

МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель министра
нефтяной промышленности

В. И. Игровский - В. И. Игровский

14.12.84.

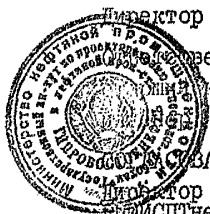
РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Методика определения карбонатной совместимости вод
нефтяных месторождений Волго-Уральского района
(для условий сбора, подготовки и утилизации промыш-
ловых вод)

РД 39- 30 - 1214 - 84

НАСТОЯЩИЙ ДОКУМЕНТ РАЗРАБОТАН:

Государственным институтом по проектированию и исследо-
вательским работам в нефтяной промышленности
"Гипровостокнефть"



Директор института

назначенные исполнители:

научный сотрудник

СВАНОВ

Директор института

Гипровостокнефть

Начальник Технического

управления

Усан 14/12/84

Генерал
12/12/84
12.11.84

27-11.84

Сид
11.12.84

Б. П. Усанчев

Ю. М. Никитин

В. И. Андреев

А. Г. Гумеров

Ю. Н. Байдииков

УДК 622.276.438:628.3 (470.415)

Настоящая методика устанавливает перечень исходных данных и порядок расчета карбонатной стабильности и совместимости пластовых вод хлоркальциевого типа для условий систем сбора, подготовки нефти и воды, а также систем ПЦД до устьев нагнетательных скважин.

Методика разработана впервые в отделе промышленной подготовки нефти и воды института "Гипрвостокнефть" лабораторией технологии промышленной подготовки сточных вод в составе заказа-наряда 82.2577.

Исполнители: В.И.Андреев, Ю.М.Никитин, С.И.Пелегова,
Г.Д.Поручикова, А.Г.Соколов (руководитель темы), И.И.Редькин
(руководитель темы).

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Методика определения карбонатной совместимости вод
нефтяных месторождений Волго-Уральского района
(для условий сбора, подготовки и утилизации промышленных
вод)

РД 39 - 30 - 1214 - 84

Вводится впервые

Приказом Министерства нефтяной промышленности
от 27.12.84 г. № 776 Срок введения установлен с 01.03.85 г.
Срок действия до

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. Настоящая методика разработана в соответствии с координационным планом ВНИИСПГнефть по проблеме 3.3, составленной в октябре 1981 г., утвержденным Техническим управлением Миннефтепрома 28.10.81 г.

1.2. Разработка методики осуществлена на базе научно-исследовательских работ, проведенных в институте "Гипростокнефть", а также обобщений и обработки литературных данных.

1.3. Методика предназначена для расчетного определения карбонатной стабильности и совместимости вод, поступающих в закрытые системы их очистки и в систему заводнения, при температурах не более 30°C.

1.4. Методику рекомендуется применять в промышленной практике, в практике научно-исследовательских и проектных работ в следующих случаях:

I.4.1. При оценке пригодности пластовых вод или их смесей с пресными водами в качестве агента для заводнения нефтяного месторождения.

I.4.2. При обосновании технологии очистки нефтепромысловых сточных вод.

I.4.3. При выборе источника водоснабжения для технологических процессов нефтедобычи.

I.4.4. При разработке мероприятий по стабилизации пластовых вод и смесей их с пресными водами.

I.5. Из различных видов солевого равновесия в практике водоподготовки чаще всего нарушается карбонатное равновесие. Причинами, приводящими к нарушению карбонатного равновесия вод, являются:

потери пластовой водой растворенной углекислоты, например при снижении давления;

смешение с химически несовместимой пресной или пластовой водой.

I.6. В реальных условиях действует одновременно несколько факторов, приводящих к нарушению карбонатного равновесия. Однако наиболее типичным фактором является потеря водой растворенной углекислоты при разгазировании. В процессе подготовки нефти разгазирование пластовой воды происходит при сепарации, нагреве и обезвоживании эмульсионной нефти. На объектах очистки пластовой воды разгазирование происходит при прохождении водой буферных емкостей-дегазаторов.

I.7. Нарушение карбонатного равновесия при разгазировании воды приводит к распаду части бикарбоната кальция с образованием твердого карбоната кальция и углекислого газа.

1.8. Кристаллизация карбоната кальция может происходить как в объеме, так и на стенках коммуникаций и оборудования. В первом случае в воде образуется дополнительное количество механических примесей, что ухудшает технологические показатели качества воды. Кристаллизация на стенках коммуникаций и оборудования является причиной эксплуатационных осложнений при подготовке нефти и утилизации сточной воды.

2. КАРБОНАТНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И СОВМЕСТИМОСТЬ ВОД

2.1. Под карбонатной стабильностью пластовой воды или совместимостью смеси вод понимается способность воды или смеси сохранять в течение неограниченного времени свой химический состав и не выделять из раствора твердый карбонат кальция.

2.2. Пластовая вода или смесь стабильна по карбонату кальция, если выполняются два следующих условия:

$C_{\text{HCO}_3}^{\text{H}}$ - начальная концентрация бикарбонатов в воде или смеси не превышает их равновесной концентрации, т.е.

$$C_{\text{HCO}_3}^{\text{H}} - C_{\text{HCO}_3}^{\text{P}} \leq 0; \quad (1)$$

$C_{\text{CO}_2}^{\text{H}}$ - начальная концентрация свободной углекислоты не меньше ее равновесной концентрации, т.е.

$$C_{\text{CO}_2}^{\text{H}} - C_{\text{CO}_2}^{\text{P}} \geq 0. \quad (2)$$

2.3. Подавляющее большинство пластовых вод нефтяных месторождений Волго-Уральского района теряет стабильность в процессе газосепарации нефтяных эмульсий. Однако, если количество карбоната кальция, выпадающего в ходе последующих технологи-

ческих процессов, не превышает допустимых технологических норм, то такие воды считаются условно стабильными применительно к рассматриваемому технологическому процессу (закачке в пласт с целью поддержания пластового давления и т.д.).

