



**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТБАЕВА**

**ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И  
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ И  
БИОХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ**

«Допущен к защите»  
Заведующая кафедрой ХиБИ  
Доктор хим. наук, профессор  
\_\_\_\_\_ Елигбаева Г.Ж.  
«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

на тему: «ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОЛЕОБРАСТАНИЯ ВНУТРЕННЕЙ  
ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНЫХ ТРУБ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАШАГАН»

по образовательной программе 5В072000 – «Химическая технология  
неорганических веществ»

Выполнил выпускник:

Абатов Ануарбек

Научный руководитель:

к.т.н., доцент Кубекова Ш.Н.

Алматы 2020

## РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыстың көлемі 29 бет; оның құрамы 12 сурет және 12 әдебиеттер тізімінен тұрады.

*Түйінді сөздер:* қық түсу, мұнай ұңғымалары, құбырлар.

*Жұмыстың мақсаты:* Қашаған кен орынының шұңғымаралының ішкі бетіне қықтың қалыптасу процесін зерртеу.

*Жұмыстың міндеттері:*

- шұңғымаралдың ішкі бетіне қықтың қалыптасу процесін зерртеу ;
- кальцит дәнектерінің шұңғымалар ішінен пайда болуға әкелетін орта мен жағдайларды зерртеу;
- Қашаған кен орының шарттарын ескере отырып қықтың өсу процесінің моделін құрастыру;
- қықтың пайда болу кезінде ұңғымаға мониторинг жүргізу

*Пайдалынған әдістер:*

<https://www.lenntech.com/calculators/langelier/index/langelier.htm>

*Зерттеу нәтижелері:* Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде, қықтың құбырлар ішінде пайда болу процесінің моделі құрастырылды. Қықтың пайда болуының негізгі шарты ретінде судың қанықтығы, қысым, температура анықталды. Мұнайдың шығымы көбейген кезде перфорациялық саңыраудың шыққан флюидтің қысымы және температурасы арту арту кесірінен сулың булануы қықтың пайда болуына әкеліп соғанды леген гипотеза алға тартылды.

## РЕФЕРАТ

Объем дипломной работы составляет 29 страниц; состоит из 12 рисунков и 12 источника литературы.

*Ключевые слова:* солеобрастание, солеотложение, нефтяная скважина, трубопроводы.

*Цель работы:* исследование процесса солеобрастания на внутренней поверхности стальных труб месторождения Кашаган.

*Задачи работы:*

- изучить процесс образования солей кальция на внутренней поверхности стальных труб;
- исследовать основные факторы и условия, влияющие на процесс зародышеобразования кальцита;
- создать модель имитирующую процесс зарастания стальных трубопроводов в условиях месторождения Кашаган;
- провести мониторинг скважины вовремя солеобрастания и предложить пути снижения солеобразования.

*Использованные методы:*

<https://www.lenntech.com/calculators/langelier/index/langelier.htm>

*Результаты исследования:*

В результате проведенных исследований, смоделирован процесс солеотложения в скважине и определены основные факторы влияющие на процесс: насыщенность пластовых вод солями, давление, температура. Выдвинута гипотеза о том, что образование солей на стенках скважины в перфорационной зоне обусловлена резким скачком давления при прохождении жидкости через малое отверстие перфорационного отверстия, в результате чего капельки воды в нефти мгновенно испаряются, а ионы кальция и бикарбоната высвобождаются в виде зернышек кальцита.

## ABSTRACT

Diploma work contains 29 pages, 12 illustration, 12 sources used.

*Keywords:* salt growth, salt production, oil well, pipelines.

*The purpose of the work:* is to study the process of salt growth on the inner surface of the steel pipes of the Kashagan field.

*Work tasks:*

- Study the formation of calcium salts on the inner surface of steel pipes;
- Investigate the main factors and conditions affecting calcite nucleation;
- To create a model simulating the process of steel pipeline growth in Kashagan field conditions;
- Monitor the well in time for salt growth and propose ways to reduce salt formation.

