

# Наука — виробництву

УДК 622.276.72

## МОДЕЛЮВАННЯ ТА ПРОГНОЗУВАННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ У НЕОРГАНІЧНИХ СИСТЕМАХ У СТОББУРІ ГАЗОВИХ СВЕРДЛОВИН

П.М.Сміх, Ю.О.Зарубін, М.В.Гунда

ДП “Науканафтогаз” НАК “Нафтогаз України”, 03035, м. Київ, вул. Урицького, 45,  
e-mail: smikh@nng.com.ua

*Рассматривается методика прогнозирования отложения солей в газовых скважинах. Данная методика позволяет произвести моделирование процесса солеотложения, основываясь на исследованиях проб пластовых флюидов. Применение этой методики позволяет сократить непродуктивное время и простой скважины, а также вовремя запроецировать работы по ликвидации отложения солей.*

*The methodology of prediction of salt precipitation in gas wells is considered. The above technique allows to simulate the process of salt scaling based on the production research of formation fluids. Application of this methodology allows to shorten nonproductive well time, well shutdown and timely project works on salt scale elimination.*

Процес відкладання солей є серйозною проблемою при експлуатації свердловин. В його результаті відбувається зниження продуктивності свердловин, закупорювання і розрив промислових комунікацій, передчасний вихід з експлуатації газліфтних клапанів та іншого газопромислового обладнання. Це, в свою чергу, вимагає додаткових затрат на проведення трудомістких ремонтних робіт з ліквідації відкладів солей, що в кінцевому результаті призводить до зменшення робочого ресурсу обладнання і видобутку газу та конденсату.

Це явище частіше виникає в газових свердловинах і пов'язане в основному із перенасиченням водних розчинів солями.

Процес відкладання солей може прискорюватися при значному охолодженні рідини під час підйому в свердловині. Кубічна кристалічна структура солі і проста її будова також призводять до інтенсивного росту соляних відкладів. Процесу відкладання солей сприяють нерівності поверхні труб (особливо в місцях з'єднання НКТ) та шорсткість їх поверхні.

Переважна кількість досліджень в цій області спрямована на запобігання відкладанню солей в нафтогазопромислового обладнанні.

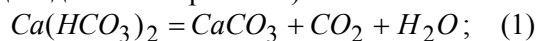
В даній статті наводиться спрощена математична модель дослідження протікання процесу відкладання неорганічних солей у свердловинах газових та газоконденсатних родовищ (ГКР).

Відкладання солей виникає внаслідок зміни іонного складу, рН, тиску і температури соляного розчину. Існує широкий спектр відкладів, які можуть утворюватися під час видобування вуглеводнів: кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), сидерит

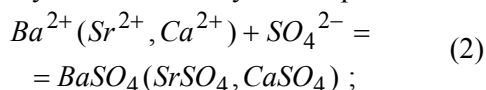
( $\text{FeCO}_3$ ), барит ( $\text{BaSO}_4$ ), ангідрит ( $\text{CaSO}_4$ ), гіпс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), пірит ( $\text{FeS}$ ), галеніт ( $\text{PbS}$ ), сфалерит ( $\text{ZnS}$ ) та інші.

Існує три принципові механізми утворення соляних відкладів:

1) Падіння тиску або зростання температури мінералізованої води, що приводить до зниження розчинності солей (при цьому найчастіше відкладаються карбонати):

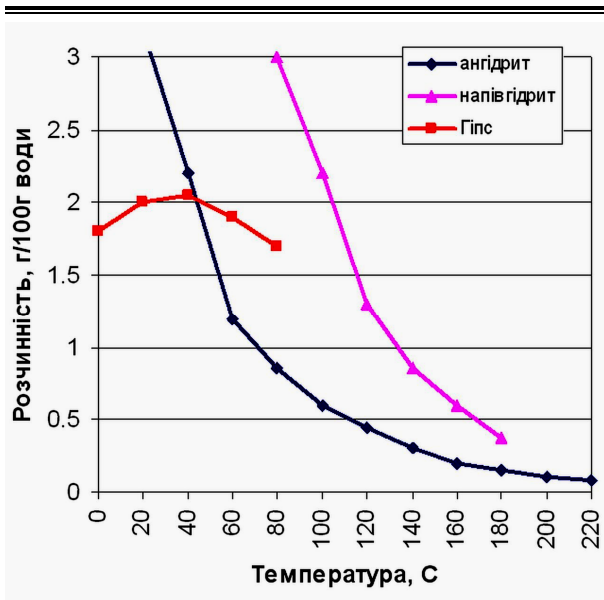


2) Змішування двох несумісних рідин:



