли к поверхности внутри-скважинного оборудования.

Технологическим приемом снижения солеотложения в эксплуатационных колоннах скважин является спуск в интервалы фильтра хвостовиков из НКТ определенной конструкции, что позволяет создавать необходимую турбулизацию и скорость потока жидкости для выноса мелкодисперсного солевого шлама [1].

Предотвращение отложения солей в скважинах осуществляют также за счет турбулизации водо-нефтяных эмульсий, свойства которых зависят от физико-химических свойств нефти и воды (образование эмульсии типа «вода в нефти»). Эмульсия блокирует образующиеся в глобулах воды кристаллы соли, которые потоком выносятся на поверхность. При обводнении добываемой продукции более 50 % происходит инверсия фаз (эмульсия типа «нефть в воде»), и эффект выноса солей в эмульсии не проявляется [1].

Разбавление пресной водой

Существуют примеры (месторождения Heron, Egret и Skua (ЕТАР)) реализации системы непрерывной подачи пресной (промывочной) воды на забой скважины на объектах, где основной проблемой является отложение галита (NaCl). Подачу промывочной воды осуществляют через две точки: промывочный забойный клапан и клапан подачи промывочной воды, установленный на фонтанной арматуре до штуцерной задвижки. Целью закачки воды через забойный клапан является защита подземного отсекающего клапана и НКТ. Клапан подачи промывочной воды, установленный до штуцерной задвижки, используется для удаления солеотложений с задвижек устьевой арматуры. Однако постоянная закачка воды через клапаны не позволяет удалить отложения галита из ПЗП. Для этих целей используют промывку ПЗП через НКТ. Другим способом предотвращения отложения галита является совместная добыча жидкости из другого продуктивного пласта, где концентрация NaCl ниже.

Недопущение смешивания вод

Ограничение притока воды в скважины в процессе добычи нефти также является одним из методов предотвращения отложения солей, так как устраняется одна из причин их образования – смешивание несовместимых вод (воды называют несовместимыми, если при их смешивании происходят химические реакции, в результате которых образуются минеральные соли¹⁰).

Выделяют две большие группы причин, способствующих обводнению добывающих скважин: технические (нарушение герметичности эксплуатационных колонн и крепления скважины выше продуктивного пласта) и геолого-технологические (конусообразование подошвенной воды, поступление контурной и нагнетаемой воды, заколонная циркуляция в интервале продуктивного пласта) [1]. Известны случаи смешивания пластовой воды с водой других горизонтов. Например, выпадение гипса в скважинах Туймазинского месторождения Башкирской АССР происходило вследствие смешивания пластовых высокоминерализованных вод, обогащенных кальцием, с сульфатными водами артинского яруса, проникавшими в скважины вследствие негерметичности колонн. В практике нефтедобывающей промышленности США и Канады известны многочисленные случаи сульфатных отложений в поглощающих скважинах и водоводах при сбросе попутно добываемых вод из различных продуктивных пластов в общие поглощающие скважины [166].

Ограничение водопритока в скважинах проводят тремя основными методами: а) разобщение пластов при строительстве скважин; б) вывод из разработки обводненных пластов; в) ограничения притока воды в добывающие скважины водоизолирующими материалами.

Методы ограничения водопритока делятся на неселективные и селективные. Ограничение водопритока носит неселективный характер, если для этой цели используют материал, который независимо от насыщенности среды нефтью или водой образует экран, не разрушающийся в течение длительного времени в пластовых условиях. Отключение коллектора или его части при

¹⁰ Типичным примером несовместимых вод являются морская вода с высокой концентрацией ионов SO_4^{2-} и попутно добываемая вода с высокой концентрацией ионов бария, кальция или стронция – в результате их смешивания образуются сульфаты бария, кальция или стронция.

неселективных методах осуществляют цементированием, закачиванием в пласт фильтрующихся в пористую среду реагентов, установлением пакеров и перекрывающихся устройств. К селективным методам ограничения водопритока относится закачка реагентов, преимущественно фильтрующихся в целевую зону [1].

На нефтяном месторождении Яблонувый Овраг (Самарская область) интенсивное образование солей наблюдалось в системе промыслового сбора сточных вод, где смешивались воды различных горизонтов, а также в поглощающих скважинах, куда закачивали эти стоки [166]. Данная проблема может быть решена раздельным сбором и закачкой несовместимых вод.

6.1.3. Химические методы

При изучении механизмов роста кристаллов многие исследователи отмечали, что добавление в раствор определенных химических веществ приводит к резкому снижению скорости роста кристаллов. Это явление нашло широкое применение в различных областях промышленности, включая нефтегазовую. В настоящее время существует большое количество веществ, использующихся для предотвращения образования солеотложений. Такие вещества называют ингибиторами солеотложения (ИСО).

ИСО – это химические вещества или смеси, которые при их добавлении к пересыщенным водным растворам минеральных солей в соответствующей концентрации предотвращают или значительно замедляют выделение из растворов осадков мало-растворимых солей.

Физические и технологические методы предотвращения солеотложений зачастую обладают низкой эффективностью, сложны в применении, а иногда и попросту нереализуемы. ИСО при правильном применении обладают высокой эффективностью и технологичностью, низкой стоимостью. Это обеспечивает их широкое применение в нефтегазовой промышленности.

6.2. Ингибиторная защита

6.2.1. Механизм действия ингибиторов солеотложений

По механизму ингибирования ИСО делятся на хелатообразующие и пороговые – модификаторы кристаллов, ингибиторы нуклеации и диспергаторы.



Рис. 6.1. Классификация ингибиторов солеотложений по механизму действия

Механизм действия хелатообразующих ИСО основан на связывании солеобразующих катионов и предотвращении их взаимодействия с солеобразующими анионами. Хелатный эффект проявляется в экспериментально наблюдаемом «предпочтении» ионов металлов образовывать комплексы с хелатообразующими, а не с монодентатными лигандами (молекулами H_2O , CO , NH_3 или анионами OH^- , Cl^- , SO_4^{2-}) при условии, что оба типа лигандов образуют связи примерно одинаковой прочности [167].

Феномен «порогового эффекта» действия некоторых веществ в качестве ИСО открыт в 30-е гг. XX века, когда было обнаружено, что добавление к раствору $1\text{--}10\text{ мг/дм}^3$ гексафосфата натрия $(\text{NaPO}_3)_6$ замедляет осаждение карбоната кальция из пересыщенных растворов. Концентрация $(\text{NaPO}_3)_6$ $1\text{--}10\text{ мг/дм}^3$ недостаточна для стехиометрической химической реакции, следовательно механизм действия $(\text{NaPO}_3)_6$ отличается от «обычного» химического. Реагенты, проявляющие ингибирующее действие в пересыщенных растворах при концентрациях, существенно ниже стехиометрических (субстехиометрических), называют «пороговыми ингибиторами солеотложения».

Как было показано в главе 3, устойчивыми (скорость роста больше скорости растворения) зародыши кристаллов становятся только при достижении ими определенного размера. Механизм действия ингибиторов нуклеации (нуклеация – зародышеобразование) заключается в адсорбции ИСО на поверхности зародыша кристалла и его дестабилизации: ингибитор затрудняет достижение зародышем «устойчивого» состояния и тем самым снижает скорость роста кристаллов соли.

Во время роста кристалла формируются участки предпочтительного роста – углы граней, трехмерные углы, дислокации – наиболее активные места растущего кристалла (глава 3). Модификаторы кристаллов адсорбируются на наиболее активных местах растущего кристалла и блокируют их, снижая скорость роста кристалла (рис. 6.2). Из-за влияния модификаторов образующиеся кристаллы деформируются и в деформированном состоянии имеют сниженную адгезию к стенкам оборудования.

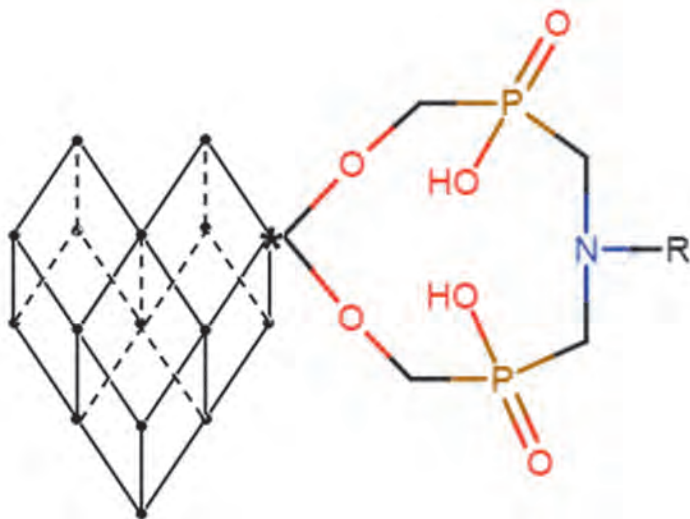


Рис. 6.2. Механизм блокирования активного места растущего кристалла молекулой модификатора: * – наиболее активное место растущего кристалла

Дисперсионный механизм ингибирования заключается в адсорбции реагента на поверхности кристаллов. Адсорбированный ингибитор препятствует взаимодействию кристаллов между собой и их агрегированию в однородные отложения.

Индивидуальные вещества, являющиеся ингибиторами солеотложений, проявляют три механизма порогового действия одновременно (фотографии рис. 6.3 иллюстрируют как ингибирование роста кристаллов, так и дисперсионный механизм), но один из эффектов, как правило, является превалирующим.

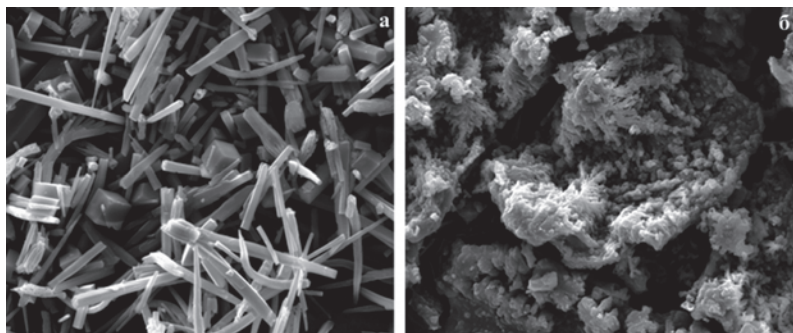


Рис. 6.3. Кристаллы CaCO_3 , выделившиеся из пересыщенного водного раствора: а) без ингибитора солеотложений; б) в присутствии ингибитора солеотложений. Сканирующий электронный микроскоп, $\times 2000$ [168]

6.2.2. Номенклатура ингибиторов солеотложения

Большинство ИСО представляют собой водорастворимые реагенты с заданными технологическими свойствами (температура замерзания, плотность, температура вспышки и т.д.) и определенной активной основой. В некоторых случаях в составе ИСО могут использоваться несколько активных основ.

Хелатообразующий эффект проявляют ИСО на основе карбоксилсодержащих комплексонов. Примерами реагентов, которые образуют хелатные соединения с катионами солеобразующих ионов, являются этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), 1,3-диамино-2-гидроксипропан-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота (ДПА), дигидроксибутилендиаминтетрауксусная кислота (ДБТА). По эффективности действия эти реагенты располагаются в следующей последовательности: ЭДТА < ДПА < ДБТА. Из достоинств карбоксилсодержащих комплексонов следует отметить хорошую растворимость в воде их натриевых и калиевых солей, полную совместимость с пластовыми водами с высокой концентрацией кальция, а также высокую температурную стабильность их водных растворов. Так, авторами [169] было установлено, что ЭДТА и ее динатриевая соль устойчивы к термодеструкции вплоть до 180°C . Водные растворы ЭДТА могут подвергаться длительному кипячению без сколько-нибудь заметных следов термодеструкции [169]. В качестве иллюстрации на рис. 6.4 приведена схема реакции ионов кальция с ионной формой ЭДТА.

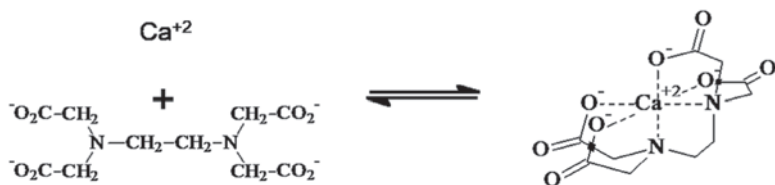


Рис. 6.4. Схема реакции ионов кальция с ЭДТА

Из рисунка 6.4 видно, что для связывания 1 моля ионов кальция требуется 1 моль ЭДТА, то есть для ингибирования попутно добываемой воды скважины с концентрацией Ca^{2+} 1000 мг/дм³ (0,025 моль/дм³) требуется 8400 мг/дм³ динатриевой соли ЭДТА. Если дебит по воде данной скважины составляет, к примеру, 200 м³/сут., то для ингибирования солеотложений требуется $200 \times 1000 \times 8400 / 1\,000\,000 = 1680$ кг/сут. = 1,68 т/сут. ЭДТА. Концентрация ЭДТА в товарной форме ИСО обычно составляет 37 %. ЭДТА будет расходоваться на взаимодействие с другими катионами – повышающий коэффициент расхода ЭДТА принимают равным 1,5. Таким образом, потребление ИСО на основе ЭДТА составит $1,68 / 0,37 \times 1,5 = 6,81$ т в сутки. Такой расход делает применение хелатообразующих ИСО экономически нецелесообразным по сравнению с другими методами предотвращения солеотложения в системах добычи, транспортировки и подготовки нефти и газа. Однако данные реагенты успешно применяют в закрытых системах.

Наряду с предотвращением образования солей комплексонных ряда полиаминполиуксусных кислот могут применяться для удаления уже образовавшихся минеральных отложений. Их действие основано на разрушении солеотложений путем образования устойчивых растворимых в воде комплексов солеобразующих катионов стехиометрического состава. Объяснить данный эффект можно, используя понятие ПР, описанное в главе 4. Так как в состоянии равновесия концентрации солеобразующих ионов в растворе постоянны, при «выведении» из системы солеобразующих катионов в результате взаимодействия с комплексом их концентрация снизится. Для «восполнения» концентрации солеобразующих катионов до равновесной часть осадка растворится.

Было установлено, что способностью замедлять образование и рост кристаллов (проявлять пороговый эффект) обладают различные классы соединений. Существует ряд анионных групп, которые проявляют высокое сродство к основным солеобразующим катионам на поверхности кристаллов. Наиболее важными из них являются фосфат-ионы (OPO_3H^-), фосфонат-ионы (PO_3H^-), фосфинат-ионы (PO_2H^-), карбоксилат-ионы (COO^-), сульфонат-ионы (SO_3^-). Таким образом, молекулы, предпочтительно с двумя или более такими анионами либо смесями этих анионов, встроенные в кристаллическую структуру, могут оказаться эффективными ингибиторами для многих видов солеотложений в нефтепромысловых системах. Молекулы могут быть подготовлены в виде кислоты (например, карбоновая кислота, фосфоновая кислота), однако в качестве ИСО они наиболее активны в форме диссоциированных анионов, обычно в виде натриевых, калиевых и аммониевых солей [170]. Ниже приведен список наиболее распространенных классов ИСО:

- полифосфаты;
- эфиры фосфорной кислоты;
- фосфонаты и полифосфонаты;
- поликарбоксилаты;
- полифосфинаты;
- полисульфонаты.

Полифосфаты

Анионы полифосфатов хорошо известны в качестве ИСО. Они эффективно ингибируют образование как карбоната кальция, так и сульфата бария. Примерами полифосфатов, используемых в нефтяной и газовой промышленности, являются гексафосфат натрия $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, трифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, трифосфат калия $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Полифосфаты являются модификаторами кристаллов. Для полифосфатов существует надежная методика измерения их концентрации в воде. Безусловным достоинством данного класса ингибиторов является их невысокая стоимость. К недостаткам можно отнести то, что при температуре выше 70°C полифосфаты подвергаются гидролизу до ортофосфатов [171]. Кислоты, введенные в раствор полифосфатов, также ускоряют гидролиз. Причем гидролиз ускоряется с увеличением концентрации кис-

лоты. Наибольшее увеличение скорости гидролиза вызывают соляная и азотная кислоты. Так, в растворе с концентрацией гексафосфата натрия 3 г/м^3 и HCl 12 % при 20°C за 24 ч происходит полный гидролиз гексафосфата натрия [172]. Это обуславливает непригодность полифосфатов для задавки в пласт с высокой температурой и совместное их применение с кислотами при выполнении мероприятий по обработке ПЗП. В растворах с высокой концентрацией ионов кальция или магния полифосфаты образуют нерастворимые соли.

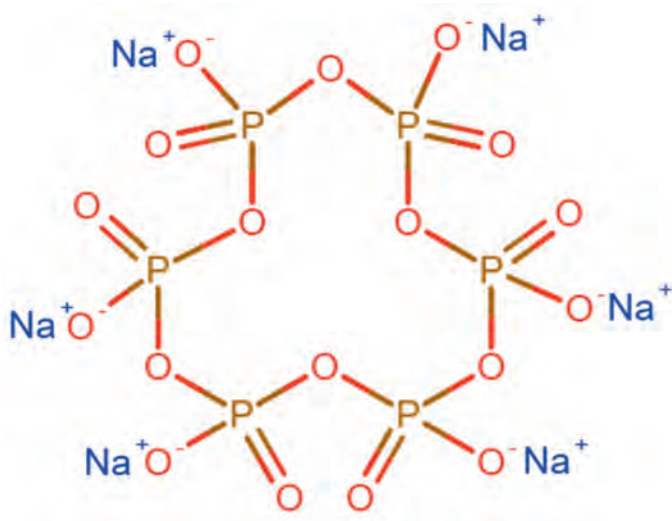


Рис. 6.5. Структурная формула гексафосфата натрия

Эфиры фосфорной кислоты

Эфиры фосфорной кислоты (ROPO_3H_2) являются ингибиторами образования большинства солей, в первую очередь карбоната и сульфата кальция. В слабокислых, нейтральных и щелочных средах они пригодны для ингибирования образования сульфата бария. Примером эфира фосфорной кислоты, использующегося в нефтяной и газовой промышленности, является триэтаноламинный эфир фосфорной кислоты (рис. 6.6). Эфиры фосфорной кислоты являются модификаторами кристаллов. Они меньше подвержены гидролизу по сравнению с полифосфатами. Как и для

полифосфатов, для эфиров фосфорной кислоты существует надежная методика измерения их концентрации в воде. Использование ИСО на основе эфиров фосфорной кислоты для закачки в пласт ограничено их термостабильностью – обычно термостабильность не превышает 80 °С [170]. При обработке вод с высокой концентрацией ионов кальция эфиры фосфорной кислоты могут образовать нерастворимые фосфаты кальция.

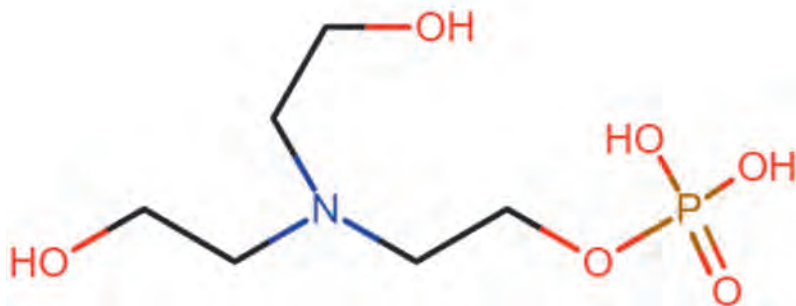


Рис. 6.6. Триэтаноламиновый эфир фосфорной кислоты

Фосфонаты и полифосфонаты

Фосфонатами называется класс органических соединений, имеющих связь Р-С в структуре молекулы. Примеры фосфонатных ИСО: аминотрис (метиленфосфоновая) кислота, диэтилентриаминпентакис (метиленфосфоновая) кислота, 1,2-диаминэтантетраакис (метиленфосфоновая) кислота, дигексаметилентриаминпентакис (метиленфосфоновая) кислота. Строго говоря, указанные вещества являются аминофосфонатами, однако для удобства такие соединения мы также будем называть фосфонатами. Фосфонаты являются модификаторами кристаллов.

Фосфонаты способны предотвращать образование большинства солей, стабильны до температуры 180–200 °С. Для измерения их концентрации в воде существуют надежные аналитические методы. Фосфонаты менее подвержены гидролизу по сравнению с полифосфатами и эфирами фосфорной кислоты. Фосфонаты нашли широкое применение как при постоянной закачке, так и при использовании технологии закачки раствора ИСО в пласт.

Ряд исследователей считает, что, несмотря на адсорбционный механизм действия фосфонатов, от 35 до 98 % фосфонатов, присутствующих в растворе как ИСО, находятся в виде комплексов с ионами Ca^{2+} и Ba^{2+} [173–175].

Из недостатков данного класса ИСО следует отметить возможность образования малорастворимых фосфонатов кальция при высокой концентрации Ca^{2+} в воде.

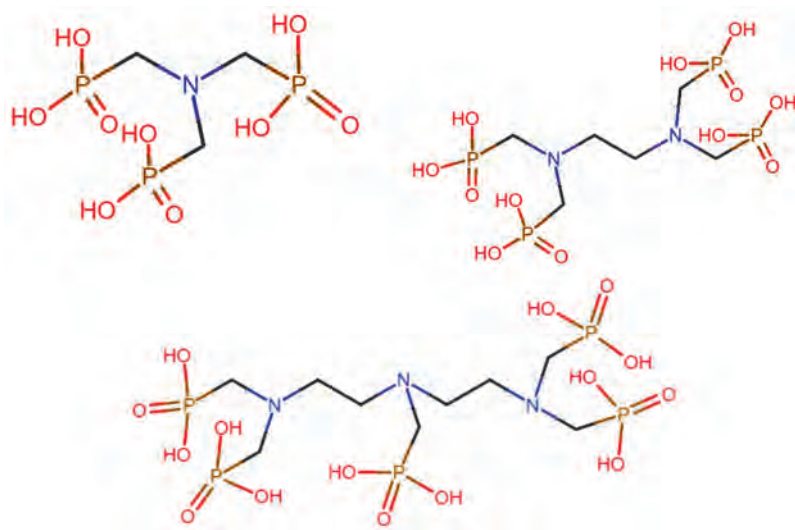


Рис. 6.7. Аминотрис (метиленфосфоновая) кислота, диэтилентриаминпентакис (метиленфосфоновая) кислота, 1,2-диаминэтантетраакис (метиленфосфоновая) кислота

Наряду с низкомолекулярными фосфонатами в качестве ИСО нашли применение полифосфонаты. Полифосфонаты делятся на два основных класса: с полиаминной цепью и с поливинильной цепью. Основными преимуществами полимерных фосфонатов являются их повышенные адсорбционно-десорбционные свойства. Из-за этого полифосфонаты применяют при закачке в пласт. В [176] сообщается, что полиаминные фосфонаты эффективны для борьбы с отложением сульфата бария. Основным недостатком полифосфонатных ИСО является их высокая стоимость. Примеры полифосфонатных ИСО приведены на рис. 6.8.

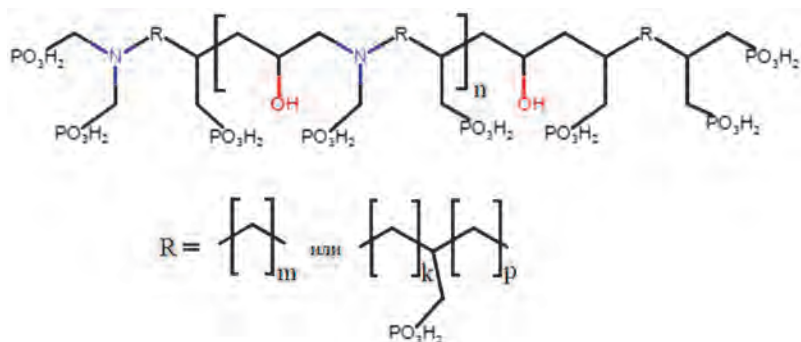


Рис. 6.8. N-фосфонометилированные аминоксипропиленовые полимеры

Поликарбоксилаты

Соли поликарбоновых кислот уже длительное время используют в качестве ИСО. Широко применяют ИСО на основе трех основных полимеров: полиакрилат, полиметакрилат, полималеат (рис. 6.9). Большинство полимерных ИСО имеют молекулярную массу в диапазоне 1000–30 000 Да. Поликарбоксилаты являются модификаторами кристаллов. Они эффективны в борьбе с образованием большинства солей, возможно применение как при постоянной закачке, так и при использовании технологии закачки в пласт. Температурная стабильность – до 230 °С. К недостаткам поликарбоксилатных ИСО следует отнести относительно высокую стоимость, зависимость эффективности ингибирования определенного типа соли от молекулярного веса полимера, сниженную технологическую эффективность (высокая вязкость, низкая растворимость, высокая температура замерзания). Необходимо отметить, что, в отличие от ИСО, содержащих в структуре молекул атомы фосфора, в настоящее время не существует общепринятых методик измерения концентрации этих полимеров в воде.

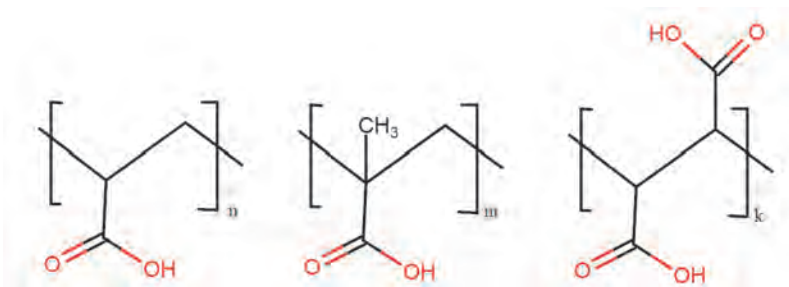


Рис. 6.9. Полиакриловые, полиметакриловые и полималеиновые кислоты

Полифосфинаты

Самым распространенным фосфинополимером, используемым в нефтедобывающей промышленности, является полифосфинкарбоновая кислота, в которой содержится единичная фосфиновая группа, присоединенная к двум полиакриловым или полималеиновым цепям. Считается, что фосфорсодержащие вещества являются модификаторами кристаллов. Присутствие атома фосфора облегчает анализ концентрации полифосфинатов в воде, увеличивает их эффективность (особенно для борьбы с образованием сульфатом бария), улучшает совместимость с ионами кальция, адсорбционно-десорбционные свойства, продолжительность выноса при применении технологии закачки в пласт [170].

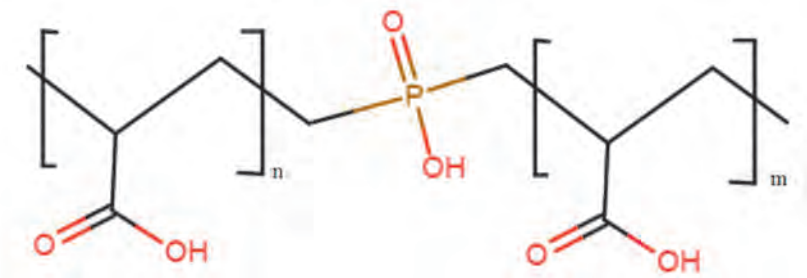


Рис. 6.10. Полифосфинкарбоновая кислота

Полисульфонаты

Многие промышленные сульфированные полимерные ИСО имеют поливиниловую цепь. Самыми распространенными моно-

мерами являются соли винилсульфоновой кислоты, аллилокси-2-гидроксипропил (сульфоновая) кислота и стиролсульфоновая кислота (рис. 6.11). Основным механизмом действия полисульфонатных ИСО является ингибирование зародышеобразования (ингибиторы нуклеации). Полисульфонаты эффективны при низких значениях pH. Их часто используют в качестве ИСО при закачке в пласт с высокой температурой из-за высокой термостабильности. Полисульфонаты могут применяться при высоких концентрациях ионов кальция. Полисульфонаты имеют более низкие адсорбционно-десорбционные характеристики по сравнению с фосфонатными ИСО. В этой связи следует ожидать, что при закачке в пласт время выноса полисульфонатных ИСО будет ниже по сравнению с фосфонатными.

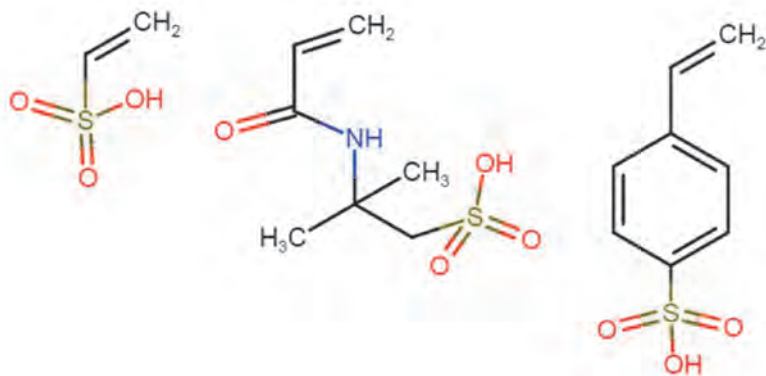


Рис. 6.11. Винилсульфоновая (слева), аллилокси-2-гидроксипропил (сульфоновая) (в центре) и стиролсульфоновая (справа) кислоты

6.3. Выбор ингибитора солеотложений

Необходимость выбора ИСО для условий конкретного месторождения обусловлена различными геолого-физическими, гидрогеохимическими и технологическими условиями разработки месторождения. ИСО должны удовлетворять трем основным требованиям: высокая эффективность, совместимость с пластовыми жидкостями и применяемыми реагентами нефтепромышленной химии, технологичность. Для контроля соответствия реагентов данным требованиям разработаны различные методики. Наиболее подробным документом, регламентирующим рабо-

ты по исследованию свойств и лабораторному выбору ИСО для предупреждения образования солеотложений, является РД 39-1-641-81 «Методика подбора ингибиторов отложения солей для технологических процессов подготовки нефти», разработанная во ВНИИСПТнефть [177].

Так как ИСО (за исключением хелатообразующих) действуют на процесс кристаллизации за счет адсорбции, а не путем химических реакций, то концентрации, при которых происходит ингибирование осадкообразования, не высоки – в среднем от 5 до 40 мг/дм³ коммерческих продуктов, которые представляют собой 10–50 %-е растворы индивидуальных веществ (и их смесей) в воде или водно-спиртовых растворах. Для эффективного предотвращения осадкообразования ИСО необходимо добавлять к растворам до начала процесса кристаллизации, то есть перед тем как химическое равновесие будет нарушено и раствор станет пересыщенным – перед повышением (понижением) температуры, понижением давления и перед смешиванием вод.

Количественно эффективность ингибиторов солеотложений оценивают по защитному эффекту ингибирования солеотложения $z_{ИСО}$ как по результатам лабораторных испытаний, так и в промышленных условиях.

Учитывая, что лабораторные условия испытаний реагентов значительно отличаются от реальных, ИСО, как и большинство других реагентов, допускают до промышленного применения по результатам опытно-промышленных испытаний (ОПИ), которые проводят после лабораторных испытаний. Основной задачей ОПИ является установление реальной эффективной дозировки ИСО, на основании которой будет определена экономическая эффективность данного реагента, а также технология его применения.

6.3.1. Лабораторные испытания

Лабораторные испытания ИСО являются начальным этапом исследований возможности применения реагента. Существуют различные лабораторные методики оценки эффективности ИСО. Наиболее широко распространенными являются статический метод, динамический метод и метод, основанный на измерении массы солеотложений, образовавшихся на поверхности трубчатого электронагревателя.