3. РАСЧЕТ КАРБОНАТНОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ВОД

3.1. Исходные данные

3.1.1. Химический состав пластовой воды, мг-экв/л.

3.1.2. Содержание свободной углекислоты (CO_2), мг/л.

3.1.3. Показатель содержания водородных ионов - величина pH (при отсутствии данных о содержании CO_2).

3.1.4. Время нахождения воды в системе водоподготовки или в системе утилизации воды, ч.

3.1.5. Расчет карбонатной стабильности воды возможен, если известны состав воды (см. п. 3.1.1) и одна из величин - содержание свободной CO_2 или pH. Однако точность расчетов во втором случае снижается.

3.1.6. Ориентировочный расчет совместимости вод возможен и тогда, когда их состав представлен лишь данными шестикомпонентного анализа (см. п. 3.1.1). Оценить стабильность исходных вод в последнем случае не представляется возможным.

3.2. Порядок расчета

При оценке карбонатной стабильности пластовой воды и совместимости вод порядок расчета принимается с учетом конкретных исходных данных.

3.2.1. При оценке карбонатной стабильности вод порядок расчета следующий.

3.2.1.1. При наличии полной информации о составе воды (см. п. 3.1) по методике, изложенной в приложении 2, находят две величины – равновесную концентрацию бикарбонат-иона $C_{\text{HCO}_3^-}^{\text{P}}$ и равновесную концентрацию свободной углекислоты $C_{\text{CO}_2}^{\text{P}}$.

3.2.1.2. В случае, когда имеется неполная информация о составе воды, величины $C_{\text{HCO}_3^-}^{\text{P}}$ и $C_{\text{CO}_2}^{\text{P}}$ рассчитывают по приложению 3.

3.2.1.3. Найденные значения $C_{\text{HCO}_3^-}^{\text{P}}$ и $C_{\text{CO}_2}^{\text{P}}$ подставляются в соотношения (1) и (2); если не выполняется хотя бы одно из них, проводится расчет абсолютного пересыщения воды карбонатом кальция $C_{\text{CaCO}_3}^{\text{A}}$ по п. 3.2.3.

3.2.2. При оценке карбонатной совместимости смеси вод порядок расчета следующий.

3.2.2.1. Состав смеси вод рассчитывают по приложению 4.

3.2.2.2. При наличии полной информации о составе смешиваемых вод порядок расчета величин $C_{\text{HCO}_3^-}^{\text{Pсм}}$ и $C_{\text{CO}_2}^{\text{Pсм}}$ приводится в п. 6 приложения 2.

3.2.2.3. При наличии неполной информации о составе смешиваемых вод порядок расчета величин $C_{\text{HCO}_3^-}^{\text{Pсм}}$ и $C_{\text{CO}_2}^{\text{Pсм}}$ изложен в п. 7 приложения 3.

3.2.2.4. Найденные значения $C_{\text{HCO}_3^-}^{\text{Pсм}}$ и $C_{\text{CO}_2}^{\text{Pсм}}$ подставляются в соотношения (1) и (2). Если не выполняется хотя бы одно из них, проводится расчет абсолютного пересыщения воды карбонатом кальция $C_{\text{CaCO}_3}^{\text{A}}$ по п. 3.2.3.

3.2.3. Абсолютное пересыщение воды карбонатом кальция – это максимальное количество карбоната кальция, выпадающее из нестабильной воды при атмосферном давлении без контакта с воздухом.

При установлении карбонатной стабильности и совместимости вод абсолютное пересыщение является одной из основных расчетных величин.

3.2.3.1. Абсолютное пересыщение определяется по следующей зависимости:

$$C_{CaCO_3}^A = 10^5 (C_{CO_2}^H - C_{CO_2}^P + C_{HCO_3^-}^H - C_{HCO_3^-}^P), \text{ мг/л, (3)}$$

где $C_{CO_2}^H$, $C_{HCO_3^-}^H$ - начальные концентрации компонентов в воде, г-моль/л и г-и/л;

$C_{CO_2}^P$, $C_{HCO_3^-}^P$ - равновесные концентрации компонентов, находящиеся по методике, изложенной в приложениях 2, 3, 4, г-моль/л и г-и/л.

3.2.4. Величина $C_{CaCO_3}^A$ сравнивается с нормами качества воды, установленными для заводнения конкретных нефтяных залежей или для технологических процессов. Если эта величина ниже установленных норм, то вода считается пригодной для технологических процессов нефтедобычи.

3.2.5. В случае, если величина $C_{CaCO_3}^A$ превышает установленные нормы, проводится расчет кинетики выпадения карбоната кальция (см. п.3.2.6). При этом задаются временем пребывания воды в аппаратах водоподготовки или в системе утилизации воды.

3.2.6. Количество карбоната кальция, выпадающее из пластовой воды или смеси за заданное время t , находится по следующей зависимости:

$$C_{CaCO_3} = C_{CaCO_3}^A (1 - e^{-kt}), \text{ мг/л, (4)}$$

- где $C_{CaCO_3}^A$ - абсолютное пересыщение пластовой воды или смеси карбонатом кальция, найденное по п.3.2.3.1;
- e - основание натуральных логарифмов (2,7183);
- t - время с начала распада бикарбонатов в пластовой воде, ч;
- K - константа скорости химической реакции распада бикарбонат-ионов.

3.2.6.1. Величина K находится по зависимости

$$K = \frac{C_{HCO_3^-}^H - C_{HCO_3^-}^P}{C_{HCO_3^-}^P(3,55t - 0,021t^2 + 3,62)} \quad (5)$$

Зависимость (5) справедлива в интервале времени от 0,5 до 72 ч.

3.2.7. Полученный согласно п.3.2.6 результат сравнивается с нормами по качеству воды, после чего оценивается пригодность пластовой воды в качестве рабочего агента для заводнения или иных целей (см. разд.4).

