

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ СУЛЬФАТА БАРИЯ ПРИ САМОПРОИЗВОЛЬНОМ ЕГО ОСАЖДЕНИИ В ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

УДК
622.276.72

KINETICS OF BARIUM SULFATE FORMATION FOR ITS SPONTANEOUS PRECIPITATION IN A SUPERSATURATED AQUEOUS SOLUTION

Л.А. Шангараева, А.В. Петухов
ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский
государственный горный
университет

L.A. Shangaraeva, A.V. Petukhov
FSBEI Saint-Petersburg mountain
state university

Формирование солеотложений сульфата бария в нефтяных скважинах, в которых используется пересыщенная вода, часто является серьезной причиной огромных энергетических затрат. В данной работе было исследовано самопроизвольное его осаждение в водных растворах, содержащих относительно высокие концентрации ионов бария и сульфата. В наших экспериментах пересыщение раствора было выбрано таким образом, что период индукции предшествовал началу процесса осаждения. Во всех случаях время индукции оказалось обратно пропорциональным пересыщению раствора, и скорость осаждения была тем выше, чем выше пересыщение раствора. Процесс осаждения может протекать по двум наиболее распространенным сценариям: с выраженным индукционным периодом и без выраженного периода индукции. Время индукции линейно зависит от исходной концентрации бария и не зависит от молярного отношения бария к сульфату. По зависимости времени индукции от содержания иона бария был определен размер критического зародыша.

The formation of barium sulfate scaling in oil wells, which use supersaturated water, is often a major cause of the huge expenditure of energy. In the present work we investigated the spontaneous precipitation in aqueous solutions containing relatively high concentrations of barium ions and sulfate. In our experiments the supersaturation of the solution was chosen so that an induction period preceded the beginning of the deposition process. In all cases the induction time was inversely proportional to the supersaturation of the solution, and the deposition rate was higher the higher the supersaturation of the solution. The deposition can occur on the two most common ways: with a pronounced induction period and without the explicit induction period. The induction time depends linearly on the initial concentration of barium and does not depend on the molar ratio of barium to sulfate. Depending on the induction time of the barium ion content was determined by the size of the critical nucleus.

Ключевые слова: солеотложения, сульфат бария, осаждение, пересыщение, индукционный период.

Keywords: scale, barium sulfate, precipitation, supersaturation, induction period.

Одной из важнейших задач в нефтяной промышленности является совершенствование процессов добычи нефти в осложненных геолого-физических и технологических условиях. Это связано с вступлением большей части высокопродуктивных нефтяных месторождений страны в позднюю стадию разработки и ростом доли трудноизвлекаемых запасов в их общем объеме. Процессы добычи нефти при этом существенно осложняются из-за высокой обводненности скважинной продукции, образования органических, неорганических отложений.

Неотъемлемой частью процесса разработки и эксплуатации нефтяных месторождений является водный фактор, в наибольшей степени проявляющийся при заводнении залежей. Именно в результате обводнения добываемой продукции происходит образование солевых осадков. Отложение солей в

скважинном оборудовании приводит к снижению продуктивности, преждевременному выходу из строя глубиннонасосного оборудования, внеплановым текущим и дорогостоящим капитальным ремонтам скважин и, как следствие, значительному ухудшению технико-экономических показателей нефтегазодобывающих предприятий.

При солеобразовании главную роль играет вода, поскольку она сама и является его источником. Вода представляет собой хороший растворитель для многих веществ и способна при этом переносить большие количества растворенных минеральных солей. Все природные воды содержат растворенные компоненты, увлекаемые ввиду их контакта со средой. Это приводит к образованию сложных растворов, богатых ионами, некоторые из которых находятся на пределе насыщения для определенных минеральных фаз.

Глубокие подземные воды насыщаются ионами ввиду обмена ими с осадочными породами. Вода, находящаяся в породах из карбоната или известкового песчаника обычно содержит избыток катионов двухвалентного кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}).

