МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель министра
нефтяной промышленности

В.И.Игревский

14.12.84.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

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

РД 39- 30 - I2I4 - 84

НАСТОЯЩИЙ ДОКУМЕНТ РАЗРАБОТАН:

Государственным институтом по проектированию и исследовательским работам в нефтяной промышленности "Гипровостокнефть"

Директор института — Б.П.Усачев

Ответственные исполнители:

Старший научный сотрудник — Ю.М.Никитин

— В.И.Андреев

СОГЛАСОВАНО:

Директор института ВНИИСПТнефть — А.Г.Гумеров

Начальник Технического управления — Ю.Н.Байдиков

gost.e-ecolog.ru

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 ППД до устьев нагнетательных скважин.

Методика разработана впервые в отделе промысловой подготовки нефти и воды института "Гипровостокнефть" лабораторией технологии промысловой 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 промысловых вод)

РД 39 - 30 - I2I4 - 84

Вводится впервые

Приказом Министерства нефтяной промышленности
от 27.I2.84 г. № 776 Срок введения установлен с 0I.03.85 г.
Срок действия до

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

I.1. Настоящая методика разработана в соответствии с координационным планом ВНИИСПТнефть по проблеме 3.3, составленной в октябре I98I г., утвержденным Техническим управлением Миннефтепрома 28.I0.8I г.

I.2. Разработка методики осуществлена на базе научно-исследовательских работ, проведенных в институте "Гипровостокнефть", а также обобщения и обработки литературных данных.

I.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°С.

I.4. Методику рекомендуется применять в промысловой практике, в практике научно-исследовательских и проектных работ в следующих случаях:

I.4.I.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:

потеря 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.

I.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.I. 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:

$C^{н}_{HCO_3^-}$ – начальная концентрация бикарбонатов в воде или смеси не превышает их равновесной концентрации, т.е.

$$C^{н}_{HCO_3^-} - C^{р}_{HCO_3^-} \leqslant 0; \qquad (1)$$

$C^{н}_{CO_2}$ – начальная концентрация свободной углекислоты не меньше ее равновесной концентрации, т.е.

$$C^{н}_{CO_2} - C^{р}_{CO_2} \geqslant 0. \qquad (2)$$

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 допускаемых 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.I. Исходные данные

3.I.I.Химический состав пластовой воды, мг-экв/л.

3.I.2.Содержание свободной углекислоты (CO_2),мг/л.

3.I.3.Показатель содержания водородных ионов - величина pH (при отсутствии данных о содержании CO_2).

3.I.4.Время нахождения воды в системе водоподготовки или в системе утилизации воды, ч.

3.I.5.Расчет карбонатной стабильности воды возможен, если известны состав воды (см.п.3.I.I) и одна из величин - содержание свободной CO_2 или pH. Однако точность расчетов во втором случае снижается.

3.I.6.Ориентировочный расчет совместимости вод возможен и тогда,когда их состав представлен лишь данными шестикомпонентного анализа (см. п.3.I.I). 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.I.При оценке карбонатной стабильности вод порядок расчета следующий.

3.2.I.I.При наличии полной информации о составе воды (см.п.3.I) по методике,изложенной в приложении 2, находят две величины - равновесную концентрацию бикарбонат-иона $C^{p}_{HCO_3^-}$ и равновесную концентрацию свободной углекислоты $C^{p}_{CO_2}$.

3.2.I.2.В случае,когда имеется неполная информация о составе воды, величины $C^{p}_{HCO_3^-}$ и $C^{p}_{CO_2}$ рассчитывают по приложению 3.

3.2.I.3.Найденные значения $C^{p}_{HCO_3^-}$ и $C^{p}_{CO_2}$ подставляются в соотношения (I) и (2); если не выполняется хотя бы одно из них,проводится расчет абсолютного пересыщения воды карбонатом кальция $C^{A}_{CaCO_3}$ по п.3.2.3.

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

3.2.2.I.Состав смеси вод рассчитывают по приложению 4.