4. ОБЩАЯ ОЦЕНКА КАРБОНАТНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ И СОВМЕСТИМОСТИ ВОД

4.1. Карбонатная стабильность воды и карбонатная совместимость смешиваемых вод являются одними из основных критериев при оценке пригодности воды для использования в технологических процессах нефтедобычи, в особенности в заводнении нефтяных месторождений.

4.2. Ориентировочная оценка пригодности воды для заводнения по результатам расчетов согласно разд.3 проводится по данным табл. I

Таблица I

Оценка пригодности воды для заводнения

Количество карбоната кальция, мг/дм ³	Общая оценка стабильности воды	Тип коллекторов (по группам пригодности воды для заводнения)	Примечание
До 15	Условно стабильна	Порово-трещинный, 1 группа	-
До 30	То же	Порово-трещинный, 2 группа	-
До 40		Трещинно-поровый, 3 группа	-
До 50		Трещинно-поровый, 4 группа	-
50-200	Нестабильна		В заводнении вода может быть использована после обработки методами стабилизации или отстаивания
Более 200	Нестабильна		В заводнении вода может быть использована только после глубокой очистки механическими или физико-химическими методами

4.3. Практическая оценка пригодности воды для заводнения должна проводиться с учетом применения методов ее подготовки, после которой качество воды должно соответствовать требованиям ЕДС 39-01-041-81.

ПРИЛОЖЕНИЯ
(ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ)

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Примеры расчетов

Пример I. Пластовая вода I и 2 поступает на очистку методом отстаивания. Продолжительность очистки - 2 ч.
Определить количество карбоната кальция, которое выпадает из воды за указанное время.

Компоненты солевого состава. Расчетные показатели	Расчетная формула	Номер формулы в РД или приложения	Результат	
			пластовая вода I	пластовая вода 2
<u>Исходные данные для расчета</u>				
Ca^{2+} , мг-экв/л			167,21	2163,76
Mg^{2+} "			101,15	346,64
$Na^+ + K^+$ "			1713,91	2301,63
HCO_3^- "			5,74	0,90
Cl^- "			1944,88	4809,35
SO_4^{2-} "			31,65	1,78
Общая минерализация			3964,54	9624,06
ρ , г/см ³			1,0832	1,199
$pH_{пр}$			6,57	6,00
<u>Перевод концентрации основных компонентов в г/л</u>				
Содержание компонентов	$b_i = \frac{G_i M_i}{1000 \sum z_i}$	(9)		
Ca^{2+}			3,35	43,36
Mg^{2+}			1,23	4,21

Компоненты солевого состава. Расчетные показатели	Расчетная формула	Номер формулы в РД или приложения	Результат	
			пластовая вода I	пластовая вода 2
$Na^+ + K^+$ HCO_3^- Cl^- SO_4^{2-} Общая минерализация	$B = \sum b_i$	(8)	39,42 0,35 68,95 1,52 114,82	52,94 0,055 170,51 0,085 271,16
Перевод концентрации основных компонентов в г-и/л				
Содержание компонентов $C_{Ca^{2+}}$ $C_{Mg^{2+}}$ $C_{Na^+ + K^+}$ $C_{HCO_3^-}$ C_{Cl^-} $C_{SO_4^{2-}}$	$\frac{G_i}{Z_i} \cdot 10^{-3}$		0,0836 0,05058 1,714 $5,74 \cdot 10^{-3}$ 1,945 0,01582	1,082 0,173 2,302 $9 \cdot 10^{-4}$ 4,809 $8,9 \cdot 10^{-4}$
Расчет коэффициента перевода из молярных единиц в моляльные				
K_n	$K_n = \frac{1000}{1000\rho - B}$	(7)	1,0327	1,0778

Компоненты солевого состава. Расчетные показатели	Расчетная формула	Номер формулы в РД или приложения	Результат	
			пластовая вода I	пластовая вода 2
Перевод концентрации основных компонентов в г-и/1000 г Н ₂ O				
Содержание компонентов	$m_i = \frac{G_i}{z_i} \cdot 10^{-3} \cdot K_{п} \quad (6)$			
$m_{Ca^{2+}}$			0,08633	1,166
$m_{Mg^{2+}}$			0,05223	0,187
$m_{Na^+ + K^+}$			1,770	2,481
$m_{HCO_3^-}$			$5,93 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$
m_{Cl^-}			2,008	5,183
$m_{SO_4^{2-}}$			0,01634	$9,6 \cdot 10^{-4}$
Определение ионной силы раствора				
μ	$\mu = 0,5 (m_{Na^+ + K^+} + m_{HCO_3^-} + m_{Cl^-} + 2(m_{Ca^{2+}} + m_{Mg^{2+}} + m_{SO_4^{2-}})) \quad (II)$		2,202	6,540
Нахождение по рассчитанной ионной силе раствора величин ΔpH_{np} , γ_{H^+} , K_A , K_B , K_{CO_2}				
ΔpH_{np}		II-5	0,17	0,11
γ_{H^+}		II-5	1,56	10,86
K_A		II-5	$7,22 \cdot 10^5$	$1,74 \cdot 10^5$
K_B		II-5	1311	15202
K_{CO_2}		II-5	840	1400