3) Випаровування мінералізованих вод, що призводить до зростання концентрації вище межі насичення і випадання солей. Цей процес виникає в газових свердловинах з високим тиском та температурою, де сухий газовий потік змішується з потоком мінералізованої води, спричиняючи дегідратацію та відкладання галіту.

Перенасичення розчинів іонами кальцію, сульфатів та гідрокарбонатів може призводити до різних форм випадання осадів залежно від того, чи формування кристалів відбувається на поверхні чи в об'ємі розчину з подальшим перенесенням їх на поверхню. Карбонат кальцію утворюється як одна із кристалічних форм кальциту, а сульфат кальцію – як один з трьох типів гідратів (залежно від температури). Гіпс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) утворюється в основному в низькотемпературних системах, тоді як напівгідрит ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) або ангідрит ( $\text{CaSO}_4$ ) – при вищих температурах (див. рис. 1) [1].



**Рисунок 1 – Фазова діаграма розчинностей для водної системи сульфату кальцію**

Випадання сульфату кальцію є результатом фізичного процесу, що виникає тільки при перевищенні межі розчинності. Такі формування є зазвичай твердими, в'язкими і важкими для механічного видалення, а солі – практично нерозчинними у мінеральних кислотах чи подібних розчинниках.

Іони кальцію та сульфату можуть утворювати ядра сульфату кальцію як в об'ємі, так і в поляризаційному шарі. Сумарна інтенсивність кристалізації може бути представлена формулою

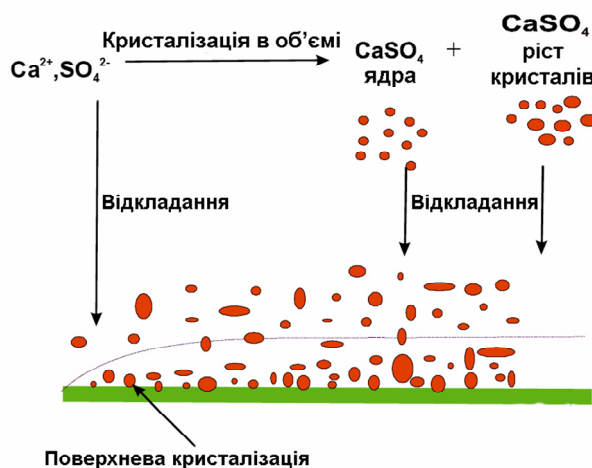
$$r_{крисст} = r_{об'єм} + r_{ПШ} + r_{поверхн} + r_{видал}, \quad (3)$$

де:  $r_{крисст}$  – сумарна інтенсивність кристалізації,  $r_{об'єм}$  – інтенсивність кристалізації в об'ємі,  $r_{ПШ}$  – інтенсивність кристалізації в поляризаційному шарі,  $r_{поверхн}$  – інтенсивність поляризації на поверхні,  $r_{видал}$  – інтенсивність видалення кристалів гідродинамічними силами.

З моделі, зображеної на рис. 2, очевидно, що складна взаємодія між механізмами кристалізації унеможливує вивчення окремо кристалізацію на поверхні та в об'ємі речовини.

Скупчення неорганічних частинок, макромолекул та продуктів корозії на поверхні спричиняє поверхневе відкладання солей. Цей процес є багатоступеневим, при цьому адгезія частинок, що випадають, відносно поверхні відіграє значну роль. Випадання солей виникає, коли колоїдно-поверхневі сили є достатньо великими, щоб чинити опір гідродинамічним і гравітаційним силам (для частинок розміром < 1 мм).

Ризик формування відкладів існує практично у всіх системах, де біля поверхні потоку розміщений перенасичений розчин або потік з підвищеними частинками. Розчинені перенасичені компоненти дифузують в бік поверхні потоку і скупчуються в матрицю (поверхневий процес кристалізації).