3.2.2.2.При наличии полной информации о составе смешиваемых вод порядок расчета величин $C^{Pсм}_{HCO_3^-}$ и $C^{Pсм}_{CO_2}$ приводится в п.6 приложения 2.

3.2.2.3.При наличии неполной информации о составе смешиваемых вод порядок расчета величин $C^{Pсм}_{HCO_3^-}$ и $C^{Pсм}_{CO_2}$ изложен в п.7 приложения 3.

3.2.2.4.Найденные значения $C^{Pсм}_{HCO_3^-}$ и $C^{Pсм}_{CO_2}$ подставляются в соотношения (I) и (2). Если не выполняется хотя бы одно из них,проводится расчет абсолютного пересыщения воды карбонатом кальция $C^{A}_{CaCO_3}$ 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.I. Абсолютное пересыщение определяется по следующей зависимости:

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

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

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

3.2.4. Величина $C^{A}_{CaCO_3}$ 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 $C^{A}_{CaCO_3}$ 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:

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

где $C^{A}_{CaCO_3}$ – абсолютное пересыщение пластовой воды или смеси карбонатом кальция, находимое 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

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

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. Карботнатная 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 I5	Условно стабильна	Порово-трещинный, I 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 РДС 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
Исходные данные для расчета				
Ca^{2+}, мг-экв/л			I67,2I	2I63,76
Mg^{2+} "			I0I,I5	346,64
$Na^{+}+K^{+}$ "			I7I3,9I	230I,63
HCO_3^- "			5,74	0,90
Cl^- "			I944,88	4809,35
SO_4^{2-} "			3I,65	I,78
Общая минерализация			3964,54	9624,06
ρ, г/см^3			I,0832	I,I99
$pH_{пр}$			6,57	6,00
Перевод концентрации основных компонентов в г/л				
Содержание компонентов	$\delta_i = \frac{G_i M_i}{1000 \chi_i}$	(9)		
Ca^{2+}			3,35	43,36
Mg^{2+}			I,23	4,2I

Компоненты солевого состава. Расчетные показатели	Расчетная формула	Номер формулы в РД или приложения	Результат	
			пластовая вода I	пластовая вода 2
$Na^+ + K^+$			39,42	52,94
HCO_3^-			0,35	0,055
Cl^-			68,95	I70,5I
SO_4^{2-}			I,52	0,085
Общая минерализация	$B=\sum b_i$	(8)	II4,82	27I,I6
Перевод концентрации основных компонентов в г-и/л				
Содержание компонентов	$\frac{G_i}{z_i}\cdot 10^{-3}$			
$C_{Ca^{2+}}$			0,0836	I,082
$C_{Mg^{2+}}$			0,05058	0,I73
$C_{Na^+ + K^+}$			I,7I4	2,302
$C_{HCO_3^-}$			$5,74\cdot10^{-3}$	$9\cdot10^{-4}$
C_{Cl^-}			I,945	4,309
$C_{SO_4^{2-}}$			0,0I582	$8,9\cdot10^{-4}$
Расчет коэффициента перевода из молярных единиц в моляльные				
K_n	$K_n=\frac{1000}{1000\rho - B}$	(7)	I,0327	I,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-й/1000 г H_2O				
Содержание компонентов	$m_i = \frac{G_i}{z_i} \cdot 10^{-3} \cdot K_n$	(6)		
$m_{Ca^{2+}}$			0,08633	I,I66
$m_{Mg^{2+}}$			0,05223	0,I87
$m_{Na^{+}+K^{+}}$			I,770	2,48I
$m_{HCO_3^-}$			$5,93 \cdot I0^{-3}$	$9,7 \cdot I0^{-4}$
m_{Cl^-}			2,008	5,I83
$m_{SO_4^{2-}}$			0,0I684	$9,6 \cdot I0^{-4}$
Определение ионной силы раствора				
μ	$\mu = 0,5(m_{Na^+ + K^+} + m_{HCO_3^-} + m_{Cl^-}) + 2(m_{Ca^{2+}} + m_{Mg^{2+}} + m_{SO_4^{2-}})$	(II)	2,202	6,540
Нахождение по рассчитанной ионной силе раствора величин $\Delta pH_{пр}, \gamma_{H^+}, K_A, K_Б, K_{CO_2}$				
$\Delta pH_{пр}$		П-5	0,I7	0,II
γ_{H^+}		П-5	I,56	I0,86
K_A		П-5	$7,22 \cdot I0^5$	$I,74 \cdot I0^5$
$K_Б$		П-5	I3II	I5202
K_{CO_2}		П-5	840	I400