Статический лабораторный метод выбора ИСО (для предотвращения выделения из растворов осадков солей CaCO_3 и CaSO_4) заключается в осаждении нагревом из исследуемой воды CaCO_3 и CaSO_4 без и в присутствии ИСО. После осаждения CaCO_3 и CaSO_4 концентрация ионов Ca^{2+} в растворе уменьшается. Ингибитор препятствует выделению осадков CaCO_3 и CaSO_4 , следовательно ионы Ca^{2+} остаются в растворе; защитный $z_{\text{ИСО}}$ рассчитывают по формуле:

$$z_{\text{ИСО}} = \frac{C_{\text{И}} - C_{\text{ВО}}}{C_{\text{В}} - C_{\text{ВО}}} \cdot 100\% \quad (6.1)$$

где $C_{\text{И}}$ – концентрация Ca^{2+} в исследуемой воде с ИСО после осаждения CaCO_3 или CaSO_4 (среднее из двух измерений); $C_{\text{ВО}}$ – концентрация Ca^{2+} в исследуемой воде без ИСО после осаждения CaCO_3 или CaSO_4 (среднее из двух измерений); $C_{\text{В}}$ – концентрация Ca^{2+} в исследуемой воде без ИСО до осаждения CaCO_3 или CaSO_4 (среднее из двух измерений). Опыт проводят в следующей последовательности. Дважды измеряют концентрацию Ca^{2+} в исследуемой воде (разница между результатами двух определений не должна превышать 5 % от меньшего результата – это относится ко всем последующим измерениям концентрации Ca^{2+}) и рассчитывают среднее ($C_{\text{В}}$). Готовят четыре пробирки объемом не менее 120 см³, с плотно закрывающимися крышками, желательно с коническим дном, чтобы визуально наблюдать выделение осадка. В каждую из пробирок наливают по 100 см³ исследуемой воды, в две добавляют ИСО и тщательно перемешивают встряхиванием. Для осаждения CaCO_3 или CaSO_4 пробирки помещают на 24 ч в водяную баню с температурой 70–90 °С. Через 24 ч пробирки охлаждают до комнатной температуры, измеряют концентрации Ca^{2+} (при отборе проб из пробирок для проведения анализа на Ca^{2+} необходимо следить за тем, чтобы кристаллы CaCO_3 или CaSO_4 , образовавшиеся на дне пробирок, не попали в пробу) и рассчитывают средние значения по двум измерениям: $C_{\text{И}}$ (с ингибитором) и $C_{\text{ВО}}$ (без ингибитора). По формуле (6.1) рассчитывают защитный эффект ингибирования солеотложений. Преимуществом данного метода является простое аппаратное исполнение. К недостаткам можно отнести невозможность моделирования условий при температуре, превышающей 100 °С, и давления выше 1 атм.

В стандарте NACE TM0374-2001 «Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems)» приведенная выше методика стандартизирована для определения сравнительной эффективности ингибиторов солеотложений. Средой для испытаний являются пересыщенные синтетические водные растворы CaCO_3 или CaSO_4 , температура осаждения 71 ± 1 °С, синтетический раствор с карбонатом кальция перед проведением испытаний насыщают CO_2 .

Динамический лабораторный метод выбора ИСО позволяет выбрать реагенты для предотвращения выделения из растворов осадков солей CaCO_3 , FeCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 . Метод заключается в прокачке с постоянным расходом синтетического пересыщенного раствора соли через длинную тонкую трубку (капилляр). Выделяющийся из пересыщенного раствора осадок соли откладывается на стенках капилляра и уменьшает его внутренний диаметр, в результате возрастает давление жидкости на входе в капилляр. Если ИСО, добавленный к пересыщенному раствору, предотвращает выделение осадка, то возрастания давления не происходит. Принципиальная схема лабораторной установки приведена на рис. 6.12.

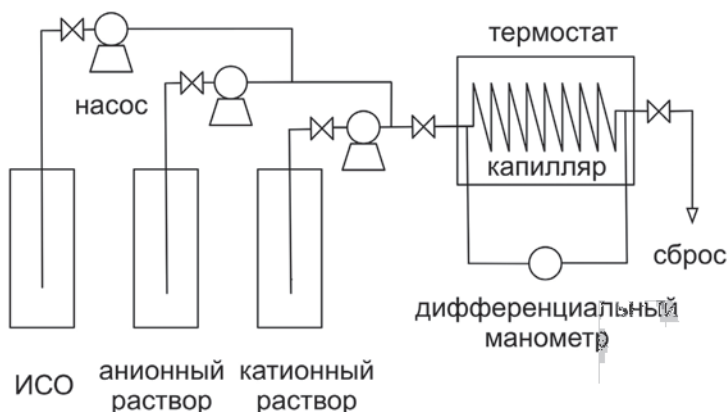


Рис. 6.12. Принципиальная схема лабораторной установки для выбора ингибиторов солеотложений динамическим методом

Синтетический водный раствор готовят на основании данных анализа водной фазы из нефтепромысловой системы, которую хотят моделировать. Чтобы осадкообразование происходило в капилляре, а не в объеме раствора, отдельно готовят катионный и анионный растворы, которые при смешивании (обычно 1 : 1) дают пересыщенный модельный раствор из нефтепромысловой системы. Катионный и анионный растворы подают в капилляр отдельными насосами. При правильно выбранных условиях эксперимента (химический состав раствора, температура и скорость прокачки раствора) через некоторое время после его начала давление на входе в капилляр начинает возрастать, что свидетельствует об образовании солеотложений в капилляре. Чаще всего используют капилляры, изготовленные из нержавеющей стали. Длина капилляра обычно 1 м (в некоторых лабораториях используют более длинные, до 15 м, капилляры); внутренний диаметр 1,0 мм (от 0,05 до 2,0 мм). Температура проведения экспериментов 70–90 °С (20–150 °С); скорость прокачки раствора обычно 10,0 см³/мин. (от 0,2 до 60 см³/мин.). «Выходными данными» эксперимента являются зависимости «перепад давления на капилляре – время»; перепад давления на капилляре при образовании осадка – до 90 кПа ($\approx 0,9$ атм.) [178]. Типичные данные динамического лабораторного метода выбора ингибиторов солеотложений приведены на рис. 6.13.

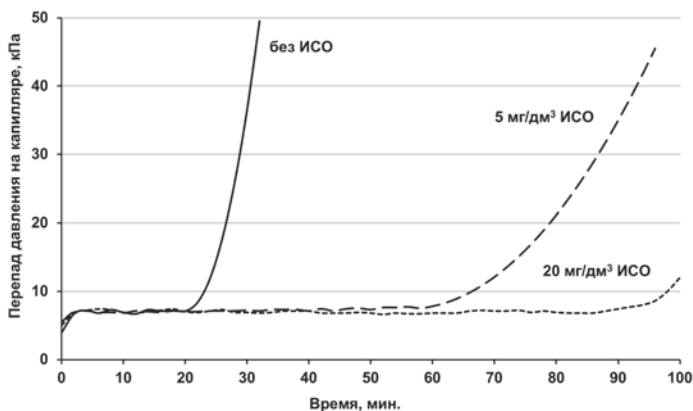


Рис. 6.13. Изменение перепада давления на капилляре во времени при выборе ингибитора солеотложений динамическим методом

После окончания тестирования осадки солей, образовавшиеся в капилляре, растворяют, прокачивая через капилляр соответствующие растворители: 4 %-й раствор азотной кислоты или 10 %-й раствор муравьиной кислоты для удаления карбоната кальция, водный раствор динатриевой соли ЭДТА (трилона Б) для удаления сульфатов [178].

По результатам, полученным в динамическом лабораторном тесте, нельзя рассчитать $z_{\text{ИСО}}$, метод позволяет сравнивать между собой различные ИСО или различные концентрации одного и того же ИСО – из данных, приведенных на рис. 6.13, видно, что при концентрации 20 мг/дм³ реагент в большей степени замедляет солеобразование, чем при 5 мг/дм³.

Достоинством метода является возможность создания термобарических условий объекта защиты, недостатками являются сложность аппаратного оформления и невозможность измерения $z_{\text{ИСО}}$.

Важной характеристикой ИСО при его применении на конкретном месторождении является не только $z_{\text{ИСО}}$, но и минимальная концентрация ИСО в воде, обеспечивающая в данной системе требуемый (заданный) защитный эффект ингибирования солеотложений. Эту концентрацию называют минимальной эффективной концентрацией – МЭК.

Так как по результатам динамического лабораторного метода нельзя рассчитать $z_{\text{ИСО}}$, то, строго говоря, этот метод не позволяет определить МЭК. На практике за МЭК в динамическом лабораторном методе принимают такую концентрацию ИСО, при которой перепад давления на капилляре увеличивается до определенного значения (0,4–0,8 атм.) за время, существенно большее, чем без ИСО – по данным рис. 6.13 МЭК можно принять равной 5 мг/дм³.

В [179] провели сравнение значений МЭК фосфонатных и полимерных ИСО, определенных статическим и динамическим методами. Результаты приведены на рис. 6.14.

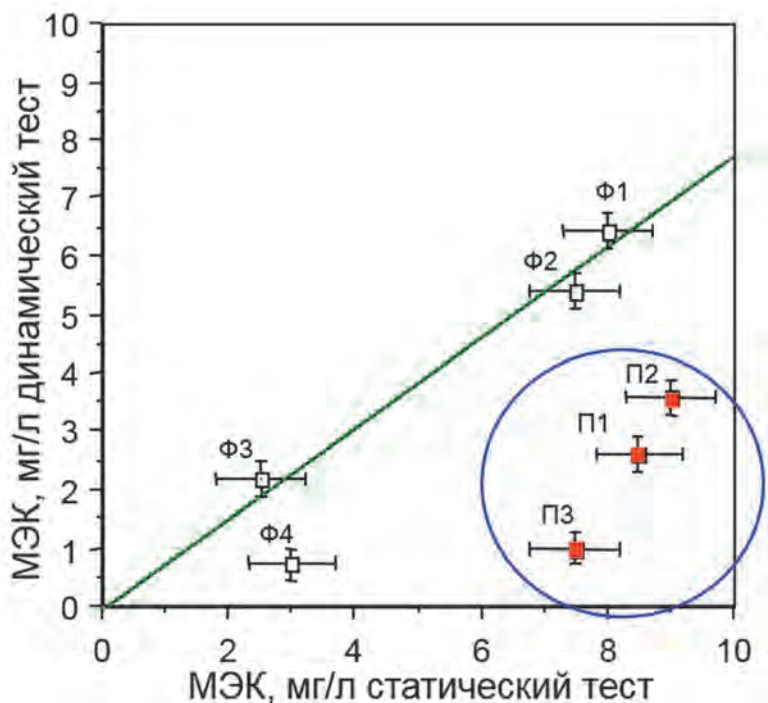


Рис. 6.14. Результаты сравнения МЭК статическим и динамическим методами: Ф-1, 2, 3, 4 – фосфонатные ИСО, П-1, 2, 3 – полимерные ИСО [179]

Из данных рис. 6.14 видно, что и для фосфонатных, и для полимерных ИСО МЭК, полученная в динамическом методе, ниже, чем в статическом, однако для полимерных ИСО данный эффект выражен больше.

В РД 39-1-641-81 приведена методика оценки ингибирующего действия ИСО, основанная на измерении массы солеотложений, образующихся на поверхности трубчатого электронагревателя в присутствии ИСО и без него. Электронагреватель помещают в стеклянный кожух, через который циркулирует синтетический водный раствор. Синтетический водный раствор готовят на основании данных анализа водной фазы из нефтепромысловой системы, которую хотят моделировать. Принципиальная схема установки лабораторной приведена на рис. 6.15.

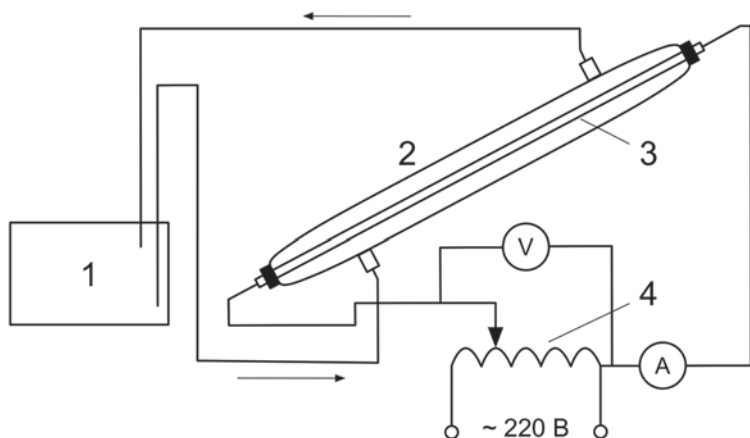


Рис. 6.15. Принципиальная схема лабораторной установки для определения ингибирующего действия ИСО по РД 39-1-641-81: 1 – термостат; 2 – стеклянный кожух; 3 – электронагреватель; 4 – регулятор напряжения

Перед проведением испытаний электронагреватель зачищают наждачной бумагой (зернистость абразива от 24 до 38) и взвешивают. Готовят катионный и анионный растворы. В термостат добавляют анионный раствор с ИСО, затем катионный раствор. Температура раствора в камере термостата 50 ± 1 °С. Суммарный объем раствора в термостате 8 дм³. После двухминутного перемешивания жидкости в термостате раствор циркулирует через стеклянный кожух с электронагревателем и измеряют расход с помощью ротаметра. Расход должен находиться в пределах 40 ± 3 см³/с. На электронагреватель подают напряжение (мощность электронагревателя ~ 1500 Вт). Полное время испытания с момента подачи напряжения на электронагреватель ~ 5,5 ч. По окончании испытаний электронагреватель извлекают из кожуха, промывают слабой струей водопроводной воды и сушат в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 30 мин., после чего взвешивают. Защитный эффект ингибирования ИСО рассчитывают по формуле

$$z_{\text{ИСО}} = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100\% \quad (6.2)$$

где m – масса осадка, полученного в присутствии ИСО, г; m_0 – масса осадка, полученного в опыте без ИСО, г.

Недостатком данного метода является возможность образования солей в термостате лабораторной установки, что приведет к некорректным данным о массе солеотложений, образующихся на электронагревателе и, соответственно, к некорректному расчету $z_{\text{ИСО}}$. Поэтому измерение ингибирующего действия ИСО по данной методике рекомендуется только для растворов с низкой степенью пересыщения.

Иногда в рамках лабораторных испытаний ИСО требуется проведение исследования температурной стабильности реагента. По РД 39-1-641-81 испытания проводят в автоклаве при температуре 130 °С. Для этого 100 см³ раствора ИСО концентрации 1 г/дм³ наливают в коническую колбу на 100 см³ и помещают в камеру автоклава. Камеру закрывают и создают давление 3 атм., после чего включают нагрев и доводят температуру до 130 °С. Раствор выдерживают при 130 °С 3 ч. После охлаждения раствора и снижения давления колбу извлекают из камеры автоклава и определяют эффективность ингибирования по одной из описанных методик. $z_{\text{ИСО}}$ после испытаний на термостабильность должен быть не ниже 80 %.

ИСО рекомендуют к ОПИ, если при лабораторных испытаниях защитный эффект ингибирования солеотложений $z_{\text{ИСО}}$ составляет 80–90 % при концентрации ИСО 5–50 мг/дм³.

Наряду с оценкой $z_{\text{ИСО}}$ и МЭК важной задачей при выборе ИСО является оценка его технологических свойств. Для этого проводят следующие анализы: внешний вид, коррозионная активность, температура застывания, вязкость, плотность, совместимость с попутно добываемыми и пластовыми водами, отсутствие влияния на подготовку нефти.

Оценку внешнего вида проводят на соответствие ТУ на реагент. Внешний вид жидких ИСО определяют визуально в химическом стакане. В качестве параметров используют агрегатное состояние, однородность, цветность, отсутствие (наличие) расслоений, примесей, мутности, осадка, опалесценцию. Для твердых веществ внешний вид оценивают визуальным осмотром при рассеянном свете средней (представительской) пробы, рассыпанной через сито на поддон. Параметры оценки: агрегатное состо-

яние, однородность, цветность, отсутствие (наличие) примесей, наличие слежавшихся, плотных комков.

Коррозионную активность определяют по уменьшению массы контрольных образцов при погружении в товарную форму ИСО. Контрольные образцы – пластины размером $50 \times 25 \times 1,0$ мм – изготавливают из углеродистой стали Ст3 в соответствии с требованиями ГОСТ 9.905. Для подвески образцов в них сверлят отверстие диаметром 5 мм. Соотношение площади поверхности образцов к объему реагента должно быть не менее 1 : 10 (на 1 см² площади образцов 10 см³ реагента). Перед проведением испытаний поверхность образцов шлифуют до шероховатости Ra не более 1,6 мкм по ГОСТ 2789, протирают ватой или фильтровальной бумагой, обезжиривают ацетоном, выдерживают 1 ч в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более 0,0002 г. Подготовленные образцы закрепляют в держателях установок в вертикальном положении и помещают в испытательные ячейки, заполненные реагентом (товарной формой реагента или ее водным раствором). Испытания проводят в ячейках, установленных в суховоздушные термостаты. Температура и продолжительность испытаний определяются с учетом условий применения ИСО. Если не оговорено иное, испытания проводят при комнатной температуре в течение 24 час. Сразу после испытаний образцы подвергают визуальному осмотру: определяют наличие и характер продуктов коррозии, после снятия продуктов коррозии – характер коррозии (наличие (отсутствие) локальной коррозии и питтинга). Скорость коррозии K в (г/(м²·ч)) вычисляют по формуле

$$K = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot \tau} \quad (6.3)$$

где m_0 , m_1 – масса образца до и после испытания соответственно, г; S – площадь поверхности образца, м²; τ – время экспозиции, ч. При обнаружении локальной коррозии или питтинга дополнительно измеряют глубину проникновения локальной коррозии (мм/год) игольчатым или оптическим микрометром.

Для применения на объектах добычи, транспортировки и подготовки нефти и газа химический реагент в жидкой товарной форме должен иметь температуру застывания ниже минимально

возможной температуры окружающей среды района. Так, например, для ИСО, применяемых в Западной и Восточной Сибири, температура застывания должна быть не выше $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Измерение температуры застывания ИСО проводят по ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания».

ИСО в жидкой товарной форме должен иметь вязкость не выше указанной в паспортных характеристиках дозирующих насосов, используемых на объектах применения. Вязкость жидких товарных форм ИСО измеряют по ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94) «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости».

Показатель плотности ИСО используют для технологических расчетов при применении реагента, в связи с этим он подлежит обязательному измерению. Плотность измеряют по ГОСТ Р ИСО 3675-2007.

По РД 39-1-641-81 совместимость ИСО с пластовой водой определяют путем смешивания ее с растворами ИСО различной концентрации. Для проведения испытаний навески ИСО 0,5; 1,0; 1,5; 2,5 и 5 г переносят в химические стаканы емкостью 100 см^3 . К навескам ИСО добавляют соответственно 9,5; 9,0; 8,5; 6,5 и 5 см^3 дистиллированной воды. К полученным растворам ИСО (концентрации 5, 10, 15, 25 и 50 % мас.) приливают по 40 см^3 пластовой воды, перемешивают, оставляют на 3 ч и наблюдают за изменением вида раствора. Если смесь раствора ИСО данной концентрации с пластовой водой не мутнеет или не выделяет гель, то считают, что данный ИСО при данной концентрации совместим с пластовой водой.

Влияние ИСО на подготовку нефти определяют по изменению концентрации солей и воды в подготовленной нефти данного месторождения, для чего нефть обрабатывают смесью ингибитора и деэмульгатора. В термостатируемые сосуды объемом 100 см^3 заливают по 95 см^3 подготовленной нефти. В химические стаканы объемом 10 см^3 наливают дистиллированную воду, по 1 см^3 0,1 %-го раствора деэмульгатора и 0,1–0,5 %-го раствора ИСО. Общий объем смеси в стаканах должен составлять 5 см^3 . Растворы в стаканах тщательно перемешивают и выливают в термостатируемые сосуды с нефтью. Смесь в сосудах перемешива-

ют при скорости вращения мешалки 10 с^{-1} в течение 30 мин. при температуре 60°C . Полученную смесь выливают в делительные воронки и выдерживают при температуре 60°C 1 ч. После этого отстоявшуюся воду отделяют, а в нефти измеряют концентрации хлористых солей (потенциометрическим титрованием по [180]) и воды (по [181]). Аналогично выполняют опыт без ИСО (с добавлением только деэмульгатора). ИСО не должен увеличивать концентрации солей и воды в нефти по сравнению с опытом без ИСО.

Испытания ИСО на керне (фильтрационные исследования [182]) проводят в том случае, когда планируют использовать технологию закачки раствора ИСО в пласт. Если раствор ИСО закачивают в ПЗП добывающей скважины, то при работе скважины ИСО постепенно выносятся из ПЗП добываемой жидкостью и вместе с ней поступает в подземное оборудование скважины, защищая его от солеотложения (ПЗП используют как естественный дозатор). Фильтрационные исследования позволяют определить воздействие ИСО на проницаемость пород по нефти и воде в условиях, моделирующих пластовые, а также получить сравнительную информацию о времени выноса различных ИСО потоком жидкости из ПЗП. Считается, что при закачке раствора ИСО в ПЗП реагент адсорбируется на породе пласта. Высокая степень адсорбции ИСО на породе и низкая скорость десорбции обеспечивают более длительный срок защиты ПЗП и подземного оборудования от солеотложения.

Принципиальная схема фильтрационной установки показана на рис. 6.16. На рис. 6.17 показан образец породы из керна, отобранного из добывающей скважины Пильтун-Астохского месторождения.

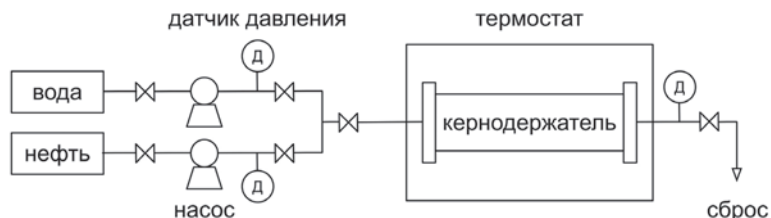


Рис. 6.16. Принципиальная схема фильтрационной установки

При фильтрационных испытаниях объектом испытания является образец породы, приготовленный из керна изучаемого пласта и ориентированный параллельно напластованию. Составной образец керна готовят из нескольких (3–5) единичных цилиндрических образцов $\varnothing$ 30 мм и длиной от 32 мм до 35 мм. Единичные образцы характеризуются коэффициентом открытой пористости и коэффициентом абсолютной газопроницаемости, которые измеряют по ГОСТ 26450.0-85 – ГОСТ 26450.2-85.



Рис. 6.17. Образец породы из керна, отобранного из добывающей скважины Пильтун-Астохского месторождения

Подготовку образцов к испытаниям осуществляют по ОСТ 39-195-86. Подготовка составного образца для испытаний при пластовом давлении включает:

- отбор и выбуривание образцов керна из выбранного керна-материала;

- химический анализ пластовой воды и всех водных растворов, которые будут использовать в опытах, приготовление синтетической пластовой воды;
- экстрагирование углеводов спирто-бензольной смесью;
- измерение абсолютной проницаемости по газу (гелий);
- насыщение синтетической пластовой водой;
- измерение открытой пористости, расчет порового объема составного образца $V_{\text{пор.}}$;
- десатурация в центрифуге и измерение коэффициента водонасыщенности¹¹;
- насыщение керосином под вакуумом.

Типичные фильтрационные испытания ИСО проводят в следующем порядке.

1. Составной образец керна помещают в кернодержатель, снабженный специальными выводами для измерения дифференциального давления. Кернодержатель герметизируют и создают в нем давление и температуру, соответствующие пластовым условиям.

2. Вытесняют керосин нефтью при низком расходе.

3. Насыщают образец нефтью при скорости фильтрации 2–5 м/сут.

4. Измеряют коэффициент проницаемости образца по нефти при трех различных скоростях фильтрации (коэффициент проницаемости рассчитывают по формуле закона линейной фильтрации Дарси: скорость фильтрации жидкости в пористой среде прямо пропорциональна перепаду давления и обратно пропорциональна динамической вязкости).

5. Заводняют образец синтетической пластовой водой до остаточной нефтенасыщенности при скорости фильтрации 2 м/сут. Перед окончанием заводнения отбирают пробу воды объемом не менее $2V_{\text{пор.}}$ для химического анализа на фоновые концентрации ионов.

6. Измеряют коэффициент проницаемости образца по воде при трех различных скоростях фильтрации.

7. Вытесняют синтетическую пластовую воду нефтью.

¹¹ Коэффициентом водо- (нефте-) насыщенности породы называется отношение объема содержащейся в ней воды (нефти) к суммарному объему открытых пор [182].

8. Измеряют коэффициент проницаемости образца по нефти при трех различных скоростях фильтрации.

9. При скорости фильтрации 2 м/сут. прокачивают через образец раствор ИСО в объеме $5V_{\text{пор}}$.

10. Повторно заводнят образец синтетической пластовой водой – при скорости фильтрации 2 м/сут. прокачивают через образец синтетическую пластовую воду в объеме $(20-35)V_{\text{пор}}$, во время заводнения отбирают от 5–10 проб для анализа концентрации ИСО в выходящей из керна воде.

11. Измеряют коэффициент проницаемости образца по воде при трех различных скоростях фильтрации для оценки влияния ИСО на проницаемость образца по воде.

12. Разгружают кернадержатель.

13. Измеряют коэффициент остаточной нефтенасыщенности образца.

В зависимости от того, какие данные хотят получить, программа испытаний может быть изменена или дополнена, например, после выполнения п. 11 синтетическую пластовую воду вытесняют нефтью и измеряют коэффициент проницаемости образца по нефти и др.

По данным о коэффициентах проницаемости, полученным на разных стадиях фильтрационных исследований, рассчитывают различные параметры: коэффициент восстановления проницаемости по нефти (относительно базовой проницаемости по нефти, п. 4) после прокачки раствора ИСО; коэффициент восстановления проницаемости по воде (относительно базовой проницаемости по воде, п. 6) и др., – по которым судят о воздействии ИСО на проницаемость пород по нефти и воде.

По результатам анализа концентрации ИСО в выходящей из керна воде (п. 10) строят зависимости «концентрация ИСО в воде – объем прокачанной через керна воды». Такие зависимости позволяют сравнить различные ИСО между собой – какой из реагентов медленнее десорбируется с породы и в реальных условиях обеспечит более длительное время защиты ПЗП и подземного оборудования от солеотложения. На рис. 6.18 приведены зависимости «концентрация ИСО в воде – объем прокачанной через керна воды» для трех реальных ИСО. Действующие вещества ИСО № 1 и № 2 – смеси натриево-калиевых солей высоко-

молекулярных сульфатированных полиакриловых кислот [183], действующее вещество ИСО № 3 – диэтилентриамин-пента (метиленфосфоновая кислота).

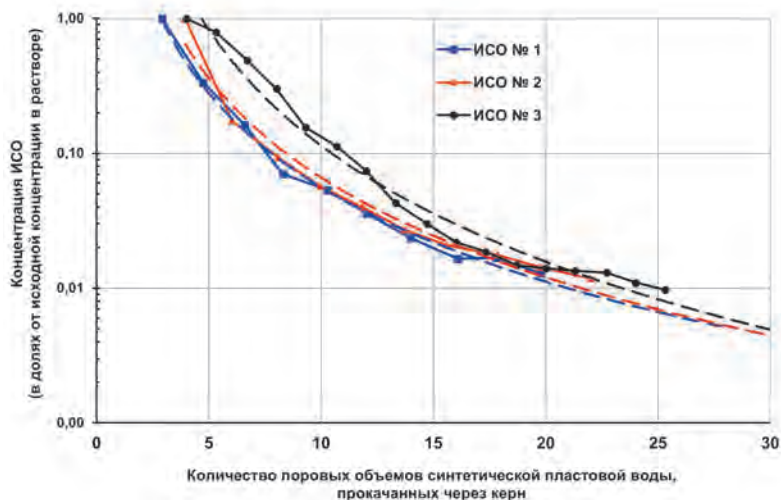


Рис. 6.18. Кривые зависимости концентрации ИСО в выходящей из керна воде от количества поровых объемов воды, прокачанной через керна. Действующие вещества ИСО: № 1, 2 – смеси натриево-калиевых солей высокомолекулярных сульфатированных полиакриловых кислот, № 3 – диэтилентриамин-пента (метиленфосфоновая кислота)

Из данных рис. 6.18 видно, что в реальных условиях время защиты ПЗП и подземного оборудования от солеотложения для трех исследованных ИСО будет близким (при условии, что их МЭК также близки).

6.3.2. Опытнo-промышленные испытания

В большинстве случаев для допуска ИСО к промышленному применению проводят ОПИ. Решение о допуске реагента к ОПИ принимают на основании положительных результатов лабораторных испытаний. Начальные дозировки ИСО для ОПИ устанавливают также по результатам лабораторных испытаний. Основной целью ОПИ является получение окончательных данных для технико-экономического обоснования целесообразности промыш-

ленного применения ИСО. Задачами ОПИ являются подтверждение принципиальной возможности промышленного применения испытываемых ИСО, определение МЭК и технологической эффективности ИСО. Под технологической эффективностью мы понимаем соответствие ИСО необходимой совокупности технологических свойств, предъявляемых к реагенту в условиях конкретного месторождения. Технологическая эффективность ИСО позволяет вести технологические процессы без их существенных изменений. Например, при низкой МЭК и стоимости ИСО может быть экономически эффективен и рекомендован для применения, однако при этом реагент может иметь высокую вязкость и его закачка с помощью имеющегося дозирочного оборудования невозможна. Таким образом, даже при высокой технической и экономической эффективности ИСО низкая технологическая эффективность реагента в условиях данного месторождения не позволяет его применять.

ОПИ включают следующие основные этапы:

- выбор объекта для проведения ОПИ (скважина, участок трубопровода и др.);
- разработка программы ОПИ;
- входной контроль опытной партии ИСО;
- проведение испытаний;
- анализ полученных результатов;
- принятие решения о промышленном применении ИСО.

Программа ОПИ является основным документом, определяющим цели и задачи испытаний, порядок проведения испытаний и ответственность участников. Программа ОПИ должна содержать обоснование, цель испытаний, характеристику объекта, объем опытной партии, требования к подготовке объекта, перечень и последовательность определяемых (контролируемых) показателей, требования к показателям, сроки выполнения и порядок оформления результатов.

После окончания испытаний составляют акт ОПИ, описывающий выполнение (или невыполнение) всех пунктов программы. В акте ОПИ должно быть приведено:

- описание и режимы технологического процесса проведения ОПИ с приложением принципиальных технологических схем

объектов, на которых проводили испытания;

- технологические параметры процесса во время работы на испытуемом ИСО;

- данные входного контроля ИСО по ТУ;

- краткое описание проведенных во время ОПИ работ;

- МЭК испытуемого ИСО;

- защитный эффект ингибирования солеотложений $z_{\text{ИСО}}$ ИСО при МЭК и других дозировках;

- данные о «внешних проявлениях» при применении ИСО: охлаждение, разогрев, изменение вязкости, цвета, кислотности, образование осадков, эмульсий, совместимости и др.;

- технологическая эффективность ИСО;

- экономическая эффективность применения ИСО;

- выводы о возможности промышленного применения ИСО;

- рекомендации по технологии промышленного применения ИСО.

К акту ОПИ прилагают ТУ на реагент, паспорт качества партии, фотоматериалы, подтверждающие технологическую эффективность (неэффективность) ИСО.

Глава 7. Применение ингибиторов солеотложений

Применение ИСО является основным методом предотвращения солеотложения в добывающих скважинах. Ингибитором солеотложений в первую очередь следует обрабатывать скважины, в которых солеотложения уже приводили к осложнениям при добыче нефти.

На предприятиях, как правило, имеются статистические данные о том, где наблюдали образование солеотложений, водные фазы каких пластов склонны к выделению осадков солей (в зависимости от дебитов скважин и обводненности добываемой продукции), а также результаты химических анализов солеотложений. Для выявления (и подтверждения) образования солеотложений в скважинах необходимо проводить осмотр НКТ и УЭЦН при каждом извлечении их на поверхность в процессе проведения подземных и капитальных ремонтов скважин, а также при всех работах, связанных с подъемом лифтового оборудования. Особенно тщательно следует анализировать причины выхода из строя УЭЦН и фиксировать все случаи отказов, связанные с отложением солей в насосе и на корпусе двигателя [6].

Ингибитором солеотложений следует обрабатывать также и те скважины, прогноз осадкообразования в которых положительный. Не реже одного раза в год необходимо проводить химический анализ водной фазы всех добывающих скважин месторождения и рассчитывать соответствующие индексы – фонд «солепроявляющих» скважин необходимо периодически уточнять и пересматривать.