**Рисунок 2 – Модель кристалізації сульфату кальцію**

Аналогічно, підвишені частинки досягають поверхні під дією сил когезії, таких як сили притягання Ван-дер-Вальса (відкладання макрочастинок). Формування шару відкладів виникає навіть за наявності гідродинамічного напруження зсуву, яке діє на шар відкладів при русі рідини. Таким чином, інтенсивність відкладання і морфологія відкладів визначаються взаємодією фізико-хімічних сил, які спричиняють об'єднання утворених відкладів і сил гідродинамічного зсуву, які перешкоджають процесу об'єднання.

Випадання іонних солей з розчинів фундаментально відрізняється від більшості інших гетерогенних процесів через те, що ріст кристалів відбувається за рахунок приєднання іонів, а не молекул. Ріст кристалів з іонних розчинів виникає за наступної послідовності процесів: об'ємна дифузія, поверхнева адсорбція, поверхнева дифузія, поверхнева реакція, і, зрештою, об'єднання іонів чи молекул в кристалічну ґратку. Перший крок – об'ємна дифузія – це процес транспортування окремих іонів з об'єму перенасиченого розчину на поверхню кристалу. Цей процес залежить лінійно від градієнта концентрації іонів і оберненопропорційний до товщини дифузійного шару чи розміру кристалу [2].

Отже, основним чинником, що призводить до виникнення кристалізації, є перенасичення розчину, і якщо зона перенасичення знаходиться у взаємодії з поверхнею розділу, виникає можливість відкладання солей. З іншого боку, якщо зона перенасичення знаходиться не на поверхні розділу, кристали утворюються в об'ємі розчину і мігрують до поверхні [3].

Відкладання частинок на гладкій поверхні, паралельній до потоку, при ізотермічних умовах в турбулентному потоці, виключаючи гравітаційне осідання, розглядають як поєднання трьох режимів перенесення. Перший з них – це дифузія, де завислі частинки рухаються з потоком і підносяться до стінок свердловини за рахунок броунівського руху молекул флюїду через в'язкий прошарок турбулентного потоку. При інерційному режимі частинки є достатнього розміру, щоб завихрення потоку надавали

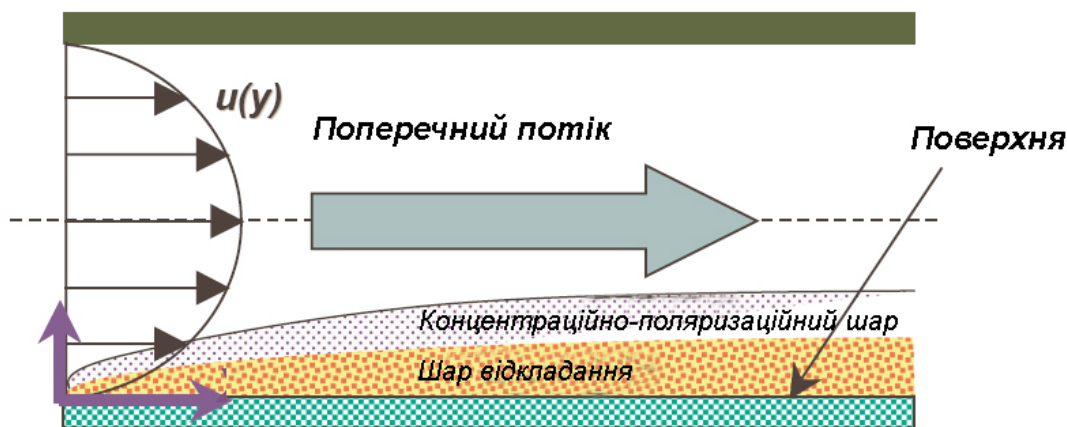


Рисунок 3 – Поперечний переріз потоку

деяким з них поперечної швидкості "вільного руху", яка дає змогу проходити в'язкий прошарок і досягати стінок НКТ, де вони осідають. При режимі перехоплення утворені частинки є такими великими, що починають сповільнюватися в турбулентному потоці, внаслідок чого виникає випадання солей [4].