*Methods*

*used:*

<https://www.lenntech.com/calculators/langelier/index/langelier.htm>

*Results of the research:*

As a result of the studies carried out, the process of salt deposition in the well is modeled and the main factors affecting the process are determined: saturation of formation waters with salts, pressure, temperature. It is hypothesized that the formation of salts on the walls of the well in the perforation zone is due to a sharp pressure jump during the passage of liquid through the small hole of the perforation hole, as a result of which droplets of water in the oil are instantly evaporated and calcium and bicarbonate ions are released in the form of calcite grains.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	6
1	Литературный обзор	7
1.1	Основные проблемы при забивании скважины кальцитом	7
1.2	Основные факторы, влияющие на образование кальцита	7
1.3	Произведение растворимости как мера определяющая впадение солей	8
1.4	Химический потенциал и перенасыщение	9
1.5	Зародышеобразование и рост частиц	10
1.5.1	Основы формирования $\text{CaCO}_3$	11
2	Методика исследования	15
2.1	Условия P, V, T, A в пласте месторождения Кашаган	15
2.2	Определение индекса насыщенности воды ионами кальция и бикарбоната	17
3	Основные результаты работы и их обсуждение	21
3.1	Исследование модели процесса образования кальцита на месторождении Кашаган	21
3.1.1	Перфорация и закачивание кислоты в пласт	21
3.1.2	Зародышеобразование и рост кальцита на внутренней поверхности труб	22
3.1.3	Концепт обрастания кальцита	24
3.2	Мониторинг скважины вовремя солеобрастания	25
	Заключение	27
	Список использованной литературы	28

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность темы исследований.* Солеобрастание скважин и нефтетрубопроводов – одна из наиболее часто встречаемых в нефтяной промышленности и при этом малоизученных проблем. Солеотложения на трубопроводах, как правило, представляют собой труднорастворимые соединений кальция, в частности кальцит, как в случае с месторождением Кашаган. Залежи Кашаган находятся на глубине 4000 м и порода в основном состоит из известняка [7]. Именно этот фактор дает толчок насыщений пластовой воды ионами кальция и бикарбоната. Следующими основными факторами являются температура и давление. Пластовое давление на Кашагане достигает 700 bar, а температура 95-105 °С. Эти условия более чем достаточны для протекания процесса солеотложения.

Солеотложения на внутренних поверхностях трубопроводов приводят к возникновению аварийных ситуаций, вынужденной остановке оборудования и перебоям в нефтедобыче. Кроме этого, ухудшаются технологические свойства добываемой нефти.

Исходя из изложенного, целью работы является оценка условий, при которых протекает процесс солеобрастания и построение модели образования кальцита в скважинах Кашаган в соответствии с данными, полученными из лабораторий и симуляторов во время прохождения производственной практики на месторождении Кашаган.

Для достижения поставленной задачи необходимо решить следующие задачи:

- изучить процесс образования солей кальция на внутренней поверхности стальных труб;
- исследовать основные факторы и условия, влияющие на процесс зародышеобразования кальцита;
- создать модель имитирующую процесс зарастания стальных трубопроводов в условиях месторождения Кашаган;
- провести мониторинг скважины вовремя солеобрастания и предложить снижения солеобразования.

*Научная новизна* работа заключается в том, что впервые в условиях высокого давления и температуры изучена модель процесса солеобрастания стальных труб в условиях месторождения Кашаган.

*Практическая значимость* работы заключается в том, что полученные в данной работе результаты позволяют определить ключевые факторы, влияющие на кинетику процесса образования труднорастворимых солей кальция и устранения их негативного воздействия на работу скважин.

Результаты данной дипломной работы были получены при прохождении производственной практики в компании NCOC.

## **1. Литературный обзор**

### **1.1 Основные проблемы при забивании скважины кальцитом**

Кальцитообразование в нефтяных скважинах приводит к ряду нежелательных результатов. Проблемы которые возникают при забивании скважины лежат в основе низкой продуктивности и затраты на исправление возникшей ситуации.

Кальцитообразование в скважинах приводит к снижению добычи нефти и увеличению забойной температуры. Так как скачок давления является толчком в образовании кальцита, производители ограничиваются в управлении штуцером и добыче нефти. Увеличение добычи и другие операций связанные с маневрированием штуцером попадают под временные ограничения из-за необходимости постепенного нарастания темпа притока. Однажды допущенная операторами ошибка может привести к тому, что скважина будет подвергаться забиванию кальцитом до конца периода эксплуатации.