7.1. Технологии применения ингибиторов солеотложений

Существует несколько технологий подачи ИСО в добывающие скважины. Выбор технологии зависит от места образования солеотложений (ПЗП, УЭЦН, НКТ) и технологических параметров скважины (производительность, температура и т.д.). Технологию выбирают на основании сравнения экономической эффективности различных способов подачи ИСО.

На скважинах могут быть последовательно использованы различные технологии подачи ИСО: например, вначале закачка ИСО в ПЗП, после снижения концентрации ИСО в водной фазе

продукции скважины ниже МЭК периодическая подача раствора ИСО в затрубное пространство скважины.

Вне зависимости от выбранной технологии ингибирования для повышения ее эффективности следует провести подготовительные работы на защищаемой скважине в следующей последовательности [184]:

- провести обработку скважины для восстановления продуктивности;
- очистить забой и ствол скважины от отложений солей, АСПО и других загрязнений, накопленных в процессе эксплуатации;
- удалить обнаруженные на НКТ, глубинном и устьевом оборудовании отложения солей и АСПО;
- при невозможности выполнения очистных работ в полевых условиях оборудование на скважине заменить.

Для удаления углеводов с поверхности отложений перед проведением кислотной обработки рекомендуется очистка ПЗП нефтяным растворителем или раствором ПАВ. В случае низкой приемистости скважины обработка растворителем производится между циклами закачки кислотной композиции. Для средне- и высокообводненных скважин, дренирующих пропластки с различной проницаемостью, в случае если проницаемость различается более чем в два раза, целесообразно проведение кислотной обработки с отклонением. Закачку кислоты в скважину производят кислотным агрегатом СИН-32, УНЦ 1-160-50К или АНК-50. В скважинах, эксплуатируемых с помощью ШГН, рекомендуется после обработки предусмотреть спуск ШГН с хвостовиком из НКТ малого диаметра до кровли пласта для работы скважины в режиме полного выноса жидкости.

Основными технологиями подачи ИСО в добывающие скважины являются:

- периодическая подача раствора ИСО в затрубное пространство скважины;
- постоянная подача ИСО в затрубное пространство скважины;
- постоянная подача раствора ИСО в затрубное пространство газлифтной скважины;
- применение погружных скважинных контейнеров;
- применение капсулированных ИСО;
- применение ИСО в составе проппанта или гравийной набивки;

- постоянная подача ИСО путем закачки в систему ППД;
- периодическая закачка ИСО в ПЗП.

7.1.1. Периодическая подача раствора ИСО в затрубное пространство скважины

Технология периодической подачи раствора ИСО в затрубное пространство скважины заключается в серии одноразовых закачек определенных объемов раствора ИСО в затрубное пространство скважины с частотой один раз в 3–30 сут. в зависимости от динамического уровня скважины и ее производительности. Количество ИСО для защиты скважины рассчитывают по формуле [184]

$$M_{\text{ИСО}} = \frac{A \cdot (\text{МЭК}) \cdot Q_{\text{в}} \cdot \tau}{1000} \quad (7.1)$$

где $M_{\text{ИСО}}$ – расчетное количество ИСО, кг; $A = 1,5\text{--}2,0$ – коэффициент увеличения расхода ИСО, учитывающий, что около половины ингибитора выносится за первые несколько сут.; МЭК – минимальная концентрация ИСО в воде, обеспечивающая в данной системе требуемый (заданный) защитный эффект ингибирования солейотложений, г/м³; $Q_{\text{в}}$ – дебит скважины по воде, м³/сут.; τ – периодичность обработок, сут.

После выполнения подготовительных работ на скважине готовят 2–15 %-й водный раствор ИСО. Раствор готовят на попутно добываемой воде или воде, близкой к пластовой по минерализации. Далее выполняют обвязку выкидной линии кислотного агрегата и внешней затрубной задвижки скважины, перекрывают внутреннюю затрубную задвижку и закачивают раствор ИСО в затрубное пространство скважины. Давление при закачке не должно превышать давления опрессовки колонны. Закачку проводят без остановки УЭЦН. При закачке контролируют рабочие параметры УЭЦН – температуру ПЭД, давление на приеме насоса, частоту тока и загрузку.

Основным фактором, определяющим время выноса ИСО из обработанной скважины (время, в течение которого концентрация ИСО в водной фазе продукции скважины $\geq$ МЭК), а следовательно, и экономическую эффективность технологии, является не

производительность скважины, как принято считать в промышленной практике применения данной технологии (так, в литературе [185, 186] применение технологии ограничивают дебитом 80–100 м³/сут.). По мнению авторов, основным условием применимости технологии периодической подачи раствора ИСО в затрубное пространство скважины является высота динамического уровня. Продемонстрируем данное утверждение на примере.

Три скважины Ван-Еганского месторождения обрабатывали ИСО по технологии периодической подачи раствора ИСО в затрубное пространство скважины. Техничко-технологические характеристики скважин приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Техничко-технологические характеристики скважин

Скважина	1	2	3
Дебит жидкости, м ³ /сут.	200	360	85
Обводненность, %	86	96	83
Дебит по воде, м ³ /сут.	172	346	71
Пласт	B_8^2	$B_7 + B_8^2$	$B_7 + B_8^2$
Внутренний Ø обсадной колонны, мм	132	152	150
Внутренний Ø НКТ, мм	62	62	62
Глубина интервала перфорации, м	2295	2200,5	2215
Глубина спуска УЭЦН, м	1710	1751	1700
Динамический уровень, м	устье	404	550

В затрубное пространство скважин закачивали 3–5 м³ 10 %-го раствора ИСО каждые 30 сут. Зависимости концентрации ИСО в попутно добываемой воде от времени («кривые выноса») приведены на рис. 7.1 и 7.2; для всех трех скважин на рис. 7.1 и 7.2 представлены не первые обработки.

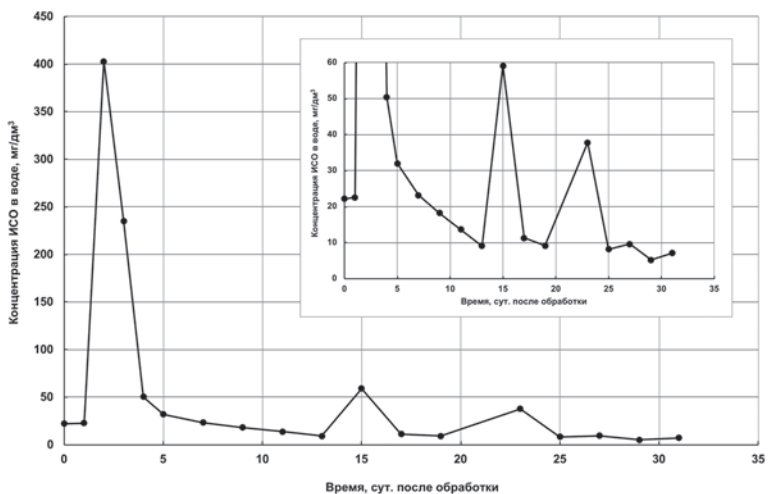


Рис. 7.1. Зависимость концентрации ИСО в попутно добываемой воде скважины 1 от времени

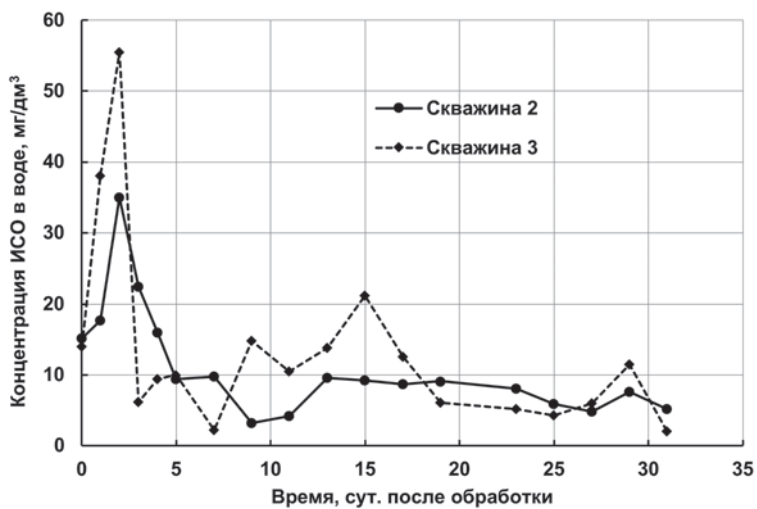


Рис. 7.2. Зависимость концентрации ИСО в попутно добываемой воде скважин 2 и 3 от времени

Дебит по воде скважин 2 и 3 различается в 4,9 раза, однако кривые выноса очень близки. То есть дебит скважины не оказывает значительного влияния на форму кривой выноса ИСО. Дебит по воде скважины 1 составляет $172 \text{ м}^3/\text{сут.}$, то есть находится практически «посередине» между дебитами скважин 2 и 3, но кривая выноса ИСО из этой скважины отличается от кривых выноса из скважин 2 и 3: в воде из скважины 1 концентрация ИСО в начальный период (0–5 сут.) значительно больше, средняя концентрация ИСО за период 0–30 сут. также больше, чем в воде из скважин 2 и 3. Это позволяет утверждать, что основным фактором, влияющим на продолжительность выноса ИСО, является высота динамического уровня в скважине.

Для определения эффективности технологии периодической подачи раствора ИСО в затрубное пространство скважин со сравнительно низким динамическим уровнем были проведены ОПИ на одном из нефтегазодобывающих предприятий Западной Сибири. Для ОПИ были выбраны 25 скважин, дебит которых варьировался от 11 до $440 \text{ м}^3/\text{сут.}$ при обводненности от 70 до 90 %, а высота столба жидкости над УЭЦН в затрубном пространстве – от 29 до 1481 м при среднем значении 260 м. Расчеты индексов насыщения были выполнены с помощью программы OLI Studio Analyzer 9.2; результаты расчетов подтвердили возможность образования отложений карбоната кальция в выбранных скважинах.

При проведении ОПИ все скважины (независимо от дебита и высоты динамического уровня) обрабатывали $\sim 1 \text{ м}^3$ 10 %-го водного раствора ИСО один раз в неделю. Об эффективности технологии судили по времени выноса ИСО, однако основным критерием эффективности являлось отсутствие отказов УЭЦН на защищаемых скважинах.

По результатам проведенных ОПИ (~ 6 месяцев) сделаны следующие выводы.

1. При первых обработках снижение концентрации ИСО в попутно добываемой воде скважин происходило быстрее, а концентрация ИСО была ниже по сравнению с результатами, полученными после проведения 2-й и последующих обработок. Этот эффект можно объяснить так называемым «насыщением» зумпфа и жидкости в затрубном пространстве ингибитором.

2. При увеличении объема раствора ИСО при постоянном количестве ИСО (снижение концентрации ИСО в растворе) продолжительность выноса ИСО увеличивается.

3. Время выноса ИСО зависит от динамического уровня скважины. В случае относительно низкого динамического уровня на большинстве скважин время выноса ИСО составляло 7–11 сут.

4. Время выноса ИСО не зависит от дебита скважины: оно составляло 7–11 сут. и для скважин с дебитом 100–440 м³/сут., что подтверждает возможность применения технологии периодической подачи раствора ИСО в затрубное пространство скважин на скважинах с дебитом выше 100 м³/сут.

В ходе проведения ОПИ ни на одной из обрабатываемых скважин не зафиксированы отказы УЭЦН, что свидетельствует об эффективности технологии.

Достоинства технологии: защита эксплуатационной колонны, УЭЦН, НКТ и поверхностного оборудования; отсутствие затрат на дозировочное оборудование.

Недостатки технологии: повышенный расход ИСО, малое время выноса ИСО (7–11 сут.) из скважин с низким динамическим уровнем.

7.1.2. Постоянная подача ИСО в затрубное пространство скважины

Технология заключается в постоянной подаче ИСО в затрубное пространство скважины с использованием установок дозирования химических реагентов (УДХ) или блоков реагентного хозяйства (БРХ, БР).

Количество ИСО для защиты скважины рассчитывают по формуле

$$M_{\text{ИСО}} = \frac{(\text{МЭК}) \cdot Q_{\text{в}}}{1000} \quad (7.2)$$

где $M_{\text{ИСО}}$ – расчетное количество ИСО, кг/сут.; МЭК – минимальная концентрация ИСО в воде, обеспечивающая в данной системе требуемый (заданный) защитный эффект ингибирования солеотложений, г/м³; $Q_{\text{в}}$ – дебит скважины по воде, м³/сут.

По РД 39-1-219-79 в затрубное пространство скважины постоянно дозируют 2–5 %-й водный раствор ИСО, при этом произ-

водят частичный перепуск продукции скважины (до 10 %) в затрубное пространство с целью обеспечения доставки ингибитора к приему УЭЦН или башмаку лифтовой колонны.

Данная технология обладает двумя серьезными ограничениями, а именно: высокая температура замерзания водного раствора ИСО (около 0 °С) затрудняет применение реагента в зимний период; значительные объемы закачки раствора ИСО требуют частой заправки расходной емкости УДХ, что в условиях удаленности кустовых площадок многих месторождений вызывает определенные трудности. Так, при МЭК = 30 г/м³, Qв = 200 м³/сут и концентрации раствора 2 % объем закачки составит 0,3 м³/сут., при этом заправлять расходную емкость дозированной установки нужно будет ежедневно.

Чтобы снизить частоту заправки расходных емкостей УДХ концентрацию раствора ИСО увеличивают до 15–20 %.

Кривые выноса ИСО из скважин, в затрубное пространство которых постоянно дозировали раствор ИСО, приведены на рис. 7.3, технико-технологические характеристики скважин – в табл. 7.2. В затрубные пространства скважин А и Б с помощью УДХ постоянно закачивали 20 %-й водный раствор ИСО из расчета:

- скважина А – 20 мг/дм³ на добываемую воду;
- скважина Б – 50 мг/дм³ на добываемую воду.

Частичный перепуск продукции скважин в затрубные пространства не проводили (с целью снижения трудозатрат); МЭК применяемого ИСО – 10 мг/дм³.

Таблица 7.2

Технико-технологические характеристики скважин

Скважина	А	Б
Дебит жидкости, м ³ /сут.	135	90
Обводненность, %	73	65
Дебит по воде, м ³ /сут.	99	59
Внутренний Ø обсадной колонны, мм	132	132
Внутренний Ø НКТ, мм	62	62
Динамический уровень, м	устье	устье

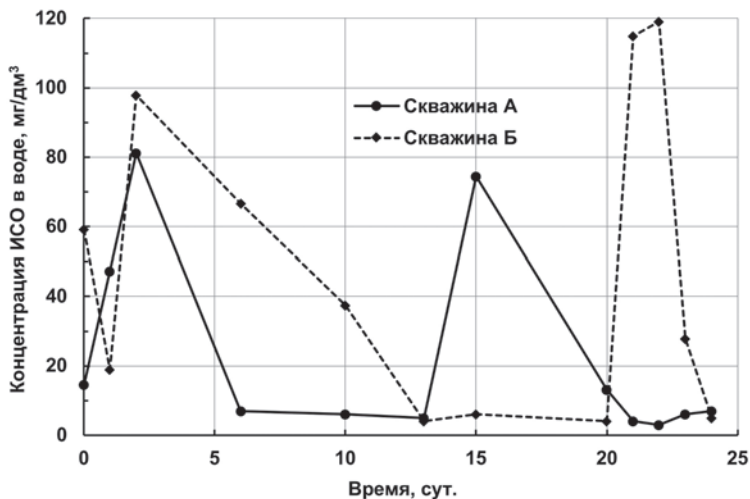


Рис. 7.3. Зависимость концентрации ИСО в попутно добываемой воде скважин А и Б от времени

Средние значения концентраций ИСО в попутно добываемой воде за 25 сут. составили 22,4 мг/дм³ и 46,8 мг/дм³ для скважин А и Б соответственно. Несмотря на то, что средние концентрации ИСО в попутно добываемой воде обеих скважин близки к расчетным, из данных рис. 7.3 видно, что ИСО поступал в воду неравномерно из-за отсутствия частичных перепусков продукции скважин в затрубные пространства.

За последние 12–15 лет на месторождениях Западной Сибири получил распространение метод постоянной подачи товарной формы ИСО в затрубное пространство скважин с использованием УДХ [187, 188]. В этом методе предполагается, что ИСО, непрерывно закачиваемый в затрубное пространство скважины дозировочным насосом, под действием силы тяжести опустится до приема УЭЦН. Суточный расход ИСО рассчитывают исходя из его МЭК.

Эффективность ингибирования процесса солеотложений при непрерывной подаче товарной формы ИСО в затрубное пространство скважин как минимум вызывает сомнения, основанные на рассмотрении распределения ИСО в затрубном

пространстве скважины (изложены ниже). При сомнительной эффективности данный метод во многих случаях приводит к серьезным негативным последствиям [189].

Рассмотрим, что происходит при непрерывной подаче товарной формы ИСО в затрубное пространство скважины в том случае, когда динамический уровень жидкости в затрубном пространстве равен нулю, то есть затрубное пространство полностью заполнено жидкостью.

В качестве примера (добыча жидкости, обводненность добываемой продукции, диаметры эксплуатационной колонны, НКТ, расход ИСО и др.) рассмотрим реальную скважину Западно-Салымского месторождения:

- наружный диаметр эксплуатационной колонны – 168 мм
- наружный диаметр НКТ – 73 мм;
- глубина спуска УЭЦН – 2535 м;
- динамический уровень – 2422 м;
- дебит жидкости – $154 \text{ м}^3/\text{сут.}$;
- дебит нефти – $30,5 \text{ т/сут.}$;
- дебит воды – $119,2 \text{ м}^3/\text{сут.}$;
- обводненность – 77,4 %;
- плотность нефти – 876 кг/м^3 ;
- объем 1 м затрубного пространства – $0,018 \text{ м}^3$;
- объем затрубного пространства от устья скважины до УЭЦН – $45,6 \text{ м}^3$.

Применяемый ИСО:

- водно-метанольный раствор фосфонатов;
- плотность ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) – $985\text{--}1250 \text{ кг/м}^3$;
- pH – 7,0–10,0;
- МЭК – 15 г/м^3 ;
- расход ИСО – 1788 г/сут.

Если в затрубном пространстве находится безводная нефть, то нерастворимый в нефти ИСО в виде капель (при расходе ИСО 1788 г/сут. расход в секунду составляет $0,0083 \text{ г}$, то есть это именно капля диаметром 2,4 мм, «выталкиваемая» плунжерным дозировочным насосом) должен был бы опускаться вниз через нефть (до приема УЭЦН) под действием силы тяжести. Оценочное время падения капли диаметром 2,4 мм через нефть на глубину 2535 м, рассчитанное по формуле Стокса [6], составляет

0,9 сут. (если капля раздробится на 5–10 более мелких капель, то их время падения возрастет до 23–90 сут.). Однако из-за кривизны ствола скважины капли ИСО не будут падать до приема насоса, а частично или полностью попадут на наружную поверхность НКТ или внутреннюю поверхность эксплуатационной колонны (рис. 7.4) и будут стекать до приема насоса. Оценить время стекания невозможно из-за множества неизвестных факторов (поверхностное натяжение, испарение растворителя и увеличение вязкости, взаимодействие с металлической поверхностью, смоченной нефтью и др.), но очевидно, что при стекании время прохождения до приема насоса значительно возрастет по сравнению со временем свободного падения через нефть.

Если в затрубном пространстве находится не безводная нефть, а водо-нефтяная эмульсия, то ИСО будет растворяться в водной фазе эмульсии и через некоторое время падение прекратится. В этом случае ИСО сможет попасть на прием насоса только за счет перемешивания жидкости в затрубном пространстве, которое происходит при изменении динамического уровня и за счет ряда других факторов. Процесс перемешивания жидкости в затрубном пространстве не контролируемый и случайный. То есть поступление ИСО на прием насоса будет не равномерным, а случайным, и говорить о какой-либо более или менее постоянной (например, как на рис. 7.3) концентрации ИСО в добываемой скважиной воде не имеет смысла, как и оценивать время, за которое ИСО поступит на прием насоса от момента начала дозирования.

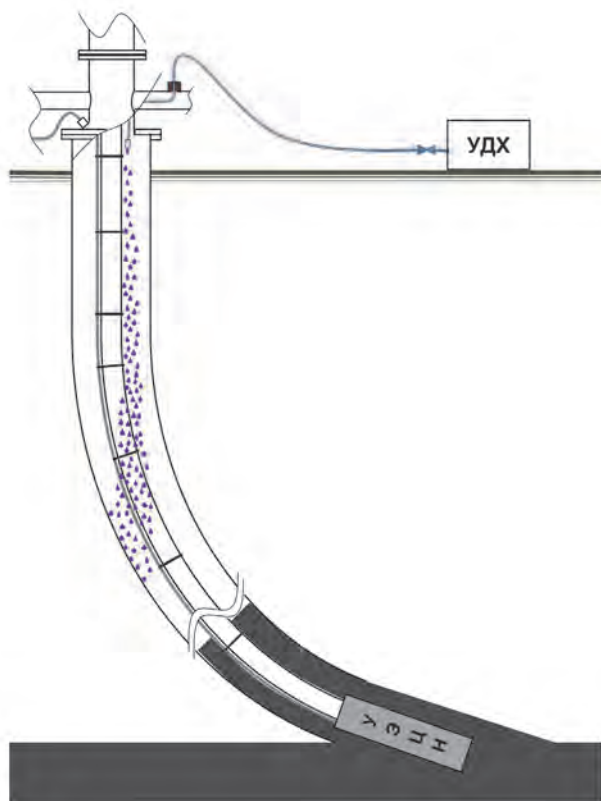


Рис. 7.4. Падение капель ИСО в затрубном пространстве при непрерывной подаче товарной формы ИСО в затрубное пространство скважины

Другой граничный случай – когда динамический уровень жидкости в затрубном пространстве составляет несколько метров над УЭЦН. В этом случае капли ИСО сразу, то есть без движения через жидкость, попадут на наружную поверхность НКТ или внутреннюю поверхность эксплуатационной колонны (рис. 7.4) и будут стекать по их поверхностям. При стекании растворитель будет интенсивно испаряться в газовую фазу, вязкость ИСО возрастать, и в какой-то момент вязкость возрастет настолько, что стекание прекратится – ИСО налипнет на поверхности НКТ или эксплуатационной колонны.

При этом загустевший ИСО образует плотные пробки, которые осложняют эксплуатацию и ремонт скважин. Так, пробка ИСО в затрубном пространстве между эксплуатационной колонной и НКТ препятствует измерению динамического уровня скважины, а также осложняет подъем НКТ при проведении ремонтов.

Авторами был проанализирован состав отложений, образовавших плотную пробку в интервале 10–15 НКТ одной из добывающих скважин Западно-Салымского месторождения. Методом РФА установлено, что основным компонентом неорганических соединений в промытом толуолом и высушенном образце отложений являются гидроксиды и фосфаты железа. Принимая во внимание, что активной основой применявшегося ИСО являются фосфоновые кислоты, можно предположить, что причиной образования фосфатов железа является окисление и деструкция активной основы ИСО – фосфоновых кислот, а также их химическое взаимодействие со сталью НКТ и эксплуатационной колонны.

Товарные формы ИСО, как правило, достаточно коррозивны – скорости среднеповерхностной потери массы образцов стали различных марок, измеренные в лабораторных условиях по ГОСТ 9.905, составляют (65 °С):

- НКТ группы прочности N80 – до 3,6 г/(м²·ч);
- броня кабеля УЭЦН – до 8,6 г/(м²·ч);
- Ст3 – до 1,5 г/(м²·ч).

Поэтому отложения ИСО приведут (и приводят [189–191]) к интенсивной коррозии наружной поверхности НКТ и брони кабеля УЭЦН.

Ниже приведены три примера коррозии внутрискважинного оборудования на Западно-Салымском месторождении, вызванной отложением ИСО.

Скважина А: глубина спуска УЭЦН – 2850 м; динамический уровень – 2765 м; НКТ группы прочности N80; дебит жидкости – 184 м³/сут.; обводненность – 56 %. Причина остановки скважины – отсутствие подачи из-за полета УЭЦН в скважину в результате обрыва подвески НКТ на глубине 2832 м из-за коррозии НКТ. При подъеме подвески обнаружено: отложения ИСО на наружной поверхности НКТ толщиной до 1,5 мм, коррозия наружной поверхности НКТ под отложениями ИСО, интенсивная коррозия соединений протекторов, обрыв по телу НКТ (рис. 7.5).



Рис. 7.5. Скважина А. Слева – отложения ИСО на наружной поверхности НКТ; справа – коррозия наружной поверхности НКТ под отложениями ИСО в месте обрыва подвески (глубина 2832 м), отложения ИСО на броне кабеля, коррозия брони кабеля под отложениями ИСО. Западно-Салымское месторождение, Нефтеюганский район, 2016 г.

Скважина Б: глубина спуска УЭЦН – 2736 м; динамический уровень – 2578 м; НКТ группы прочности N80; дебит жидкости – 700 м³/сут.; обводненность – 92 %. Причина остановки скважины – отсутствие подачи. При подъеме оборудования обнаружено: отложения ИСО с 1 по 50 НКТ (рис. 7.6), коррозия под отложениями ИСО с 4 по 10 НКТ, сквозная коррозия на 4-й НКТ (рис. 7.7), коррозия брони кабеля на участке 100 м от устья без разрушения брони.



Рис. 7.6. Скважина Б. Отложения ИСО на наружной поверхности НКТ. Западно-Салымское месторождение, Нефтеюганский район, 2016 г.



Рис. 7.7. Скважина Б. Слева – коррозия наружной поверхности НКТ под отложениями ИСО до сквозного повреждения; справа – отложения ИСО на внешней поверхности НКТ, коррозия под отложениями. Западно-Салымское месторождение, Нефтеюганский район, 2016 г.

Скважина С: глубина спуска УЭЦН – 2681 м; динамический уровень – 2624 м; НКТ группы прочности N80; дебит жидкости – 260 м³/сут.; обводненность – 95 %. Причина остановки скважины – отсутствие подачи. При подъеме оборудования обнаружено: отложения ИСО на кабеле и НКТ начиная с 258 м, отсутствие брони кабеля в местах отложения ИСО, отложения ИСО на УЭЦН.

Таким образом, технология непрерывной подачи товарной формы ИСО в затрубное пространство без перепуска части продукции скважины в затрубное пространство не является эффективной из-за продолжительного и неконтролируемого времени, необходимого для попадания ИСО к УЭЦН и неравномерности поступления ИСО на прием насоса. Такой метод дозирования может приводить к образованию отложений в пространстве между эксплуатационной колонной и НКТ – на наружной поверхности НКТ или на внутренней поверхности эксплуатационной колонны, а также к значительному увеличению скорости коррозии НКТ и эксплуатационной колонны под отложениями ИСО.

Эффективный метод подачи товарной формы ИСО в добывающие скважины может быть реализован с применением капиллярных трубок. Капиллярную трубку вводят в затрубное пространство на устье скважины и опускают до целевого участка ввода ИСО. Материалом исполнения капиллярных трубок является нержавеющая сталь или армированные полимеры. Внутренний диаметр капиллярной трубки варьируется от 4,0 до 15,0 мм. Капилляры из нержавеющей стали ограничений по рабочей температуре в условиях добычи нефти и газа не имеют, максимальная рабочая температура полимерных армированных капилляров составляет 120–150 °С. Рабочее давление в металлическом капилляре составляет до 350 атм., в полимерном армированном – до 250 атм.

Для ввода капилляра в скважину используют специальные устройства. Устройство ввода через боковой отвод устьевой арматуры (рис. 7.8) устанавливают между фланцем арматуры и фланцем затрубной задвижки. Проходной канал не препятствует определению динамического уровня и проведению операций глушения и промывок.



Рис. 7.8. Ввод капиллярной трубки через боковой отвод устьевой арматуры

Сальниковый ввод предназначен для ввода капиллярной трубки совместно с силовым кабелем УЭЦН (рис. 7.9).



Рис. 7.9. Ввод капиллярной трубки совместно с силовым кабелем УЭЦН

В зависимости от места образования солеотложений применяют различные устройства. Для подачи ИСО в НКТ используют вводные муфты с обратным клапаном (рис. 7.9). Муфта может быть установлена на любой глубине и подавать ИСО «в обход» жидкости в затрубном пространстве.

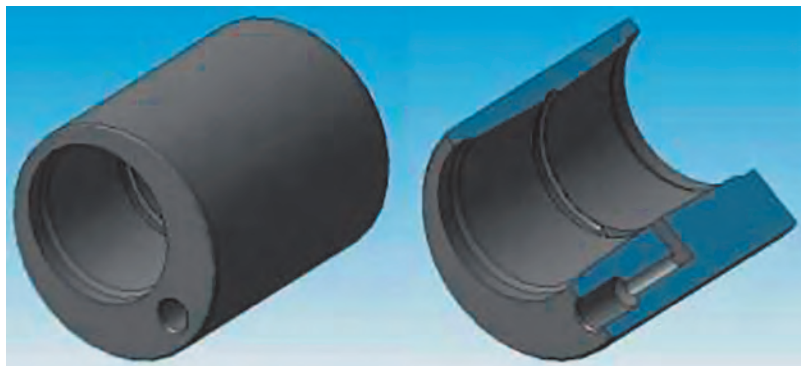


Рис. 7.10. Вводная муфта НКТ [192]

Также применяют распылители с регулируемым обратным клапаном, предназначенные для равномерного смешивания ИСО при его подаче на прием УЭЦН.

Устройство для подачи ИСО в интервал перфорации предназначено для дозирования ИСО ниже ПЭД и в интервал перфорации и представляет собой груз-распылитель, который имеет достаточный вес для надежного спуска в интервал перфорации. В корпусе имеются отверстия для подачи реагента.

Компоновки для подачи ИСО в скважину с использованием капиллярной трубки приведены на рис. 7.11.

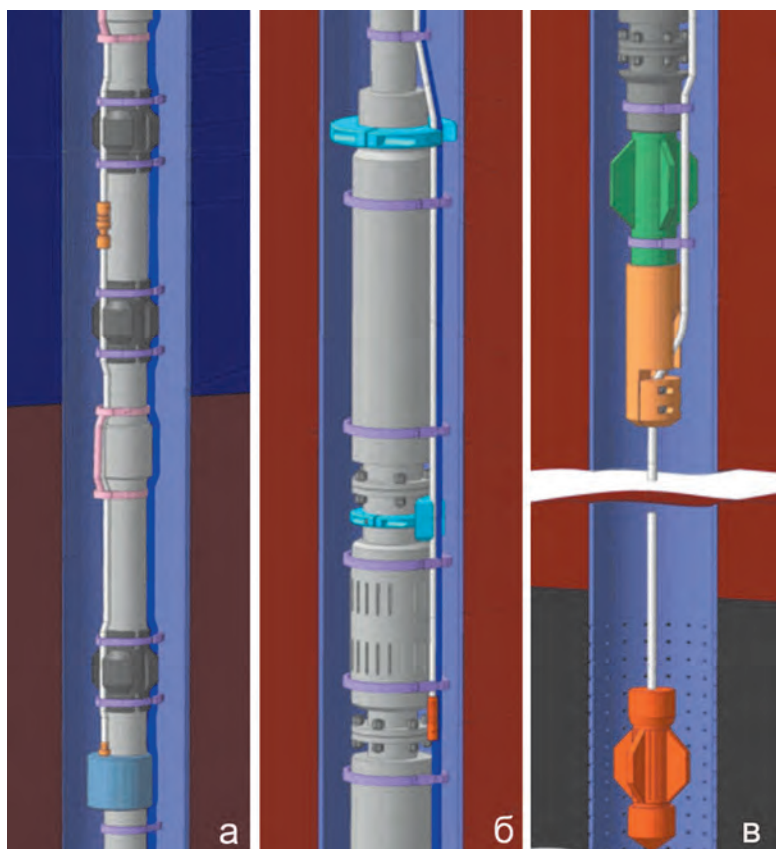


Рис. 7.11. Компонетки для подачи ИСО: а) через вводную муфту в НКТ; б) через клапан распылитель на прием УЭЦН; в) с применением груза-распылителя для защиты интервала перфорации [192]

Достоинствами метода являются возможность защиты интервала перфорации; «адресная» доставка ИСО в зону образования солеотложений; равномерный вынос ИСО, отсутствие ограничений по скважинам (дебит, динамический уровень и т.д.), экономный расход реагента. К недостаткам можно отнести капитальные затраты на оборудование и затраты на работу бригады подземного ремонта скважин (ПРС) (при монтаже капиллярной трубки), необходимость остановки скважины для монтажа капиллярной трубки.