Інтенсивність залежить від товщини ламінарного прошарку та механізму, який переважає при відкладанні солей. Якщо такий механізм не пов'язаний з масоперенесенням, тоді швидкість відкладання не повинна залежати від швидкості потоку при незмінній температурі поверхні. При низьких швидкостях потоку граничний шар масопереносу є достатньо великим і, як наслідок, дифузія молекул впливає на інтенсивність нашарування. При зростанні швидкості потоку, товщина граничного шару зменшується і ефект масоперенесення в граничному прошарку перестає впливати на інтенсивність, що визначає процес випадання солей, який контролюється поверхневими реакціями біля стінок свердловини [5].

Випадання іонних частинок з води супроводжується утворенням граничного шару на поверхні, де концентрація іонів є значно більшою, ніж у всьому об'ємі. Це явище називається концентраційною поляризацією. Приблизне рівняння, що описує концентраційну поляризацію, можна записати так [6]:

$$\frac{C_{нов}}{C_{об'єм}} = e^{\frac{J\delta}{D}}, \quad (4)$$

де:  $\frac{C_{нов}}{C_{об'єм}}$  – модуль концентраційної поляризації;  $C_{нов}$  – концентрація на поверхні;  $C_{об'єм}$  – концентрація в об'ємі;  $J$  – потік проникнення;  $\delta$  – характеристична товщина граничного шару і  $D$  – дифузивність розчинених іонів.

Потік проникнення та концентрація іонів на поверхні, які визначають транспортування розчинених частинок через поверхню, залежать від величини концентраційної поляризації (див. рис. 3).

Підвищена шорсткість поверхні зазвичай покращує процес перенесення частинок. Це спричинено зменшенням товщини в'язкого прошарку і відповідно зростанням турбулентності над виступами. Відповідно зменшується час досягнення частинкою зовнішніх виступів елементів шорсткості та виникає додатковий механізм взаємодії з тими елементами, які знаходяться на шляху, паралельному руху потоку. Результати експериментів транспортування частинок аерозолію на піщано-шорстку поверхню засвідчили зростання інтенсивності при зростанні шорсткості, розміру частинок і турбулентності [7].

Ефекти гідродинамічних сил на видалення відкладених матеріалів пояснюється тільки в тому випадку, коли початковий мінімум енергії, досягнутий при взаємодії тіл, має обмежене значення. Тобто обмежена початкова мінімальна енергія, яка є результатом ефекту близькодючої відштовхувальної сили, визначає мінімальну відстань, яку можуть подолати взаємодіючі тіла без відштовхування їх атомних орбіт.

Відклади  $\text{CaCO}_3$  та  $\text{CaSO}_4$  виникають в лужних розчинах. Рівень pH, який спричиняє кристалізацію, становить приблизно 8 і більше одиниць. За межами цієї зони pH  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  є домінуючими іонами в розчині. Мінеральні солі із зворотною розчинністю є більш розчинними в електролітичних розчинах, ніж у воді. Вплив електролітів на розчинність відбувається внаслідок електростатичного притягання між іонами NaCl та іонами протилежного заряду, утвореними сульфатом кальцію. Підвищення іонної сили розчину спричиняє підвищення розчинності сульфату кальцію і, як наслідок, підвищує рівень перенасичення, при якому починається кристалізація.

Експерименти, які проводилися на теплообмінних поверхнях, засвідчили, що інтенсивність випадання сильно залежить від температури поверхні [5], особливо при високих швидкостях потоку. Індукційний період (період між виникненням перенасиченості та початком кристалізації) зменшується з підвищенням тем-

ператури поверхні. Коефіцієнти масопереносу зростають лінійно при підвищенні температури, тому й інтенсивність випадання солей також повинна зростати лінійно.

Хімічний склад води також впливає на характеристики заряду поверхні. Дж. Таборек та ін. [8] проводили дослідження впливу на кристалізацію розчинів з високим вмістом великої кількості різноманітних солей. Кожна із солей показала різне кристалічне утворення і, відповідно, зразки неправильної форми, складені такими кристалічними групами, утворили каверни, в які продовжувалось відкладання завислих частинок.

Така різноманітність впливів на процес відкладання солей практично унеможливило побудову моделі, яка б тією чи іншою мірою враховувала всі наведені вище чинники. Тому при дослідженні цього процесу виникає необхідність у виділенні головних чинників, на основі яких і складається модель для розрахунків.