Компоненты соле- вого состава. Расчетные пока- затели	Расчетная формула	Номер форму- лы в РД или прило- жения	Результат	
			пласто- вая вода 1	пласто- вая вода 2
<u>Определение истинной величины $pH_{И}$</u>				
$pH_{И}$	$pH_{И} = pH_{пр} + \Delta pH_{пр}$ (16)		6,74	6,11
<u>Определение начальной активной концентра- ции ионов водорода по $pH_{И}$</u>				
a_{H^+}	---	П-6	$1,32 \cdot 10^{-7}$	$7,76 \cdot 10^{-7}$
<u>Определение начальной концентрации CO_2</u>				
$C_{CO_2}^H$, г-моль/л	$C_{CO_2}^H = K_A \cdot m_{HCO_3^-} \cdot a_{H^+}$ (17)		$7,79 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$
<u>Определение величины d</u>				
d	$d = 2m_{Ca^{2+}} \cdot K_B \cdot K_H$ (13)		233,82	38209
<u>Определение величины g</u>				
g	$g = (C_{HCO_3^-}^H + 2C_{CO_2}^H) \cdot \gamma_{H^+}$ (14)		0,01139	0,01261
<u>Расчет равновесной концентрации HCO_3^--иона</u>				
$C_{HCO_3^-}^P$, г-и/л	$C_{HCO_3^-}^P = \frac{\gamma_{H^+} + \sqrt{\gamma_{H^+}^2 + 4dg}}{2d}$ (12)		$4,40 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-4}$
<u>Расчет равновесной концентрации CO_2</u>				
$C_{CO_2}^P$, г-моль/л	$C_{CO_2}^P = K_{CO_2} \cdot m_{Ca^{2+}} \cdot (C_{HCO_3^-}^P)^2 \cdot K_H$ (15)		$1,45 \cdot 10^{-3}$	$3,56 \cdot 10^{-4}$

Компоненты солевого состава. Расчетные показатели	Расчетная формула	Номер формулы в РД или приложения	Результат	
			пластовая вода I	пластовая вода 2
<u>Абсолютное пересыщение карбонатом кальция</u>				
$C_{CaCO_3}^A$, мг/л	$C_{CaCO_3}^A = 10^5 (C_{CO_2}^H - C_{CO_2}^P + C_{HCO_3}^H - C_{HCO_3}^P)$	(3)	67,0	22,5
<u>Расчет константы скорости химической реакции разложения бикарбонат-иона</u>				
k , ч ⁻¹	$k = \frac{C_{HCO_3}^H - C_{HCO_3}^P}{C_{HCO_3}^P (3,55t - 0,021t^2 + 3,62)}$	(5)	0,0286	0,0941
<u>Расчет количества $CaCO_3$, выпадающего через $t = 2$ ч с момента начала распада</u>				
C_{CaCO_3} , мг/л	$C_{CaCO_3} = C_{CaCO_3}^A (1 - e^{-kt})$	(4)	3,7	3,9

Пример 2.

Пластовые воды I и 2, состав которых приводится в примере I, смешиваются в соотношении 60:40, после чего смесь поступает на очистку отстаиванием. Требуется рассчитать количество карбоната кальция, выпадающего через 2 ч после смешения указанных вод.

Компоненты солевого состава. Расчетные показатели	Расчетная формула	Номер формулы в РД или приложения	Результат
<u>Расчет концентрации основных компонентов при смешении вод, мг-экв/л</u>			
$G_i^{\text{Нсм}}$	$G_i^{\text{Нсм}} = x_i G_i^{\text{H}'} + (1-x_i) G_i^{\text{H}''}$	(24)	
Ca^{2+}			965,83
Mg^{2+}			199,35
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$			1949,00
HCO_3^-			3,804
Cl^-			3090,67
SO_4^{2-}			19,70
Общая минерализация			6228,35
<u>Расчет плотности смеси вод</u>			
$\rho^{\text{см}}, \text{г/см}^3$	$\rho^{\text{см}} = x_i \rho_i' + (1-x_i) \rho_i''$	(26)	1,1295

Компоненты солевого состава. Расчетные показатели	Расчетная формула	Номер формулы в РД или приложения	Результат
<u>Перевод концентрации основных компонентов</u>			
<u>в г/л</u>			
Содержание компонентов	$\beta_i^{CM} = \frac{G_i^{CM} \cdot M_i}{1000 \cdot Z_i}$	(9)	
Ca ²⁺			19,36
Mg ²⁺			2,42
Na ⁺ + K ⁺			44,83
HCO ₃ ⁻			0,23
Cl ⁻			109,57
SO ₄ ²⁻			0,95
Общая минерализация	$B^{CM} = \sum \beta_i^{CM}$	(8)	177,36
<u>Перевод концентрации основных компонентов</u>			
<u>в г-и/л</u>			
Содержание компонентов	$\frac{G_i^{CM}}{Z_i} \cdot 10^{-3}$		
C _{Ca²⁺} ^{CM}			0,4829
C _{Mg²⁺} ^{CM}			0,09967
C _{Na⁺+K⁺} ^{CM}			1,949
C _{HCO₃⁻} ^{CM}			3,804 · 10 ⁻³

Компоненты солевого состава. Расчетные показатели	Расчетная формула	Номер формулы в РД или приложении	Результат
$C_{\text{Cl}^-}^{\text{см}}$ $C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{см}}$			3,091 $9,85 \cdot 10^{-3}$
<u>Расчет коэффициента перевода из молярных единиц в моляльные</u>			
$K_{\text{п}}^{\text{см}}$	$K_{\text{п}}^{\text{см}} = \frac{1000}{1000 \rho^{\text{см}} - B^{\text{см}}} \quad (7)$		1,0502
<u>Перевод концентрации основных компонентов в г-и/1000 г H₂O</u>			
Содержание компонентов $m_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{см}}$ $m_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{см}}$ $m_{\text{Na}^+ + \text{K}^+}^{\text{см}}$ $m_{\text{HCO}_3^-}^{\text{см}}$ $m_{\text{Cl}^-}^{\text{см}}$ $m_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{см}}$	$m_i^{\text{см}} = \frac{G_i^{\text{см}}}{Z} \cdot 10^{-3} \cdot K_{\text{п}}^{\text{см}} \quad (6)$		0,5072 0,1047 2,047 $3,995 \cdot 10^{-3}$ 3,246 0,0103
<u>Определение начальной концентрации CO₂ в смеси вод, г-моль/л</u>			
$C_{\text{CO}_2}^{\text{нсм}}$	$C_{\text{CO}_2}^{\text{нсм}} = x_1 C_{\text{CO}_2}^{\text{н}'} + (1-x_1) \cdot C_{\text{CO}_2}^{\text{н}''} \quad (25)$		$5,2 \cdot 10^{-4}$