7.1.3. Постоянная подача ИСО в затрубное пространство газлифтной скважины

Для защиты от солеотложений газлифтных скважин может быть применена технология подачи ИСО через газлифтный клапан. Количество ИСО, дозируемого в скважину, рассчитывают по формуле (7.2).

Применение данной технологии сопряжено с определенными трудностями.

Для организации защиты нескольких скважин ИСО подают в общую линию газлифтного газа, подразумевая, что реагент распределится по скважинам равномерно. Однако это предположение ошибочно. Для эффективной защиты точка подачи ИСО должна быть расположена на линии газлифтного газа индивидуальной скважины.

При закачке ИСО в затрубное пространство скважины вместе с газлифтным газом значительное количество реагента будет оседать на поверхности эксплуатационной колонны и НКТ и медленно стекать к пакеру. ИСО будет постепенно заполнять затрубное пространство между пакером и газлифтным клапаном. Накапливающийся в затрубном пространстве реагент начнет поступать в НКТ, когда его уровень станет выше газлифтного клапана, при этом возможна коррозия наружной поверхности НКТ и внутренней поверхности обсадной колонны под отложениями ИСО по механизму, описанному выше (рис. 7.4–7.7).

Кроме того, при применении данной технологии могут возникнуть следующие осложнения.

Если над пакером находится жидкость с плотностью ниже, чем у ИСО (например, буровой раствор на углеводородной основе), реагент будет опускаться ниже уровня газлифтного клапана до тех пор, пока вся жидкость не заместится на ИСО. Для ускорения замещения затрубной жидкости возможна закачка воды.

Испарение растворителя ИСО приводит к увеличению его вязкости и затрудняет движение вниз к пакеру. Для снижения вязкости рекомендуется применение 2–15 %-х водных растворов ИСО.

Повышенные объемы жидкости, проходящие через газлифтный клапан, могут привести к его ускоренному гидроэрозионному износу.

7.1.4. Применение погружных скважинных контейнеров

Погружные скважинные контейнеры (ПСК) находят все большее применение для защиты скважин от солеотложения из-за своей простоты и эффективности. ПСК предназначен для доставки в рабочую зону скважины реагентов, находящихся в твердом или жидком состоянии (рис. 7.12).

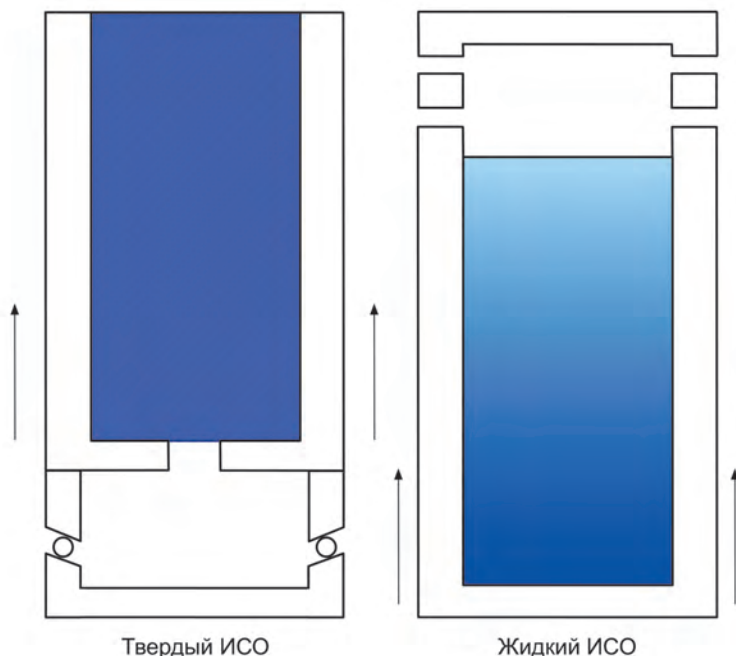


Рис. 7.12. Схема ПСК с твердым и жидким ИСО

В качестве реагентов могут быть использованы как чистые вещества, так и композиции. ПСК устанавливают ниже ПЭД. Контейнер представляет собой перфорированный металлический пенал, заполненный твердой или жидкой композицией, содержащей ИСО. Для удобства заполнения контейнера, а также для удобства транспортировки и хранения его конструкция выполнена разборной. При сборке контейнера секции соединяют на резьбе. Длина отдельной секции 1500–2500 мм. В нижнем резьбовом наконечнике секции, кроме последней, установлена пер-

форированная диафрагма, последняя (нижняя) секция имеет наглухо заваренное дно.

Скважины могут иметь значительную кривизну, что приводит к возникновению изгибных нагрузок на конструкцию как контейнера, так и УЭЦН. Это может вызвать повышение уровня вибрации при работе насоса и ослабить крепления секций и контейнера к УЭЦН. Для снижения вероятности повреждения контейнера и отворотов в конструкцию ПСК введен шарнир, позволяющий контейнеру свободно отклоняться от оси УЭЦН при прохождении участков ствола скважины со сверхнормативной кривизной. Шарнир устанавливают между верхней секцией ПСК и патрубком, с помощью которого контейнер крепится к УЭЦН. Шарнир допускает угловое отклонение оси ПСК до $10 \pm 2^\circ$ в любом направлении относительно оси УЭЦН. ПСК изготавливают из НКТ $\varnothing 73\text{--}108$ мм, максимальная температура эксплуатации $120\text{--}150^\circ\text{C}$. При расчете прочности узлов ПСК в качестве расчетной принимается нагрузка, пятикратно превышающая вес заполненного контейнера в воздухе. Это объясняется тем, что нормативы нагрузок, возникающих при спуске установок в скважину или при вибрации УЭЦН, в настоящее время не разработаны, а также отсутствуют другие сведения о нагрузках, возникающих при эксплуатации погружного оборудования.

Дозирование реагента происходит при его постепенном растворении и вымывании добываемой водой. Срок действия ПСК зависит от дебита скважины по воде. Увеличение срока действия ПСК связано с определенными ограничениями. Рассмотрим скважину с дебитом по воде $100 \text{ м}^3/\text{сут.}$, которую защищают ИСО с $\text{МЭК} = 5 \text{ г/м}^3$. При 100 %-м выносе ИСО его количество, необходимое для обеспечения МЭК в течение 180 сут., составляет $100 \times 180 \times 5 / 1000 = 90 \text{ кг}$. Обычно вес ИСО составляет не более 20 % от веса ПСК в сборе. Это означает, что для обеспечения защиты данной скважины в течение 180 сут. вес ПСК составит 450 кг (около 10 секций). Некоторые нефтяные компании ограничивают допустимый вес ПСК ($< 250\text{--}300 \text{ кг}$) [193], поэтому в настоящее время 10-секционные ПСК являются максимальными, а срок их действия при дебите скважины по воде $\sim 110 \text{ м}^3/\text{сут.}$ не превышает 150–180 сут.

Достоинства технологии: отсутствие дозирующего оборудования; низкие затраты на внедрение; минимальное влияние человеческого фактора.

Ограничения технологии: применима для скважин с дебитом по воде $< 100\text{--}150 \text{ м}^3/\text{сут.}$; сложности при применении ПСК в скважинах с отклонением от вертикали более 10 %; для перезарядки ПСК необходима остановка скважины и подъем оборудования.

7.1.5. Применение капсулированных ИСО

Технология основана на использовании капсул $\varnothing 15\text{--}75 \text{ мкм}$ из полимерного материала, внутри которых находится активная основа ИСО. При контакте капсул с добываемой водой ИСО под действием градиента концентраций диффундирует через полимерную мембрану и поступает в воду.

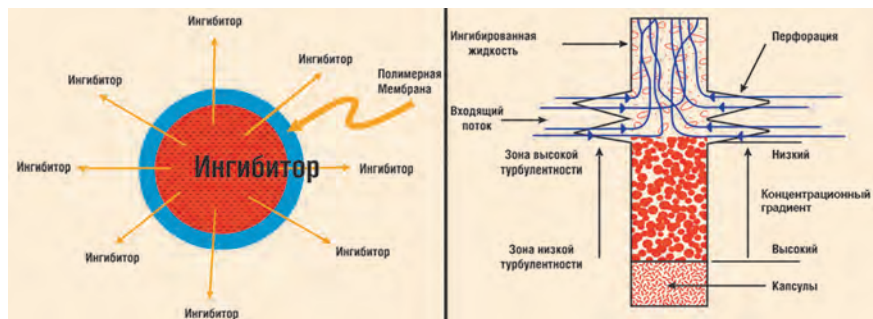


Рис. 7.13. Схема капсулы с ИСО (слева) и схема поступления ИСО от забоя скважины в добываемую воду (справа) [194]

Технология применения капсулированного ИСО не требует дополнительного оборудования и осуществляется на предварительно остановленной скважине. Реагент закачивают через затрубное пространство с последующей прокачкой воды и остановкой скважины на время, необходимое для достижения капсулами зумпфа. После этого скважину возвращают к работе. При ПРС осаждение реагента происходит одновременно со спуском подземного оборудования. Технология не предусматривает закачку ИСО в ПЗП и, следовательно, не оказывает на нее влияния. Основными ограничениями применения капсулированного ИСО является наличие зумпфа объемом не менее $0,2 \text{ м}^3$ (меньший объ-

ем зумпфа не позволяет разместить реагент в скважине) и дебит скважины по жидкости не более 100 м³/сут. вследствие быстрого выноса ИСО [195].

Полимерная оболочка содержит модификаторы стенок капсулы и утяжелители, которые не дают капсулам всплывать, а ИСО распределен в дисперсионной среде. Такой продукт позволяет использовать жидкие активные основы, находящиеся внутри капсулы. При этом оболочка – полимерная мембрана – трудно растворима, за счет чего обеспечивается длительный вынос активной основы. Однако у такого решения существуют определенные минусы, главный из которых высокая стоимость полимерной капсулы, связанная со сложностью технологии ее изготовления. В этой связи компании разрабатывают новые решения для совершенствования технологий введения активной основы ИСО в капсулы. Одним из способов, предлагаемых производителями капсулированных ИСО, является технология «губки» (рис. 7.14). «Губка» представляет собой полимерный пористый материал, внутри которого находится активная основа. Основное преимущество такого продукта – более равномерный и длительный вынос активной основы, который не зависит от условий окружающей среды. Другим способом создания капсулированных ИСО является «карамелизация». Данная технология представляет собой сшивание полимерного ИСО с добавлением утяжелителей для предотвращения его всплывания. Концентрация активной основы в таком продукте может достигать 60 %. За счет постепенного растворения продукта достигается более равномерный вынос активного вещества, который можно регулировать, варьируя степень сшивки полимерной матрицы (рис. 7.15). Необходимо отметить, что таким способом могут применяться только полимерные ИСО.



Рис. 7.14. Схема капсулированного ИСО «Губка» [194]

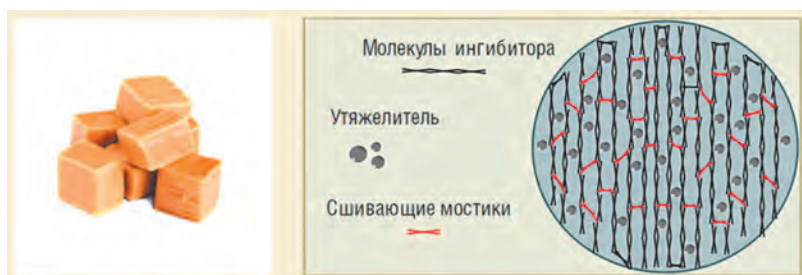


Рис. 7.15. Схема капсулированного ИСО «Карамель» [194]

Достоинства технологии: отсутствие дозирочного оборудования; низкие затраты на внедрение; минимальное влияние человеческого фактора.

Ограничения технологии: применима для скважин с дебитом по воде $< 100\text{--}150 \text{ м}^3/\text{сут.}$; не применима в горизонтальных скважинах, необходим зумпф объемом $> 0,2 \text{ м}^3$, риск пересыпания забоя и прекращения диффузии ИСО, высокая стоимость капсул.

7.1.6. Применение ИСО в составе проппанта или гравийной набивки

Технология применения ИСО в составе проппанта или гравийной набивки была разработана более 20 лет назад и становится все более популярной с ростом затрат на осуществление традиционных методов предотвращения образования солевых отложений [196]. Применение ИСО в составе проппанта или гравийной набивки особенно актуально для высокодебитных скважин, расположенных на шельфе. Технология заключается в закачке твердых частиц (матрицы), импрегнированных (пропитанных) ИСО, в составе проппанта или гравийной набивки в ПЗП. Основным требованием к матрице является высокая адсорбционная способность по отношению к ИСО и последующая замедленная десорбция. При проведении гидроразрыва пласта матрица должна иметь достаточную твердость, выдерживать давление закрытия трещины и не ухудшать проницаемость проппанта. Обычно содержание импрегнированной матрицы в проппанте составляет 3–20 %. После ввода скважины в эксплуатацию ИСО десорбируется в воду с поверхности матрицы, обеспечивая защиту

от солеотложения. После снижения концентрации ИСО в воде ниже МЭК возможно проведение закачки ИСО в ПЗП, которая будет эффективнее по сравнению с традиционной закачкой ИСО в пласт из-за присутствия в составе проппанта матрицы с повышенной адсорбцией по отношению к ИСО. При этом время выноса ИСО, по утверждению компаний, производящих импрегнированные ИСО матрицы, увеличивается по сравнению с традиционной закачкой ИСО в ПЗП.

Достоинства технологии: защита ПЗП и интервала перфорации, отсутствие дозирующего оборудования, минимальное влияние человеческого фактора, длительное время выноса ИСО.

Ограничения технологии: высокая стоимость технологии делает ее рентабельной только для высокодебитных скважин и для скважин с высокой стоимостью традиционных технологий защиты.

7.1.7. Подача ИСО через систему ППД

При определенных условиях для предотвращения образования солеотложений в добывающих скважинах может применяться технология закачки ИСО через систему ППД. Из-за процессов перераспределения, адсорбции и десорбции на породе пласта ИСО постепенно поступает в добывающие скважины с постоянной концентрацией. Закачку ИСО в нагнетательную скважину ведут в течение месяца непрерывно или периодически «пачками» раствора ИСО объемом 3–6 м³. При последующих обработках допустимо сокращение продолжительности обработок до 15 сут. в зависимости от характеристик перераспределения, а также адсорбционно-десорбционной способности ИСО в пласте. Изучение транспортировки ИСО в синтетической морской воде через образец доломитового керна, а также эффекты осаждения и растворения барита изучали в [197]. При закачке ИСО в нагнетательную скважину пласт ведет себя как осреднительная емкость больших размеров. Поэтому концентрация ИСО в воде добывающей скважины независимо от режима закачки ИСО в нагнетательную скважину приблизительно постоянна. Потери ИСО при данной технологии составляют 40–90 % и связаны с необратимой адсорбцией на поверхности породы и уносом ИСО в зоны пласта, не склонные к солеотложению. Закачиваемая в пласт вода

может достигать добывающей скважины по наиболее проницаемым пропласткам в течение первых 5–10 сут. после закачки (для каждого из участков скорость продвижения жидкости индивидуальна). Реальную скорость продвижения жидкости определяют в ходе закачки трассерных веществ. Поступление ИСО в добывающие скважины может продолжаться в течение 3–6 месяцев с начала закачки.

При постоянной обработке нагнетательных скважин ежедневная подача ИСО должна составлять

$$M_{\text{ИСО}} = \frac{(MЭК) \cdot Q_{\text{в}} \cdot 100}{1000 \cdot (100 - \Pi)} \quad (7.3)$$

$M_{\text{ИСО}}$ – количество ИСО, кг/сут.; МЭК – минимальная концентрация ИСО в воде, обеспечивающая в данной системе требуемый (заданный) защитный эффект ингибирования солеотложений, г/м³; $Q_{\text{в}}$ – объем воды, закачиваемый в нагнетательную скважину, м³/сут.; Π – потери ИСО, %.

Достоинства технологии: защита ПЗП и интервала перфорации, отсутствуют ограничения по защищаемым скважинам, продолжительное время защиты.

Недостатки технологии: большие потери ИСО в пласте.

Необходимо отметить, что при наличии риска несовместимости воды ППД с пластовой водой, что актуально, например, при закачке морской воды с высокой концентрацией SO_4^{2-} в пласт, где присутствуют ионы Ba^{2+} , закачиваемую воду обрабатывают ИСО. При этом ИСО обрабатывают только начальный объем (обычно 160 000–200 000 м³) закачиваемой воды, так как считается, что после закачки данного объема воды, обработанной ИСО, ПЗП нагнетательной скважины «очищена» от Ba^{2+} , а солеотложение в глубине пласта не влияет на эффективность процесса ППД. Однако эта технология применима только для защиты от солеотложений нагнетательных скважин.

7.1.8. Периодическая закачка раствора ИСО в ПЗП

Если раствор ИСО закачивают в ПЗП добывающей скважины, то при работе скважины ИСО постепенно выносится из ПЗП добываемой жидкостью и вместе с ней поступает в подземное оборудование скважины, защищая его от солеотложения, то есть ПЗП используют как естественный дозатор.

Для удаления уже образовавшихся в ПЗП солеотложений закачку раствора ИСО в ПЗП часто совмещают с небольшой по объему кислотной обработкой скважины. Этот прием позволяет увеличить проницаемость ПЗП и облегчает процесс доставки ингибитора в пласт.

В зависимости от типа пласта различают несколько разновидностей закачки раствора ИСО в ПЗП.

Адсорбционная закачка. Закачка раствора ИСО в ПЗП называется адсорбционной, если взаимодействие между породой пласта и ИСО имеет адсорбционный механизм. В этом случае вынос ИСО с попутно добываемой водой определяется десорбцией ИСО с поверхности породы пласта. Адсорбционная закачка эффективна в глинистых пластах, при адсорбционной закачке риск кольматации пласта минимален.

Осадительная закачка характерна для карбонатных пластов. При осадительной закачке ИСО реагирует с ионами кальция, содержащимися в пластовой воде и в породе пласта, в результате образуется твердый осадок. Продолжительность выноса ИСО с попутно добываемой водой при осадительной закачке значительно выше, чем при адсорбционной.

Вынужденно-осадительная закачка является разновидностью осадительной – ионы Ca^{2+} добавляют в состав растворов для обработки скважины. В качестве источника Ca^{2+} используют растворы CaCl_2 . Вынужденно-осадительную закачку применяют в терригенных коллекторах, природное содержание Ca^{2+} в которых низкое. Обработки, проводимые по такой технологии, встречаются в нефтепромысловой практике довольно редко.

Периодическую закачку раствора ИСО в ПЗП обычно проводят во время подземных ремонтов скважин, непосредственно перед спуском подземного оборудования и после промывки скважины до искусственного забоя. ИСО закачивают в пласт в виде 5–15 %-го водного раствора. Чтобы продуктивный пласт работал как естественный дозатор, проводят предварительную обработку пласта: перед закачкой раствора ИСО в пласт закачивают водный раствор ПАВ и деэмульгатора для разрушения и удаления из ПЗП водо-нефтяной эмульсии. Концентрация ПАВ в растворе для предварительной обработки 3000–7000 г/м³, деэмульгатора – 500–1000 г/м³. Вместо водного раствора ПАВ и деэмульга-

тора иногда применяют органический растворитель.

Объем раствора ПАВ и деэмульгатора (или органического растворителя) рассчитывают как объем прямого цилиндра радиусом $1 \div 2$ м и высотой, равной высоте интервала перфорации:

$$V_{\text{ПАВ}} = \pi \cdot (1 \div 2)^2 \cdot h_{\text{П}} \quad (7.4)$$

где $V_{\text{ПАВ}}$ – объем раствора ПАВ и деэмульгатора (или органического растворителя), м^3 ; $h_{\text{П}}$ – длина интервала перфорации, м.

Раствор ПАВ и деэмульгатора должен проникать в ПЗП на $1 \div 2$ м. При длине интервала перфорации 5 м $V_{\text{ПАВ}}$ составляет $\sim 16 \div 63 \text{ м}^3$. Иногда при проведении закачки раствора ИСО в ПЗП объем $V_{\text{ПАВ}}$ не рассчитывают, а принимают равным $25 \div 30 \text{ м}^3$.

Раствор ИСО необходимо не только закачать в ПЗП, но и продавить («продавить») вглубь пласта. Для этого после закачки раствора ИСО в ПЗП дополнительно закачивают определенный объем воды с добавлением ИСО ($80\text{--}120 \text{ г/м}^3$). Для достижения хороших результатов раствор ИСО нужно продавить вглубь пласта на ~ 2 м: объем воды, который необходимо закачать в пласт после раствора ИСО, рассчитывают как объем прямого цилиндра радиусом 2 м и высотой, равной высоте интервала перфорации. Типовая схема закачки ИСО в ПЗП приведена на рис. 7.16.

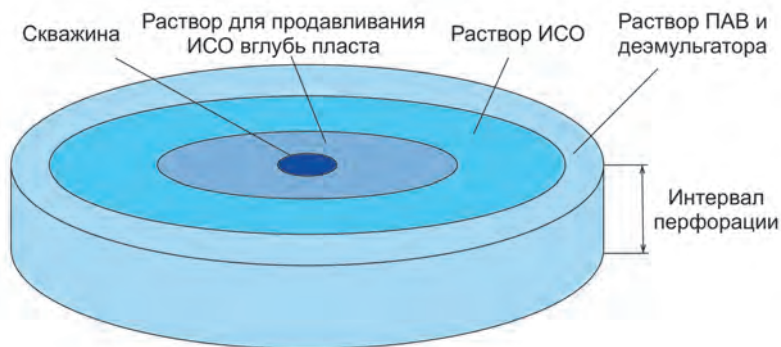


Рис. 7.16. Типовая схема закачки ИСО в ПЗП

Технология обработки скважины методом закачки раствора ИСО в ПЗП включает следующие основные операции:

– выбор ИСО и определение его концентрации, обеспечиваю-

щей в данной системе необходимый защитный эффект;

- расчет массы ИСО для нагнетания в ПЗП, расчет объема воды для приготовления 5–15 %-го раствора ИСО и расчет объема воды, нагнетаемой в ПЗП после раствора ИСО;

- спуск технологических НКТ ниже интервала перфорации;

- промывка скважины (при открытом затрубе) технической (сеноманской) водой с двукратным замещением жидкости в технологических НКТ;

- подъем технологических НКТ на 2–3 м выше верхних отверстий перфорации;

- определение приемистости пласта: если она менее $100 \text{ м}^3/\text{сут.}$, то закачку раствора ИСО в ПЗП проводить не следует; давление при закачке не должно превышать давления ГРП;

- приготовление раствора ПАВ и деэмульгатора в бойлере или мерной емкости агрегата ЦА-320;

- закачка раствора ПАВ и деэмульгатора в ПЗП агрегатом ЦА-320; давление при закачке не должно превышать давления ГРП;

- приготовление 5–15 %-го водного раствора ИСО в бойлере или мерной емкости агрегата ЦА-320;

- закачка раствора ИСО в ПЗП (при закрытом затрубе) агрегатом ЦА-320; давление при закачке не должно превышать давления ГРП;

- продавка раствора ИСО в пласт водой с $80\text{--}120 \text{ г/м}^3$ ИСО (при закрытом затрубе) агрегатом ЦА-320; давление при закачке не должно превышать давления ГРП;

- реагирование: скважину закрывают на 6–12 ч для того, чтобы ИСО адсорбировался на породе пласта;

- подъем технологических НКТ и спуск подземного оборудования;

- запуск скважины и вывод ее на рабочий режим.

Когда ПЗП используют как естественный дозатор для ИСО, при расчете массы ИСО для закачки в ПЗП принимают во внимание эмпирическое правило «одной третьей». Это правило заключается в следующем: третья часть закачанного в ПЗП ИСО необратимо адсорбируется на породе пласта (при нескольких первых обработках), третья часть закачанного в ПЗП ИСО выносится за первые несколько суток (от 3 до 15) после начала работы сква-

жины, и только оставшаяся треть закачанного в ПЗП ИСО выносится длительное время. Поэтому расчет массы ИСО для закачки в ПЗП производят по формуле

$$M_{\text{ИСО ПЗП}} = 3 \cdot (MЭК) \cdot Q_{\text{в}} \cdot \tau_{\text{в}} \cdot 1000^{-1} \quad (7.5)$$

где 3 – коэффициент правила «одной третьей»; $M_{\text{ИСО ПЗП}}$ – масса ИСО для закачки в ПЗП, кг; МЭК – минимальная концентрация ИСО в воде, обеспечивающая в данной системе требуемый (заданный) защитный эффект ингибирования солеотложений, г/м³; $Q_{\text{в}}$ – дебит скважины по воде, м³/сут.; $\tau_{\text{в}}$ – планируемое время выноса ИСО из пласта, сут. (обычно 90–180 сут.); 1000^{-1} – множитель перевода г в кг.

После двух-трех обработок скважины одним и тем же ИСО коэффициент 3 может быть заменен коэффициентом 3/2, так как из-за насыщения породы пласта ингибитором прекратится его необратимая адсорбция.

Для обеспечения эффективного и продолжительного выноса ИСО необходимо продавить раствор ИСО вглубь пласта на определенное расстояние, которое обычно принимают равным 2 м. Слишком малое расстояние приведет к быстрому выносу ИСО.

Объем раствора для продавливания ИСО вглубь пласта ($V_{\text{П}}$) рассчитывают по формуле

$$V_{\text{П}}(\text{м}^3) = \pi \cdot (1 \div 2)^2 \cdot h_{\text{П}} \quad (7.6)$$

где $1 \div 2$ – глубина (радиус) продавки, м; $h_{\text{П}}$ – длина интервала перфорации, м.

Для того чтобы весь раствор для продавливания попал в пласт, его нужно полностью вытеснить из технологических НКТ, поэтому после закачки раствора для продавливания в НКТ закачивают воду в объеме, равном объему технологических НКТ. Если обработку проводят через затрубное пространство скважины, то воду закачивают в объеме, равном объему затрубного пространства скважины. Скорость закачки всех растворов 0,06–0,40 м³/мин.

Существует формула расчета $V_{\text{П}}$, которая учитывает пористость пласта [184]:

$$V_{\Pi}(\text{м}^3) = \pi \cdot (1 \div 2)^2 \cdot H \cdot m \quad (7.7)$$

где $1 \div 2$ – глубина (радиус) продавки, м; H – работающая мощность пласта, м; m – коэффициент пористости пласта.

Работающая мощность пласта – это часть эффективной мощности пласта, в пределах которой происходит движение газа, нефти и воды при разработке залежи. Ее величина для конкретной скважины не всегда известна. Поэтому авторы на протяжении долгого времени в своей практике используют формулу (7.6), получая при этом хорошие результаты.

Пример 7.1. Рассчитать объемы растворов для закачки раствора ИСО в ПЗП при следующих условиях:

- скважину обрабатывают впервые;
- дебит скважины по воде – $200 \text{ м}^3/\text{сут.}$;
- длина интервала перфорации – 5 м;
- МЭК ИСО – 10 г/м^3 ;
- планируемое время выноса ИСО из пласта – 120 сут.;
- обработку проводят через затрубное пространство, объем затрубного пространства – 35 м^3 .

1. Объем раствора ПАВ и деэмульгатора (формула (7.4)):

$$V_{\text{ПАВ}} = 3,14 \cdot 1,52 \cdot 5 \approx 35,3 \text{ м}^3.$$

2. Масса ИСО для закачки в ПЗП (формула (7.5)):

$$M_{\text{ИСО ПЗП}} = 3 \cdot 10 \cdot 200 \cdot 120 / 1000 = 720 \text{ (кг)},$$

так как скважину обрабатывают первый раз, коэффициент прайва одной третьей равен 3.

3. ИСО будем закачивать в виде 15 %-го раствора, объем раствора ИСО ($V_{\text{ИСО}}$):

$$720 / 0,15 / 1000 = 4,8 \text{ (м}^3\text{)}.$$

4. Объем раствора для продавливания ИСО вглубь пласта при глубине (радиусе) продавки 2 м (формула (7.6)):

$$V_{\Pi} = 3,14 \cdot 2^2 \cdot 5 = 62,8 \text{ (м}^3\text{)}.$$

5. Общий объем жидкости, который потребуется закачать в скважину при обработке:

$$V_{\text{ПАВ}} + V_{\text{ИСО}} + V_{\Pi} + (\text{объем затрубного пространства}) = 35,3 + 4,8 + 62,8 + 35 = 137,9 \text{ (м}^3\text{)}.$$

6. Время, необходимое для закачки общего объема жидкости при скорости закачки $0,1 \text{ м}^3/\text{мин.}$:

$$137,9 / 0,1 = 1379 \text{ (мин.) или } \approx 23 \text{ час.}$$

После закачки раствора ИСО в ПЗП концентрация ИСО в попутно добываемой воде резко снижается в первые 2–15 сут. после запуска скважины в работу, затем снижение замедляется, и длительное время концентрация ИСО остается $\geq$ МЭК. Для описания изменения концентрации ИСО в добываемой скважинной воде во времени после закачки раствора ИСО в ПЗП в [183] предложено использовать формулу, применяемую в методе экспоненциального (логарифмического) разбавления в газовой хроматографии (этот метод калибровки предложил J.E. Lovelock в 1961 г. [198]).

По аналогии с [198] после закачки раствора ИСО в ПЗП его концентрация в добываемой скважиной воде:

$$C = A \cdot \frac{V_{\text{ИСО}}}{V_{\text{П}}} \cdot e^{-\left(B \cdot \frac{Q_{\text{В}}}{V_{\text{ИСО}} + V_{\text{П}}} \cdot \tau\right)} \quad (7.8)$$

где C – концентрация ИСО в воде, мг/дм³; $V_{\text{ИСО}}$ – объем закачанного в ПЗП раствора ИСО, м³; $V_{\text{П}}$ – объем раствора для продавливания ИСО вглубь пласта, м³; $Q_{\text{В}}$ – дебит скважины по воде, м³/сут.; τ – время с начала запуска скважину в работу после проведения обработки, час.; A и B – коэффициенты. Коэффициенты A и B формулы (7.8) рассчитывают с использованием метода наименьших квадратов так, чтобы расчетная кривая изменения концентрации ИСО во времени наилучшим образом совпадала с экспериментальными результатами.

Ниже приведены примеры кривых выноса ИСО после закачки раствора ИСО в ПЗП.

Добывающая скважина 4 Ван-Еганского месторождения, первая обработка. Дебит жидкости 90 м³/сут., обводненность 60 %, интервал перфорации 5,5 м, объем закачанного 10 %-го раствора ИСО 5,8 м³, МЭК 10 мг/дм³, объем раствора для продавливания ИСО вглубь пласта 61 м³. Экспериментальная и расчетная (по формуле (7.8)) кривые выноса ИСО приведены на рис. 7.17.