Пластовые воды в терригенных коллекторах, представленных песчаником, обычно содержат катионы бария (Ba^{2+}) и стронция (Sr^{2+}). Точный состав имеет сложную зависимость от диагенетических преобразований минералов и других процессов, происходящих при движении флюидов в пласте, а также при перемешивании вод из разных горизонтов.

Солеобразование начинается в тот момент, когда состояние любого природного раствора нарушено путем превышения растворимости одного или более компонентов. Растворимость же самих минералов имеет сложную зависимость от температуры и давления. Как правило, увеличение температуры приводит к увеличению водной растворимости минерала. Большинство ионов растворяется при высоких температурах. Аналогично, уменьшение давления приводит к уменьшению растворимости. Но не все минералы подчиняются типичной температурной зависимости. Растворимость сульфата бария увеличивается в 2 раза в температурном диапазоне от 25 °С до 100 °С и далее во столько же раз уменьшается по мере приближения к 200 °С [3].

Низкая растворимость сульфата бария практически во всех растворителях, по сравнению с другими солеобразующими минералами, делает его крайне нежелательным из всех органических и неорганических отложений, которые встречаются в процессе эксплуатации нефтяных скважин при высокой обводненности продукции. Соли бария являются наиболее трудноудаляемыми из солевых отложений. Барий часто встречается в высокоминерализованных пластовых водах нефтяных месторождений, где концентрация его нередко достигает 0,15-0,5 г/л. Уже при наличии небольших концентраций сульфат-иона барит ($BaSO_4$) выпадает в осадок [1].

Исследованиями установлено, что стабильные воды, насыщенные сульфатом бария в поверхностных условиях, остаются стабильными и при высоких температурах, существующих в нефтяных залежах, что не вызывает осложнений при их нагнетании в пласт. Наоборот, вода, недонасыщенная сульфатом бария в пластовых условиях, при подъеме на поверхность в условия пониженных температур и давления может оказаться перенасыщенной сульфатом бария и выделять осадок барита.

Отмечено, что баритовые осадки, отобранные из нефтепромыслового оборудования и НКТ, обладают повышенной радиоактивностью, что обусловлено наличием радиоактивных изотопов радия, которые ассоциируются в подземных водах с барием. В осадок выпадает радиоактивный радиобарит, что облегчает его обнаружение как в скважинах, так и в поверхностных коммуникациях [1].

Термобарические условия при движении восходящего потока жидкости по стволу скважины значительно влияют на изменение растворимости барита в воде.

Образование твердой фазы из водных растворов следует после создания пересыщения, зарождения и роста кристаллов. Время, между образованием пересыщенного раствора и появлением первых видимых изменений физико-химических свойств раствора, определяется как индукционный период. Для успешной разработки мер, препятствующих солеотложению, важно иметь представление о параметрах и условиях формирования осадков и их зависимость от пересыщения раствора. Более того, интересно знать условия, при которых происходит спонтанное осаждение и последующую кинетику осаждения, которые могут значительно отличаться в зависимости от пересыщения раствора. Знание кинетики самопроизвольного осаждения также необходимо для правильного использования ингибиторов. Таким образом, оба процесса, как зарождение, так и рост кристаллов, очень важны и должны быть рассмотрены подробнее для того, чтобы иметь возможность контролировать образование труднорастворимых солей при эксплуатации нефтяных скважин.

В комплексный состав солевых осадков, выпадающих при добыче нефти, входит углеводородная составляющая, представленная в основном ароматическими, непредельными углеводородами, сернистыми соединениями, парафинами, смолами и асфальтенами. Предполагается, что причиной солеотложений служат водорастворимые компоненты нефти, которые переходят в воду вследствие турбулизации потока и смещения нефти с водой [1]. За счет адсорбции водорастворимой органики, главным образом нефтяных кислот и их солей, гидрофобизируются образующиеся в потоке кристаллы солей, что способствует их прилипанию друг к другу. Органические составляющие солевых отложений обладают избыточной свободной поверхностной энергией, чем объясняется их закрепление на поверхности солевых частиц за счет физической адсорбции.