Компоненты солевого состава. Расчетные показатели	Расчетная формула	Номер формулы в РД или приложения	Результат
<u>Определение ионной силы раствора</u>			
M^{CM}	$M^{CM} = 0,5(m_{Na+K}^{CM} + m_{HCO_3}^{CM} + m_{Cl}^{CM}) + 2(m_{Ca^{2+}}^{CM} + m_{Mg^{2+}}^{CM} + m_{SO_4^{2-}}^{CM})$	(II)	3,893
<u>Нахождение по рассчитанной ионной силе раствора величин $\gamma_{H^+}^{CM}$, K_B^{CM}, $K_{CO_2}^{CM}$</u>			
$\gamma_{H^+}^{CM}$		II-5	3,195
K_B^{CM}		II-5	23II
$K_{CO_2}^{CM}$		II-5	722,4
<u>Определение величины d^{CM}</u>			
d^{CM}	$d^{CM} = 2m_{Ca^{2+}}^{CM} \cdot K_B^{CM} \cdot K_{II}^{CM}$	(I3)	2462
<u>Определение величины g^{CM}</u>			
g^{CM}	$g^{CM} = (C_{HCO_3}^{H^{CM}} + 2C_{CO_2}^{H^{CM}}) \cdot \gamma_{H^+}^{CM}$	(I4)	0,01547
<u>Расчет равновесной концентрации HCO_3^--иона, г-м/л</u>			
$C_{HCO_3}^{P^{CM}}$	$C_{HCO_3}^{P^{CM}} = \frac{-\gamma_{H^+}^{CM} + \sqrt{(\gamma_{H^+}^{CM})^2 + 4d^{CM}g^{CM}}}{2d^{CM}}$	(I2)	$1,94 \cdot 10^{-3}$
<u>Расчет равновесной концентрации CO_2, Г-МОЛЬ/Л</u>			
$C_{CO_2}^{P^{CM}}$	$C_{CO_2}^{P^{CM}} = K_{CO_2}^{CM} \cdot m_{Ca^{2+}}^{CM} \cdot (C_{HCO_3}^{P^{CM}}) \cdot K_{II}^{CM}$	(I5)	$1,45 \cdot 10^{-3}$

Компоненты со- левого состава. Расчетные пока- затели	Расчетная формула	Номер формулы в РД или приложе- ния	Результат
<u>Абсолютное пересыщение карбонатом кальция, мг/л</u>			
$C_{CaCO_3}^{Асм}$	$C_{CaCO_3}^{Асм} = 10^5 (C_{CO_2}^{Нсм} - C_{CO_2}^{Рсм} + C_{НСО_3}^{Нсм} - C_{НСО_3}^{Рсм})$	(3)	93,3
<u>Расчет константы скорости химической реакции разложения бикарбонат-иона</u>			
$K_{см}, ч^{-1}$	$K_{см} = \frac{C_{НСО_3}^{Нсм} - C_{НСО_3}^{Рсм}}{C_{НСО_3}^{Рсм} (3,55t - 0,021t^2 + 3,62)}$	(5)	0,903
<u>Расчет количества $CaCO_3$, выпадающего через время $t = 2$ ч после смешения вод, мг/л</u>			
$C_{CaCO_3}^{СМ}$	$C_{CaCO_3}^{СМ} = C_{CaCO_3}^{Асм} (1 - e^{-K_{см}t})$	(4)	15,4

Порядок расчета равновесных концентраций бикарбонат-иона и свободной углекислоты по известному содержанию углекислоты

Цель расчета - определение величин $C_{CO_2}^p$ и $C_{HCO_3^-}^p$ входящих в формулу (3) для расчета абсолютного пересыщения воды карбонатом кальция (см. п.3.2.3.1) и в формулу (5) для расчета константы скорости химической реакции распада бикарбонат-ионов (см. п.3.2.6).

I. Химический состав воды, выраженный в мг-экв/л, переводится в г-и/1000 г H_2O

$$m_i = \frac{G_i}{z_i} \cdot K_n \cdot 10^{-3}, \text{ г-и/1000 г } H_2O, \quad (6)$$

где G_i - концентрация иона, мг-экв/л;

z_i - заряд иона.

Величина $\frac{G_i}{z_i} \cdot 10^{-3}$ в формуле (6) выражает концентрацию основных компонентов, г-и/л.

K_n - коэффициент перевода из молярных единиц в моляльные

$$K_n = \frac{1000}{1000\rho - B}, \quad (7)$$

где ρ - плотность пластовой воды, г/см³;

B - общее содержание растворенных в воде солей, г/л.

$$B = \sum b_i. \quad (8)$$

Входящие в формулу (8) величины b_i для каждого компонента

находятся по формуле

$$b_i = \frac{G_i M_i}{1000 Z_i}, \quad (9)$$

где b_i — содержание каждого компонента в воде, г/л;
 M_i — масса иона, а.е.

2. Содержание свободной углекислоты переводится из мг/л в г-моль/л по формуле

$$C_{CO_2} = \frac{\bar{C}_{CO_2} (\text{мг/л})}{44,01 \cdot 10^3}. \quad (10)$$

3. Определяется ионная сила, создаваемая соевыми компонентами пластовой воды

$$\mu = 0,5 (m_{Na^+K^+} + m_{HCO_3^-} + m_{Cl^-}) + 2(m_{Ca^{2+}} + m_{Mg^{2+}} + m_{SO_4^{2-}}), \quad (11)$$

где $m_{Na^+K^+}$, $m_{Ca^{2+}}$ и т.д. — концентрации ионов в воде,
 г-и/1000 г H_2O .