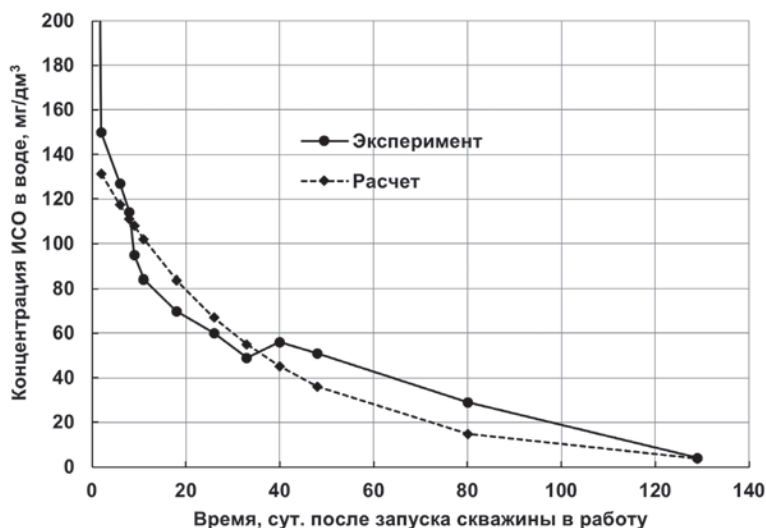


Рис. 7.17. Экспериментальная и расчетная кривые зависимости концентрации ИСО в попутно добываемой воде скважины 4 от времени

Как видно из данных рис. 7.17, изменение концентрации ИСО во времени в добываемой скважиной воде после закачки раствора ИСО в ПЗП хорошо описывается формулой (7.8).

Формула (7.8) позволяет моделировать кривые выноса ИСО при изменении объема закачанного в ПЗП раствора ИСО и объема раствора для продавливания ИСО вглубь пласта. На рис. 7.18 показаны расчетные кривые выноса ИСО из скважины 4 при разных объемах раствора для продавливания ИСО вглубь пласта.

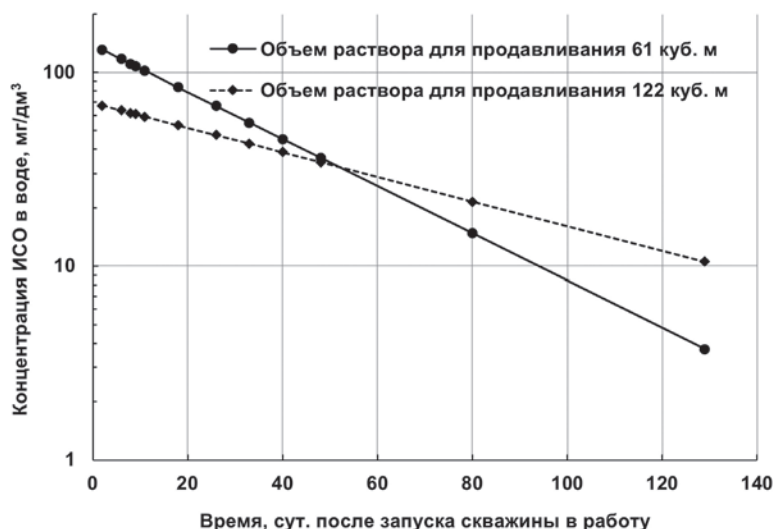


Рис. 7.18. Кривые выноса ИСО из скважины 4 при различных объемах раствора для продавливания ИСО вглубь пласта. Расчет по формуле (7.8)

Результаты расчета кривых выноса показывают (рис. 7.18), что если бы при закачке раствора ИСО в ПЗП скважины 4 объем раствора для продавливания ИСО вглубь пласта был увеличен в два раза, то время выноса ИСО было бы больше на 30–40 сут.

Добывающая скважина 5 Ван-Еганского месторождения, первая обработка. Дебит жидкости 126 м³/сут., обводненность 83 %, интервал перфорации 6,0 м, объем закачанного 10 %-го раствора ИСО 11,4 м³, МЭК 10 мг/дм³, объем раствора для продавливания ИСО вглубь пласта 66 м³. Кривая выноса ИСО приведена на рис. 7.19.

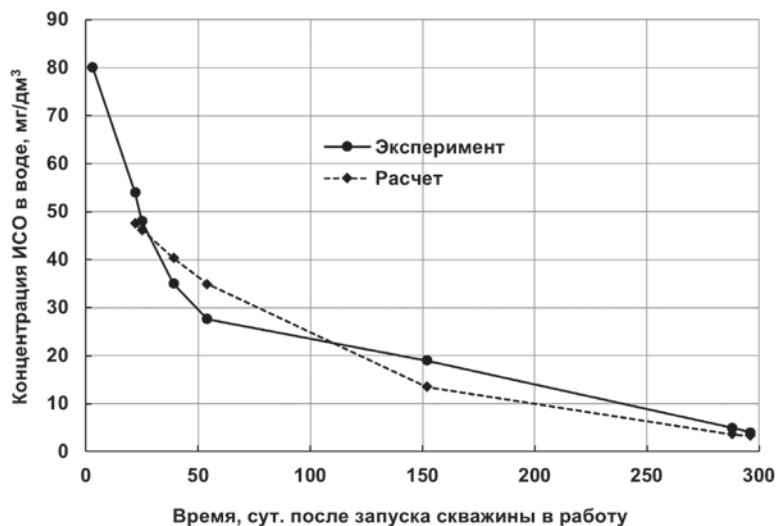


Рис. 7.19. Экспериментальная и расчетная кривые зависимости концентрации ИСО в попутно добываемой воде скважины 5 от времени

Добывающая скважина 6 Ван-Еганского месторождения, первая обработка. Дебит жидкости 130 м³/сут., обводненность 60 %, интервал перфорации 5,5 м, объем закачанного 10 %-го раствора ИСО 8,4 м³, МЭК 10 мг/дм³, объем раствора для продавливания ИСО вглубь пласта 61 м³. Кривая выноса ИСО приведена на рис. 7.20.

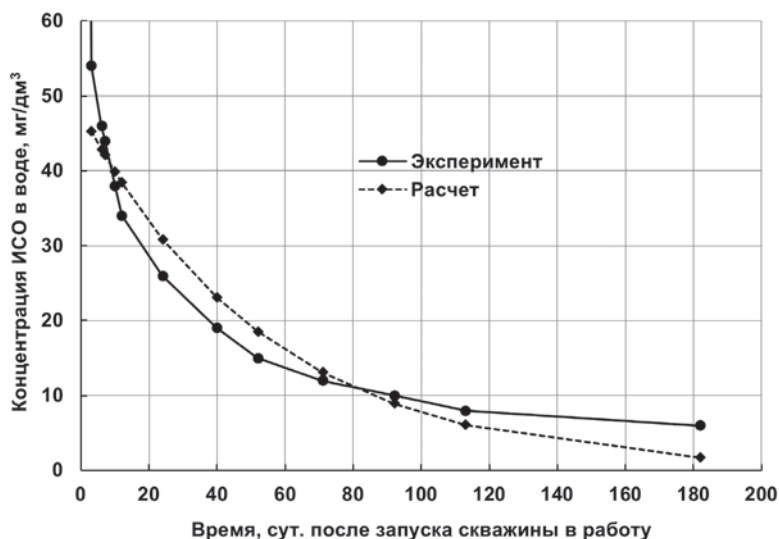


Рис. 7.20. Экспериментальная и расчетная кривые зависимости концентрации ИСО в попутно добываемой воде скважины б от времени

Из приведенных примеров видно, что технология закачки раствора ИСО в ПЗП обеспечивает продолжительное время выноса ИСО.

Достоинства технологии: защита ПЗП и интервала перфорации, отсутствие ограничений по скважинам (дебит, динамический уровень и т.д.), продолжительное время выноса ИСО.

Недостатки технологии: потери ИСО в пласте, простой скважины во время проведения работ, после снижения концентрации ИСО в попутно добываемой воде ниже МЭК необходима остановка скважины для проведения повторной закачки.

7.2 Мониторинг образования солеотложений и оценка эффективности ИСО

За время эксплуатации месторождения технологические параметры (например, пластовое давление и температура), состав и объем попутно добываемой воды могут значительно меняться. На начальном этапе эксплуатации месторождения образования солеотложений обычно не происходит, оно начинается позже и

во многих случаях остается незамеченным из-за отсутствия системы мониторинга.

Для эффективной борьбы с солеотложением необходимо с самого начала разработки месторождения контролировать изменение технологических параметров работы оборудования и химический состав попутно добываемых вод, проводить осмотр НКТ и УЭЦН при каждом извлечении их на поверхность.

Основными мероприятиями, которые позволяют определить возможные осложнения, связанные с отложением солей, являются:

- регулярное (не реже одного раза в год) определение химического состава попутно добываемой и подтоварной воды;
- анализ состава взвешенных веществ;
- контроль технологических параметров работы оборудования;
- химический анализ отложений, извлеченных из различного технологического оборудования.

На основании результатов химического анализа попутно добываемой воды проводят расчет индексов насыщения воды по различным солям для каждой скважины с учетом текущих технологических параметров ее работы.

Анализ взвешенных веществ является информативным инструментом контроля образования солеотложений. Для выполнения данного анализа в поток жидкости в различном технологическом оборудовании устанавливают фильтры. Через определенное время фильтр извлекают и собирают твердые частицы, задержанные фильтром. Твердые частицы анализируют различными методами, в том числе методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, для определения состава и структуры взвешенных веществ. Если твердые вещества на фильтре представлены АСПО, то следует ожидать осложнений, связанных с АСПО, а не с солеотложениями.

Контроль технологических параметров и производительности оборудования является важнейшим элементом системы предупреждения образования солеотложений. Нестабильные технологические параметры работы оборудования или их существенное изменение являются индикаторами начала образования солеотложений. Так, увеличение депрессии на пласт или перепада давления в НКТ может быть вызвано закупоркой участков системы

солеотложениями. Отклонение температуры жидкости на устье скважины или на выходе из теплообменного оборудования от проектных значений также может свидетельствовать об образовании солеотложений, ухудшающих теплообмен. Дополнительным показателем, связанным с возможным отложением солей, является некорректная работа контрольно-измерительных приборов, задвижек и т.д.

Химический анализ солеотложений позволяет установить, какие именно соли выделяются из попутно добываемой воды, на основании чего разрабатывают мероприятия по предотвращению солеотложения.

Для проведения мониторинга отложения солей применяют ряд методов. Так, для оценки скорости образования солеотложений в трубопроводы (в том числе от скважин до ГЗУ) устанавливают образцы контроля солеотложений, которые извлекают через определенное время экспозиции. О скорости образования солеотложений судят по массе отложившихся солей, отнесенной к площади поверхности образца и времени его экспозиции. В трубопроводах и скважинах проводят профилометрию (запуск прибора, позволяющего оценить изменение внутреннего диаметра исследуемого объекта). Однако таким способом трудно установить природу отложений. Подтвердить отложение радиоактивного радиобарита $Ba(Ra)SO_4$ можно при проведении гамма-каротажа в скважинах.

Основным критерием эффективности ИСО является отсутствие отказов защищаемого оборудования. Однако «ждать» отказа иногда приходится от 100 до 700 сут., и в это время наиболее широко применяемым (косвенным) методом контроля эффективности ИСО является измерение его концентрации в воде. Таким образом, для успешного применения ИСО необходимо иметь возможность измерять концентрацию ИСО в водных фазах нефтепромысловых систем.

Простые и надежные методики измерения концентрации ИСО в воде разработаны для реагентов, в состав которых входят атомы фосфора [6].

По [9] концентрацию фосфорсодержащих ИСО измеряют фотокolorиметрическим методом. Метод основан на окислении фосфорсодержащих реагентов перманганатом калия до ортофос-

фатов. Полученные после окисления ортофосфаты переводят в фосфорномолибденовую кислоту ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) обработкой избытком молибдата аммония в кислой среде. Далее фосфорномолибденовую кислоту в присутствии аскорбиновой кислоты при pH 1,2–2,0 и температуре 20–22 °C восстанавливают до молибденовой сини (смесь $\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ в коллоидном состоянии), имеющей ярко-синюю окраску [49]. Интенсивность окраски, пропорциональную концентрации ортофосфатов, измеряют фотоколориметром при длине волны 700 нм.

Приготовление растворов

10 н раствор серной кислоты, H_2SO_4

280 см³ концентрированной H_2SO_4 (плотность 1,84 г/см³) растворяют в дистиллированной воде и после охлаждения доводят объем раствора дистиллированной водой раствора до 1 дм³.

2,0 %-й раствор молибдата аммония

2,1 г молибдата аммония ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор пригоден в течение 1 недели.

4,0 %-й раствор аскорбиновой кислоты

4,0 г аскорбиновой кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор применяют свежеприготовленным.

Раствор сурьмяновиннокислого калия

2,80 г сурьмяновиннокислого калия ($\text{SbOKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, синонимы: калий-антимонил виннокислый; антимонил-тарtrat калия; калия-сурьмы (III) оксид D-тарtrat 0,5 водный) растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора дистиллированной водой раствора до 1 дм³.

Раствор перманганата калия

0,20 г KMnO_4 растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³.

Восстановительный раствор

2,50 г аскорбиновой кислоты растворяют в 25 см³ дистиллированной воды и добавляют 25 см³ раствора сурьмяновиннокислого калия. Тщательно перемешивают. Раствор применяют свежеприготовленным.

Основной стандартный раствор ингибитора солеотложений (для построения градуировочного графика)

1,000 г товарной формы ИСО разбавляют дистиллированной водой до 1 дм³. В 1 см³ раствора содержится 1 мг ИСО. Раствор пригоден в течение 1 недели.

Рабочий стандартный раствор ИСО (для построения градуировочного графика)

10 см³ основного стандартного раствора ИСО разбавляют дистиллированной водой до 1 дм³. В 1 см³ раствора содержится 0,01 мг ИСО. Раствор применяют свежеприготовленным.

Подготовка к анализу и консервация пробы

Обычно консервация пробы не требуется. Однако если из исследуемой воды в процессе хранения будут выделяться осадки минеральных солей, то фосфонаты будут частично адсорбироваться на них и станут недоступными для анализа, что приведет к занижению результатов анализа. В этом случае пробу консервируют 0,1 н HCl до pH < 2. Если вода мутная, то ее фильтруют через бумажный фильтр. Срок хранения пробы – до 1 мес.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы объемом 50 см³ вносят 0; 5; 10; 20; 30; 40; 50 см³ рабочего стандартного раствора ИСО и разбавляют дистиллированной водой до 50 см³. Получают растворы с концентрацией ИСО 0; 1; 2; 4; 6; 8; 10 мг/дм³.

Растворы переливают в стаканы для кипячения (~ 50 см³), добавляют по 3 см³ 10 н раствора серной кислоты и раствора KMnO₄. Кипятят 30 мин. Объем раствора во время кипячения поддерживают не менее 20 см³, добавляя дистиллированную воду. Если при кипячении раствор обесцвечивается, поддерживают цвет (желтый с коричневым оттенком), добавляя по каплям раствор KMnO₄.

Раствор охлаждают до 50–60 °С и при перемешивании на магнитной мешалке по каплям добавляют 4,0 %-й раствор аскорбиновой кислоты до обесцвечивания раствора. Охлаждают раствор до 20–22 °С и дистиллированной водой доводят объем до 30 см³.

При перемешивании на магнитной мешалке добавляют 5 см³ 2,0 %-го раствора молибдата аммония.

При перемешивании на магнитной мешалке медленно добавляют 4 см³ восстановительного раствора.

Количественно переносят раствор в мерную колбу объемом 50 см³ и разбавляют дистиллированной водой до 50 см³. Тщательно перемешивают и оставляют на 30 мин при комнатной температуре. Развивается ярко-синяя окраска (окраска должна быть ярко-синей, без примеси цвета морской волны). Раствор с нулевой концентрацией ИСО также может быть незначительно окрашен в синий цвет. Если раствор с нулевой концентрацией ИСО имеет интенсивную ярко-синюю окраску, это означает, что в дистиллированной воде содержится значительное количество фосфонатов/фосфатов (или ими загрязнена посуда после мытья порошками или моющими средствами).

Измеряют оптическую плотность при длине волны 700 нм в кюветах с толщиной рабочего слоя 1,0–2,5 см по отношению к раствору с нулевой концентрацией ИСО. По полученным результатам строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрации ИСО мг/дм³, а по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности. График должен быть прямолинейным.

Проведение анализа

50 см³ исследуемой воды обрабатывают, как при построении градуировочного графика, одновременно с раствором сравнения – 50 см³ дистиллированной воды. Оптическую плотность измеряют по отношению к раствору сравнения. Концентрацию ИСО находят по градуировочному графику.

Если после добавления 2,0 %-го раствора молибдата аммония и восстановительного раствора появляется темно-синий (цвета морской волны) оттенок или происходит образование осадков, это означает, что концентрация ИСО в исследуемой воде значительно превышает 10 мг/дм³. В этом случае пробу нужно разбавить дистиллированной водой и повторить измерение. Не разбавлять раствор с молибденовой синью – это приведет к получению ошибочных результатов.

В процессе прибавления реагентов к растворам после кипячения необходимо тщательно перемешивать растворы при добавлении каждого и перед прибавлением следующего реагента.

Необходимо особо тщательное перемешивание при медленном прибавлении восстановительного раствора.

Развитие окраски зависит от температуры и pH. При добавлении 2,0 %-го раствора молибдата аммония и восстановительного раствора температура должна быть 20–22 °С.

Не изменять количество 10 н H_2SO_4 .

Для мытья посуды не использовать мыла и порошки, посуду мыть только дистиллированной водой и ацетоном. Если на стекле появляются голубые пятна, промыть 10 %-м раствором гидроокиси натрия или калия.

Обработка результатов

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений, расхождение между которыми не должно превышать 30 % от среднего арифметического.

Недостатком метода является его неспецифичность: вместе с фосфором, входящим в состав ИСО, определяют природный фосфор и фосфор из других реагентов (например, ингибиторов коррозии).

Для полимерных ИСО, не содержащих фосфора, стандартных методов измерения концентрации в воде не существует. В настоящее время для этих целей используют несколько различных методов, наиболее распространенными из которых являются:

- флуоресценция с временным разрешением;
- нефелометрия с реагентом гиамин 1622;
- атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой;
- иммунологический анализ;
- высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).

Флуоресценция с временным разрешением (ФВР) является модификацией метода флуоресцентной спектроскопии [199, 200]. Метод ФВР основан на использовании специфических веществ, проявляющих флуоресцентные свойства, например лантаноидов. Сигнал флуоресцирующего раствора очень чувствителен к окружению лантаноидов [201].

ФВР использовали в фармацевтической промышленности на

протяжении 30 лет, а в последнее десятилетие данный метод стали применять для измерения концентраций полимерных и фосфонатных ИСО в водных фазах из нефтепромысловых систем (см., напр., [201]).

Водные растворы редкоземельных элементов проявляют слабый флуоресцентный сигнал с временным разрешением. В [200] предложена гипотеза о том, что снижение интенсивности флуоресценции Ln (III) пропорционально количеству О-Н осцилляторов в первой координационной сфере. При добавлении химических реагентов (например, ингибиторов коррозии, солеотложений и т.д.) к проявочному раствору они образуют хелатный комплекс с ионами Ln (III), при этом молекулы воды покидают первую координационную сферу. В зависимости от химического вещества, добавляемого в проявочный раствор, количество молекул воды в координационном комплексе может изменяться от девяти (100 %-я координация с молекулами воды – наибольшее снижение интенсивности сигнала) до нуля (наилучший ФВР-сигнал).

Товарные формы ИСО включают в себя большое количество различных веществ, проявляющих свойства хелатообразующих соединений. Данные вещества будут по-разному реагировать с лантаноидами при смешивании с проявочным раствором [200]. Это позволяет проводить их различение и анализ методом ФВР.

Принципиальная схема (по [200]) измерения в методе ФВР приведена на рис. 7.21. Образец (проявочный раствор, к которому добавлена вода, содержащая исследуемый ИСО) периодически облучают вспышками света определенной длины волны для возбуждения флуоресценции. Сигнал регистрируют после определенной временной задержки. За время этой задержки (между началом флуоресценции и записью сигнала) органические вещества, содержащиеся в воде, перестают флуоресцировать, так как время их флуоресценции короче по сравнению со временем флуоресценции хелатированных лантаноидов. Сигнал флуоресценции лантаноидов регистрируют детектором в установленный промежуток времени. Чем продолжительнее флуоресцирует редкоземельный элемент, тем меньше мешающее влияние органических молекул, что на несколько порядков может снизить предел обнаружения ИСО [201].

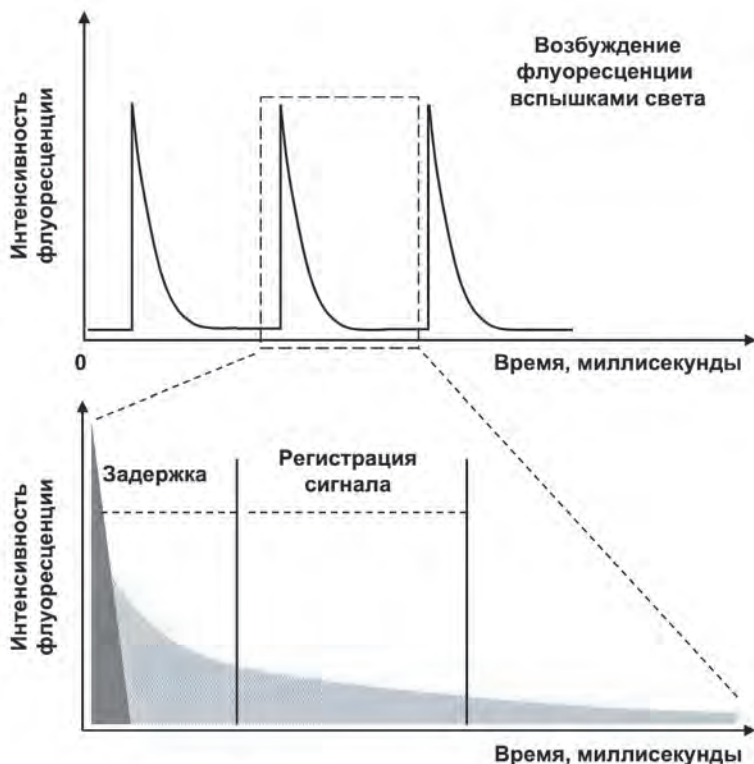


Рис. 7.21. Принцип изменения в методе ФВР (по [200]). Образец облучают возбуждающим излучением. Интенсивность флуоресценции органических веществ представлена в серой области; интенсивность флуоресценции хелатированных редкоземельных элементов представлена в заштрихованной области. Сигнал регистрируют после определенной временной задержки

В [201] описан эксперимент, в котором оценивали применимость метода ФВР для измерения концентрации трех ИСО в воде. До начала анализа к $0,2 \text{ см}^3$ воды из скважин двух месторождений (минерализация 50 г/дм^3 и $> 200 \text{ г/дм}^3$) добавляли три различных ИСО с концентрацией $0\text{--}5 \text{ мг/дм}^3$. Образцы помещали в кювету $1,8 \text{ см}^3$ и перемешивали с помощью магнитной мешалки. Анализ проводили на спектрофотометре Agilent Technologies Eclipse с ксеноновой импульсной лампой с длиной волны 320 нм . Образец облучали серией импульсов с частотой 100 Гц . Сигнал

синхронно записывали за промежуток времени 3 мс между $t + 2$ мс и $t + 5$ мс после каждой вспышки. В качестве детектора использовали стандартный фотоэлектронный умножитель с длиной волны 545 нм. Для трех проанализированных ИСО обнаружена линейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации ИСО в диапазоне концентраций 0–5 мг/дм³ в двух использованных в эксперименте водных матрицах. При концентрациях ИСО, превышающих 5 мг/дм³, наблюдали сильный эффект «внутреннего фильтра», который нарушал линейную зависимость интенсивности флуоресценции раствора от концентрации ИСО. Таким образом, проведенные эксперименты подтвердили возможность применения метода ФВР для измерения концентраций ИСО в водах с различной минерализацией.

Нефелометрия с реагентом гиамин 1622. Нефелометрическое измерение концентрации полимерных ИСО с реагентом гиамин 1622 регулярно применяют в нефтяной промышленности [202–204]. Гиамин 1622 является четвертичной аммониевой солью, способной образовывать комплексные соединения. При взаимодействии анионного полиэлектrolита с большими катионными молекулами, такими как гиамин 1622, происходит изменение оптической плотности раствора, которое может быть измерено нефелометром, спектрофотометром или методами ультрафиолетовой спектроскопии. Оптическая плотность раствора после образования комплексов ИСО с гиамином 1622 пропорциональна концентрации ИСО в растворе [205, 206] в том случае, если изменение оптической плотности раствора происходит только в результате взаимодействия полимерного ИСО с гиамином 1622. Однако в воде могут присутствовать другие отрицательно заряженные ионы, которые будут оказывать мешающее влияние на результаты измерений, например другие реагенты нефтепромысловой и буровой химии. Особенно сильное мешающее влияние в воде из нефтепромысловых систем оказывают ионы хлора. Эта неспецифичность метода требует специальной пробоподготовки перед проведением анализа [206].

Типовая процедура проведения анализа воды для измерения концентрации полимерного ИСО методом нефелометрии с гиамином 1622 заключается в следующем. Образец воды с ИСО пропускают через сорбционный картридж (SepPakC18), на кото-

ром ИСО адсорбируется. ИСО смывают с картриджа раствором цитрата натрия. В полученный раствор добавляют гиамин 1622, раствор встряхивают для хорошего перемешивания и выдерживают при комнатной температуре в течение 40 мин. для протекания реакции гиамина 1622 с ИСО. Оптическую плотность измеряют спектрофотометром при длине волны 500 нм.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП) является аналитическим методом количественного определения элементов в водных растворах [207–210]. Анализируемый образец распыляют в камеру индуктивно связанной аргоновой плазмы (температура которой достигает 8000 °С). В камере анализируемый образец ионизируется и термовозбуждается. После этого содержание элементов может быть определено по эмиссионным спектрам с использованием калибровочных стандартов.

Применение метода ИСП для измерения концентрации фосфорсодержащих ИСО хорошо отработано. Когда фосфонатные ИСО и ИСО на основе эфиров фосфорной кислоты стали замещать на полимерные, метод ИСП продолжили применять, так как многие полимерные ИСО «помечены» атомами фосфора для того, чтобы концентрацию ИСО в воде можно было измерять традиционными методами [206]. Необходимо отметить, что мечение полимерных ИСО приводит к увеличению их стоимости. Также мечение ИСО атомами фосфора (как и другими метками) зачастую приводит к ошибкам при измерении концентрации ИСО из-за неравномерного распределения меток по полимерным молекулам ИСО.

Методом ИСП измеряют общую концентрацию фосфора в анализируемой пробе (метод «не различает» источник фосфора). В воде из нефтепромысловых систем, кроме «помеченных» фосфором полимерных молекул ИСО, источниками фосфора могут быть горная порода пласта, другие реагенты нефтепромысловой и буровой химии, например ингибиторы коррозии [206]. Принимая во внимание низкое содержание фосфора в молекулах полимерных ИСО, которое сопоставимо с природной концентрацией фосфора в пластовых водах ($\sim 0,1$ мг/дм³), следует признать, что в определенных случаях ИСП не является надежным методом измерения концентрации полимерных ИСО в воде.

В [211] проводили керновые исследования для оценки потенциальной возможности ухудшения коллекторских свойств пласта из-за снижения проницаемости, а также для определения времени удерживания ИСО на породе пласта. В исследованиях использовали следующие ИСО: моноэтаноламин фосфат (МЭАФ), нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФК), диэтилентриамин-пента (метиленфосфоновая кислота) (ДЭТАПМФК), бис-(гексаметилен)триамин тетраметиленфосфоновая кислота (БГМТАТМФК). ИСО прокачивали через образец керна с последующим вымыванием водой. Для определения времени удерживания ИСО проводили анализ концентрации ингибитора в выходящей из керна воде в зависимости от прокаченного через керна объема воды. Концентрацию ИСО измеряли методом ИСП. Для реагентов ДЭТАПМФК и БГМТАТМФК предел обнаружения составил 6 мг/дм³.

На текущий момент применение *иммунологического анализа* не нашло широкого распространения для измерения концентрации ИСО в воде. Метод основан на использовании иммуноферментной технологии, при которой молекулы полимера «помечают» специальными антителами [212–214] – метка прикрепляется к полимерной молекуле при проведении полимеризации. При этом метка должна быть стабильна при высоких температурах и в широком диапазоне pH. Иммуноферментная метка позволяет измерить концентрацию полимерного ИСО без мешающего влияния других компонентов или загрязнителей. В качестве примера можно привести технологию ACCENT™ Traceable scale inhibitors system компании Dow Oil&Gas, которая позволяет измерять концентрацию полимерного ИСО в воде нефтяных и газовых месторождений. Так как метод иммунологического анализа не связан со спектрофотометрией, качество воды не имеет значения [214].

Измерение концентрации полимерного ИСО выполняют следующим образом. Пробу воды разбавляют буферным раствором и добавляют в пробирку с иммуноферментным реагентом. По истечении времени, необходимого для реакции, в колбу помещают специальную тест-полоску, на которой проявляются две красные линии. Эти линии показывают, что концентрация ИСО ниже, равна или выше концентрации, на которую рассчитана тест-полоска. В случае если верхняя полоска темнее нижней,

концентрация ИСО в образце выше концентрации тест-полоски (2, 5 или 10 мг/дм³). Если нижняя полоска темнее верхней, концентрация ИСО в образце ниже концентрации тест-полоски. Если интенсивность окраски полосок одинакова, то концентрация ИСО в образце равна концентрации тест-полоски [214]. Как было отмечено выше, мечение ИСО, в том числе иммуноферментной меткой, увеличивает его стоимость.

ВЭЖХ находит широкое применение во многих областях промышленности, в том числе в качестве метода анализа реагентов нефтепромысловой химии, в частности для измерения концентрации полимерных ИСО [215–217].

ВЭЖХ с УФ-детектированием подходит для измерения концентрации полимерных ИСО в тех случаях, когда молекулы ИСО содержат (или помечены) функциональные группы, обладающие хромофорными свойствами. Многие полимерные ИСО содержат хромофорные группы в своей структуре, мечения таких ИСО не требуется. Также для определения концентрации ИСО может быть использован рефрактометрический, масс-спектрометрический и лазерный светорассеивающий детекторы.

В последние годы в практику ВЭЖХ входит другой универсальный высокочувствительный детектор – детектор заряженного аэрозоля (ДЗА) [206, 218–221]. ДЗА является неспецифичным детектором и обеспечивает позитивный отклик для любого вещества, прошедшего через коронирующий электрод. Это позволяет использовать данный метод для измерения концентрации различных видов полимерных ИСО в различных средах. Чувствительность метода по полимерным ИСО ~ 1 мг/дм³ [206].

В [222] методом гель-проникающей хроматографии проводили анализ концентрации двух полимерных ИСО – полиакрилата и полисульфоната. Анализ выполняли на жидкостном хроматографе Dionex HPLC, который был укомплектован двумя хроматографическими колонками TSK-GEL с разным размером пор, что позволяло разделять полимерные молекулы с молекулярным весом от 5 до 500 кДа. В работе использовали УФ-детектор, работающий на длине волны 193 нм.

В [206] сообщается, что при использовании ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектором предел обнаружения полимерного ИСО составил 1 мг/дм³.

Достоинства и недостатки описанных методов, а также их пределы обнаружения приведены в табл. 7.2. Необходимо отметить, что МЭК полимерных ИСО обычно не ниже 2–3 мг/дм³. Это означает, что разработка методов измерения концентрации полимерных ИСО с пределом обнаружения ниже 1 мг/дм³ нецелесообразна.

Таблица 7.3

Методы измерения концентрации полимерных ингибиторов солеотложений в воде

Метод	Предел обнаружения, мг/дм ³	Достоинства метода	Недостатки метода
ФВР	< 1,0	Короткое время анализа, недорогое оборудование, возможность проведения анализа в полевых условиях	Необходима пробоподготовка. Метод неспецифичен для полимерных ИСО
Нефелометрия с гиамном 1622	1,0	Короткое время анализа, недорогое оборудование, возможность проведения анализа в полевых условиях	Необходима пробоподготовка для удаления мешающих веществ. Метод неспецифичен для полимерных ИСО
ИСП	0,5	Короткое время анализа, точное измерение концентрации фосфора	Дорогостоящее аналитическое оборудование, метод неспецифичен для полимерных ИСО, необходимо наличие фосфора в молекулах ИСО («мечение»)
Иммунологический анализ	0,5	Короткое время анализа, недорогое оборудование, возможность проведения анализа в полевых условиях	Необходимо «мечение» ИСО специфическими функциональными группами
ВЭЖХ-УФ, ВЭЖХ-ДЗА	1,0	Метод применим для полимерных ИСО разного типа. Точное измерение концентрации активной основы ИСО	Дорогостоящее аналитическое оборудование

7.3 Организация системы борьбы с отложением солей на нефтегазодобывающем предприятии

Для предотвращения отложения солей на предприятии должна существовать система планирования и выполнения мероприятий по защите оборудования от солеотложений. В рамках данной системы должны быть разработаны критерии оценки эффективности проводимых мероприятий. В данном разделе приведен пример системы борьбы с солеотложением, реализованной на одном из нефтегазодобывающих предприятий Западной Сибири.