Исследованиями Ле-Фавра показано [1], что непредельные углеводороды, особенно ароматические, обладают наибольшей средней молекулярной поляризуемостью. Именно с этими особенностями ароматических и непредельных углеводородов связана высокая адсорбируемость их полярными адсорбентами, каковыми являются частицы солей. Поэтому необходимо изучить влияние на процесс солеотложения нефтяных компонентов, что и планируется сделать при дальнейших исследованиях. На первом этапе работ будет рассмотрен только водный раствор, чтобы впоследствии проследить разницу и сделать соответствующие выводы о влиянии органической составляющей на изучаемые процессы. Целью настоящей работы является исследование самопроизвольного процесса осаждения сульфата бария в водных растворах. Влияние пересыщения

раствора на индукционный период и скорость осаждения изучается для того, чтобы получить более глубокое понимание процесса формирования отложений сульфата бария.

Для каждого эксперимента были подготовлены свежие рабочие растворы. В экспериментах были использованы эквимольные растворы хлорида бария и серной кислоты. На протяжении эксперимента растворы постоянно перемешивались магнитной мешалкой. В качестве физического параметра, подлежащего мониторингу в целях изучения процесса осаждения, использовалась оптическая плотность. Эксперименты были сделаны на лазерном анализаторе микрочастиц «ЛАСКА-1К». В приборе используется лазерный диод, излучающий свет с длиной волны $\lambda = 670$ нм (5 мВт). В результате получаем данные интенсивности света, прошедшего сквозь кюветку с пересыщенным раствором, в зависимости от времени. Начало осаждения проявляется изменением первоначальной постоянной интенсивности света. Индукционный период определялся по изменению наклона записанной кривой оптической плотности в зависимости от времени.

Рассмотрим некоторые теоретические аспекты механизма образования твердой фазы — сложного процесса, состоящего из нескольких стадий. Первая стадия его развития начинается с насыщенного раствора в виде образования нестабильных кластеров атомов, а сам процесс называется гомогенной нуклеацией. Далее, под воздействием локальных флуктуаций ионов пересыщенного раствора, атомные кластеры образуют маленькие кристаллы-зародыши. Эти кристаллы постепенно растут за счет адсорбции ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} на дефектных участках поверхности кристаллов, увеличивая свой размер [1].

С точки зрения термодинамики самопроизвольное образование частиц твердой фазы в растворе может происходить только в том случае, если в результате уменьшится общая энергия системы. Как известно, процессы фазообразования, в том числе и образование осадков в растворах, происходят только в метастабильных системах, состояние которых зачастую довольно существенно отличается от равновесного [3].

Причина роста зародышевых кристаллов обусловлена уменьшением свободной поверхностной энергии кристалла, которая стремительно уменьшается с увеличением радиуса частиц после того, как достигнут критический размер. Это означает, что большие кристаллы будут продолжать свой рост, а также то, что малые могут раствориться снова. Таким образом, при достаточно большой степени пересыщения, формирование зародышевых кристаллов будет вызывать увеличение роста солевых отложений. В данном случае зародышевые кристаллы играют роль своего рода катализаторов в образовании солевых осадков.

Рост кристаллов также имеет тенденцию к иницированию на уже имеющейся границе между твердым телом и жидкостью процесса, называемого гетерогенной нуклеацией. Местами возникновения гетерогенной нуклеации являются такие дефекты поверхности, как неровности поверхностей труб, перфорационные отверстия эксплуатационных колонн, а также стыки и сварочные швы труб.

Следует обратить внимание, что в экспериментах процесс протекает не совсем по гомогенной нуклеации, так как стенки кюветки или частицы пыли могут внести свой вклад. Тем не менее, сохраняя условия теми же (объем раствора, его приготовление и т.д.), мы сводим к минимуму эти факторы.