Способы борьбы с солеобразованием подразделяются на два типа: предотвращение солеобразования и устранение последствий. Предотвращение кальцитообразования можно проводить с помощью органических соединений, так называемых «ингибиторы солеотложения», способные охватить основные ионы, участвующие в солеотложении. Устранение кальцита со стволов скважины производится с помощью кислотных растворителей. В частности, используют соляную кислоту различной концентраций в зависимости от толщины обрастания стенок стальных труб.

### **1.2 Основные факторы, влияющие на образование кальцита**

Осаждение  $\text{CaCO}_3$  окалина в добывающих скважинах и на поверхностных объектах является сложным процессом, который зависит от множества различных взаимосвязанных факторов, включая давление, температуру, состав воды, состав нефти и кинетику осадков. Хотя влияние каждого отдельного фактора на риск масштабирования в целом понятно, однако относительная важность каждого фактора оценивается редко, поскольку для уменьшения риска масштабирования, за исключением рабочего давления, их обычно невозможно модифицировать. Мало того, что мало известно об относительной важности каждого фактора при определении уровня масштабного риска на отдельных разработках, ни в одном из предыдущих исследований не предпринималось попыток объяснить, почему риск отличается в разных областях эксплуатации скважин [1].

В связи с этим возникают вопросы: каковы наиболее важные факторы, определяющие уровень риска обрастания  $\text{CaCO}_3$  при разработке нефтяных месторождений и при каких условиях каждый из этих факторов, является доминирующим? Факторы, управляющие риском масштабирования  $\text{CaCO}_3$ , включают в себя:

- Состав пластовой воды:
  - $\text{Ca}^{2+}$  -концентрация ионов кальция;
  - соотношение анион / катион;
- Градиенты температуры и давления:
  - их влияние на минеральную растворимость;
  - их влияние на испарение / конденсацию воды;[10]

### **1.3 Производство растворимости как мера определяющая выпадение солей**

Соль - нейтральное вещество, образующееся при объединении положительных и отрицательных ионов. При растворении соли в растворителе, в большинстве случаев воде, соль разделяется на составляющие её ионы, так называемые растворимые молекулы. Эти ионы будут в различной степени взаимодействовать с растворителем. Мы говорим, что у них разная ионная активность.

Активность иона соли дает произведение растворимости,  $K_{sp}$ . Если раствор (растворителя и растворенного вещества) близок к идеальному раствору, можно заменить ионную активность концентрацией каждого иона [1].

Произведение растворимости является мерой того, сколько молей ионов на единицу объема растворителя может находиться в системе до того, как соль выпадет в осадок.  $K_{sp}$  может варьировать в зависимости от растворителя, но в качестве эталона часто используется вода. Низкое значение  $K_{sp}$  означает, что в воде будет растворяться небольшое количество соли, и эта соль будет упоминаться как слабо растворимые соли.

Когда соль растворяется в воде, полученный раствор может быть кислотным, нейтральным или основным. Отрицательный ион может работать как основание или положительный ион как кислота. Если любой из них обладает такими свойствами, то в результате получается нейтральное решение. Это также подразумевает, что рН растворителя влияет на растворимость продукта. В случае карбоната кальция карбонатный ион может привлекать протон из воды, в результате чего образуется основной раствор.

При снижении рН путем добавления дополнительной кислоты равновесие будет смещено, благоприятствуя растворению карбоната кальция в диоксиде углерода ( $\text{CO}_2$ ) и ионах кальция.[5]

### **1.4 Химический потенциал и перенасыщение**

Химический потенциал - мера реактивности компонента в растворе. Более точно, это мера того, насколько меняется свободная энергия,  $\beta G$ , системы при изменении числа молей в этой системе при постоянной температуре и давлении. Его можно сравнить с гравитационным

потенциалом; Подобно тому, как шар минимизирует свой гравитационный потенциал путем скатывания вниз по холму, система молекул будет пытаться достичь состояния более низкого химического потенциала, чтобы минимизировать свою свободную энергию.[6]

Не вдаваясь в слишком много термодинамических деталей, мы здесь ограничиваемся тем, что заявляем, что химический потенциал зависит и от температуры, и от давления. Следовательно, изменение этих параметров будет влиять на растворимость системы. Для большинства систем повышение температуры будет увеличивать растворимость. Зависимость от давления обычно слаба для систем растворенных твердых веществ, но в нефтяных и газовых скважинах давление может быть настолько высоким, что эта зависимость должна учитываться. Кроме того, для удобства обсуждения мы рассматриваем идеальную систему, в которой деятельность может быть заменена концентрациями.