Первый шаг планирования – выявление «солевого фонда» предприятия, то есть тех скважин, где отложения солей уже наблюдали или где высока вероятность их образования. Отнесение скважин к солевому фонду проводили на основе установленных критериев. Так, в дочерних обществах ПАО «Газпромнефть» скважины относят к солевому фонду на основании рекомендаций, изложенных в методических указаниях (МУ) [223]. По МУ все скважины предприятия делят на три категории: С-1 (отсутствие солевых отложений), С-2 (наличие солевых отложений), С-3 (высокая интенсивность солевых отложений), в солевой фонд входят скважины категорий С-2 и С-3. К категориям С-2 и С-3 относят скважины:

- в которых происходят отказы любого вида подземного оборудования по причине солевых отложений (С-2);

- в которых наблюдаются отложения солей на подземном оборудовании по данным подъема, демонтажа УЭЦН, по результатам дефектации УЭЦН (С-2);

- в которых доля солевых отложений в общем составе твердых отложений на УЭЦН по результатам разбора превышает 20 % (С-2);

- для которых расчет по программе прогноза солевых отложений показывает возможность солевых отложений и снижение межремонтного периода ниже среднего по предприятию (С-2);

- в которых период между ремонтами по причине «солевые отложения» не превышает 100 сут. (С-3);

- для которых расчет по программе прогноза солевых отложений показывает высокую интенсивность отложений и снижение межремонтного периода по причине «отложение солей» ниже 100 сут. (С-3).

Солевой фонд предприятия определяли в соответствии с указанными МУ.

Для прогнозирования возможности отложения солей в УЭЦН использовали компьютерную программу «OLI Studio» (OLI Systems, Inc.).

Для мониторинга работы УЭЦН и скважин использовали следующие параметры: обводненность продукции скважины, добыча жидкости, суммарный динамический напор насоса, давление на приеме насоса, температура масла двигателя, частота и ток УЭЦН. На основе анализа тенденций изменения этих параметров принимали решение о необходимости проведения солянокислотной обработки (СКО) для удаления солеотложений. Успешный результат СКО являлся одним из критериев отнесения скважины к солевому фонду.

При отказе УЭЦН по причине «отложение солей» в течение 100 сут. с момента запуска УЭЦН скважину относят к солевому фонду. На ней планируют мероприятия по защите оборудования от солеотложений (применение ИСО). При наработке на отказ (ННО) от 100 до 200 сут. и отказе по причине «отложение солей» скважину также относят к солевому фонду, однако для принятия решения о применении ИСО проводят сравнение затрат на СКО с затратами на ингибирование. При ННО более 200 сут. и отказе по причине «отложение солей» скважину относят к солевому фонду, но не применяют ИСО, а периодически проводят СКО.

При использовании описанных выше критериев отнесения скважин к солевому фонду предприятие сталкивается с ситуацией, когда скважина, однажды попав в солевой фонд, фактически не может быть выведена из него. Это ведет к постоянному увеличению солевого фонда, что приводит к сложности его контроля, а также дополнительным затратам на мероприятия по борьбе с солеотложением. В качестве критерия вывода скважины из солевого фонда предложено время целевой ННО УЭЦН, которое на предприятии составляло 506 сут. Основными причинами отказов на добывающих скважинах Западной Сибири являются механические примеси в добываемой продукции и выработка ресурса оборудования [187, 224]. При достижении времени целевой ННО существует большая вероятность отказа по причинам, не связанным с отложением солей в УЭЦН, и, следовательно, про-

должение работ по защите УЭЦН от солеотложений экономически нецелесообразно.

Выбор ИСО проводили с учетом состава попутно добываемой воды статическим (NACE Standard TM0374-2016 [225]) и динамическим методами при 86 °С (пластовая температура) и 120 °С (температура корпуса ПЭД). В ходе лабораторных испытаний был подобран эффективный ИСО, удовлетворяющий требованиям по температуре замерзания для условий Западной Сибири, термостабильности, совместимости с пластовыми жидкостями, коррозионной активности товарной формы и др. МЭК ИСО была определена динамическим методом и составила 5 мг/дм³.

Для предотвращения образования солеотложений была применена технология периодической подачи раствора ИСО в затрубное пространство скважин. Пробы воды из скважин для измерения концентрации ИСО отбирали на 2-й, 4-й и 6-й день после обработки. Концентрацию ИСО в воде измеряли по методике, описанной в разделе 7.2. Данная методика обладает рядом преимуществ по сравнению с аналогичными [226–229], а именно: возможность визуального контроля полноты перехода фосфонат-иона в фосфат-ион при перманганатом окислении, устранение мешающего влияния эмульгированных нефтепродуктов и механических примесей при кипячении с перманганатом и последующей фильтрацией образца. Применение данной методики позволило добиться снижения минимальной определяемой концентрации ИСО с 5 до 1 мг/дм³.

При проведении ОПИ технологии периодической подачи раствора ИСО в затрубное пространство было отмечено, что время выноса ИСО с концентрацией $\geq$ МЭК увеличивается при неизменной массе закачанного реагента с увеличением объема закачиваемого раствора. Данный эффект связан с распределением (размыванием) «пробки» раствора ИСО при движении через жидкость в затрубном пространстве до приема УЭЦН. В настоящее время для обработок используют 1–2 м³ раствора с концентрацией, зависящей от количества ИСО. Для удаления солеотложений из насосного оборудования применяют СКО.

Оценку эффективности мероприятий по борьбе с солеотложениями проводили на основании разработанных показателей. В качестве таких показателей приняты: соблюдение графика обра-

боток; концентрация ИСО в водной фазе продукции скважины на день, предшествующий обработке; отсутствие отказов на защищаемых скважинах по причине «отложение солей» в период ингибирования при ННО менее целевой; отсутствие «ухудшений» параметров работы УЭЦН, устраненных при СКО. Разработка и внедрение данных показателей позволили контролировать эффективность проводимых мероприятий.

Наряду с разработкой и применением показателей эффективности важным параметром системы борьбы с солеотложениями являлся регулярный мониторинг фонда добывающих скважин в целом. Для реализации такого мониторинга регулярно проводили расчет индексов насыщения, контролировали изменение химического состава водной фазы добывающих скважин. Контроль параметров работы УЭЦН и скважины проводили в автоматизированном режиме с применением программно-вычислительных модулей. В случае выявления отказа по причине «отложение солей» на скважине, не входящей в солевой фонд, данная скважина становилась кандидатом для включения в солевой фонд. Анализ фонда скважин по данным показателям проводили ежемесячно и по его результатам обновляли солевой фонд.

Внедрение описанной системы позволило снизить количество скважин солевого фонда с 256 до 146 (был применен критерий вывода скважин из солевого фонда) за 2016 г. Реализация последующих оптимизационных мероприятий привела к снижению количества скважин солевого фонда до 9 к середине 2017 г., при этом объемы потребляемого ИСО были сокращены с 540 т в 2016 г. до ~ 150 т в 2017 г. и до ~ 43 т в 2018 г.

Глава 8. Удаление солеотложений

Из практики работы нефтедобывающих предприятий хорошо известно, что зачастую предотвратить образование солеотложений проще и дешевле, чем удалить уже образовавшиеся солеотложения.

Удаление минеральных отложений является дорогостоящим (и трудоемким) процессом из-за следующих факторов:

- потери в добыче нефти в результате простоя оборудования;
- затраты на замену оборудования, вышедшего из строя в результате образования солеотложений и не подлежащего ремонту и восстановлению;
- затраты на работы по разборке, очистке и сборке очищаемого оборудования;
- затраты, связанные с использованием дополнительного оборудования, приспособлений и реагентов;
- затраты по утилизации удаленных твердых веществ или отработанных химических реагентов.

Для удаления солеотложений применяют различные технологии, которые можно разделить на химические (применение специальных реагентов-растворителей солеотложений) и механические (удаление солеотложений механическими способами). Все более широкое распространение находят комбинированные методы удаления отложений солей, которые сочетают механическое воздействие с растворяющей способностью реагентов.

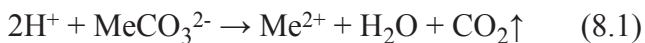
Выбор технологии удаления солеотложений определяется химическим составом, массой и плотностью образовавшихся солеотложений, а также местом их образования. Правильный выбор технологии позволяет провести работы по удалению солеотложений с высокой эффективностью при малом времени простоя скважины или другого оборудования.

8.1. Химические методы удаления солеотложений

В зависимости от химического состава минеральных отложений применяют различные химические реагенты и технологии их удаления.

8.1.1. Удаление карбонатных отложений

Наиболее часто встречающимися в нефтяной и газовой промышленности карбонатными отложениями являются кальцит (CaCO_3) и сидерит (FeCO_3). Карбонатные отложения растворяются в различных кислотах по реакции



где Me – двухвалентный металл.

Для растворения карбонатных отложений используют органические и неорганические кислоты.

Соляная кислота (HCl) является наиболее эффективным и дешевым растворителем для карбонатных отложений. Обычно HCl используют в концентрации 5–20 %. HCl проявляет сильную коррозионную активность по отношению к внутрискважинному оборудованию. В частности, она растворяет хромированное напыление с деталей оборудования, поэтому при наличии хромированных деталей использовать соляную кислоту не рекомендуется. При контакте с нержавеющей сталью HCl может вызывать хлоридное растрескивание, при контакте с нефтью может образоваться нефтяной шлам. Продукты реакции кислоты с нефтью нарушают технологический процесс подготовки нефти.

Фосфорную кислоту (H_3PO_4) также применяют для удаления карбонатных отложений. В сравнении с HCl растворение карбонатов в фосфорной кислоте происходит медленнее. Фосфорная кислота формирует защитную фосфатную пленку на поверхности стали, которая снижает скорость коррозии. При растворении кальцита возможно образование нерастворимого фосфата кальция. Для предотвращения образования фосфата кальция необходимо поддерживать низкий pH, поэтому при проведении обработок фосфорную кислоту берут в избытке.

Сульфаминовая кислота ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$) растворяет карбонатные отложения медленнее, чем соляная, но быстрее, чем фосфорная. Коррозионная активность сульфаминовой кислоты меньше, чем HCl. Сульфаминовую кислоту применяют для обработок оцинкованного оборудования.

Уксусная кислота (CH_3COOH) растворяет карбонатные отложения медленнее, чем минеральные кислоты, но она образу-

ет устойчивые хелатные соединения с ионами железа и кальция при низком pH. Коррозионная активность уксусной кислоты значительно меньше, чем у минеральных кислот. Уксусная кислота не оказывает негативного воздействия на алюминиевые сплавы и сплавы из нержавеющей стали.

Гликолевая кислота (HOCH_2COOH) (гидроксиуксусная) по своим свойствам очень похожа на уксусную кислоту. Она обладает лучшей хелатообразующей способностью по кальцию и железу в сравнении с уксусной кислотой, однако стоимость гликолевой кислоты значительно выше.

Лимонная кислота ($(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$) является очень мягким растворителем с низкой коррозионной активностью. Скорость растворения карбонатов существенно ниже по сравнению с HCl. Является сильным хелатообразующим веществом, поэтому иногда ее используют в качестве регулятора содержания железа при проведении кислотных обработок.

Растворяющая способность кислот по карбонату кальция приведена в таблице 8.1.

Таблица 8.1

Растворяющая способность кислот по карбонату кальция

Кислота	Концентрация кислоты, % мас.	Масса растворяемого CaCO_3 , кг/дм ³
Фосфорная	15	0,25
Соляная	15	0,22
Сульфаминовая	15	0,17
Уксусная	15	0,13
Лимонная	15	0,12
Гликолевая	15	0,10

Использование кислот для удаления солеотложений может привести к коррозии оборудования, водородному и хлоридному растрескиванию. Для снижения скорости коррозии к кислотам добавляют ингибиторы коррозии. Ингибиторы коррозии для кислотных обработок должны быть стабильными при высоких концентрациях кислотных растворов, при низком pH, высокой температуре, а также должны эффективно предотвращать коррозию. Примером используемых ингибиторов кислотной корро-

зии могут служить четвертичные аммониевые соли, пропаргиловый спирт, коричный альдегид, α -алкенилфенолы. Необходимо отметить, что при введении в раствор кислоты различных добавок, например поверхностно-активных веществ (ПАВ), эффективность ингибитора коррозии может снизиться. Оценка коррозионной активности ингибированной кислоты проводится в лабораторных условиях.

Для растворения карбонатных отложений часто используют не индивидуальные кислоты, а смеси неорганических и органических кислот (СНОК). Основой таких смесей обычно является водный раствор фосфорной кислоты (5–20 % мас. H_3PO_4), к которому в различных соотношениях добавляют муравьиную, уксусную и лимонную кислоты, ПАВ, ингибитор кислотной коррозии и другие вещества. СНОК позволяют увеличить растворяющую способность по сравнению с индивидуальными кислотами, снизить коррозионную активность растворов и повысить скорость растворения солей отложений. Растворяющая способность 1 дм^3 типичного СНОК составляет $\sim 260 \text{ г CaCO}_3$, скорость растворения зависит от температуры, плотности отложений и перемешивания. На рис. 8.1 приведена зависимость потери массы образца карбонатных отложений при растворении от времени при 30 и 60 °С (растворение в лабораторных условиях без перемешивания).

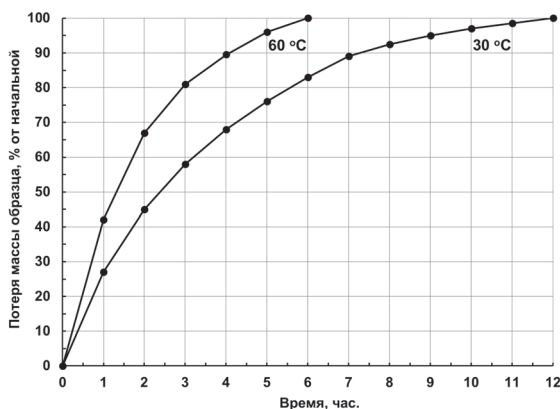


Рис. 8.1. Зависимость потери массы образца карбонатных отложений при растворении от времени при 30 и 60 °С (без перемешивания)

Одним из компонентов СНОК и кислотных составов являются регуляторы содержания железа. При удалении солеотложений кислотные составы и СНОК обогащаются ионами Fe (II) и Fe (III), источниками которых являются продукты коррозии и FeCO_3 . По мере растворения отложений pH повышается, что приводит к осаждению малорастворимых гидроксидов железа (II) и (III). Осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ начинается при pH выше 2, а $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при pH выше 7. Учитывая, что pH отработанных кислотных составов редко поднимается выше 6, образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$ можно пренебречь. Образование $\text{Fe}(\text{OH})_3$ может ухудшить проницаемость пласта. Также реакция ионов железа (III) с полярными группами нефти приводит к образованию нефтяного шлама. Нефтяной шлам вызывает заклинивание вращающихся деталей ЭЦН, закупорку НТК и выкидных линий скважин, а также сбои в подготовке нефти на УПН.

В нефтяной промышленности применяют три класса регуляторов железа.

Хелатообразующие реагенты образуют с ионами железа устойчивые комплексные соединения и предотвращают образование $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В качестве хелатообразующих регуляторов содержания железа используют лимонную, уксусную, молочную кислоты, ЭДТА и др.

Железовосстанавливающие реагенты восстанавливают ионы железа (III) до ионов железа (II). Использование восстановителей в качестве регуляторов железа было применено компанией Dowell Schlumberger, использовавшей для этого эриторбовую кислоту – стереоизомер аскорбиновой кислоты. На сегодняшний день в качестве железовосстанавливающих реагентов используют:

- ионы металлов в низшей степени окисления (например, ионы олова (II) или меди (I));
- йодиды или йод;
- органические кислоты-восстановители (например, муравьиная, тиогликолевая, аскорбиновая кислоты).

Противошламовые ПАВ представляют собой смеси, включающие алкиларилсульфоновую кислоту или ее соль, ацетиленовый спирт и алкилдифенилоксид сульфоновой кислоты. Данные вещества при введении в состав для кислотной обработки помогают предотвратить образование эмульсий и нефтяного шлама.

Гидрофильные ПАВ применяют как в составе СНОК, так и в качестве отдельного реагента. Основной задачей ПАВ является удаление углеводов с поверхности карбонатных отложений для облегчения доступа к ним кислоты и увеличения эффективности обработки. Также в качестве реагентов для удаления углеводородных отложений могут применяться органические растворители на ароматической или алифатической основе, например бутилцеллозольв.

До начала операций по удалению солеотложений необходимо убедиться, что кислотный состав (или СНОК) обладает необходимыми технологическими свойствами. Для этого проводят лабораторные испытания на коррозионную активность, совместимость с нефтью и пластовой водой, эмульгирующую способность.

Технология кислотной обработки скважины включает ряд последовательных операций, первая из которых определение места образования солеотложений (ПЗП, УЭЦН или НКТ). При образовании солеотложений в ПЗП или УЭЦН происходит снижение дебита скважины. Характерным признаком образования солеотложений в УЭЦН является нестабильная работа УЭЦН, например подклинивание. Если солеотложения образовались в НКТ, то наиболее эффективным способом установления их местоположения и количества является использование профилометра, который позволит установить точное место образования отложений по стволу скважины, а также оценить их количество по уменьшению текущего внутреннего диаметра НКТ. Более простым способом является спуск в скважину шаблона, который позволит как минимум определить место образования солеотложений.

После этого на основании данных табл. 8.1 выбирают количество кислоты, необходимое для проведения обработки. Объем кислоты берут в 20–50 %-м избытке. При проведении обработки УЭЦН объем кислоты должен быть достаточным для заполнения внутренних секций насоса. Подготовительные мероприятия включают завоз реагентов и оборудования на скважину, расстановку техники, подключение и опрессовку нагнетательных линий.

Солеотложения из ЭЦН и НКТ удаляют способом, получившим название кислотная ванна. Кислотная ванна может быть проведена прямой и обратной закачкой. Прямая закачка – это закачка через НКТ, обратная – через затрубное пространство скважины. При прямой закачке кислотной ванны в НКТ предварительно закачивают определенный объем раствора ПАВ или органического растворителя для удаления углеводородов и обеспечения контакта кислотного состава с солеотложениями. Объем и скорость закачки должны обеспечивать эффективное перемешивание и необходимое время контакта ПАВ с оборудованием – не менее 10 мин. (необходимое время контакта устанавливают при лабораторных исследованиях). Далее в НКТ закачивают расчетный объем кислотного состава (при необходимости продавливают кислотный состав до места нахождения солеотложений нефтью или водой) и оставляют скважину на реагирование. Для растворов соляной кислоты рекомендованное время реагирования составляет 0,5–1,0 ч, для органических кислот – 2,0–3,0 ч. По истечении времени реагирования скважину промывают водой через затрубное пространство или через НКТ.

Обратную закачку кислотной ванны проводят через затрубное пространство скважины при работающем ЭЦН. Сначала в затрубное пространство закачивают раствор ПАВ или органического растворителя, далее – кислотный состав. Для увеличения времени контакта реагентов с отложениями целесообразно на время обработки снижать подачу ЭЦН или, при наличии обратного клапана, после доведения кислотного состава до места нахождения солеотложений, останавливать УЭЦН.

Недостатком кислотной ванны является возможность попадания механических примесей и не растворившихся продуктов коррозии с внутренней поверхности НКТ в рабочие органы УЭЦН.

Допускается утилизация отработанных кислотных составов в нефтесборные коллекторы при условии повышения на это время дозировки ингибитора коррозии. Предпочтительной является утилизация отработанных кислотных составов на специально организованных полигонах.

Об эффективности мероприятий по удалению солеотложений судят по снижению давления на приеме ЭЦН, увеличению добычи жидкости, а также по снижению частоты и тока УЭЦН.

Выбор метода борьбы с отложением солей (предупреждение образования или удаление образовавшихся отложений) должен быть экономически обоснован. Поясним данное утверждение на примере. На скважине отмечаются осложнения, связанные с отложением солей, через 200 сут. с начала эксплуатации, а именно:

- снижение подачи более 20 % от первоначального установившегося режима;
- остановка УЭЦН по причине «клин»;
- частые остановки УЭЦН по причине «защита от перегруза».

Возможны два альтернативных решения для предупреждения или устранения описанных осложнений:

- защита скважины от отложения солей ИСО, который необходимо применять с начала эксплуатации (то есть 200 сут.);
- удаление солеотложений из УЭЦН с помощью обработки УЭЦН кислотой, частота обработок – 1 раз через каждые 200 сут.

Дебит скважины по воде составляет $100 \text{ м}^3/\text{сут.}$, дозировка ИСО 30 г/м^3 , затраты на обслуживание дозирующей установки 1 тыс. руб./мес., стоимость ИСО 70 тыс. руб./т. Объем HCl для проведения солянокислотной обработки (СКО) – 1 м^3 , стоимость ингибированной соляной кислоты 20 тыс. руб./ м^3 , затраты на оборудование и персонал подрядной организации за одну обработку 3 тыс. руб.

Стоимость применения ИСО: $100 \text{ м}^3/\text{сут.} \times 30 \text{ г/м}^3 \times 70 \text{ тыс. руб./т} \times 200 \text{ сут.} \times 10^{-6} + 1 \text{ тыс. руб./мес.} \times 6,7 = 48,7 \text{ тыс. руб. за } 200 \text{ сут.}$

Стоимость СКО: $1 \text{ м}^3 \times 20 \text{ тыс. руб./м}^3 + 3 \text{ тыс. руб.} = 23 \text{ тыс. руб. за } 200 \text{ сут.}$

Таким образом, при данных условиях экономическая эффективность СКО в 2,1 раза выше, чем применение ИСО.

Если дебит скважины по воде менее $50 \text{ м}^3/\text{сут.}$, то при прочих равных условиях стоимость применения ИСО становится ниже, чем стоимость СКО.

В качестве примера приведем СКО, выполненное на добывающей скважине Средне-Нюрольского месторождения (Каргасокский район Томской области). Технологические характеристики скважины приведены в табл. 8.2., схема расстановки техники при обработке – на рис. 8.2.

Таблица 8.2

Технологические характеристики скважины для проведения СКО

Тек. забой, м	Перфорация, м		Ø эксплуатац. колонны, мм		Ø НКТ нар., мм	Глубина спуска УЭЦН, м	Дин. уровень, м	Давление на приеме УЭЦН, атм.	Объем затрубного пространства, м ³	
	верх. отв.	ниж. отв.	Нар.	Внут.					от устья до УЭЦН	от УЭЦН до верхних отверстий перфорации
2650	2641	2645	168	150	73	2590	2447	20	35	0,9

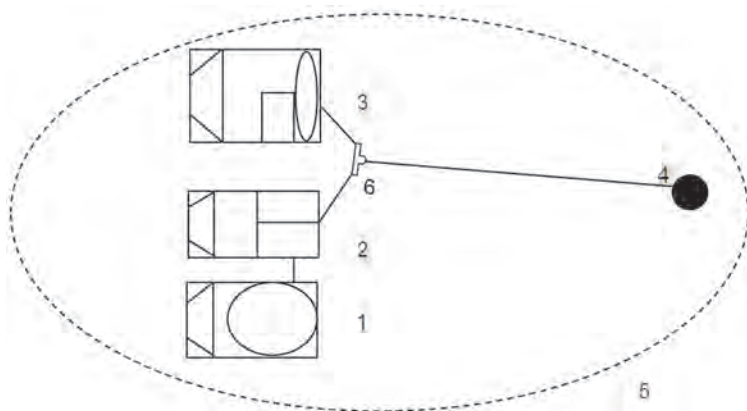


Рис. 8.2. Схема расстановки техники при СКО:

1 – автоцистерна с раствором продажной жидкости; 2 – агрегат ЦА-320 для закачки растворов в скважину; 3 – кислотный агрегат СИН-32 для закачки раствора соляной кислоты в скважину; 4 – обрабатываемая скважина; 5 – опасная зона; 6 – тройник

До начала работ была произведена расстановка техники и обвязка наземного оборудования скважины. В целях обеспечения безопасности техника была установлена на расстоянии не менее 10 м от скважины кабинами от устья с наветренной стороны, расстояние между машинами составляло не менее 1 м. Была проверена исправность центральной задвижки фонтанной арматуры скважины. На патрубок внешнего затруба было установлено быстросъемное соединение, произведен монтаж нагнетательной линии с обратным клапаном; нагнетательная линия была опрессована водой на 1,5-кратное ожидаемое рабочее давление.

На время обработки УЭЦН не отключали. Кислотным агрегатом СИН-32 закачали 1 м³ 5 %-го водного раствора HCl в затрубное пространство при закрытой задвижке внутреннего затруба. Через 10 мин. агрегатом ЦА-320 закачали 1 м³ подтоварной воды для удаления остатков HCl с наружной поверхности НКТ и внутренней поверхности эксплуатационной колонны. После этого при постоянном контроле параметров работы УЭЦН (температуры ПЭД, давления на приеме насоса, частоты тока и загрузки) из скважины откачали ~ 3,9 м³ (1 м³ HCl + 1 м³ подтоварной воды + 1,9 м³ жидкости в затрубном пространстве) жидкости для удаления кислоты из затрубного пространства. Откачку проводили на пониженной частоте тока УЭЦН. Контроль удаления кислоты из затрубного пространства вели по результатам анализа pH проб воды, отобранных на устье скважины. После отбора кислоты (pH > 5,5) провели плавный возврат частоты тока УЭЦН с целью снижения давления на приеме УЭЦН до рабочих значений.

Для удаления солеотложений из ПЗП проводят кислотную ванну ПЗП. До начала обработки ПЗП и скважину очищают от механических примесей, АСПО, продуктов коррозии. Для этого применяют скрепперование колонны, нормализацию забоя, промывку скважины и др. Измеряют приемистость скважины по воде; приемистость должна быть > 100 м³/сут. при давлении закачки меньше, чем давление гидроразрыва пласта. Затем в скважину закачивают раствор ПАВ или органического растворителя для удаления углеводородов и обеспечения контакта кислотного состава с солеотложениями, и далее – кислотный состав или СНОК (закачку можно проводить через НКТ или через затрубное пространство скважины, однако предпочтительным спосо-

бом является подъем УЭЦН и спуск в скважину технологических НКТ до верхних отверстий перфорации). После этого закрывают затрубную задвижку (при закачке через НКТ) или трубную задвижку (при закачке через затрубное пространство), продавливают кислотный состав вглубь пласта на 1–2 м технической водой и оставляют скважину на реагирование на 1,0–2,0 ч при использовании раствора соляной кислоты и на 3,0–6,0 ч при использовании растворов органических кислот или СНОК.

Объем раствора ПАВ (или органического растворителя) рассчитывают по формуле

$$V_{\text{ПАВ}}(\text{м}^3) = \frac{\pi \cdot (d_{\text{ОК}} + 4)^2}{4} \cdot h_{\text{П}} \quad (8.2)$$

где $d_{\text{ОК}}$ – внутренний диаметр обсадной колонны, м; $h_{\text{П}}$ – длина интервала перфорации, м.

Объем кислотного состава рассчитывают по формуле

$$V_{\text{К}}(\text{м}^3) = \frac{\pi \cdot (2 \div 4)^2}{4} \cdot h_{\text{П}} \quad (8.3)$$

Объем продавочной воды равен объему НКТ, объему затрубного пространства или объему технологических НКТ – в зависимости от того, как проводят закачку. Скорость закачки всех растворов 0,06–0,40 м³/мин.

Если приемистость скважины из-за образования солеотложений в ПЗП низкая (< 10 м³/сут.), то раствор ПАВ (органического растворителя), не закачивают, а объем кислотного раствора может быть уменьшен до 0,1–0,2 м³.

Об эффективности удаления солеотложений из ПЗП судят по увеличению (восстановлению) дебита скважины по жидкости.

В тех случаях, когда применение кислотных составов невозможно из-за риска повредить внутрискважинное оборудования в результате коррозии или при несовместимости пластовой воды или нефти с кислотными составами (шламо-, осадкообразование), применяют хелатообразующие вещества: соли ЭДТА или других аминокислот, способных образовывать комплексы с ионами Ca^{2+} и Fe^{2+} . В целом растворы хелатообразующих веществ редко используют для удаления

карбонатных отложений, что связано с их высокой стоимостью, а также существенно большим временем реакции по сравнению с кислотами.

Ниже приведены примеры применения СНОК.

Удаление солеотложений из ГЗУ «Спутник» на Талинском месторождении. На многих ГЗУ «Спутник» наблюдались частые заклинивания кареток ПСМ в результате образования солеотложений (глава 1, рис. 1.14). По результатам химического анализа было установлено, что солеотложения на ~ 80 % состоят из карбоната кальция. Одну из ГЗУ, где произошло заклинивание каретки ПСМ в результате отложения солей, обработали 6 %-м водным раствором СНОК, который закачали через затрубную задвижку добывающей скважины. Использование добывающей скважины для закачки раствора СНОК было вызвано отсутствием других доступных точек подключения к ГЗУ. Время реагирования составило 1,5 ч. После обработки солеотложения на участках, доступных для осмотра, отсутствовали, работоспособность ПСМ была полностью восстановлена.

Удаление солеотложений из ПЗП добывающей скважины Ван-Еганского месторождения. Одну из добывающих скважин в плановом порядке обрабатывали ИСО по технологии закачки реагента в пласт. До начала обработки измерили приемистость скважины по воде. Приемистость составила < 10 м³/сут. при давлении закачки 160 атм. После закачки в ПЗП 0,2 м³ товарной формы СНОК с последующим реагированием в течение 3 ч приемистость увеличилась до 110 м³/сут. при давлении закачки 120 атм. Дебит скважины по жидкости после обработки СНОК и ИСО увеличился с 90 до 128 м³/сут., что связано с удалением карбонатных отложений из ПЗП.

Удаление солеотложений из скважины ППД Ван-Еганского месторождения. Добывающую скважину переводили в нагнетательный фонд. При переводе была установлена недостаточная (< 50 м³/сут.) приемистость скважины. Было решено обработать скважину растворителем солеотложений (СНОК). На первом этапе через затрубную задвижку в скважину закачали 0,2 м³ товарной формы СНОК и продавили в ПЗП на ~ 2 м. По завершении продавки скважину закрыли на 5 ч для реагирования. После этого скважину промыли технической водой (около двух объемов

НКТ) для удаления СНОК и продуктов реакции. В результате обработки приемистость увеличилась до 130 м³/сут. при давлении закачки 110 атм. Такая приемистость была признана недостаточной для скважины ППД, поэтому обработку повторили. После второй обработки приемистость скважины увеличилась до 216 м³/сут. при давлении закачки 150 атм.

8.1.2. Удаление сульфатных отложений

Основными видами сульфатных отложений в нефтепромысловых системах являются сульфат кальция в виде гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или ангидрита (CaSO_4), целестин (SrSO_4) и барит (BaSO_4). Химические реагенты относительно легко растворяют сульфат кальция, барит мало растворим даже в сильных кислотах.

Широко используемыми реагентами для удаления сульфатных отложений являются хелатообразующие вещества. Наибольшей эффективностью обладают 30–50 %-е водные растворы $\text{Na}_4\text{ЭДТА}$ и 10–20 %-е растворы $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$. Сульфат бария в растворах солей ЭДТА практически не растворяется. Основным классом соединений для растворения барита являются соли диэтилентриаминпентауксусной кислоты ($\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$, ДТПА). Структурная формула ДТПА приведена на рис. 8.3.