Компоненты солевого состава. Расчетные показатели	Расчетная формула	Номер формулы в РД или приложения	Результат	
			пластовая вода I	пластовая вода 2
Определение истинной величины $pH_и$				
$pH_и$	$pH_и = pH_{пр} + \Delta pH_{пр}$	(I6)	6,74	6,II
Определение начальной активной концентрации ионов водорода по $pH_и$				
$a^н_{H^+}$	—	П-6	$I,32 \cdot I0^{-7}$	$7,76 \cdot I0^{-7}$
Определение начальной концентрации CO_2				
$C^н_{CO_2}$, г-моль/л	$C^н_{CO_2} = K_A \cdot m_{HCO_3^-} \cdot a^н_{H^+}$	(I7)	$7,79 \cdot I0^{-4}$	$I,3I \cdot I0^{-4}$
Определение величины d				
d	$d = 2m_{Ca^{2+}} \cdot K_б \cdot K_п$	(I3)	233,82	38209
Определение величины g				
g	$g = (C^н_{HCO_3^-} + 2C^н_{CO_2}) \cdot \gamma_{H^+}$	(I4)	0,0II39	0,0I26I
Расчет равновесной концентрации HCO_3^- -иона				
$C^р_{HCO_3^-}$, г-и/л	$C^р_{HCO_3^-} = \frac{-\gamma_{H^+} + \sqrt{\gamma^2_{H^+} + 4dg}}{2d}$	(I2)	$4,40 \cdot I0^{-3}$	$4,50 \cdot I0^{-4}$
Расчет равновесной концентрации CO_2				
$C^р_{CO_2}$, г-моль/л	$C^р_{CO_2} = K_{CO_2} \cdot m_{Ca^{2+}} \cdot (C^р_{HCO_3^-})^2 \cdot K_п$	(I5)	$I,45 \cdot I0^{-3}$	$3,56 \cdot I0^{-4}$

Компоненты солевого состава. Расчетные показатели	Расчетная формула	Номер формулы в РД или приложения	Результат	
			пластовая вода I	пластовая вода 2
Абсолютное пересыщение карбонатом кальция				
$C^{A}_{CaCO_3}$, мг/л	$C^{A}_{CaCO_3} = 10^{5}(C^{H}_{CO_2} - C^{P}_{CO_2} + C^{H}_{HCO_3^-} - C^{P}_{HCO_3^-})$	(3)	67,0	22,5
Расчет константы скорости химической реакции разложения бикарбонат-иона				
K, $ч^{-1}$	$K = \frac{C^{H}_{HCO_3^-} - C^{P}_{HCO_3^-}}{C^{P}_{HCO_3^-}(3,55t - 0,021t^{2} + 3,62)}$	(5)	0,0286	0,0941
Расчет количества $CaCO_3$, выпадающего через $t = 2$ ч с момента начала распада				
C_{CaCO_3}, мг/л	$C_{CaCO_3} = C^{A}_{CaCO_3}(1 - e^{-kt})$	(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
Расчет концентрации основных компонентов при смешении вод, мг-экв/л			
$G_i^{см}$	$G_i^{см}=x_1 G_i^{н'}+(1-x_1) G_i^{н''}$	(24)	
Ca^{2+}			965,83
Mg^{2+}			I99,35
$Na^{+}+K^{+}$			I949,00
HCO_3^{-}			3,804
Cl^{-}			3090,67
SO_4^{2-}			I9,70
Общая минерализация			6228,35
Расчет плотности смеси вод			
$\rho^{см}$, г/см^3	$\rho^{см}=x_1\rho'+(1-x_1)\rho''$	(26)	I,I295