4. Находится равновесная концентрация иона HCO_3^- , г-и/л

$$C_{HCO_3^-}^p = \frac{-\gamma_{H^+} + \sqrt{\gamma_{H^+}^2 + 4dg}}{2d}, \quad (12)$$

где

$$d = 2m_{Ca^{2+}} \cdot K_B \cdot K_p; \quad (13)$$

$$g = (C_{HCO_3^-}^H + 2C_{CO_2}^H) \cdot \gamma_{H^+}; \quad (14)$$

K_B — находится по приложению 5;

K_p — коэффициент перевода из молярных единиц в моляльные, определенный ранее по п.1;

γ_{H^+} — коэффициент активности ионов водорода в пластовой воде, находимый по приложению 5;

$C_{\text{HCO}_3^-}^{\text{H}}$, $C_{\text{CO}_2}^{\text{H}}$ — начальное содержание в воде ионов HCO_3^- , г-и/л и свободной CO_2 , г-моль/л по данным химического анализа.

5. Находится равновесная концентрация свободной углекислоты

$$C_{\text{CO}_2}^{\text{p}} = K_{\text{CO}_2} \cdot m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot (C_{\text{HCO}_3^-}^{\text{p}})^2 \cdot K_{\text{п}}, \quad (15)$$

где K_{CO_2} — величина, находящаяся по приложению 5;

$m_{\text{Ca}^{2+}}$ — концентрация ионов кальция в воде, г-л/1000 г H_2O ;

$K_{\text{п}}$ — коэффициент перевода из молярных единиц в моляльные (формула (7)).

6. При смешении двух вод расчет равновесных концентраций бикарбонат-иона и свободной углекислоты должен проводиться в следующем порядке.

6.1. Выполняется расчет для данных состава смешиваемых вод по п. 1, 2, 3 данного приложения.

6.2. Проводятся расчеты по п. 4 и 5 приложения 4.

6.3. Расчет заканчивается выполнением п. 4 и 5 данного приложения.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Порядок расчета равновесных концентраций бикарбонат-иона и уголекислоты по известной величине pH воды

Цель расчета – нахождение величин C_{Ca}^H , $C_{CO_2}^P$ и $C_{HCO_3^-}^P$, входящих в формулу (3) для расчета абсолютного пересыщения воды карбонатом кальция (п.3.2.3.1) и в формулу (5) для расчета константы скорости химической реакции распада бикарбонат-иона (п.3.2.6). Данный порядок расчета используется в случае отсутствия данных по содержанию в воде свободной уголекислоты.

1. Проводятся расчеты по п.1, 2, 3 приложения 2.

2. Находится pH – истинное значение pH воды при ионной силе μ

$$pH_H = pH_{np} + \Delta pH_{np}, \quad (16)$$

где pH_{np} – значение pH воды, снятое на pH-метре;

ΔpH_{np} – поправка к величине pH_{np} . Определяется по приложению 5 по величине ионной силы.

3. По величине pH_H находится начальная активная концентрация ионов водорода в воде $a_{H^+}^H$ по таблице (приложение 6).

4. Определяется концентрация свободной уголекислоты в пластовой воде (г-моль/л)

$$C_{CO_2}^H = m_{HCO_3^-}^H \cdot a_{H^+}^H \cdot K_A, \quad (17)$$

где $m_{HCO_3^-}^H$ – начальная концентрация HCO_3^- -иона,
г-и/1000 г H_2O ;

$a_{H^+}^H$ – начальная активность ионов водорода;

K_A – константа, определяемая в зависимости от ионной силы по приложению 5.

5. Находится равновесная концентрация иона HCO_3^- (г-и/л) с помощью зависимостей (I2), (I3), (I4) приложения 2.

6. Находится равновесная концентрация свободной углекислоты по формуле I5 приложения 2.

7. При смешении двух вод предварительно делается расчет для каждой из них по п.п. I, 2, 3 приложения 2 и п.п. 2, 3 приложения 3, затем проводятся действия по п.п. 2, 4, 5 приложения 4; расчет заканчивается действиями по п.п. 4 и 5 приложения 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Расчет теоретического состава смеси вод

Цель — выполнение вспомогательных расчетов при определении равновесных концентраций бикарбонат-иона и углекислоты (по приложениям 2 и 3).

1. Проводятся расчеты для каждой из вод по пп. 1 и 2 приложения 2.
2. В случае, если начальная концентрация свободной углекислоты для какой-либо из вод неизвестна, но известна величина pH, измеренная на pH-метре, то начальные концентрации CO_2 находятся по зависимостям, аналогичным (17), см. п. 4 приложения 3

$$C_{\text{CO}_2}^{\text{H}'} = K'_A \cdot m_{\text{HCO}_3}^{\text{H}'} \cdot a_{\text{H}^+}^{\text{H}'} ; \quad (18)$$

$$C_{\text{CO}_2}^{\text{H}''} = K''_A \cdot m_{\text{HCO}_3}^{\text{H}''} \cdot a_{\text{H}^+}^{\text{H}''} . \quad (19)$$

Величины $a_{\text{H}^+}^{\text{H}'}$ и $a_{\text{H}^+}^{\text{H}''}$ находятся по пп. 2, 3 приложения 3.

3. При неизвестном содержании CO_2 и неизвестной величине pH в данных водах или в одной из них начальное содержание свободной углекислоты (г-моль/л) определяется из условия, что смешиваемые воды (или одна из них) находятся в состоянии карбонатного равновесия

$$C_{\text{CO}_2}^{\text{H}'} = K'_{\text{CO}_2} \cdot m_{\text{Ca}^{2+}}' \cdot (C_{\text{HCO}_3}^{\text{H}'})^2 \cdot K_{\text{п}}' ; \quad (20)$$

$$C_{\text{CO}_2}^{\text{H}''} = K''_{\text{CO}_2} \cdot m_{\text{Ca}^{2+}}'' \cdot (C_{\text{HCO}_3}^{\text{H}''})^2 \cdot K_{\text{п}}'' . \quad (21)$$

Зависимости (20) и (21) аналогичны формуле (15) см. п. 5 приложения 2.