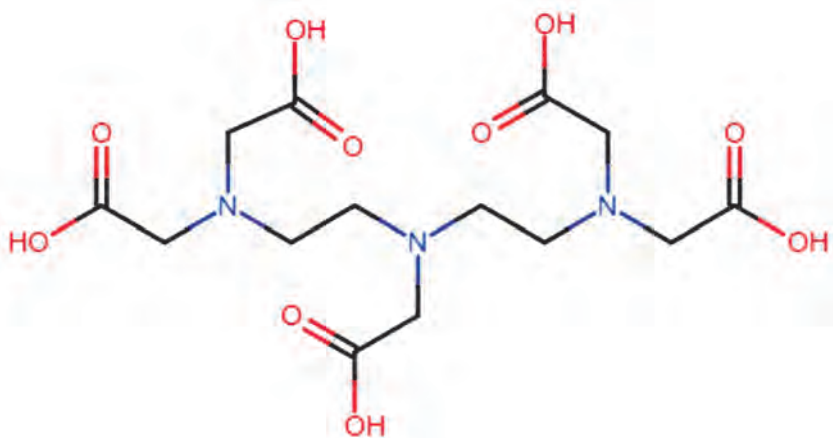


Рис. 8.3. Диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА)

Соли ДТПА представляют собой хелатные лиганды, связывающие ионы Ba^{2+} через атомы кислорода пяти карбоксильных групп, а также через неподеленные пары электронов трех атомов азота с образованием растворимого соединения $[Ba(ДТПА)]^{2+}$. При комнатной температуре растворение барита в ДТПА протекает довольно медленно. Скорость реакции увеличивается с ростом температуры и при интенсивном перемешивании [170].

Сульфат стронция растворяется при применении различных хелатообразующих веществ, например ЭДТА. Так как сульфат стронция часто осаждается совместно с сульфатом бария, в рецептуру растворителя необходимо добавление определенного количества ДТПА [170].

Ниже приведен пример удаления солеотложений $CaCO_3$ и $BaSO_4$ из клапанов регулирования притока «умной» добывающей скважины Пильтун-Астохского месторождения. В пластовой воде Пильтун-Астохского месторождения содержатся кальций (~ 250 мг/дм³), барий (~ 15 мг/дм³) и HCO_3^- (~ 1000 мг/дм³) при незначительной концентрации SO_4^{2-} (~ 10 мг/дм³). Для поддержания пластового давления на этом месторождении используют морскую воду с высокой концентрацией SO_4^{2-} (~ 2500 мг/дм³) и с более высокой, чем в пластовой воде, концентрацией кальция (~ 400 мг/дм³). При прорыве морской воды к добывающей скважине и смешивании ее с пластовой водой началось образование солей $CaCO_3$ и $BaSO_4$ в клапанах регулирования притока, что привело к быстрому – за два месяца – значительному снижению дебита скважины: дебит скважины по нефти снизился с 74,7 до 5,7 м³/сут., то есть на 92 % (глава 1, рис. 1.11, 1.12).

Для удаления солеотложений была проведена обработка скважины растворителем солеотложений на основе ДТПА. Программа обработки скважины приведена в табл. 8.3. Температура в зоне реакции составляла 72 °С. Время реагирования – 12 ч.

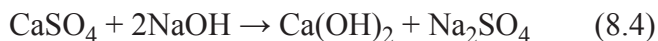
Таблица 8.3

**Программа обработки скважины растворителем
солеотложений на основе ДТПА**

№	Название компонента	Объем за- кач- ки, м ³	Время за- кач- ки, ч	Назначение компонента
1	Разделительная пачка (подготовленная морская вода)	2,4	0,1	Предварительная отмывка нефти и разделение нефти и органического растворителя
2	Органический растворитель (бутилцеллозольв)	2,4	0,1	Удаление органических отложений с поверхности отложенных минеральных солей
3	Разделительная пачка (подготовленная морская вода)	2,4	0,1	Предотвращение смешивания органического растворителя с растворителем солеотложений
4	Растворитель солеотложений	16,1	20,2	Растворение сульфатов и карбонатов
5	Продавочная жидкость (подготовленная морская вода)	14,3	18,0	Доведение растворителя солеотложений до целевого участка

После проведения обработки дебит скважины по нефти увеличился с 5,7 м³/сут. до 47 м³/сут.

Для удаления отложений сульфата кальция также применяют водные растворы гидроксидов натрия и калия в концентрациях 20 и 30 % соответственно. Взаимодействие происходит по реакции

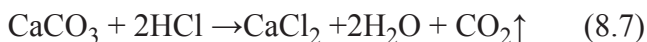


Образующийся в результате реакции гидроксид кальция (Ca(OH)₂) представляет собой неплотную аморфную массу, легко удаляющуюся потоком жидкости. При необходимости образующийся хлопьевидный осадок Ca(OH)₂ удаляют 10–15 %-м водным раствором HCl с образованием растворимого хлорида кальция по реакции



Технология удаления сульфата кальция заключается в закачке 15–20 %-го раствора гидроксида натрия в объеме, равном 2–3 объемам эксплуатационной колонны с последующей циркуляцией в течение 2–3 ч при температуре 40–50 °С. После чего скважину промывают водой с минимальной скоростью вначале и последующим ее увеличением (для удаления Ca(OH)_2). В отличие от гидроксида натрия растворы гидроксида калия (KOH) образуют на поверхности солеотложений продукты, способствующие замедлению процесса растворения, что ограничивает их применение [1].

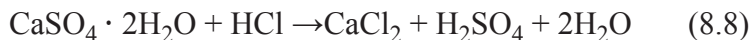
Еще одним способом удаления отложений сульфата кальция является их обработка водным раствором углекислого газа или раствором бикарбоната натрия. При этом, по реакции (8.6), происходит образование карбоната кальция, который удаляют 10–15 %-м водным раствором HCl по реакции (8.7).



Для увеличения скорости протекания реакции (8.6) pH раствора бикарбоната натрия доводят до 10–11 добавлением гидроксида натрия. С ростом температуры растворимость сульфата кальция увеличивается, а карбоната кальция уменьшается. Это означает, что при увеличении температуры равновесие реакции (8.6) смещается вправо (в сторону образования карбоната кальция).

Как видно из уравнений (8.6) и (8.7), удаление сульфатных отложений проводят в две стадии. Кратность отработок зависит от структуры осадка. При воздействии на плотные осадки гипса образующийся на их поверхности CaCO_3 препятствует дальнейшему проникновению реагента, что требует многократной процедуры промывки раствором HCl, поэтому способ удаления гипсовых отложений бикарбонатом натрия широкого распространения не получил [1].

При добавлении 3–4 %-го раствора хлористого аммония или 5–10 %-го раствора хлорида натрия и температуре 60–80 °С отложения гипса могут быть растворены в 10–15 %-м растворе HCl по реакции

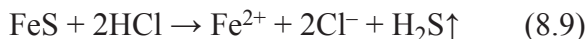


Эффективность растворения повышается при 3–5-кратном избытке кислоты и хорошем перемешивании. Время реагирования составляет 12–24 ч. Недостатком метода является необходимость длительной циркуляции раствора в скважине. Данный метод не применяют для удаления отложений гипса из ПЗП.

8.1.3. Удаление сульфидных отложений

Самым распространенным сульфидным отложением в нефтепромысловых системах является сульфид железа (FeS). Для растворения сульфида железа применяют минеральные и органические кислоты, тетраakis (гидроксиметил) фосфония сульфат и акролеин, использующиеся в качестве бактерицидов, а также хелатообразующие вещества (например, ЭДТА).

Соляная кислота является одним из наиболее эффективных реагентов для растворения (FeS). Сульфид железа взаимодействует с HCl по реакции



В [230] описан состав для удаления сульфидных отложений из нефтепромыслового оборудования. Состав содержит следующие компоненты (% мас): нитрилотриметилфосфоновая кислота 0,2–0,5; хлорид аммония 1,0–1,5; соляная кислота 11,0–17,2; ингибитор парафиноотложения на основе смеси ароматических углеводородов 0,2–0,3; неионогенное ПАВ на основе блоксополимеров окисей этилена и пропилена проксанол-305 0,2–0,3; вода – остальное. Сообщается, что эффективность растворения отложений (состав отложений приведен в табл. 8.4) достигает 98 % за 4 ч.

Таблица 8.4

Состав образцов солеотложений, использовавшихся для оценки эффективности растворителя солеотложений [230]

Образец	Содержание компонентов в образцах отложений, % мас.					
	Сульфид железа	Карбонат кальция	Сульфат кальция	Оксид кремния	Вода	АСПО
1	86,7	6,6	–	0,7	0,6	5,3
2	75,0	6,2	–	5,0	1,2	12,6
3	25,3	66,4	4,3	–	–	4,0
4	50,0	15,7	29,4	–	1,3	3,6

Основными недостатками HCl как растворителя сульфидных отложений являются ее высокая коррозионная активность и выделение сероводорода при реакции. Для снижения коррозионной активности к растворам HCl добавляют ингибиторы коррозии. Выделение сероводорода при проведении работ по удалению сульфидных отложений может стать причиной отравлений. Сероводород повышает вероятность водородного растрескивания стали. Для удаления сероводорода к растворам HCl добавляют поглотители сероводорода. Учитывая высокие риски, связанные с выделением H_2S , использование соляной кислоты нашло ограниченное применение при удалении сульфидных отложений.

При повышенных температурах для удаления сульфидных отложений возможно применение менее коррозионно активных по сравнению с HCl кислот: муравьиной, тиогликолевой, глиоксальной и малеиновой [170].

Акролеин (пропеналь, акриловый альдегид) применяют в нефтяной и газовой промышленности в качестве поглотителя сероводорода и бактерицида. Структурная формула акролеина приведена на рис. 8.4.

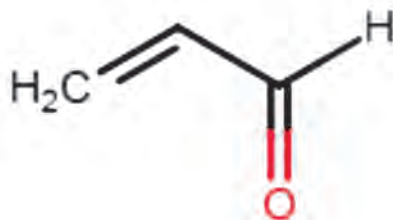
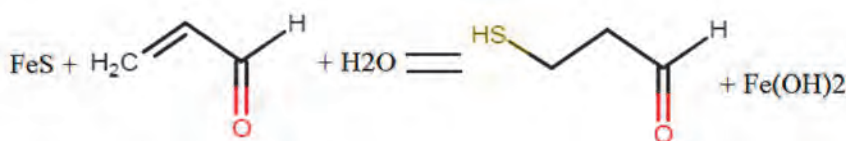


Рис. 8.4. Акролеин (пропеналь, акриловый альдегид)

В последнее время акролеин находит применение в качестве растворителя сульфидных отложений. Реакция растворения сульфида железа акролеином:



(8.10)

В [231, 232] указывается, что реакция (8.10) проходит при pH 6–8 и температуре 20–65 °С. При растворении сульфидных отложений акролеином сероводород не образуется. Акролеин обладает низкой коррозионной активностью. Это означает, что при обработках отсутствует необходимость добавления ингибиторов коррозии и поглотителей сероводорода. Об успешных обработках скважин системы ППД акролеином сообщается в [233, 234]. Акролеин обладает высокой токсичностью, поэтому при его применении необходимо строго соблюдать меры по охране труда и окружающей среды.

Тетракис (гидроксиметил) фосфоновые соли растворяют сульфиды железа с образованием ярко-красного водорастворимого комплекса. Примером часто применяемого реагента для удаления сульфидных отложений является тетракис (гидроксиметил) фосфония сульфат (THPS), применяемый в нефтепромысловых системах в качестве неокисляющего бактерицида. Структурная формула THPS приведена на рис. 8.5.

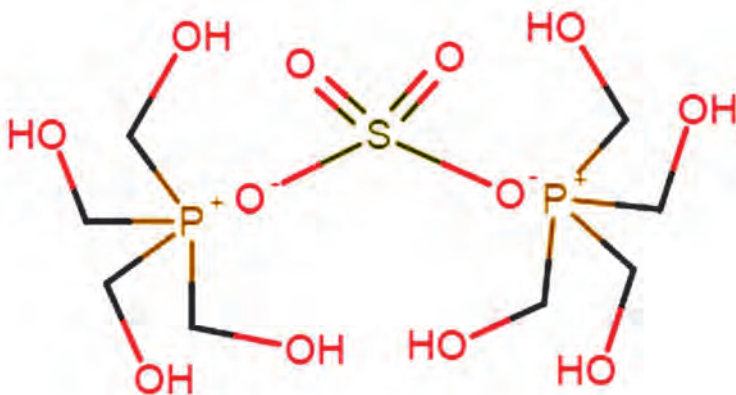


Рис. 8.5. Тетраakis (гидроксиметил) фосфония сульфат (THPS)

Эффективность THPS как растворителя сульфидных отложений зависит от присутствия в растворе низкомолекулярных алкиламинов или ионов аммония. В [235] указывается, что при $\text{pH} > 5$ и в присутствии ионов аммония происходит образование нерастворимого полимерного продукта. THPS совместно с органическими азотсодержащими соединениями, такими как мочевины и тиомочевины, способен растворять сульфид железа и обеспечивать более высокую эффективность, чем смеси THPS и аммиака. Однако такие смеси также вызывают осаждение высокомолекулярных продуктов реакции, если реагенты используются в высокой концентрации.

Запатентованы [235, 236] композиции на основе синергических смесей THPS и аминокарбоксилатного или аминфосфонатного хелатообразователя для ингибирования, растворения или диспергирования осадков сульфидов. Данные смеси применяют при температурах 40–100 °С. Наибольшая эффективность растворения сульфидов достигается при 70–90 °С. Взаимодействие реакционной смеси с сульфидом железа сводится к хелатированию железа с образованием азотно-фосфорного лиганда красного цвета. Составы THPS с аммониевыми солями могут быть коррозионно-активны, особенно при повышенных температурах. Для снижения скорости коррозии оборудования используют ингиби-

торы коррозии, например, спирты ацетилового ряда (пропаргиловый) или тиосоединения, такие как тиогликолевая кислота [170].

Еще одним способом удаления сульфидных отложений является применение окислителей. Так, например, в патенте [237] описывается применение неорганических броматов или иодатов для окисления сульфидов до элементарной серы, которую затем механическим способом удаляют из трубопровода. Продуктом механической очистки является шлам, который может воспламениться и должен быть утилизирован на специальном полигоне.

8.1.4. Удаление отложений галита

Отложения галита могут быть растворены пресной водой. Закачка воды в скважины может производиться периодически или постоянно с применением капиллярной трубки для доведения воды до целевого участка скважины. Удаление галита из призабойной зоны проводится закачкой воды в ПЗП. При этом необходимо принять во внимание следующее:

При высоком давлении и низкой температуре закачки пресной воды может произойти образование газовых гидратов. Для предотвращения гидратообразования закачивают 3–15 %-й воднометанольной раствор промывочной воды.

Отложение углеводородов на поверхности галита затрудняет контакт пресной воды и галита, что снижает эффективность промывки. В этой связи рекомендуется проводить предварительную закачку углеводородного растворителя или раствора ПАВ.

Риск водной блокады ПЗП. Объем пресной воды должен быть достаточным для обработки ПЗП на 0,5–1,0 м вглубь пласта. С целью снижения риска водной блокады ПЗП при проведении работ в воду добавляют до 1 % ПАВ.

Для удаления отложений галита допускается применение морских, поверхностных и подземных вод. Однако при этом существует риск их несовместимости с пластовыми водами. Чтобы избежать этого, необходимо провести оценку совместимости пластовых и промывочных вод.

8.2. Механические методы удаления солеотложений

Механические методы удаления солеотложений включают разламывание и измельчение солеотложений (фрезы, ударные ин-

струменты), рассверливание, смывание водой под высоким давлением, гидромеханические струйные методы (добавление к водяной струе твердой фазы), разбуривание солевых пробок в НКТ, проработку колонны расширителями или скребками с последующим шаблонированием, очистку трубопроводов скребками или очистными устройствами различного типа. Механические методы удаления солеотложений эффективны для удаления солеотложений любого химического состава.

При проведении механической очистки НКТ обязательным условием является промывка скважины от удаленных отложений или использование специальных шламоприемников (шламоуловителей). При значительном отложении солей в трубопроводах обычно проводят замену «забитого» участка.

Существует большое разнообразие инструментов для механического удаления солеотложений как в НКТ, так и в трубопроводах. Их можно разделить на несколько основных категорий: взрывчатые вещества, фрезерный инструмент, гидромеханические струйные инструменты. Разработаны комбинированные способы удаления солеотложений, сочетающие несколько методов удаления отложений.

Один из методов механического удаления солеотложений основан на применении взрывчатых веществ, создающих высокоэнергетическое воздействие на образовавшиеся отложения. В скважинах такое воздействие может привести к повреждению НКТ, эксплуатационной колонны и цементного камня. В целях недопущения такого рода повреждений проводится снижение энергии взрыва. В свою очередь, снижение количества взрывчатки приводит к снижению эффективности удаления отложений. Поэтому данный метод применяют по большей части для удаления небольших количеств солеотложений. Удаление массивных слоев солеотложений, а также глухих солевых пробок требует увеличения энергии взрыва, а следовательно, в значительной степени повышает риск повреждения оборудования.

Другим методом механического удаления солеотложений является фрезерование. Этот метод наиболее широко используют для механического удаления солеотложений из НКТ. При использовании торцевых фрезерных головок образуются мелкие осколки солеотложений, которые легко выносятся из скважины потоком

жидкости. Для снижения вероятности повреждения НКТ применяют фрезерные головки с покрытием из материала, более мягкого по сравнению с материалом НКТ, например с бронзовым. Для привода фрезера в действие обычно используют гидравлические двигатели.

Пример применения фрезерования для удаления солеотложений из НКТ. Из НКТ добывающей скважины на шельфе Северного моря необходимо было удалить отложения солей, образовавшиеся на глубине 4390 м (внутренний Ø НКТ 114 мм, хвостовика – 178 мм). Использовали забойный двигатель Navi-Drill® X-treme® внешним Ø 73 мм и фрезерную головку METAL MUNCHER® Turbo Scale Mill Ø 92 мм. Солеотложения были успешно удалены с внутренней поверхности НКТ. Удаление солеотложений из хвостовика было проведено с помощью того же забойного двигателя, но в качестве фрезера использовалась головка для расширения ствола скважины. Время двух спускоподъемных операций составило менее 14 ч.

Высокие температуры и коррозионно агрессивные жидкости ограничивают применение фрезерования. В таких условиях целесообразно использовать инструменты ударного типа. В ударном методе применяются инструменты возвратно-поступательного типа, оборудованные специальными долотами: штыревыми, крестообразными дробяще-скалывающего действия. Штыревые и крестообразные долота имеют твердые вставки из карбида вольфрама и могут выдерживать высокие ударные нагрузки. Существует возможность вращения инструмента для реализации ударного бурения. Частота нанесения ударов – 300–600 мин.⁻¹ при вращении долота 20 мин.⁻¹. Такие инструменты применяют до температуры 315 °С. Наиболее эффективен метод ударного воздействия для хрупких солеотложений, он обеспечивает их удаление с линейной скоростью 3–30 м/ч. Недостатком метода является образование крупных обломков солеотложений, которые при определенных условиях могут оседать на забой, создавая трудности при эксплуатации скважины. Как и в случае фрезерования, ударный метод позволяет удалить отложения только с поверхности НКТ.

Пример применения ударной технологии удаления солеотложений из НКТ. Проведение исследований на добывающей сква-

жине шельфа Северного моря было осложнено непроходом геофизического прибора из-за отложений сульфата бария. Для удаления отложений был применен ударный инструмент Si-Di Impact Drill со штыревым долотом. Общая длина инструмента составляла 2,7 м. С помощью инструмента 64 м внутренней поверхности НКТ были очищены от отложений сульфата бария при средней скорости проходки 18 м/ч. После очистки НКТ прирост дебита составил 96 %.

Гидромеханические струйные методы уже длительное время используют для удаления солеотложений из НКТ и зон перфорации. Для обработки внутренней поверхности НКТ или ствола скважины в инструментах, применяемых при проведении гидромеханических струйных обработок, используют несколько струйных отверстий или позиционно-струйные головки. В качестве рабочей среды применяют воду или различные абразивные суспензии. В качестве абразива в суспензиях используют песок, металлическую или стеклянную дробь.

Применение водоструйного инструмента эффективно удаляет мягкие отложения (например, галит). Эффективность удаления твердых отложений кальцита или сульфата бария существенно ниже. Достоинством водоструйного воздействия является отсутствие разрушения металла НКТ при проведении обработок.

Эффективность удаления твердых солеотложений можно увеличить добавлением 1–5 % абразивных компонентов. Однако абразивные добавки могут повредить НКТ – после удаления солеотложений с поверхности металла абразивный поток начнет разрушать металлическую поверхность. При торможении инструмента существует риск повреждения НКТ вплоть до образования сквозного отверстия.

Механизм абразивного действия на металл в значительной степени зависит от характера поверхности абразивного материала. Так, остроугольная частица песка будет разрушать поверхность более мягкого в сравнении с песком металла путем режущего воздействия. Частица круглой формы отскакивает от поверхности, удаляя лишь небольшое количество металла и оставляя после себя ударный кратер. При абразивном воздействии на солеотложения происходит их хрупкое разрушение, приводящее к раздроблению солеотложений на мелкие осколки и их удалению

с поверхности металла. Это означает, что эффективность разрушения солеотложений не зависит от формы абразивных частиц. В качестве абразивного материала, эффективно удаляющего солеотложения и не разрушающего поверхность металла, компанией Schlumberger Cambridge Research был предложен материал, получивший название «серебряный бисер». По [238] материал обладает эрозионными характеристиками песка для твердых и хрупких отложений солей. При этом материал является в 20 раз менее эрозионным по отношению к стали и не повреждает НКТ при длительном воздействии в одной точке. Абразивные частицы имеют сферическую форму, высокую стойкость к растрескиванию и низкую хрупкость. Данный материал растворим в кислотах, не токсичен, что упрощает операции по очистке [196].

Преимуществом гидромеханических струйных методов является возможность удаления солеотложений из интервала перфорации.

Интересным методом удаления солеотложений из НКТ и интервала перфорации является импульсное воздействие. В камере аппарата, подвешенного на гибкой НКТ, образуются завихрения потока жидкость – газ, которые генерируют осциллирующие импульсы на выходе из инструмента. Импульсы генерируют звуковую ударную волну, эффективность которой существенно выше по сравнению с гидромеханическим струйным воздействием. Применение данного метода позволяет удалить солеотложения с любого подземного оборудования: забойные фильтры, газлифтные мандрели, скользящие муфты для управления открытием отверстий в эксплуатационной колонне и т.д., так как радиус очистки не ограничивается радиусом прибора.

Пример применения технологии импульсного удаления отложений (Техас, США). Для удаления отложений сульфата бария из НКТ и интервала перфорации газовой скважины была применена желонка. Удалить солеотложения данным методом не удалось. Дебит скважины стабильно снижался до $4 \cdot 10^3$ м³/сут. при давлении на устье 400 атм. Чтобы восстановить дебит скважины и удалить солеотложения, был применен инструмент Vortech Pulsating Jetting Tool. Для снижения гидростатического давления в качестве рабочей среды использовали смесь воды с азотом. Солеотложения были успешно удалены, дебит скважины

восстановлен до $142 \cdot 10^3$ м³/сут., а устьевое давление снизилось до 180 атм.

В [1] сообщается об использовании высокочастотного электромагнитного воздействия для удаления солеотложений. Суть метода заключается в том, что система из НКТ и эксплуатационной колонны скважины в электротехническом отношении является коаксиальной линией передачи, а среда в затрубном пространстве – диэлектриком, хорошо поглощающим энергию электромагнитного поля. При распространении электромагнитных волн от наземного генератора вдоль скважины часть электромагнитной энергии переходит в тепловую с высокой скоростью нагрева и роста температуры, что, как указывается в [1], разрушает солеотложения и снижает сцепление на границе металл – солеотложения.

По мнению авторов, нагревание металлической поверхности, покрытой солеотложениями, не может в достаточной степени привести к отслаиванию солеотложений, а в случае карбонатов может даже стимулировать их отложение. Однако метод высокочастотного электромагнитного воздействия имеет потенциал для использования при удалении АСПО и добыче высоковязкой нефти, несмотря на высокие энергетические затраты.

Список литературы

1. Кашавцев В.Е., Мищенко И.Т. Солеобразование при добыче нефти. М.: Орбита-М, 2004. 432 с.
2. Charles C. Patton Applied Water Technology. First Edition. Second Printing, June 1991. Published By: Campbell Petroleum Series. USA. Congress Cat. Card No.: 74-80785.
3. Videm K., Dugstad A. Effect of Flow Rate, pH, Fe^{2+} concentration and steel quality on the CO_2 corrosion of carbon steels // Corrosion /87. Paper 42. San Francisco.
4. Маркин А.Н., Подкопай А.Ю., Низамов Р.Э. Коррозионные повреждения насосно-компрессорных труб на месторождениях Западной Сибири // Нефтяное хозяйство. 1995. № 5. С. 30–33.
5. Маркин А.Н., Низамов Р.Э. CO_2 -коррозия нефтепромыслового оборудования. М.: ВНИИОЭНГ, 2003. 188 с.
6. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: Практическое руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011. 288 с.
7. Schmitt G., Gudde T., Strobel-Effertz E. Fracture Mechanical Properties of CO_2 Corrosion Product Scales and Their Relation to Localized Corrosion // Corrosion /96. Paper No. 9, NACE: Houston, TX.
8. РД 39-0148311-605-86. Унифицированные технологические схемы сбора, транспорта и подготовки нефти, газа и воды нефтедобывающих районов.
9. Маркин А.Н., Суховерхов С.В., Бриков А.В. Нефтепромысловая химия: Аналитические методы. Южно-Сахалинск: Сахалинская областная типография, 2016. 212 с.
10. Sandengen K. Prediction of mineral scale formation in wet gas condensate pipelines and in MEG (mono ethylene glycol) regeneration plants // IMT-Report 2006:82 IUK-Thesis 118, 2006. 209 p.
11. Суховерхов С.В., Маркин А.Н. Использование многофункционального инжектора Optic-3 для установления состава осадков из системы теплоносителя нефтедобывающей платформы // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. С. 91–95.
12. Дымент О.Н., Казанский К. С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976. 376 с.

13. Ланчаков Г.А., Кульков А.Н., Зиберт Г.К. Технологические процессы подготовки природного газа и методы расчета оборудования. М.: Недра-Бизнесцентр, 2000. 279 с.
14. ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб.
15. ГОСТ 26449.0-85. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Общие требования к методам химического анализа при опреснении соленых вод.
16. ГОСТ Р 51593-2000. Вода питьевая. Отбор проб.
17. ИСО 5667-2-91. Качество воды. Отбор проб. Часть 2. Руководство по методам отбора проб.
18. ИСО 5667-3-2003. Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Руководство по хранению и обращению с пробами.
19. ASTM D 3370-08. Standard Practices for Sampling Water from Closed Conduits.
20. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition. 1999. 1060. Collection and preservation of samples.
21. ГОСТ 26449.3-85. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод и дистиллята на содержание газов.
22. ASTM D 4658-09. Standard Test Method for Sulfide Ion in Water.
23. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition. 1999. 4500–S2–D. Methylene Blue Method.
24. ASTM D 513-06. Standard Test Methods for Total and Dissolved Carbon Dioxide in Water.
25. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1989. 448 с.
26. ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов.
27. ГОСТ 26449.1-85. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод.
28. ASTM D 512-10. Standard Test Methods for Chloride Ion in Water.
29. ASTM D 4458-09. Standard Test Method for Chloride Ions in Brackish Water, Seawater, and Brines.
30. ГОСТ Р 52964-2008. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов.
31. ГОСТ 4389-72. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов.

32. ASTM D 516-07. Standard Test Method for Sulfate Ion in Water.
33. ASTM D 3875-08. Standard Test Method for Alkalinity in Brackish Water, Seawater, and Brines.
34. Tomson M.B., Kan A.T., Fu G., Cong L. Measurement of Total Alkalinity and Carboxylic Acid and Their Relation to Scaling and Corrosion. SPE paper 87449. 2006.
35. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР: Справочник / Под ред. Л.М. Зорькина. М.: Недра, 1989. 382 с.
36. Гутман Э.М., Сивоконь И.С., Маркин А.Н. и др. Защита металла на Белозерном ГПЗ // Газовая промышленность. 1990. № 9. С. 41–43.
37. ГОСТ 4192-82. Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ.
38. ГОСТ 4517-87. Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе.
39. ASTM D 1426-08. Standard Test Methods for Ammonia Nitrogen in Water.
40. ASTM D 3561-02 (Reapproved 2007). Standard Test Method for Lithium, Potassium, and Sodium Ions in Brackish Water, Seawater, and Brines by Atomic Absorption Spectrophotometry.
41. ASTM D 511-09. Standard Test Methods for Calcium and Magnesium in Water.
42. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.
43. ASTM D 1068-10. Standard Test Methods for Iron in Water.
44. ГОСТ Р 51309-99. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии.
45. ASTM D 3651-07. Standard Test Method for Barium in Brackish Water, Seawater, and Brines.
46. ASTM D 3986-07. Standard Test Method for Barium in Brines, Seawater, and Brackish Water by Direct–Current Argon Plasma Atomic Emission Spectroscopy.
47. ГОСТ 23950-88. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации стронция.
48. ASTM D 3352-08a. Standard Test Method for Strontium Ion in Brackish Water, Seawater, and Brines.
49. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

50. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition. 1999. 6640 B. Micro Liquid–Liquid Extraction Gas Chromatographic Method.
51. Васильев Е.К., Нахмансон М.М. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск: Наука, 1986.
52. Лосев Н.Ф., Смаргунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 208 с.
53. РД 39-23-1055-84. Инструкция по методам анализа минерального состава пластовых вод и отложения солей.
54. РД 39-1-442-80. Прил. 8. Методика количественного химического анализа карбонатной породы на содержание окислов кальция, магния, железа и нерастворимого остатка.
55. ГОСТ 26449.4-85. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа накипи и шламов.
56. Драбович К.Н., Макаров В.А., Чесноков С.С. Физика. Практический курс для поступающих в университеты. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 544 с.
57. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968. 304 с.
58. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. 2-е изд., испр. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охраны недр, 1956. 558 с.
59. Rodriguez–Blanco, J. D., Shaw, S. & Benning, L. G. The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite // *Nanoscale* 3, 265–271 (2011).
60. Почиталкина И.А., Кекин П.А., Морозов А.Н. и др. Исследование морфологии карбоната кальция, полученного гомогенным синтезом // *Журнал неорганической химии*. 2016. Т. 61. № 11. С. 1445–1449.
61. Почиталкина И.А., Кекин П.А., Морозов А.Н. и др. Кинетика кристаллизации карбоната кальция в условиях стехиометрического соотношения компонентов // *Журнал физической химии*. 2016. Т. 90. № 12. С. 1779–1784.
62. Ikeda A., Mukai S., Ueda M. Prevention of CO₂ Corrosion of Line Pipe and Oil Country Tubular Goods // *Corrosion*/84. 1984. Paper 289. St. Louis.
63. Фрумина Н.С., Кручкова Е.С., Муштакова С.П. Аналитическая химия кальция. Аналитическая химия элементов. М.: Наука, 1974. 252 с.