По тому, что мы заявляли до сих пор, концентрации, превышающие те, которые продиктованы продуктом растворимости  $K_{sp}$ , дают осаждение. Однако это не всегда так. Это легче всего объяснить иллюстрацией, см. рис. 1. Здесь произведение растворимости представлено как сплошная черная линия. Эта кривая также называется линией насыщения относительно раствора, насыщенный растворенными ионами. "Стабильная область" означает область, где ионы растворяются (в растворе), и "малоустойчивая" область, где осаждение происходит спонтанно, и образуется твердое вещество. Метастабильная область далее поясняется ниже.



Рисунок 1 – Диаграмма растворимости

За каждым химическим процессом должна стоять термодинамическая движущая сила. Для осадков это определяется разницей между химическим потенциалом данного вещества в стабильной и метастабильной/малоустойчивой области. [1]

Для представления этой движущей силы часто используется термин перенасыщение. Перенасыщение относится к разности концентраций между

объемной концентрацией (E, C на чертеже, но может находиться в любом месте в метастабильной и малостабильной области) и соответствующей концентрацией на кривой растворимости (B, D) для данной температуры. В точке A раствор не перенасыщен, нет термодинамической движущей силы и, следовательно, нет осадков. Путем изменения либо температуры, либо концентрации (например, путем выпаривания некоторого количества растворенного вещества) можно превысить концентрацию растворимости (точки B и D) и перейти в перенасыщенный режим. Теперь устанавливается термодинамическая движущая сила для осаждения, и может происходить образование твердых частиц [9].

### 1.5 Зародышеобразование и рост частиц

Несмотря на наличие движущей силы, раствор может быть перенасыщен без образования твердого вещества. Краткое объяснение этому состоит в том, что перенасыщение должно быть достаточно высоким; Мы должны находиться в малостабильном режиме рисунка 1. Более подробное объяснение требует понимания того, как частицы появляются в растворе. Это знание также имеет решающее значение для понимания и разработки ингибиторов масштаба.

В перенасыщенном растворе развиваются нестабильные кластеры атомов. Локальные колебания равновесной концентрации могут спровоцировать образование этими кластерами затравочных кристаллов. Кроме того, эти кристаллы растут путем адсорбирования ионов, предпочтительно при дефектах поверхности. После достижения критического размера кристалл будет проявлять снижение свободной энергии при расширении его поверхности, что благоприятствует росту к большему кристаллу. Большие кристаллы также могут повторно растворять меньшие затравочные кристаллы, если это снижает общую свободную энергию системы. Это означает, что образование затравочных кристаллов в режимах, где перенасыщение является большим, катализирует рост существующих кристаллов[3].

В метастабильной области 1 движущая сила не является достаточно большой для преодоления величины энергии, необходимой для формирования поверхности; твердая частица. Поэтому спонтанное осаждение, подобное описанному выше, не будет происходить. Однако, когда поверхность присутствует, уже существующие дефекты на поверхности могут действовать в качестве центров зародышеобразования. Таким образом, требуемая свободная от поверхности энергия является низкой, позволяя твердым частицам образовываться, и расти даже в режиме метастабилы. Это образование осадка на поверхности часто называют осаждением загрязнения или отложением.[4]

### 1.5.1 Основы формирования $\text{CaCO}_3$

В принципе, не должно быть слишком трудно определить и понять основную термодинамику, которая оказывает заметное влияние на любые  $\text{CaCO}_3$  отложения в нефтяном месторождении. Эти основы должны быть достаточно ясными и простыми, в то время как многие из соответствующих деталей, связанных с правильным моделированием формаций  $\text{CaCO}_3$  масштаба, являются все остальное, но ясными и простыми [2].

Ниже мы используем довольно прямой подход, чтобы определить самые основные реакции, которые диктуют формирование  $\text{CaCO}_3$  шкалы на нефтяном месторождении:

1. Перед добычей нефтяного резервуара в нем при заданных наборах термодинамических условий сосуществует ряд текучих сред (нефть, рассол и, возможно, газ). По меньшей мере, теоретически, различные и подходящие термодинамические равновесия можно определить, зная, по меньшей мере, три из четырех основных термодинамических переменных:

- a) Температура (T).
- b) Давление (P).
- c) Объем (V).
- d) Количество (A).