Компоненты солевого состава. Расчетные показатели	Расчетная формула	Номер формулы в РД или приложения	Результат
Перевод концентрации основных компонентов в г/л			
Содержание компонентов	$\rho_i^{см} = \frac{G_i^{см} \cdot M_i}{1000 \cdot z_i}$	(9)	
Ca^{2+}			I9,36
Mg^{2+}			2,42
$Na^{+}+K^{+}$			44,83
HCO_3^{-}			0,23
Cl^{-}			I09,57
SO_4^{2-}			0,95
Общая минерализация	$B^{см} = \sum \rho_i^{см}$	(8)	I77,36
Перевод концентрации основных компонентов в г-и/л			
Содержание компонентов	$\frac{G_i^{см}}{z_i} \cdot 10^{-3}$		
$C_{Ca^{2+}}^{см}$			0,4829
$C_{Mg^{2+}}^{см}$			0,09967
$C_{Na^{+}+K^{+}}^{см}$			I,949
$C_{HCO_3^{-}}^{см}$			$3,804 \cdot I0^{-3}$

Компоненты солевого состава. Расчетные показатели	Расчетная формула	Номер формулы в РД или приложения	Результат
$C^{см}_{Cl^-}$			3,09I
$C^{см}_{SO_4^{2-}}$			$9,85.10^{-3}$
Расчет коэффициента перевода из молярных единиц в моляльные			
$K^{см}_{п}$	$K^{см}_{п}=\frac{1000}{1000\rho^{см}-B^{см}}$	(7)	I,0502
Перевод концентрации основных компонентов в г-и/I000 г H_2O			
Содержание компонентов	$m^{см}_{i}=\frac{G^{см}_{i}}{z}\cdot10^{-3}\cdot K^{см}_{п}$	(6)	
$m^{см}_{Ca^{2+}}$			0,5072
$m^{см}_{Mg^{2+}}$			0,I047
$m^{см}_{Na^{+}+K^{+}}$			2,047
$m^{см}_{HCO_3^-}$			$3,995.10^{-3}$
$m^{см}_{Cl^-}$			3,246
$m^{см}_{SO_4^{2-}}$			0,0I03
Определение начальной концентрации CO_2 в смеси вод, г-моль/л			
$C^{Hсм}_{CO_2}$	$C^{Hсм}_{CO_2}=x_1C^{H'}_{CO_2}+(1-x_1)\cdot C^{H''}_{CO_2}$	(25)	$5,2.10^{-4}$

Компоненты солевого состава. Расчетные показатели	Расчетная формула	Номер формулы в РД или приложения	Результат
Определение ионной силы раствора			
$\mu^{см}$	$\mu^{см}=0{,}5\left(m^{см}_{Na^+ + K^+}+m^{см}_{HCO_3^-}+m^{см}_{Cl^-}\right)+2\left(m^{см}_{Ca^{2+}}+m^{см}_{Mg^{2+}}+m^{см}_{SO_4^{2-}}\right)$	(II)	3,893
Нахождение по рассчитанной ионной силе раствора величин $\gamma^{см}_{H^+}$, $K^{см}_{Б}$, $K^{см}_{CO_2}$			
$\gamma^{см}_{H^+}$		П-5	3,I95
$K^{см}_{Б}$		П-5	23II
$K^{см}_{CO_2}$		П-5	722,4
Определение величины $d^{см}$			
$d^{см}$	$d^{см}=2m^{см}_{Ca^{2+}}\cdot K^{см}_{Б}\cdot K^{см}_{П}$	(I3)	2462
Определение величины $g^{см}$			
$g^{см}$	$g^{см}=\left(C^{Hсм}_{HCO_3^-}+2C^{Hсм}_{CO_2}\right)\cdot\gamma^{см}_{H^+}$	(I4)	0,0I547
Расчет равновесной концентрации HCO_3^-*-иона, г-и/л*			
$C^{Pсм}_{HCO_3^-}$	$C^{Pсм}_{HCO_3^-}=\dfrac{-\gamma^{см}_{H^+}+\sqrt{\left(\gamma^{см}_{H^+}\right)^2+4d^{см}g^{см}}}{2d^{см}}$	(I2)	$I{,}94\cdot10^{-3}$
Расчет равновесной концентрации CO_2*, г-моль/л*			
$C^{Pсм}_{CO_2}$	$C^{Pсм}_{CO_2}=K^{см}_{CO_2}\cdot m^{см}_{Ca^{2+}}\cdot\left(C^{Pсм}_{HCO_3^-}\right)\cdot K^{см}_{П}$	(I5)	$I{,}45\cdot10^{-3}$