64. Фрумина Н.С., Горюнова Н.Н., Еременко С.Н. Аналитическая химия бария. М.: Наука, 1977. 199 с.
65. Мурашкевич А.Н., Жарский И.М. Теория и методы выращивания монокристаллов: учеб. пос. для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий». Минск: БГТУ, 2010. 214 с.
66. Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О. и др. Выращивание кристаллов из растворов. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Недра, 1983. 200 с.
67. Шубников А.В. Образование кристаллов. М.: Издательство академии наук СССР, 1947. 74 с.
68. Ostwald W. Lehrbuch der allgemeine Chemie. Leipzig. Engelmann, 1902.
69. Volmer M., Kinetik der Phasenbildung, Dresden u. Leipzig. Steinkopff, 1939.
70. Чепелевицкий М.Л. Скрытые периоды кристаллизации и уравнение скорости образования зародышей кристаллов // Журнал физической химии. 1939. Т. 13. Вып. 5. С. 561–571.
71. Фигуровский Н.А., Комарова Т.А. Изучение кристаллизации малорастворимых солей [Сообщ. 2] // Журнал физической химии. 1957. Т. 2. Вып. 4. С. 938–941.
72. Гапон Е.Н. О природе индукции при выделении солей из пересыщенных растворов // Журнал русского физико-химического общества. Ч. «Химия». 1929. Т. 61. Вып. 9.
73. Товбин М., Краснова С. Стабильность пересыщенных растворов солей // Журнал физической химии. 1949. Т. 23. Вып. 7. С. 863–870.
74. Товбин М.В., Краснова С.И. Стабильность пересыщенных растворов солей [Сообщ. 2] // Журнал физической химии. 1951. Т. 25. Вып. 2. С. 161.
75. Горбачев С.В., Шлыков А.В. Зависимость предельного пересыщения солей от температуры // Журнал физической химии. 1955. Т. 29. Вып. 8. С. 1396–1403.
76. Ting H.N., McCabe W.L. Пересыщение и образование кристаллов в затравливаемых растворах // 1nd Eng. Chem., 26, № 11, 1201 (1934).
77. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1984. 752 с.

78. Блументаль Г., Энгельс З., Фиц И. и др. Анограникум: в 2 т. Т. 2. Пер. с нем. / Под ред. Л. Кольдица. М.: Мир, 1984. 632 с.
79. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств: учеб. пос. для вузов. М.: Высшая школа, 1991. 400 с.
80. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Госхимиздат, 1959. 539 с.
81. Белопольский А.П., Марголис Ф.Г. Физико-химические исследования в области аммиачно-содового процесса // Журнал прикладной химии. 1947. Т. 20. Вып. 4. С. 331.
82. Neels H. Процесс кристаллизации солей в водных растворах, Freiburger Forschungshefte, A123, 405 (1959).
83. Матусевич Л.Н., Шабалин К.Н. Интенсивность размешивания раствора и крупность получаемых кристаллов // Журнал практической химии. 1952. Т. 25. Вып. 11. С. 1157.
84. Khormali A., Petrakov D.G., Moein M. J. A. Experimental analysis of calcium carbonate scale formation and inhibition in waterflooding of carbonate reservoirs // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2016. Vol. 147. P. 843–850.
85. Аншелес О.М., Татарский В.Б., Штернберг А.А. Скоростное выращивание однородных кристаллов из растворов. Л.: Лениздат, 1945. 85 с.
86. Альтберг В.Я. Современное состояние знаний о зарождении и развитии ядер кристаллизации // Природа. 1937. № 4. С. 9.
87. McCabe W.L. Рост кристаллов в водных растворах. Ind. Eng. Chem. 21, № 2, 112 (1929).
88. Кузнецов В.М. Кристаллы и кристаллизация. М.: Гостехиздат, 1953. 411 с.
89. Фукс Н. О зарождении кристаллов // Успехи физических наук. 1935. Т. 15. Вып. 4. С. 496–501.
90. Бунин К.П. Железоуглеродистые сплавы. Киев: Машгиз, 1949. 168 с.
91. Данилов В.И. О роли нерастворимых примесей при кристаллизации жидкостей // Сборник научных трудов лаборатории металлофизики. Киев: Изд. АН УССР, 1949. С. 95.
92. Фиалков Ю.Я. Не только в воде. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1989. (Вопросы современной химии). 88 с.
93. Sandengen K. Prediction of mineral scale formation in wet gas condensate pipelines and in MEG (monoethylene glycol) regeneration

- plants. Doctoral thesis for the degree of philosophiae doctor. Trondheim, September 2006. Norwegian University of Science and Technology, faculty of Natural Science and Technology, department of Materials Science and Engineering. ISBN 82-471-8037-5.
94. Михневич Г.Л., Заремба В.Г., Ефимова В.П. Действие магнитного поля на кинетику зародышеобразования // Коллоидный журнал. 1962. Т. 24. № 4. С. 488.
 95. Горский Ф.К., Михлин М.Е. Влияние магнитного поля на кристаллизацию переохлажденных растворов // Кристаллизация и фазовые переходы». Минск: Изд. АН БССР, 1962. С. 400.
 96. Спицин В.И., Громов В.В. Влияние радиоактивности сульфата бария на его сорбционные свойства // Доклады Академии наук СССР. 1958. Т. 123. № 4. С. 722.
 97. Спицин В.И., Громов В.В. Влияние радиоактивного излучения твердой фазы на кинетику перекристаллизации сульфата кальция // Доклады Академии наук СССР. Т. 147. № 3. С. 663.
 98. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.; Л.: Гостехиздат, 1950.
 99. Curie P. Об образовании кристаллов и поверхностном натяжении различных граней. Bull. Soc. Mineralog. France, 8, 145 (1885).
 100. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов: учеб. пос. для специальности «Полупроводники и диэлектрики» вузов. М.: Химия, 1970. 504 с.
 101. Маллин Д.У. Кристаллизация. М.: Металлургия, 1965. 342 с.
 102. Marc R. О кристаллизации из водных растворов [Сообщ.1] // Z. phys. Chem., 61, 385 (1908).
 103. Marc R. О кристаллизации из водных растворов [Сообщ.2] // Z. phys. Chem., 67, № 5 (1909).
 104. Marc R., Wenk W. О кристаллизации из водных растворов [Сообщ.3] // Z. phys. Chem., 68, № 1, 104 (1909).
 105. Marc R. О кристаллизации из водных растворов [Сообщ.4] // Z. phys. Chem., 73, 685 (1910).
 106. Инюшкин Г.В., Шабалин К.Н. Скорость вращения кристаллов и особенности их роста // Кристаллография. 1964. Т. 9. Вып. 2. С. 306.
 107. Jenkins J.D. Влияние различных факторов на скорость кристаллизации веществ из растворов // J. Am. Chem. Soc., 47, № 4, 903 (1925).

108. Бытеева И.М. Влияние рН среды и скорости вращения кристаллоносца на рост кристаллов дигидрофосфата аммония // Рост кристаллов. 1961. Т. 3. С. 296.
109. Кричевская Е.Л. Скорость кристаллизации из пересыщенных растворов сульфата натрия // Журнал физической химии. 1945. Т. 19. Вып. 7–8. С. 382.
110. Кузнецов В.Д., Волочнева Е.П. Скорость роста кристаллов калиевых квасцов в растворах и глицерином и сахаром // Известия Томского государственного университета. 1928. Т. 79. Вып. 2. С. 85.
111. Здановский А.Б. Кинетика процессов растворения и кристаллизации солей // Труды ВНИИГ. 1949. Вып. 21. С. 371.
112. Здановский А.Б. О роли межфазного раствора в кинетике растворения солей // Журнал физической химии. 1946. Т. 20. Вып. 8. С. 869.
113. Товбин М.К. К вопросу о диффузионной теории кинетики растворения // Журнал физической химии. 1946. Т. 20. Вып. 12. С. 1435.
114. Товбин М., Барам О. Кинетика растворения монокристаллов хлорида натрия // Журнал физической химии. 1949. Т. 23. Вып. 4. С. 406.
115. Volmer M. К теории роста кристаллов. Nachr. Ges. Wiss. Gottingen. Jahresber. math.-phys. Klasse, 1927, S.135.
116. Brandes H. К теории роста кристаллов. Z, phys. Chem., 126A, 196 (1927).
117. Kossel W. К теории роста кристаллов. Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, Jahresber. math.-phys. Klasse, 1927, S.135.
118. Kossel W. Die molecularen Vorgange beim Kristallwachstum, Leipzig, 1928.
119. Stranski I.N. К теории роста кристаллов // Z. phys. Chem., 136, 259 (1927).
120. Странский И.Н., Каишев Р. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей // Успехи физических наук. 1939. Т. 21. Вып. 4. С. 408.
121. Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C. Рост кристаллов и равновесие структуры с ее поверхностями. Phil. Trans. Roy. Soc. London. 243A, 299 (1951).
122. Шефталъ Н.Н. К вопросу о реальном кристаллообразовании // Рост кристаллов. 1957. Т. I. С. 5.

123. Леммлейн Г.Г., Дукова Е.Д. Образование винтовых дислокаций в процессе роста кристалла // Кристаллография. 1956. Т. 1. Вып. 3. С. 351.
124. Ляпунов А.Н., Холмогорцева Е.П. Определение скорости роста частиц гидрагиллита // Журнал практической химии. 1957. Т. 30. № 10. С. 1535.
125. Бабаян Г.Г., Галстян В.Д. Влияние некоторых факторов на кристаллизацию // Известия АН АрмССР. Отд. хим. наук. 1964. Т. 17. № 4. С. 381.
126. Мокиевский В.А. Зависимость скорости роста кристаллов сернокислого магния от температуры // Труды Федоровской научной сессии. 1949 г. 1951. С. 229.
127. Langelier W.F. The analytical control of anticorrosion water treatment // J. Amer. Water Works Assoc. 1936. V. 28. P. 1500.
128. LANGE'S handbook of chemistry. Fourteenth Edition. Edited by John A. Dean. McGraw-Hill, Inc. New York. 1992.
129. Некрасов Б.И. Основы общей химии. Т. 2. М.: Химия, 1973. 688 с.
130. Carlberg B. L., Matthews R. R. Solubility of Calcium Sulfate in Brine // SPE Paper 4353, Denver, CO, 1973
131. McDonald J.P., Skillman H.L., Stiff H.A. A Simple Accurate, Fast Method for Calculating Calcium Sulfate Solubility in Oilfield Brine // Paper No. 906-14-I Presented at the Spring Meeting of the South Western District, API, Lubbock, TX, 1969.
132. Панов В.А., Емков А.А., Позднышев Г.Н. Оценка склонности пластовых вод к отложению гипса в нефтепромысловом оборудовании // Нефтяное хозяйство. 1980. № 2. С. 39–41.
133. ASTM D 4328-08 «Standard Practice for Calculation of Supersaturation of Barium Sulfate, Strontium Sulfate, and Calcium Sulfate Dihydrate (Gypsum) in Brackish Water, Seawater, and Brines».
134. Blount C. W. Barite Solubilities and Thermodynamic Quantities up to 300 °C and 1400 Bars // American Mineralogist, Vol. 62, 1977, P. 942–57.
135. Templeton C. C. Solubility of Barium Sulfate in Sodium Chloride Solutions from 25 oC to 95 oC // J. Chem. and Eng. Data, Vol. 5, 1960, P. 514.
136. Jacques D. F., Gollberg J. B., Whiteside W. C. Strontium Sulfate Solubility and the Effects of Scale Inhibitors // Paper presented at the NACE Middle East Corrosion Conference, Bahrain, 1979.

137. Jacques D. F., Bourland, B. I. A Study of Solubility of Strontium Sulfate // J. Pet. Tech., 1983, P. 292–300.
138. Carlson H.A. The pH of water from gas-condensate well saturated with carbon dioxide at various pressures // Petr. Engnr. 1946. Vol. 18. No. 2.
139. Miller J. P. A Portion of the System $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ with Geological Implications // American Journal of Science. 1952. Vol. 250. P. 161.
140. Chen T., Neville A., Yuan M. Assessing the effect of Mg^{2+} on CaCO_3 scale formation-bulk precipitation and surface deposition // Journal of Crystal Growth. 2004. Vol. 275. P. 1341–1347.
141. Berner R. A. Geochim. Cosmochim. Acta 39. 1975. P. 489.
142. Nancollas G.H., Sawada K. J. Pet. Technol. 34. 1982. P. 645.
143. Folk R.L. J. Sediment. Petrol. 44. 1974. P. 43.
144. Гутман Э.М., Абдуллин И.Г. Механохимическая коррозия минералов (на примере кальцита) // Труды УНИ «Вопросы бурения скважин и добычи нефти и газа». Уфа, 1972. Вып. VIII.
145. Ryznar J.W. A new Index for Determination Amount of Calcium Carbonate Scale Formed by Water // J. Am. Water Works Assoc. 1944. V. 36. P. 472.
146. Stiff H.A., Davis L.E. A Method for Predicting the Tendency of Oil Field Waters to Deposit Calcium Carbonate // Transactions AIME. 1952. V. 195. P. 213.
147. Oddo J.E., Tomson M.B. Simplified Calculation of CaCO_3 Saturation at High Temperatures and Pressures in Brine Solutions // J. Pet. Tech. 1982. P. 1583.
148. Snoeyink Y.L., Jenkins D. Water Chemistry. John Wiley & Sons, New York, NY. 1980.
149. Howson M.R. et al., Chem. Geol. 64 (1987) 79
150. Полякова Н.В., Трухин И.С., Задорожный П.А. и др. Сравнение данных физико-химического моделирования и реального состава солеотложений в узлах нефтепромыслового оборудования платформы Пильтун-Астохская-Б (проект Сахалин-2) // Технологии нефти и газа. 2017. № 3. С. 26–32.
151. Кузнецов В.П., Цепелев С.А. Влияние объема воды на величину углекислотной коррозии стальных труб газоконденсатных скважин и некоторые вопросы механизма этого процесса // Нефтяная промышленность. РНТС. Серия «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности». М.: ВНИИОЭНГ, 1978. Вып. 6. С. 9–12.

152. Кузнецов В.П., Черная Н.Г. К вопросу о механизме углекислотной коррозии углеродистой стали // Нефтяная промышленность. РНТС. Серия «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности». М.: ВНИИОЭНГ, 1980. Вып. 8. С. 2–5.
153. Маркин А.Н., Легезин Н.Е. Исследование углекислотной коррозии стали в условиях осаждения солей // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 3. С. 452–459.
154. Busenberg E. L., Plummer N. The solubility of $\text{BaCO}_3(\text{cr})$ (witherite) in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ solutions between 0 and 90 °C, evaluation of the association constants of $\text{BaHCO}_3^+(\text{aq})$ and $\text{BaCO}_3^0(\text{aq})$ between 5 and 80 °C, and a preliminary evaluation of the thermodynamic properties of $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50 (10). 1986. P. 2225–2233.
155. Busenberg E. L., Plummer N., Parker V.B. The solubility of strontianite (SrCO_3) in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ solutions between 2 and 91 °C, the association constants of $\text{SrHCO}_3^+(\text{aq})$ and $\text{SrCO}_3^0(\text{aq})$ between 5 and 80 °C, and an evaluation of the thermodynamic properties of $\text{Sr}^{2+}(\text{aq})$ and $\text{SrCO}_3(\text{cr})$ at 25°C and 1 atm total pressure // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 48, Issue 10, October 1984. P. 2021–2035.
156. Zermeno-Motante M. I., Nieto-Delgado C., Cannon F. S. et al. Chemical modeling for precipitation from hypersaline hydrofracturing brines // *Water Res.* 2016. V. 103. P. 233–244.
157. Чертовских Е.О., Качин В.А., Карпиков А.В. Отложения галита при добыче нефти и газа на верхнечонском нефтегазоконденсатном месторождении // Вестник ИргТУ. 2013. Т. 76. № 5. С. 82–91.
158. SNS Salting Study. Oil and Gas Authority. 2018. P. 13. URL: <https://www.ogauthority.co.uk/news-publications/publications/2018/sns-salting-study-2017/> (дата обращения: 09.07.2018).
159. Полякова Н.В., Задорожный П.А., Трухин И.С. и др. Моделирование солеосаждения в нефтепромысловом оборудовании платформы ПА-А // Вестник ДВО РАН. 2017. № 6. С. 98–105.
160. Инюшин Н.В., Ишемгузин Е.И., Каштанова Л.Е. и др. Магнитная обработка промысловых жидкостей. Уфа.: ГИНТЛ «Реактив», 2000. 58 с.
161. Шаммазов А.М., Хайдаров Ф.Р., Шайдаков В.В. Физико-химическое воздействие на перекачиваемые жидкости / Под ред. проф. Ишемгузина Е.И. Уфа.: Монография, 2003. 187 с.
162. Люшин С.Ф., Глазков А.А., Галеева Г.В. и др. Отложения неорганических солей в скважинах, призабойной зоне пласта

- и методы их предотвращения: обзорная информация. М.: ВНИИОЭНГ, 1983. 100 с.
163. Harkins W.D. The Physical Chemistry of Surface Films. New York: Reinhold Publishing Corpor. 1959. 235 p.
164. Житников И.В. Оценка возможности воздействия акустических волн на солевые отложения скважинного оборудования нефтяных месторождений // Вопросы науки и практики 2017: сборник статей международной научной конференции. М., 2017. С. 52–56.
165. Шангараева Л.А., Максютин А.В., Султанова Д.А. Способы предотвращения солеотложения при разработке и эксплуатации залежей нефти // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1-1. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=19032> (дата обращения: 09.07.2018).
166. Быков Н.Е., Максимов М.И., Фурсов А.Я. Справочник по нефтепромысловой геологии. М.: Недра. 1981. 525 с.
167. Хартли Ф., Бегетс К., Оллок Р. Равновесия в растворах: пер. с англ. М.: Мир, 1983. 360 с.
168. Zhen Hua Q., Yong Chang C., Xiu Rong W. et al. Experimental study on scale inhibition performance of a green scale inhibitor polyaspartic acid // Sci. China Ser. B-Chem. Jul. 2008. Vol. 51. No. 7. P. 695–699.
169. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
170. Келланд М.А. Промысловая химия в нефтегазовой отрасли: пер. с англ. 2-го изд.; под. ред. Л.А. Магадовой. СПб.: ЦОП «Профессия», 2015. 608 с.
171. Садов Ф.И., Соколова Н.М., Шиканова И.А. Краткий курс химической технологии волокнистых материалов. М.: Легкая индустрия, 1966. 272 с.
172. Инструкция по определению физико-химических и технологических показателей качества воды и реагентов, применяемых на водопроводах / сост. Кроткова Б.И., Блуфштейн М.М. М.: Стройиздат, 1973. 257 с.
173. Tomson M.B., Fu G., Watson M.A., Kan A.T. Mechanisms of mineral scale inhibition // SPE Paper 74656, SPE Oilfield Scale Symposium, 2002, Aberdeen, UK.
174. Tomson M.B., Kan A.T., Oddo J.E. The acid/base and metal complex solution chemistry of the polyphosphonate, DTPMP versus temperature and ionic strength // Langmuir V. 10 1994. P. 1442–1449.

175. Frostman L.M., Kan A.T., Tomson M.B. in «Calcium phosphates in biological and industrial systems», (Z. Amjad, Editor). P. 493-506. Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 1998.
176. Craddock H.A. Oilfield Chemistry and its Environmental Impact. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Ltd, 2018. – 576 p.
177. РД 39-1-641-81 «Методика подбора ингибиторов отложения солей для технологических процессов подготовки нефти». Ротапринт ВНИИСПТнефть, 1982. – 25 с.
178. Dynamic Scale Inhibitor Evaluation Apparatus and Procedures in Oil and Gas Production // NACE Int. Publ. 31105. 2005.
179. Sorbie K., Mackay E. The Formation and Prevention of Oilfield Scale: From the Laboratory to the Field. Heriot-Watt University, Edinburgh, UK. Training materials: Moscow, Russia. 3-6 July 2006.
180. ГОСТ 21534-76. Нефть. Методы определения содержания хлористых солей (с Изменениями N 1, 2)
181. ГОСТ 2477-65. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды (с Изменениями N 1, 2, 3)
182. Иванов М.К., Калмыков Г.А., Белохин В.С., Корост Д.В., Хамидуллин Р.А. Петрофизические методы исследования кернового материала. Учебное пособие в 2-х книгах. Кн. 2: Лабораторные методы петрофизических исследований кернового материала. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2008. 113 стр., илл., рис. и табл.
183. Markin A.N., Sukhoverkhov S.V., Zadorozhne P.A., Polyakova N.V., Brikov A.V. Measurement and calculation of polymeric scale inhibitor concentration in water // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2018, 7, No. 2., P. 250-259.
184. РД 39-1-219-79 «Технология применения новых ингибиторов отложения солей импортного производства (SP-181, SP-191, SP-203, Коррексит 7647). Башнефть ОНТИ, 1979. – 15 с.
185. Невядовский Е.Ю. Менеджмент солеотложения на месторождениях «НК Роснефть» // Инженерная практика. Пилотный выпуск. 2010. С. 38-46.
186. Гиляев Г.Г., Малышев А.С., Телин А.Г., Рагулин В.В., Гусаков В.Н., Волошин А.И. Комплексное решение проблем солеотложения в ООО «РН-Юганскнефтегаз» // Научно-технический вестник ОАО «НК Роснефть». 2012. №1 (26). С. 28-33.

187. Кудряшов С.И. Менеджмент солеотложения на месторождениях «НК Роснефть» // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2006. №2. URL: http://ogbus.ru/authors/Kudryashov/Kudryashov_1.pdf (дата обращения: 09.07.2018).
188. Шангараева Л.А. Методы предотвращения отложения солей в нефтяных скважинах // Инновации в науке: сб. ст. по матер. XXVII междунар. науч.-практ. конф. № 11(24). – Новосибирск: СибАК, 2013. С.163-168.
189. Daminov A., Ragulin V., Voloshin A. Mechanism formations of corrosion damage of inter equipment in wells by continuous scale inhibitor dosing utilizing surface dosing systems. Testing scale and corrosion inhibitors, SPE 100476, The 3th International Symposium Oilfield Corrosion, Aberdeen, UK, 2006
190. Даминов А.А., Рагулин В.В., Везирова М.М. Мониторинг коррозионной агрессивности технологических жидкостей и химических реагентов, применяемых в нефтедобыче // Коррозия территории нефтегаз. 2010. №2 (16). С. 49-53.
191. Даминов А.А. Коррозионные поражения подземного оборудования добывающих скважин на месторождениях Западно-Сибирского региона. Исследование причин коррозии, разработка и применение мероприятий по снижению коррозионного воздействия // Инженерная практика. 2010. №6. С. 28-38.
192. Инжиниринговая компания Инкомп-нефть, каталог выпускаемой продукции. URL: <https://incompneft.ru/> (дата обращения 17.08.2018).
193. Несолоно добывши. Борьба с солеотложениями на скважинном оборудовании. // Инженерная практика. 2010. № 4, С. 29-39. URL: <http://www.rcptechnology.ru/images/library/1366017370.pdf> (дата обращения 17.08.2018).
194. Мубаракوف А.И. Капсулированные продукты для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии и солеотложений // Инженерная практика. 2017. № 3. 2017. URL: <https://glavteh.ru/капсулированные-ингибиторы-коррозия/> (дата обращения 17.08.2018).
195. Тошевилов Л.Г., Миллер В.К., Садиков Э.Е., Назаров Д.А. Решение проблемы коррозии ГНО малодебитного фонда скважин // Экспозиция нефти и газ. 2015 № 5. С. 39-42.
196. Крабтри М., Эслингер Д., Флетчер Ф., Миллер М., Джонсон Э., Кинг Дж. Борьба с солеотложениями – удаление и предотвращение

их образования. Нефтегазовое обозрение. – 2002. – Т. 7. – №2. – С. 52-73

197. Shen D., Fu G., Al-Saiari H., Kan A.T., Tomson M.B. Seawater Injection, Inhibitor Transport, Rock-Brine Interactions, and BaSO₄ Scale Control During Seawater Injection // SPE 114062, 2008.
198. Lovelock J.E. Ionization methods for the analysis of gases and vapors // Analytical Chemistry. 1961. 33, No. 2, P. 162-178.
199. Martini M., Brichart T., Marais A., Moussaron A., Tillement O. How to monitor scale inhibitor squeeze using simple TRF tracers, PE-173768-MS, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Woodland, Texas, USA, 2015.
200. Marais A., Matteo M., Lepoivre F., Metidji O.M., Collet A., Tillement O., Hurtevent C., Baraka-Lokmane S. Time-Resolved Fluorescence for Real-Time Monitoring of Both Scale and Corrosion Inhibitors: A Game-Changing Technique // SPE 179867-MS, SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, 2016.
201. Brichart T., Moussaron A., Marais A., Martini M., Tillement O. The use of fluorescent tracers for inhibitor concentration monitoring useful for scale inhibitor squeeze evaluation, IPTC-17933-MS, International Petroleum Technology Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 2014.
202. Graham M.G., Harvison M.I., Marshall N.K., Kyle M., Improved Scale Inhibitor Assay for Sulphonated Polymers in Oilfield Brines // SPE-131100-MS, Society of Petroleum Engineers, 2010.
203. Baraka-Lokmane S., Sorbie K.S., Poisson N., Lecocq P. Application of environmentally friendly scale inhibitors in carbonate coreflooding experiments, SCA2008-05, International Symposium of the Society of Core Analysts, Abu Dhabi, UAE, 2008.
204. Chilcott N.P. The development and application of an accurate assay technique for sulphonated polyacrylate co-polymer oilfield scale inhibitors // SPE International Conference on Oilfield Scale Inhibitors, paper 60194, Aberdeen, UK, 2000.
205. Kang J., Sowers T.D., Duckworth O.W., Amoozegar A., Heitmanand J.L., McLaughlin R.A. Turbidimetric Determination of Anionic Polyacrylamide in Low Carbon Soil Extracts // Journal of Environmental Quality, 2014, 42 (6), p. 1902-1907.
206. Gamache P.H. Charged Aerosol Detection for Liquid Chromatography and Related Separation Techniques, John Wiley & Sons, 2017, p. 544.
207. Graham G.M. Complete chemical analysis of produced water by modern inductively coupled plasma (ICP), 7th International Symposium on Oil Field Chemicals, Geilo, Norway, 1996.

208. Graham G.M., Sorbie K.S., Boak L.S. Development and application of accurate detection and assay techniques for oilfield scale inhibitors in produced water samples // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Paper 28997, San Antonio, TX, 1995.
209. Graham G.M., Sorbie K.S., Boak L.S. Development and accurate assay techniques for poly vinyl sulphonate (PVS) and sulphonated co-polymer (VS-Co) oilfield scale inhibitor, 6th International Symposium on Oil Field Chemicals, Geilo, Norway, 1995.
210. Anderson C.E., Ross G., Graham G.M. Automated instrumental analysis of residual polymeric scale inhibitor species // 12th International Symposium on Oil Field Chemicals, Geilo, Norway, 2001.
211. Amjad Z., Demadis K. Mineral Scales and Deposits. Scientific and Technological Approaches. Amsterdam: Elsevier, 2015, p. 784.
212. Weatherby P., Stimson W.H. U.S. Patent 6911534, 2002.
213. Keller L.H., Weinstein B. U.S. Patent 6197522, 2001.
214. AccentTM Traceble Scale Inhibitor System. Dow Oil&Gas, 2010. – 11 p. URL: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0950/0901b8038095029c.pdf?filepath=oilandgas/pdfs/noreg/812-00024.pdf&fromPage=GetDoc (дата обращения 17.08.2018).
215. MacKinnon K., Ewing S., Graham G.M. New Robust Analytical Development for Sulphonated Polymers in Oilfield Brines, 10.2118/179902-MS, 2016.
216. Marshal K., Kyle M., Graham G. Analysis of sulphonated polymers in oilfield brines // SPE 141575, presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, TX, 2011.
217. Thompson A., Gangstad A., Kotlar H.K. Oilfield Data/Return Analysis: A Comparison of Scale Inhibitor Return Concentrations Obtained with a Novel Analytical Method and Current Commercial Techniques // SPE 114049, SPE International Oilfield Scale Conference, Aberdeen, 2008.
218. Thompson A., Burnett K. Development and validation of novel method of qualification of polymeric scale inhibitors and comparison of obtained data with current commercial techniques // Chemistry in the Oil Industry X, Manchester, UK, 2007.
219. Boak L.S., Sorbie K.S. New developments in the analysis of scale inhibitors // SPE International Conference on Oilfield Scale, Paper 130401, Aberdeen, UK, 2010.

220. Harvison N. et al. Improved scale inhibitor assay for sulphonated polymers in oilfield brines // 21st International Symposium on Oil Field Chemicals, paper 21, Geilo, Norway, 2010.
221. Marshall K., Graham G, Munro I., Smillie M. Challenges facing residual chemical (polymer) scale inhibitor assay in oilfield waters // 20th International Symposium on Oil Field Chemicals, Geilo, Norway, 2009.
222. Heriot Watt University website. URL: <http://www.pet.hw.ac.uk/research/fast1/research/hplc.cfm> (дата обращения 17.08.2018).
223. М-01.06.03.02-07. Методические указания по работе с фондом осложненных скважин.
224. Ивановский В.Н., Саибров А.А., Донской Ю.А., Якимов С.Б., Истрафилов Р.Т. Новый концептуальный подход к защите погружного оборудования от солеотложений // Территория Нефтегаз. 2013. №9. С. 12-16.
225. NACE Standard TM0374-2016. Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems).
226. Christophersen D. Cooling product testing and control // Cooling tower. 2006. P. 248-255.
227. Grasshoff K. Results and possibilities of automated analysis of nutrients in seawater // Proceedings of the Technicon Symposium «Automation in Analytical Chemistry», New York. 1966. P. 573-579.
228. McKelvie I.D., Hart B.T., Cardwell T.J., Cattrall R.W. Spectrophotometric determination of dissolved organic phosphorus in natural waters using in-line photo-oxidation and flow injection // Analyst. 1989. No. 114. P. 1459-1463.
229. Collos Y., Mornet F. Automated procedure for the determination of dissolved organic nitrogen and phosphorus in aquatic environments // Marine Biology. 1993. No. 11. P. 685-688.
230. Патент SU 1534012 A1 Состав для удаления отложений сульфида железа. Люшин С.Ф., Галеева Г.В., Рагулин В.А., Исламов Ф.Я., 1980.
231. Kissel C.L., Brady J.L., Clifton Gottry H.N., Meshishnek M.J., Preus W. Factors Contributing to the Ability of Acrolein To Scavenge Corrosive Hydrogen Sulfide // SPE-11749-PA, 1985.

232. Howell J.J., Ward M.B. The Use of Acrolein as a Hydrogen Sulfide Scavenger in Multiphase Production // SPE-21712-MS, 1991.
233. Horaska D., San Juan C., Dickinson A., Lear S., Colquhoun A. Acrolein Provides Benefits and Solutions to Offshore Oilfield-Production Problems // SPE-146080-PA, 2012.
234. Salma T. Cost Effective Removal of Iron Sulfide and Hydrogen Sulfide from Water Using Acrolein // SPE-59708-MS, 2000.
235. Мэттокс М.Э., Вейлент Э.Дж. Способ и композиция для снижения отложений сульфида железа в трубопроводах (варианты). Патент RU 2315799 URL: <http://www.findpatent.ru/patent/231/2315799.html> (дата обращения 17.08.2018).
236. Фидое С.Д., Тэлбот Р.Э., Гэбриэл Р., Джоунс К.Р. Обработка осадков сульфида металла. Патент RU 2281919. URL: <http://www.findpatent.ru/patent/228/2281919.html> (дата обращения 17.08.2018).
237. Gevertz D., Jenneman G.E. Reduction of sulfide in fluids. US Patent 5820766, 1998.
238. Johnson A., Eslinger D., Larsen H. An Abrasive jetting Removal System // Paper SPE 46026, presented at the 1998 SPE/IcoTACoiled Tubing Roundtable, Houston, Texas, USA, April 15-16, 1998.

Практическое пособие

Бриков А.В., Маркин А.Н.

**НЕФТЕПРОМЫСЛОВАЯ ХИМИЯ:
ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО ПО БОРЬБЕ
С ОБРАЗОВАНИЕМ СОЛЕЙ**

Выпускающий редактор: И. Аверьянова

Корректор: О. Попова

Компьютерная верстка: Е. Работнова

0+

Знак информационной продукции
(Федеральный закон №436-ФЗ 29.12.2010 г.)

Подписано 23.10.2018. Формат 60х90/16
Гарнитура «Times New Roman». Печать офсетная.

Усл. печ. л. 20,3

Тираж 1000. Заказ 000

Адрес электронной почты: info@delibri.ru

Сайт в Интернете: www.letmeprint.me

Отпечатано: АО «Т8 Издательские Технологии»
109316, г. Москва, Волгоградский проспект, дом 42, корпус 5
www.t8group.ru; info@t8print.ru
тел.: 8 (499) 332-38-30