Движущая сила процесса осаждения, β , которая близка понятию роста, определяется в зависимости от разницы химического потенциала $\Delta\mu$ между кристаллизацией вещества в кристалле и в перенасыщенном растворе [3]:

$$\beta = \frac{-\Delta\mu}{RT} = 2 \cdot \ln P \quad (1)$$

В уравнении (1) R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, P — пересыщение [3]:

$$P = \left(\frac{(Ba^{2+})(SO_4^{2-})}{K_s} \right)^{0,5} \quad (2)$$

В уравнении (2) скобки обозначают активность ионов и K_s — произведение растворимости.

Устойчивость раствора сульфата бария оказалась сильно зависит от движущей силы. Пересыщенные растворы, в которых не происходит самопроизвольное осаждение практически долгое время, могут быть подготовлены при $\beta < 4$.

Для описания кинетики процесса нами использовались кривые зависимости изменения оптической плотности во времени после смешения двух жидкостей при определенной минерализации, в одной из которых содержится барий, в другой — сульфат-ионы с различными концентрациями. Кривые можно разделить условно на два типа: с индукционным периодом и без выраженного индукционного периода. Кривые с выраженным индукционным периодом наблюдались только при смешении вод при эквимольном соотношении и при относительном пересыщении менее 30 или с избытком одного из противоионов при относительном пересыщении менее 3.

При смешении вод при относительном пересыщении более 30, случай наиболее часто встречающийся при нарушениях эксплуатационных колонн, при эквимольном соотношении или с избытком одного из противоионов при относительном пересыщении более 3 индукционный период составляет несколько минут.

Как видно из рисунка 1, все кривые условно можно разделить на три области. Первая область — от 0 до точки экстремума — пропускание падает до

минимума, происходит интенсивное образование центров кристаллизации и рост образовавшихся зародышей, как на поверхности, так и в объеме; возможно наличие горизонтального участка — индукционный период.

Вторая область — от минимума до некоторой границы — рост кристаллов еще продолжается, но их вес достиг критической массы — начинается процесс осаждения (седиментации), под действием силы тяжести, образование новых центров кристаллизации практически прекращается.

Третья область — рост кристаллов прекратился, достигнуто состояние равновесия «кристалл-раствор», осветление раствора происходит за счет осаждения.

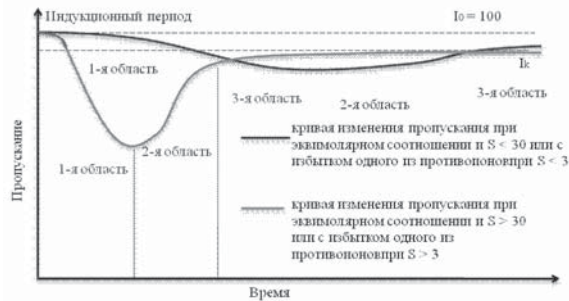


Рисунок 1. Зависимость изменения пропускания света при смещении жидкостей, содержащих ионы сульфата и бария

Конечное значение светопропускания немного меньше, чем значение начального, $I_k < I_0$. Это объясняется осаждением части кристаллов на поверхности измерительной кюветы. По соотношению I_k/I_0 можно приблизительно оценить процент осадка, который закрепляется на стенках (примерно 5-10 %).

Характер осадка зависит от соотношения скоростей двух процессов: скорости образования зародышей — первичных центров кристаллизации, и скорости роста размеров зародышей. Если скорость образования зародышей кристаллов мала по сравнению со скоростью роста кристаллов, образуется небольшое число крупных частиц — осадок крупнокристаллический, при обратном соотношении скоростей получается мелкодисперсный осадок, состоящий из большого числа мелких частиц. Скорости обоих процессов зависят от относительного пересыщения раствора, определяемого выражением:

$$S_{отн} = \frac{C - C_0}{C_0} \quad (3)$$

В уравнении (3) C — концентрация растворенного вещества в пересыщенном растворе в какой либо момент времени, C_0 — растворимость этого вещества при достижении состояния равновесия между твердой фазой и раствором при данной температуре.