Компоненты солевого состава. Расчетные показатели	Расчетная формула	Номер формулы в РД или приложения	Результат
Абсолютное пересыщение карбонатом кальция, мг/л			
$C^{Acм}_{CaCO_3}$	$C^{Acм}_{CaCO_3} = 10^5 \left(C^{Hсм}_{CO_2} - C^{Pсм}_{CO_2} + C^{Hсм}_{HCO_3^-} - C^{Pсм}_{HCO_3^-}\right)$	(3)	93,3
Расчет константы скорости химической реакции разложения бикарбонат-иона			
$k_{см}, ч^{-1}$	$k_{см} = \frac{C^{Hсм}_{HCO_3^-} - C^{Pсм}_{HCO_3^-}}{C^{Pсм}_{HCO_3^-}\left(3{,}55t - 0{,}021t^2 + 3{,}62\right)}$	(5)	0,903
Расчет количества $CaCO_3$, выпадающего через время t = 2 ч после смешения вод, мг/л			
$C^{см}_{CaCO_3}$	$C^{см}_{CaCO_3} = C^{Acм}_{CaCO_3}\left(1 - e^{-k_{см}t}\right)$	(4)	15.4

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

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

Цель расчета - определение величин $C^{p}_{CO_2}$ и $C^{p}_{HCO_3^-}$ входящих в формулу (3) для расчета абсолютного пересыщения воды карбонатом кальция (см.п.3.2.3.I) 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/I000 г H_2O

$$m_i = \frac{G_i}{z_i} \cdot K_n \cdot 10^{-3}, \text{ г-и/I000 г } H_2O, \qquad (6)$$

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

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

где ρ -плотность пластовой воды, г/см^3;

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

$$B = \Sigma b_i . \qquad (8)$$

Входящие в формулу (8) величины b_i для каждого компонента

находятся по формуле

$$b_i = \frac{G_i M_i}{1000 z_i}, \qquad (9)$$

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

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

3. Определяется ионная сила, создаваемая солевыми компонентами пластовой воды

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

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

$$C^{p}_{HCO_3^-} = \frac{-\gamma_{H^+} + \sqrt{\gamma^2_{H^+} + 4dg}}{2d}, \qquad (12)$$

где

$$d = 2 m_{Ca^{2+}} \cdot K_б \cdot K_п; \qquad (13)$$

$$g = \left(C^{н}_{HCO_3^-} + 2C^{н}_{CO_2}\right) \cdot \gamma_{H^+}; \qquad (14)$$

$K_б$ –находится по приложению 5;

$K_п$ –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;

$C^{н}_{HCO_3^-}$, $C^{н}_{CO_2}$ -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

$$C^{р}_{CO_2} = K_{CO_2} \cdot m_{Ca^{2+}} \cdot \left(C^{р}_{HCO_3^-}\right)^2 \cdot K_{п} , \qquad (15)$$

где K_{CO_2} -величина, находимая по приложению 5;

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

$K_{п}$ -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 углекислоты по известной величине pH воды

Цель расчета - нахождение величин $C^{н}_{CO_2}$, $C^{р}_{CO_2}$ и $C^{р}_{HCO_3^-}$, входящих в формулу (3) для расчета абсолютного пересыщения воды карбонатом кальция (п.3.2.3.I) 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 углекислоты.

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

2. Находится $pH_{и}$ - истинное значение pH воды при ионной силе μ

$$pH_{и} = pH_{пр} + \Delta pH_{пр}, \qquad (I6)$$

где $pH_{пр}$ -значение pH воды, снятое на pH-метре;

$\Delta pH_{пр}$ -поправка к величине $pH_{пр}$. Определяется по приложению 5 по величине ионной силы.