Отже, як бачимо, основною причиною перенасичення водної фази та випадання з неї солей є зміна термобаричних умов у стовбурі свердловини. Оскільки фактичних даних насичення водної фази в родовищі практично отримати неможливо, то за основу береться модель родовища вуглеводнів, в якому певні неорганічні компоненти водної фази перебувають в насиченому стані, а чинником, що спричиняє випадання солей та відкладання їх на стінках свердловини, є температура (точніше її зміна вздовж стовбура). При цьому враховується дросель-ефект у привибійній зоні пласта, спричинений різкою воронкою депресії тиску в свердловині та присвердловинній зоні.

Швидкість реакції, з погляду хімічної кінетики [9], описується таким рівнянням:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k \cdot C_1^a \cdot C_2^b \cdot \dots \cdot C_n^d, \quad (5)$$

де:  $C_1, C_2, C_n$  – концентрації вхідних речовин;  
 $a, b, d$  – показники степеня (порядок реакції дорівнює  $a + b + d$ );

$k$  – константа швидкості реакції.

Константа швидкості реакції розраховується з використанням рівняння Арреніуса та в межах термодинамічної теорії:

$$k = s \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)}, \quad (6)$$

де:  $s$  – частотний чинник;  
 $E_a$  – енергія активації;  
 $R$  – універсальна газова стала;  
 $T$  – абсолютна температура.

За теорією абсолютних швидкостей реакцій (термодинамічної теорії [9]) частотний чинник ( $s$ ) розраховується за формулою

$$s = \chi \cdot \frac{k_b \cdot T}{h_p} \cdot e^{(-\Delta S/R)}, \quad (7)$$

де:  $\chi$  – трансмісійний коефіцієнт, що визначає частку молекул, енергія яких більша за енергію активації;

$k_b$  – стала Больцмана;

$h_p$  – стала Планка;

$\Delta S$  – ентропія активації (на 1 моль реагента).

Для спрощення розрахунків приймемо, що:  
 – температура водної фази відповідає температурі газової фази;

– швидкість руху газо-водного потоку в НКТ відповідає деякій середній швидкості, яка не змінюється в процесі відкладання солей на стінках НКТ;

– неорганічні компоненти, які випадують в елементарному об'ємі, відкладаються на стінках НКТ в межах даного об'єму;

– неорганічні компоненти випадують з перенасиченої водної фази, починаючи з воронки НКТ;

– рівняння, що описує кінетику проходження процесу (5), є рівнянням першого порядку:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C. \quad (8)$$

Випадання неорганічних компонентів здійснюється з водної фази у газових свердловинах. Тому алгоритм розрахунків вимагає включення в себе модуля обчислення розподілу газо-водного чинника по стовбуру свердловини відповідно до розподілу тиску і температури.

Результати застосування даної методики на свердловинах №№ 103 та 105 Рудівсько-Червонозаводського ГКР, в яких досить інтенсивно відбувається процес солевідкладення (величини періоду між проведеннями робіт з ліквідації відкладів становлять відповідно 16,5 та 8 місяців (див. табл. 1), зображено на рис. 4.

За результатами досліджень пластових вод у свердловинах №№ 101, 102, 103, 105, 109 Рудівсько-Червонозаводського ГКР середній масовий склад сольових відкладів є таким:  $\text{FeCO}_3$  – 3,18%;  $\text{CaCO}_3$  – 40,52% і  $\text{CaSO}_4$  – 55,35%. Основними компонентами, що відкладаються в свердловині, є карбонат та сульфат кальцію.

Результати відбору проб води на гирлі свердловин №№ 103 і 105 наведені в таблиці 2.

Застосування даної методики для свердловин №№ 103 та 105 Рудівсько-Червонозаводського ГКР практично підтверджують фактичну динаміку процесів відкладання солей в НКТ. Слід зауважити, що оцінювання процесу відкладання солей в НКТ за періодом повного блокування перерізу не є абсолютно репрезентативною величиною. При блокуванні перерізу на 50-70% радіусу НКТ відбувається значне зниження продуктивності свердловини, що вимагає проведення робіт з її ліквідації.