Знание правильных значений, по меньшей мере, трех из этих четырех основных термодинамических переменных (например, P, A и T) позволяет, опять же теоретически, вычислить оставшуюся основную переменную (V) и все другие соответствующие термодинамические параметры и равновесие. Если A известен и сохраняется постоянным, то оставшихся PVT-переменных будет достаточно для описания термодинамики системы.

2. Ионы  $\text{CO}_2$  и Ca, растворенные в водной фазе (рассоле), являются главными виновниками, вызывающими  $\text{CaCO}_3$  осадки из водной фазы во время любого процесса получения жидкости в поле. Однако в условиях застоя (т.е. статического или нетекучего) резервуара можно предположить, что вся текучая система находится в термодинамическом равновесии. Это означает, что общее количество  $\text{CO}_2$ , растворенного как в масляной, так и в рассольной фазах, является фиксированным. Также фиксируется распределение общего растворенного  $\text{CO}_2$  между сосуществующими фазами масла и рассола и концентрация ионов Ca в рассоле. Если пластовая порода содержит твердое вещество  $\text{CaCO}_3$  можно предположить, что пластовый рассол насыщен по отношению к  $\text{CaCO}_3$ . [9]

3. При заданном и фиксированном наборе термодинамических параметров при статических (то есть застойных или непротекающих) условиях резервуара P, V, T и A фиксируются. Это означает, что устанавливается соответствующее термодинамическое равновесие (включая количество  $\text{CaCO}_3$ , растворенного в рассольной фазе), и, в принципе, из этой водной фазы не могут растворяться или осаждаться твердые  $\text{CaCO}_3$ . Рассол в резервуаре при застойных условиях может быть не насыщен по отношению к  $\text{CaCO}_3$ , даже несмотря на то, что в некоторых конкретных местах на месторождении могут возникать сильные отложения  $\text{CaCO}_3$  масштаба.

4. В момент, когда любой поток любой пластовой жидкости индуцируется оператором поля, внутри системы будет происходить определенное давление и, возможно, изменение температуры. Таким образом, термодинамическое равновесие нарушается, и, следовательно, могут начаться многочисленные химические реакции, и внутри системы могут происходить химические, а также физические изменения. Особый интерес представляет влияние давления и температуры на растворимость нескольких подходящих или критических химических соединений, которые растворяются в масле и в фазе рассола. Эти изменения будут определять образование карбонатных ионов и другие термодинамические условия в фазе рассола, которые могут привести к последующему осаждению  $\text{CaCO}_3$  из этой водной фазы.

5. Даже если индуцированное снижение пластового давления не приводит к испарению газов из двух жидких фаз, эти падения давления уже могут привести к  $\text{CaCO}_3$  осаждению из водной фазы. Предполагая, что водная фаза содержит достаточное количество ионов кальция и уже некоторое количество ионов карбоната, чтобы вызвать любые изменения, продукт (насыщение) растворимости  $\text{CaCO}_3$  может быть превышен из-за этих изменений давления. Эта часть  $\text{CaCO}_3$  окалин, образованная на нефтяном месторождении, обычно очень мала и часто ничтожна для практических полевых операций, поскольку концентрация ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в водной фазе до любого мгновенного испарения газов из двух жидких фаз, как правило, является очень низкой. Многие нефтяные пластовые воды (отстойники) в условиях пластов и до любого газового испарения показывают довольно низкое значение pH и, следовательно, содержат такие низкие концентрации ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , что вообще не может происходить  $\text{CaCO}_3$  осадков. Подавляющее большинство всех  $\text{CaCO}_3$  отложений и образование тяжелых отложений  $\text{CaCO}_3$  отложений начинаются при образовании газовой фазы из-за испарения из двух жидких фаз.[8]