Установлено, что с увеличением относительного пересыщения скорость образования зародышей кристаллов возрастает по экспоненциальному закону, а скорость роста кристаллов — прямо пропорционально. Как видно из рисунка 2, при низком относительном пересыщении преимущественно происходит рост кристаллов. С увеличением пересыщения раствора (уменьшением растворимости осаждаемого вещества) процесс зародышеобразования практически подавляет процесс роста кристаллов, образуется мелкодисперсный осадок, а в случае осаждения веществ с малыми значениями произведения растворимости образуются аморфные осадки и коллоидные растворы (коллоиды), состоящие из диспергированных в растворе твердых частиц осаждаемого вещества. Коллоидные частицы несут положительный или отрицательный заряды, наличие которых обусловлено адсорбцией катионов или анионов на поверхности коллоидных частиц [4].

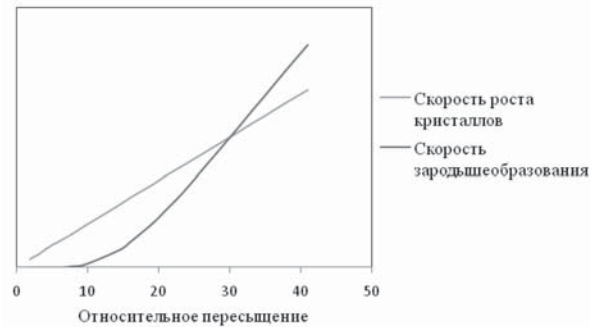


Рисунок 2. Влияние относительного пересыщения на процесс осаждения

Было замечено, что индукционный период зависит от насыщения раствора. Стехиометрия компонентов соли, соотношение содержания ионов бария и сульфатов, не влияет на время индукции. Как видно из рисунка 3, при разных соотношениях компонентов кривые индукционного периода совпадают.

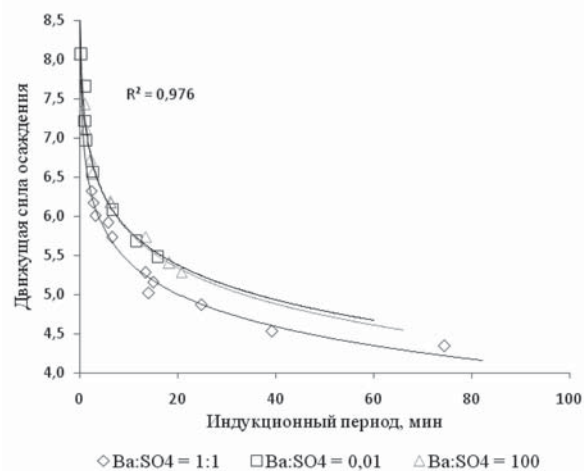


Рисунок 3. Зависимость движущей силы осаждения от индукционного периода

Используя значения индукционного периода при разных значениях начального пересыщения, можно определить свободную поверхностную энергию образующихся зародышей. Это дает возможность определить размер критического зародыша [2]:

$$r = \frac{2\sigma \cdot V_m}{RT \cdot \ln S_{аб}} \quad (4)$$

В уравнении (4) σ — удельная свободная поверхностная энергия, V_m — молярный объем, $S_{аб}$ — степень абсолютного пересыщения:

$$S_{аб} = C/C_0 \quad (5)$$

Если ввести понятие стандартного критического размера зародыша, соответствующего уровню абсолютного пересыщения, равному $e = 2,718$, размер которого определяется выражением:

$$r_{cr} = (2\sigma \cdot V_m)/RT, \quad (6)$$

То относительный размер критического зародыша можно представить в виде:

$$r/r_{cr} = 1/\ln S. \quad (7)$$

На рисунке 4 представлена зависимость относительного размера критического зародыша от уровня пересыщения. Можно отметить, что при низкой величине свободной поверхностной энергии и высоком уровне пересыщения критический размер приближается к размеру единичной молекулы.