4. Рассчитываются концентрации ионов HCO_3^- , Ca^{2+} и др., а также свободной углекислоты в смеси вод сразу после смешения

$$G_{\text{HCO}_3^-}^{\text{HSM}} = \alpha_1 \cdot G_{\text{HCO}_3^-}^{\text{H}' } + (1 - \alpha_1) \cdot G_{\text{HCO}_3^-}^{\text{H}'' } , \text{ мг-экв/л;} \quad (22)$$

$$G_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{HSM}} = \alpha_1 \cdot G_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{H}' } + (1 - \alpha_1) \cdot G_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{H}'' } , \text{ мг-экв/л;} \quad (23)$$

$$G_{\text{I}}^{\text{HSM}} = \alpha_1 \cdot G_{\text{I}}^{\text{H}' } + (1 - \alpha_1) \cdot G_{\text{I}}^{\text{H}'' } , \text{ мг-экв/л;} \quad (24)$$

$$C_{\text{CO}_2}^{\text{HSM}} = \alpha_1 \cdot C_{\text{CO}_2}^{\text{H}' } + (1 - \alpha_1) \cdot C_{\text{CO}_2}^{\text{H}'' } , \text{ г-моль/л,} \quad (25)$$

где α_1 — объемное содержание в смеси первой воды (в долях единицы).

5. Проводятся расчеты по п. 1 и 2 приложения 2 для смеси вод. Плотность смеси вод в случае отсутствия значения, определенного опытным путем, находят по формуле

$$\rho^{\text{SM}} = \alpha_1 \rho' + (1 - \alpha_1) \rho'' , \quad (26)$$

где ρ' и ρ'' — плотности смешиваемых вод, г/см³.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Значения расчетных констант, поправок к величине водородного показателя (рН) и коэффициента активности ионов водорода

Ионная сила μ	K_{CO_2}	Поправка к величине рН, $\Delta pH_{пр}$	$K_A \cdot 10^{-5}$	Коэффициент активности ионов водорода γ_{H^+}	K_B
0,01	8374	0,04	29,67	0,913	7645
0,015	8090	0,05	28,90	0,900	7281
0,02	7783	0,05	28,28	0,890	6927
0,03	7169	0,06	27,24	0,874	6266
0,04	6596	0,07	26,39	0,863	5692
0,05	6087	0,07	25,67	0,854	5198
0,06	5628	0,08	25,02	0,847	4767
0,07	5229	0,08	24,43	0,841	4398
0,08	4867	0,09	23,88	0,835	4064
0,09	4550	0,09	23,37	0,830	3776
0,10	4274	0,10	22,93	0,826	3530
0,12	3793	0,10	22,10	0,819	3106
0,14	3401	0,11	21,41	0,813	2765
0,16	3067	0,11	20,83	0,808	2478
0,18	2783	0,12	20,26	0,803	2235
0,20	2534	0,12	19,78	0,800	2027
0,25	2055	0,13	18,63	0,805	1654
0,30	1745	0,13	17,74	0,816	1424
0,35	1509	0,13	16,96	0,828	1249
0,40	1382	0,13	16,31	0,841	1163
0,45	1315	0,13	15,68	0,854	1129
0,50	1293	0,13	15,13	0,867	1121
0,55	1278	0,13	14,58	0,879	1128
0,60	1266	0,14	14,11	0,891	1123

Ионная сила μ	K_{CO_2}	Поправка к величине рН, $\Delta pH_{пр}$	$K_A \cdot 10^{-5}$	Коэффициент активности ионов водорода γ_{H^+}	K_b
0,70	I246	0,14	I3,30	0,920	II46
0,80	I227	0,14	I2,60	0,949	II64
0,90	I205	0,14	II,99	0,980	II82
I,0	II82	0,14	II,45	I,015	I200
I,1	II60	0,15	IO,95	I,05	I218
I,2	II37	0,15	IO,49	I,093	I239
I,3	III5	0,15	IO,06	I,13	I259
I,4	IO90	0,15	9,672	I,17	I275
I,5	IO6I	0,16	9,305	I,204	I278
I,6	IO22	0,16	8,972	I,25	I278
I,7	986,7	0,16	8,654	I,295	I278
I,8	952,5	0,17	8,348	I,345	I28I
I,9	920,1	0,17	8,065	I,395	I284
2,0	890,1	0,17	7,794	I,448	I288
2,1	863,9	0,17	7,506	I,50	I296
2,2	840,8	0,17	7,227	I,56	I3II
2,3	819,6	0,17	6,960	I,625	I329
2,4	799,3	0,17	6,708	I,69	I35I
2,5	781,1	0,17	6,459	I,763	I375
2,6	763,7	0,18	6,192	I,83	I400
2,7	748,1	0,18	5,920	I,905	I425
2,8	734,2	0,18	5,655	I,985	I457
2,9	723,0	0,18	5,402	2,07	I497
3,0	713,1	0,18	5,155	2,16	I540
3,1	705,7	0,18	4,938	2,25	I588
3,2	700,8	0,17	4,740	2,35	I643
3,3	698,0	0,17	4,553	2,45	I710
3,4	696,5	0,17	4,386	2,56	I783
3,5	698,1	0,17	4,234	2,674	I867
3,6	702,3	0,17	4,102	2,80	I968
3,7	708,0	0,17	3,970	2,98	2074
3,8	715,0	0,17	3,841	3,065	2191