6. В момент, когда любой газ начинает мигать из двух жидких фаз, т.е. как только достигается давление в точке пузырька исходной двухфазной системы (масло/рассол), во всей жидкой системе возникают резкие и критические термодинамические изменения [309]. Общая философия, преобладающая в отрасли, состоит в том, что для практических полевых операций необходимо учитывать только газовые вспышки из нефтяной фазы. Считается, что газ, испаряющийся из водной фазы, является небольшим и ничтожным и поэтому обычно игнорируется. Эта халатность приводит к многочисленным "подводным камням для невольных". С другой стороны, все ранее опубликованные документы о формациях  $\text{CaCO}_3$  полностью игнорируют этот газ, мигающий из масляной фазы, и смотрят только на газ, испаряющийся из фазы рассола. Такое пренебрежение газовым испарением из нефтяной фазы привело к совершенно неверному пониманию образования  $\text{CaCO}_3$  масштаба на нефтяных месторождениях. Игнорирование испарения газа из нефтяной и водной фаз и всех индуцированных и связанных реакций в водной фазе из-за этого испарения газа из обеих жидких фаз (то есть, как обычно игнорируется в нефтяной промышленности) приведет к совершенно

неправильной концепции и математической обработке, связанной с формациями  $\text{CaCO}_3$  масштаба [2].

7. Мгновенное испарение газа как из нефтяной, так и из рассольной фаз в процессе добычи оказывает большое влияние на образование  $\text{CaCO}_3$  масштаба в любой типичной операции на месторождении:

А) Перед испарением газа из двух нежидких фаз общее содержание  $\text{CO}_2$  в пластовых жидкостях распределяется при определенном соотношении между масляной и водной фазами.

По мере того, как в процессе производства начинается и происходит мгновенное испарение газа,  $\text{CO}_2$  теперь распределяется между нефтью, рассолом и вновь генерируемой газовой фазой. Это новое распределение  $\text{CO}_2$  между тремя фазами (нефть, рассол, газ) вместо только двух фаз (нефть/газ или рассол/газ или нефть/рассол) автоматически меняет не только общее количество  $\text{CO}_2$ , растворенного в двух оставшихся жидких фазах вместе взятых, но также соотношение  $\text{CO}_2$ , которые остаются растворенными как в нефтяной, так и в водной фазах. Как общее количество растворенного  $\text{CO}_2$  в двух жидких фазах, так и отношение растворенного  $\text{CO}_2$  в масляной фазе к количеству растворенного в рассольной фазе будут постоянно и непрерывно изменяться по мере протекания процесса мгновенного испарения газа из-за добычи текучих сред из резервуара.

8. Испарение  $\text{CO}_2$  (и других химически активных газов) из водной фазы и связанное с этим истощение  $\text{CO}_2$  (и родственных веществ) в этой водной фазе становятся основной движущей силой для образования  $\text{CaCO}_3$  окалин в течение всего производственного процесса. В настоящее время актуальны следующие реакции:

А) Миграция  $\text{CO}_2$  и некоторых других газов увеличивает значение pH и, вместе с тем, концентрацию ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в оставшейся фазе рассола. Это увеличение концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$  не следует путать с соответствующим снижением концентрации  $\text{CO}_2$  в фазе рассола. Это увеличение pH как функции  $\text{CO}_2$  испарения из фазы рассола зависит главным образом от химического состава рассола [5]. Например, если весь  $\text{CO}_2$  испаряется из чистой воды, pH оставшейся воды не может превышать значения, которое определяется нейтральностью оставшейся воды (например, pH = 7 при стандартных условиях). Однако если из некоторых водных растворов, таких как "типичный" рассол нефтяного месторождения, мигает такое же количество  $\text{CO}_2$ , то pH может легко превышать значение 7. Нет ничего необычного в том, что рассол в мельчайшем нефтяном месторождении имеет значение pH 9 или даже выше, в то время как pH того же самого рассола в условиях резервуара до испарения газа может быть только 5 или даже ниже. Авторы измерили значения pH, превышающие 10, в некоторых мельчайших отрубях, полученных в полевых условиях.

В) Увеличение значения pH и связанное с этим увеличение концентраций ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в оставшейся фазе рассола в процессе производства оказывают сильное влияние на образование  $\text{CaCO}_3$  окалин. Даже если растворимость  $\text{CaCO}_3$  в фазе рассола не зависит от значения pH, в этой оставшейся фазе рассола образуется некоторое  $\text{CaCO}_3$  (вследствие

увеличения концентраций  $\text{CO}_3^{2-}$  при более высоких значениях pH). Таким образом, движущая сила для  $\text{CaCO}_3$  осаждения из мгновенного рассола может стать чрезвычайно сильными. Очевидно, что в процессе производства происходит множество одновременных и субдискретизированных физических и химических реакций, что приводит к сложной ситуации в том, что касается точной математической обработки  $\text{CaCO}_3$  осадков. Хотя общие механизмы образования  $\text{CaCO}_3$  шкалы могут быть довольно простыми, математическая обработка этих ионов реакции во всей их полноте может стать чрезвычайно сложной.