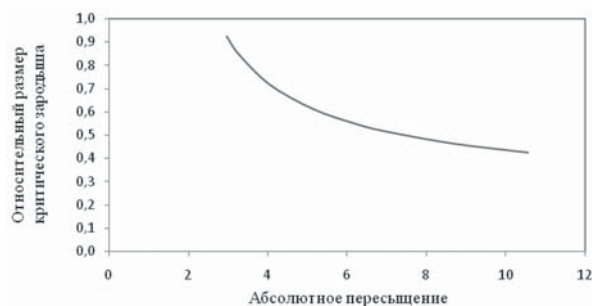


Рисунок 4. Зависимость относительного размера зародыша от уровня пересыщения

Зависимость индукционного периода от начальной концентрации ионов бария, которая в свою очередь определяется пересыщением раствора, согласно формуле Кристиансена-Нильсена, определяется [5]:

$$\tau = k \cdot [Ba^{2+}]_0^{1-p} \quad (8)$$

В уравнении (8) p — число ионов в критическом зародыше, k — коэффициент пропорциональности. Согласно этому уравнению, по рисунку 5 можно определить значение $p = 4$ для числа ионов, участвующих в образовании критического зародыша.

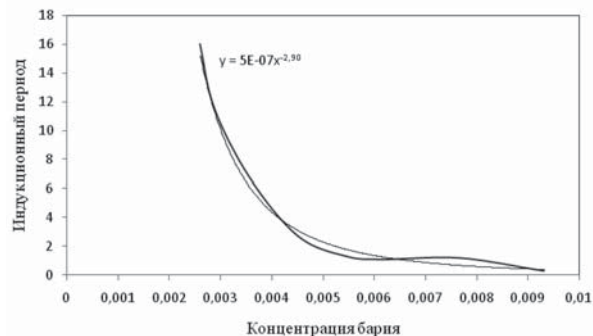


Рисунок 5. Зависимость индукционного периода от начальной концентрации бария

Выводы

Исследованиями установлено, что пересыщение раствора влияет на индукционный период. Во всех проведенных экспериментах время индукции оказалось обратно пропорциональным пересыщению раствора, и скорость осаждения была тем выше, чем выше пересыщение раствора. Результаты опытов показали, что процесс осаждения может протекать по двум наиболее распространенным сценариям: с выраженным индукционным периодом и без выраженного периода индукции. Области устойчивости системы сульфата бария не зависят от содержания бария: молярное отношение сульфат к барии колебалось от 0,01 приблизительно до 100. Время индукции линейно зависит от исходной концентрации бария и не зависит от молярного отношения бария к сульфату. По зависимости времени индукции от содержания иона бария был определен размер критического зародыша. Полученные результаты важны и могут дать возможность контролировать образование труднорастворимых солей в процессе эксплуатации нефтяных скважин, таких как сульфат бария. В дальнейшем планируется изучить влияние нефтяных компонентов на процесс отложения солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кашавцев В.Е., Мищенко И.Т. Солеобразование при добыче нефти. М: 2004. 432с.
2. Крабтри М., Эслингер, Д., Флетчер Ф. Борьба с солеотложениями — удаление и предотвращение их образования // Нефтегазовое обозрение. 2002. №2. С. 52-73.
3. Массовая кристаллизация в неорганических системах: учебное пособие/ Ларичева Т.А. и др. Кемерово: Кузбассвузиздат, 2006. 176 с.

4. Петрухин О.М. Аналитическая химия. Химические методы анализа. М.: Химия, 1992. 400с.

5. Christiansen J., A. E. Nielsen, Acta Chem. Scand., 1951, 5, p. 673.

Шангараяева Л.А., аспирант кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений», ФГБОУ ВПО СПГУ

Shangaraeva L.A., postgraduate student of chair «Development and exploitation of oil and gas fields», FSBEI SPSMU

Петухов А.В., д.г.-м.н., профессор кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений», ФГБОУ ВПО СПГУ

Petukhov A.V., doct.geol.-min.sci, professor of chair «Development and exploitation of oil and gas fields», FSBEI SPSMU

e-mail: mirabilissa@gmail.com