3. По величине $pH_{и}$ находится начальная активная концентрация ионов водорода в воде $a^{н}_{H^+}$ по таблице (приложение 6).

4. Определяется концентрация свободной углекислоты в пластовой воде (г-мсль/л)

$$C^{н}_{CO_2} = m^{н}_{HCO_3^-} \cdot a^{н}_{H^+} \cdot K_A, \qquad (I7)$$

где $m^{н}_{HCO_3^-}$ -начальная концентрация HCO_3^--иона, г-и/I000 г H_2O;

$a^{н}_{H^+}$ -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).

I. Проводятся расчеты для каждой из вод по пп. I 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 (I7), см.п.4 приложения 3

$$C^{н'}_{CO_2} = K'_A \cdot m^{н'}_{HCO_3^-} \cdot a^{н'}_{H^+} ; \qquad (I8)$$

$$C^{н''}_{CO_2} = K''_A \cdot m^{н''}_{HCO_3^-} \cdot a^{н''}_{H^+} . \qquad (I9)$$

Величины $a^{н'}_{H^+}$ и $a^{н''}_{H^+}$ 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

$$C^{н'}_{CO_2} = K'_{CO_2} \cdot m'_{Ca^{2+}} \cdot \left(C^{н'}_{HCO_3^-}\right)^2 \cdot K'_п ; \qquad (20)$$

$$C^{н''}_{CO_2} = K''_{CO_2} \cdot m''_{Ca^{2+}} \cdot \left(C^{н''}_{HCO_3^-}\right)^2 \cdot K''_п . \qquad (2I)$$

Зависимости (20) и (2I) аналогичны формуле (I5) 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

$$G_{HCO_3^-}^{Hсм} = \chi_1 \cdot G_{HCO_3^-}^{H'} + (1-\chi_1) \cdot G_{HCO_3^-}^{H''}, \text{ мг-экв/л;} \quad (22)$$

$$G_{Ca^{2+}}^{Hсм} = \chi_1 \cdot G_{Ca^{2+}}^{H'} + (1-\chi_1) \cdot G_{Ca^{2+}}^{H''}, \text{ мг-экв/л;} \quad (23)$$

$$G_i^{Hсм} = \chi_1 \cdot G_i^{H'} + (1-\chi_1) \cdot G_i^{H''}, \text{ мг-экв/л;} \quad (24)$$

$$C_{CO_2}^{Hсм} = \chi_1 \cdot C_{CO_2}^{H'} + (1-\chi_1) \cdot C_{CO_2}^{H''}, \text{ г-моль/л,} \quad (25)$$

где χ_1 – объемное содержание в смеси первой воды (в долях единицы).

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

$$\rho^{см} = \chi_1 \rho' + (1-\chi_1)\rho'', \quad (26)$$

где ρ' и ρ'' – плотности смешиваемых вод, г/см^3.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

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

Ионная сила μ	K_{CO_2}	Поправка к величине pH, $\Delta pH_{пр}$	$K_A \cdot 10^{-5}$	Коэффициент активности ионов водорода γ_{H^+}	$K_Б$
0,0I	8374	0,04	29,67	0,9I3	7645
0,0I5	8090	0,05	28,90	0,900	728I
0,02	7783	0,05	28,28	0,890	6927
0,03	7I69	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	5I98
0,06	5628	0,08	25,02	0,847	4767
0,07	5229	0,08	24,43	0,84I	4398
0,08	4867	0,09	23,88	0,835	4064
0,09	4550	0,09	23,37	0,830	3776
0,I0	4274	0,I0	22,93	0,826	3530
0,I2	3793	0,I0	22,I0	0,8I9	3I06
0,I4	340I	0,II	2I,4I	0,8I3	2765
0,I6	3067	0,II	20,83	0,808	2478
0,I8	2783	0,I2	20,26	0,803	2235
0,20	2534	0,I2	I9,78	0,800	2027
0,25	2055	0,I3	I8,63	0,805	I654
0,30	I745	0,I3	I7,74	0,8I6	I424
0,35	I509	0,I3	I6,96	0,828	I249
0,40	I382	0,I3	I6,3I	0,84I	II63
0,45	I3I5	0,I3	I5,68	0,854	II23
0,50	I293	0,I3	I5,I3	0,867	II2I
0,55	I278	0,I3	I4,58	0,879	II23
0,60	I266	0,I4	I4,II	0,89I	II23