Результати застосування методики порівняно з фактичними даними по свердловині № 105 Рудівсько-Червонозаводського ГКР свідчать, що зменшення діаметра НКТ на 50% (з 62 мм до 31 мм) відбувається приблизно за 6,5 місяців. Середнє значення періоду між проведеннями кислотних обробок на свердловині № 105 складає 8 місяців. По свердловині № 103 Рудівсько-Червонозаводського ГКР величина періоду блокування 50% перерізу НКТ становить 12 місяців, в той час як середня величина

**Таблиця 1 – Величини міжремонтних періодів на свердловинах №№ 103 та 105 Рудівсько-Червонозаводського ГКР**

свердловина № 103		свердловина № 105	
дата проведення кислотної обробки	період, міс.	дата проведення кислотної обробки	період, міс.
28.07.1998		11.06.1997	
18.03.1999	7.68	24.12.1997	6.42
27.07.2000	16.29	08.07.1998	6.48
25.09.2002	25.94	17.08.1999	13.29
		21.01.2000	5.13
		04.08.2000	6.45
		07.02.2001	6.10
		12.06.2002	16.16
		28.10.2002	4.52
середнє значення, міс.	16.63		8.07

**Таблиця 2 – Результати відбору проб води на гирлі свердловин №№ 103 і 105**

Дата	Вміст іонів, мг/л			Густина води, кг/м <sup>3</sup>
	Ca <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
<b>свердловина № 103</b>				
26.11.03			311,09	
9.12.03	445,89	244,0		1012
16.12.03	460,92	250,1		1015
23.12.03	460,92	268,4		1018
	середнє значення			
	455,91	254,2	311,09	1015
<b>свердловина № 105</b>				
19.09.03			111,11	
24.09.03			90,53	
16.10.03	8314,0	802		1076
23.10.03	8364,0	812		1078
06.11.03	8396,0	819		1079
	середнє значення			
	8358	811	100,8	1077,7

періоду між проведеннями кислотних обробок на даній свердловині становить 16,5 місяців. Максимальне накопичення (утворення солевих відкладів) знаходиться 1-2 м вище воронки НКТ, що підтверджується фактичними даними.

Використовуючи дану методику можна оцінити тенденцію до утворення корків з соляних відкладів у газових свердловинах, інтервали найбільш ймовірного відкладання та період утворення корка певного розміру.

Крім цього, методика дає змогу провести моделювання процесу утворення соляних відкладів на основі фактичних досліджень пластових флюїдів на етапі введення свердловини в експлуатацію, що, в свою чергу, дасть змогу визначити наявність та інтенсивність процесу

солевідкладень, розробити заходи щодо попередження блокування НКТ, використовуючи традиційні методи та сучасні новітні технології мінімізації міжремонтного періоду свердловин.

Здійснення постійного контролю проблемних свердловин, враховуючи динаміку насиченості пластових розсолів та термобаричні умови під час їх експлуатації, дасть можливість оптимізувати роботу з попередження солевідкладень та час їх проведення.

Загалом використання розробленої методики в газовидобуванні дасть можливість скоротити непродуктивний час та простої свердловин і запобігти раптовому виникненню солевідкладень на родовищах, де на цей час відсутні процеси солевідкладень.