## 2. Методика исследования

В ходе исследования были взяты пробы воды, добываемой с нефтью, и были проведены анализы для выяснения состава растворенных в нем ионов. Эти работы были сделаны для того, чтобы выяснить наиболее вероятный вид соли для отложений. А также эти данные дадут нам понять, насколько вода насыщена ионами и играет ли их концентрация, какую либо роль в процессе солеобразования.

Условия на забое скважины сверялись с условиями симуляторов для образования кальцита. Основными факторами рассматривались давление и температура. Было необходимо собрать все возможные элементы и для определения общей модели процесса, где стыкуются все возможные и действующие условия.

Исследование включает в себя составление модели процесса солеотложения, для четкого понимания процесса. Модель дает нам возможность определения ключевых факторов и их устранения для предотвращения забиваний скважины.

Проведение расчетов по мониторингу состояния скважины во время добычи нефти является важным аспектом исследования. Оценка ситуаций при солеобразовании дает возможность видеть риски и строить планы касательно эксплуатации подверженной забиванию скважины.

### 2.1 Условия P, V, T, A в пласте месторождения Кашаган

Как уже было сказано в предыдущей части, основными условиями возникновения кальцита в скважине являются давление и температура. Именно их изменение и скачок приводит к солеобразованию. Все другие исследования сделанные в этой области, были сделаны при давлении 10-15 атм. не больше. Уникальность моего случая в том, что давление в забое скважины достигает 600 bar, а где то и 700 bar. Забойная температура колеблется между 95 и 110°C. Эти условия считаются благоприятными для солеотложения.

Well		KED-01	KED-03	KED-04	KED-05	KED-06	KED-07
liquid rate	bbl/d	21000	9000	11000	10000	5000	15000
water cut	vol%	0.07- 0.1%	0.29- 0.33%	0.13- 0.17%	0.11- 0.13%	0.26- 0.29%	0.07- 0.1%
water rate (max)	bbl/d	21	29.7	18.7	13	14.5	15
BHP (DH gauge)	bar	456	530	550	430	560	400
BHT (DH gauge)	degc	97	97	98	98	97	88

Рисунок 2 – Данные датчиков давления и температуры в скважинах платформы

Выше приведены данные датчиков в платформных скважинах Кашаган[7]. Месторождения делится на два: рим и платформа. Рим – это часть пласта с высокой проницаемостью и соотношением трещин в пласте. Именно скважины, проектная глубина которых достигает римских пластов показывает очень высокое пластовое давление до 750 bar и добычу нефти до 30000 баррелей в день. Скважины, проектная глубина которых достигает только платформу, показывают относительно низкое пластовое давление, около 500 bar. На рисунке 2, приведены именно платформенные скважины. Потому что, проблемы солеотложения наблюдаются именно в платформенных скважинах, а скважины рим не реагируют на резкое открытие и закрытие штуцера, что значит скачки давления не могут привести к солеотложению в этих скважинах.