Ионная сила μ	K_{CO_2}	Поправка к величине рН, $\Delta pH_{пр}$	$K_A \cdot 10^{-5}$	Коэффициент активности ионов водо- рода γ_{H^+}	K_B
3,9	723,0	0,17	3,712	3,205	2320
4,0	732,9	0,16	3,592	3,353	2457
4,1	744,0	0,16	3,474	3,50	2604
4,2	757,4	0,16	3,368	3,65	2765
4,3	771,4	0,16	3,260	3,82	2947
4,4	787,9	0,16	3,159	4,00	3152
4,5	805,9	0,16	3,061	4,179	3368
4,6	825,7	0,16	2,969	4,38	3617
4,7	847,7	0,15	2,884	4,59	3891
4,8	873,4	0,15	2,804	4,80	4192
4,9	901,1	0,15	2,729	5,04	4542
5,0	930,3	0,15	2,657	5,298	4929
5,1	962,0	0,14	2,592	5,55	5339
5,2	995,1	0,14	2,522	5,84	5812
5,3	1029	0,14	2,457	6,12	6300
5,4	1065	0,14	2,391	6,405	6819
5,5	1100	0,13	2,325	6,694	7363
5,6	1136	0,13	2,255	7,00	7951
5,7	1172	0,13	2,191	7,325	8588
5,8	1200	0,13	2,130	7,67	9203
5,9	1225	0,13	2,070	8,04	9852
6,0	1251	0,12	2,014	8,429	10550
6,1	1278	0,12	1,958	8,833	11290
6,2	1304	0,12	1,905	9,256	12070
6,3	1332	0,12	1,855	9,698	12920
6,4	1360	0,11	1,807	10,163	13820
6,5	1389	0,11	1,759	10,651	14790
6,6	1417	0,11	1,711	11,162	15820
6,7	1445	0,11	1,663	11,698	16900

Примечания: I. Константа K_{CO_2} вычисляется по зависимости

$$K_{CO_2} = \frac{[\gamma_{\pm Ca(HCO_3)_2}]^3 \cdot [K_2 H_2CO_3]}{K_1 H_2CO_3 \cdot PA_{CaCO_3}}, \quad (27)$$

где $K_1 H_2CO_3$, $K_2 H_2CO_3$ - константы первой и второй ступени диссоциации угольной кислоты;

$\gamma_{\pm Ca(HCO_3)_2}$ - средний коэффициент активности $Ca(HCO_3)_2$;

PA_{CaCO_3} - произведение активности $CaCO_3$.

2. Константа K_B соответствует зависимости

$$K_B = \gamma_{H^+} \cdot K_{CO_2}, \quad (28)$$

γ_{H^+} - коэффициент активности ионов водорода в пластовой воде.

3. Константа K_A определяется по ионной силе раствора

$$K_A = \frac{\gamma_{HCO_3^-}}{K_1 H_2CO_3}, \quad (29)$$

$\gamma_{HCO_3^-}$ - коэффициент активности HCO_3^- -иона.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Таблица для пересчета водородного показателя (рН) на активность ионов водорода

Десятые доли рН	Сотые доли рН									
	,00	,01	,02	,03	,04	,05	,06	,07	,08	,09
	Значения активности ионов водорода a_{H^+}									
,0	1,000	0,977	0,955	0,933	0,912	0,891	0,871	0,851	0,832	0,813
,1	0,794	0,776	0,759	0,741	0,725	0,708	0,692	0,676	0,661	0,646
,2	0,631	0,617	0,603	0,589	0,575	0,562	0,550	0,537	0,525	0,513
,3	0,501	0,490	0,479	0,468	0,457	0,447	0,437	0,427	0,417	0,407
,4	0,398	0,389	0,380	0,372	0,363	0,355	0,347	0,339	0,331	0,324
,5	0,316	0,309	0,302	0,295	0,288	0,282	0,275	0,269	0,263	0,257
,6	0,251	0,245	0,240	0,234	0,229	0,224	0,219	0,214	0,200	0,204
,7	0,200	0,195	0,191	0,186	0,182	0,178	0,174	0,170	0,166	0,162
,8	0,158	0,155	0,151	0,148	0,145	0,141	0,138	0,135	0,132	0,129
,9	0,126	0,123	0,120	0,117	0,115	0,112	0,110	0,107	0,105	0,102

Примечание. Для вычисления a_{H^+} по известному рН находят в первом вертикальном столбце первый знак мантиссы величины pH_H , в первой горизонтальной строке - второй знак этой мантиссы. Затем в точке пересечения линий, идущих от найденных цифр, получают значение a_{H^+} , которое следует умножить на 10 в степени, равной характеристике рН, взятой с отрицательным знаком. Например, $pH = 6,27$; $a_{H^+} = 0,537 \cdot 10^{-6}$.

Для вычисления рН по известной величине a_{H^+} последнюю пересчитывают так, чтобы она выражалась числом, начинающимся с 0 и умноженным на 10 в некоторой отрицательной степени. Затем это число (или близкое к нему) находят в графах таблицы и, двигаясь от него влево и вверх, получают в боковике и головке таблицы две цифры после запятой в значении рН. Характеристика рН будет равна степени, в которую возведено 10 в числе a_{H^+} , но с положительным знаком. Например, $a_{H^+} = 2,41 \cdot 10^{-7} = 0,241 \cdot 10^{-6}$; $pH = 6,62$.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Общие положения	1
2. Карбонатная стабильность и совместимость вод	3
3. Расчет карбонатной совместимости вод	4
3.1. Исходные данные	4
3.2. Порядок расчета	4
4. Общая оценка карбонатной стабильности и совместимости вод	7
Приложения (обязательные)	10
Приложение 1. Примеры расчетов	10
Приложение 2. Порядок расчета равновесных концентраций бикарбонат-иона и свободной углекислоты по известному содержанию углекислоты	20
Приложение 3. Порядок расчета равновесных концентраций бикарбонат-иона и углекислоты по известной величине рН воды	23
Приложение 4. Расчет теоретического состава смеси вод	25
Приложение 5. Значения расчетных констант, поправок к величине водородного показателя (рН) и коэффициента активности ионов водорода	27
Приложение 6. Таблица для пересчета водородного показателя (рН) на активность ионов водорода	31

ОТВЕТСТВЕННЫЙ ЗА ВЫПУСК ОПТИ

Институт "Гипростокнефть"
Заказ № 549 , тираж 250