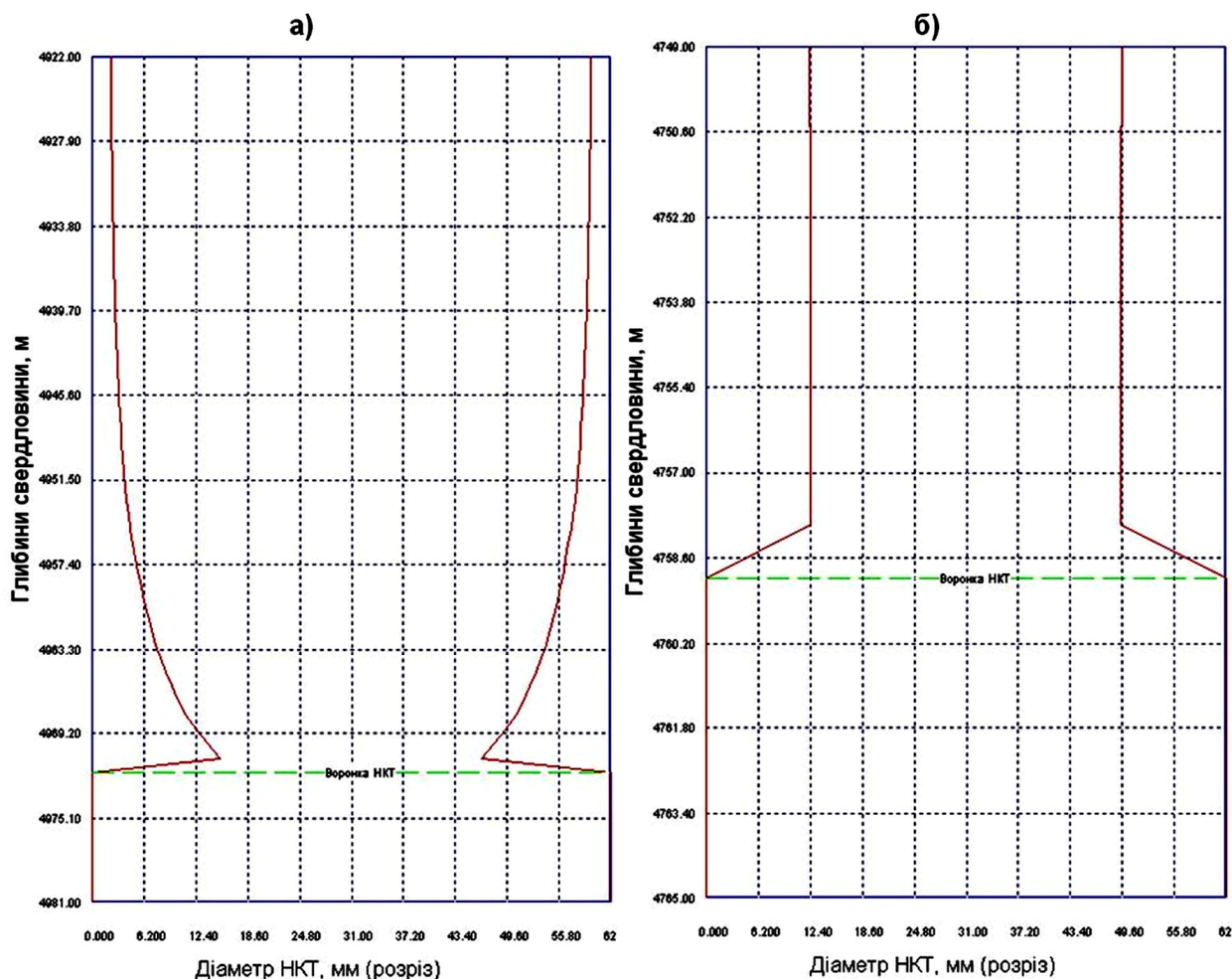


Рисунок 4 – Відкладання солі в свердловинах №№ 103 (а) та 105 (б) Рудівсько-Червонозаводського ГКР, обчислене для середньої величини міжремонтного періоду

### Література

1 Glater J. et al. Scale Formation and Prevention, Principles of Desalination. – New York: Academic Press, 1980. – pp. 10-30.

2 Chiang P.P. and M.D. Donahue. Crystallization from ionic solution // AIChE Symposium, Los Angeles, USA; November 16-21, 1997. – pp. 8-18.

3 Bott T.R. Aspects of Crystallization Fouling. – Birmingham: Elsevier Science, 1997. – pp. 356-360.

4 Epstein N. Elements of Particle Deposition onto Nonporous Solid Surfaces Parallel to Suspension Flows. – New York: Academic Press, 1997. – pp. 323-334.

5 Najibi S.H. et al. Calcium sulfate scale formation during subcooled flow boiling // Convective flow and pool boiling II, Irsee, Germany, 18-23 May, 1997. – pp. 20-30.

6 Lee S. et al. Analysis of CaSO<sub>4</sub> scale formation mechanism in various NF modules // Journal of Membrane Science. – 1999. No.163. – pp. 63-74.

7 Epstein N. Particulate Fouling of Heat Transfer Surfaces: Mechanisms and Models. – New York: Academic Press, 1988. – pp. 143-164.

8 Taborek J. et al. Fouling: The major unresolved problem in heat transfer // Chemical Engineering Progress. – 1972. No. 7. – pp. 59-67.

9 Семиохин И.А., Страхов Б.В. Кинетика химических реакций. – М., 1995. – С. 150-170.