Ионная сила μ	K_{CO_2}	Поправка к величине pH, $\Delta pH_{пр}$	$K_A \cdot 10^{-5}$	Коэффициент активности ионов водорода γ_{H^+}	$K_Б$
0,70	I246	0,I4	I3,30	0,920	II46
0,80	I227	0,I4	I2,60	0,949	II64
0,90	I205	0,I4	II,99	0,980	II82
I,0	II82	0,I4	II,45	I,0I5	I200
I,I	II60	0,I5	I0,95	I,05	I2I8
I,2	II37	0,I5	I0,49	I,093	I239
I,3	III5	0,I5	I0,06	I,I3	I259
I,4	I090	0,I5	9,672	I,I7	I275
I,5	I06I	0,I6	9,305	I,204	I278
I,6	I022	0,I6	8,972	I,25	I278
I,7	986,7	0,I6	8,654	I,295	I278
I,8	952,5	0,I7	8,348	I,345	I28I
I,9	920,I	0,I7	8,065	I,395	I284
2,0	890,I	0,I7	7,794	I,448	I288
2,I	863,9	0,I7	7,506	I,50	I296
2,2	840,8	0,I7	7,227	I,56	I3II
2,3	8I9,6	0,I7	6,960	I,625	I329
2,4	799,3	0,I7	6,708	I,69	I35I
2,5	78I,I	0,I7	6,459	I,763	I375
2,6	763,7	0,I8	6,I92	I,83	I40C
2,7	748,I	0,I8	5,920	I,905	I425
2,8	734,2	0,I8	5,655	I,985	I457
2,9	723,0	0,I8	5,402	2,07	I497
3,0	7I3,I	0,I8	5,I55	2,I6	I540
3,I	705,7	0,I8	4,938	2,25	I588
3,2	700,8	0,I7	4,740	2,35	I643
3,3	698,0	0,I7	4,553	2,45	I7I0
3,4	696,5	0,I7	4,386	2,56	I783
3,5	698,I	0,I7	4,234	2,674	I867
3,6	702,3	0,I7	4,I02	2,80	I968
3,7	708,0	0,I7	3,970	2,93	2074
3,8	7I5,0	0,I7	3,84I	3,065	2I9I

Ионная сила J^M	K_{CO_2}	Поправка к величине pH, $\Delta pH_{пр}$	$K_A' \cdot 10^{-5}$	Коэффициент активности ионов водорода γ_{H^+}	$K_Б$
3,9	723,0	0,I7	3,7I2	3,205	2320
4,0	732.9	0,I6	3,592	3,353	2457
4,I	744,0	0,I6	3,474	3,50	2604
4,2	757,4	0,I6	3,368	3,65	2765
4,3	77I,4	0,I6	3,260	3,82	2947
4,4	787,9	0,I6	3,I59	4,00	3I52
4,5	805,9	0,I6	3,06I	4,I79	3368
4,6	825,7	0,I6	2,969	4,38	36I7
4,7	847,7	0,I5	2,884	4,59	389I
4,8	873,4	0,I5	2,804	4,80	4I92
4,9	90I,I	0,I5	2,729	5,04	4542
5,0	930,3	0,I5	2,657	5,298	4929
5,I	962,0	0,I4	2,592	5,55	5339
5,2	995,I	0,I4	2,522	5,84	58I2
5,3	I029	0,I4	2,457	6,I2	6300
5,4	I065	0,I4	2,39I	6,405	68I9
5,5	II00	0,I3	2,325	6,694	7363
5,6	II36	0,I3	2,255	7,00	795I
5,7	II72	0,I3	2,I9I	7,325	8588
5,8	I200	0,I3	2,I30	7,67	9203
5,9	I225	0,I3	2,070	8,04	9852
6,0	I25I	0,I2	2,0I4	8,429	I0550
6,I	I278	0,I2	I,958	8,833	II290
6,2	I304	0,I2	I,905	9,256	I2070
6,3	I332	0,I2	I,855	9,698	I2920
6,4	I360	0,II	I,807	I0,I63	I3820
6,5	I389	0,II	I,759	I0,65I	I4790
6,6	I4I7	0,II	I,7II	II,I62	I5820
6,7	I445	0,II	I,663	II,698	I6900

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

$$K_{CO_2} = \frac{\left[\gamma^3_{\pm Ca(HCO_3)_2}\right] \cdot \left[K_{2H_2CO_3}\right]}{K_{1H_2CO_3} \cdot ПА_{CaCO_3}}, \qquad (27)$$

где $K_{1H_2CO_3}$, $K_{2H_2CO_3}$ – константы первой и второй ступени диссоциации угольной кислоты;

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

$ПА_{CaCO_3}$ – произведение активности $CaCO_3$.

2. Константа $K_Б$ соответствует зависимости

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

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

3. Константа K_A определяется по ионной силе раствора

$$K_A = \frac{\gamma_{HCO_3^-}}{K_{1H_2CO_3}}, \qquad (29)$$

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

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

Десятые доли pH	Сотые доли pH									
	,00	,0I	,02	,03	,04	,05	,06	,07	,08	,09
	Значения активности ионов водорода a_{H^+}									
,0	I,000	0,977	0,955	0,933	0,9I2	0,89I	0,87I	0,85I	0,832	0,8I3
,I	0,794	0,776	0,759	0,74I	0,725	0,708	0,692	0,676	0,66I	0,646
,2	0,63I	0,6I7	0,603	0,589	0,575	0,562	0,550	0,537	0,525	0,5I3
,3	0,50I	0,490	0,479	0,468	0,457	0,447	0,437	0,427	0,4I7	0,407
,4	0,398	0,389	0,380	0,372	0,363	0,355	0,347	0,339	0,33I	0,324
,5	0,3I6	0,309	0,302	0,295	0,288	0,282	0,275	0,269	0,263	0,257
,6	0,25I	0,245	0,240	0,234	0,229	0,224	0,2I9	0,2I4	0,200	0,204
,7	0,200	0,I95	0,I9I	0,I86	0,I82	0,I78	0,I74	0,I70	0,I66	0,I62
,8	0,I58	0,I55	0,I5I	0,I48	0,I45	0,I4I	0,I38	0,I35	0,I32	0,I29
,9	0,I26	0,I23	0,I20	0,II7	0,II5	0,II2	0,II0	0,I07	0,I05	0,I02

Примечание. Для вычисления a_{H^+} по известному pH находят в первом вертикальном столбце первый знак мантиссы величины $pH_и$, 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 pH, взятой с отрицательным знаком. Например, pH = 6,27; $a_{H^+} = 0,537.10^{-6}$. Для вычисления pH 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 pH. Характеристика pH будет равна степени, в которую возведено 10 в числе a_{H^+}, но с положительным знаком. Например,

$$a_{H^+} = 2,41.10^{-7} = 0,241.10^{-6}; \quad pH = 6,62.$$

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
I. Общие положения	I
2. Карбонатная стабильность и совместимость вод	3
3. Расчет карбонатной совместимости вод	4
3.I. Исходные данные	4
3.2. Порядок расчета	4
4. Общая оценка карбонатной стабильности и совместимости вод	7
Приложения (обязательные)	I0
Приложение I. Примеры расчетов	I0
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 pH воды	23
Приложение 4. Расчет теоретического состава смеси вод	25
Приложение 5. Значения расчетных констант, поправок к величине водородного показателя (pH) и коэффициента активности ионов водорода	27
Приложение 6. Таблица для пересчета водородного показателя (pH) на активность ионов водорода	3I

Ответственный за выпуск ОНТИ

Институт "Гипровостокнефть"
Заказ № 549 , тираж 250

gost.e-ecolog.ru