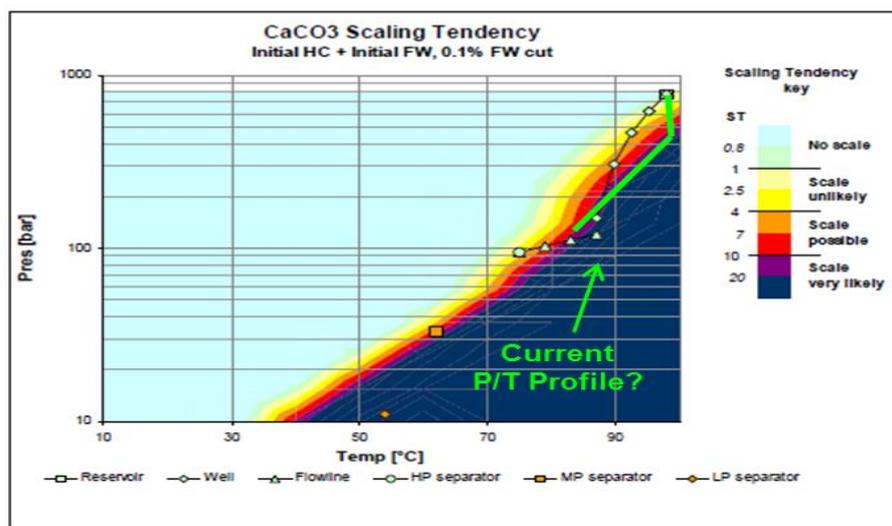


Рисунок 3 – Тенденция образования кальцита от NCOС

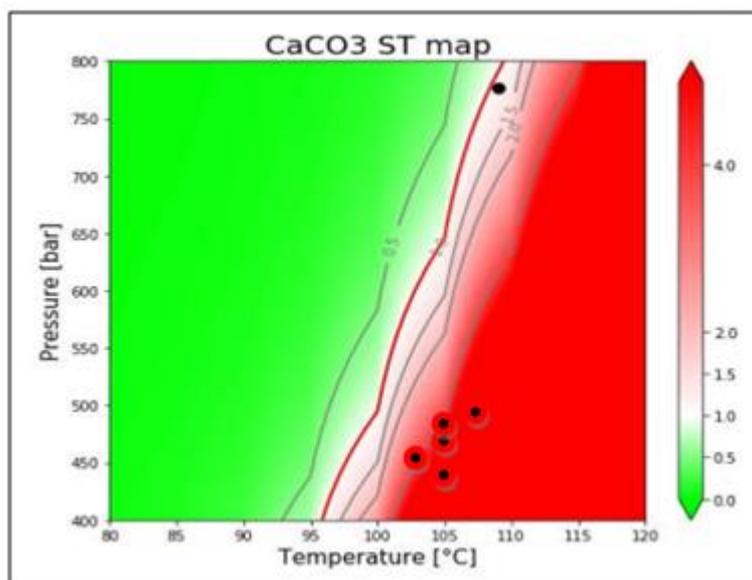


Рисунок 4 – Тенденция образования кальцита от Shell

На рисунках 3 и 4 представлены диаграммы вероятности или тенденции солеотложения в скважинах при разных условиях давления и температуры. И можно заметить, что обе диаграммы показывают маловероятность образования кальцита при постоянных условиях добычи нефти в этих скважинах. Показанные на рисунке 2, уровни давления 500 bar и температуры 97-98 °С недостаточно для начала реакций солеобразования, это мы видим по белой линии на рисунке 4. Это доказывает, что солеобразование обуславливается именно скачком давления и температуры при резком увеличении добычи нефти открытием штуцера. Резкое увеличение температуры становится прямой причиной испарения воды насыщенный ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$ , и образования соли.

Еще один момент на который стоит обратить внимание, это зоны риска римских скважин. При их давлении 750 bar они не попадают в зону высокой вероятности. Однако это еще не объясняет, почему эти скважины могут увеличивать добычу без какого либо риска солеобрастания.

## **2.2 Определение индекса насыщенности воды ионами кальция и бикарбоната**

Как ранее выяснилось, давление и температура соответствует подходящим условиям для образования кальцита. Но это не все параметры, которые должны сойтись воедино. Концентрация растворенных ионов кальция и бикарбоната, а именно насыщенность воды этими ионами тоже определяют вероятность появления осадков в скважине. Ведь во время скачков температуры и испаряющаяся вода должна быть насыщена солеобразующими ионами, иначе можно считать, что причина забивания труб заключается совсем в иных процессах. Но опыт показывает, что именно увеличение добычи нефти приводит к солеобрастанию скважинных труб, поэтому нам только остается дополнить теорию и смоделировать полную картину с нужными собранными и рассчитанными данными.

Концентрация для обеспечения осадков должна быть немалой, и то состояние растворителя, когда растворенное вещество имеет предельную концентрацию называется насыщенностью. Уровень насыщения раствора ионами кальция и бикарбоната обозначается индексом насыщения LSI (Langelier Saturation Index). Индекс учитывает концентрацию всех растворенных веществ, концентрацию кальция и бикарбоната, pH и температуру воды. Результаты расчета LSI могут означать:

LSI < 0 Вода недонасыщенная, соли скорее будут растворятся, нежели давать отложение;

LSI = 0 Вода в нейтральном состояний, процессы обрастания либо отложения солей не будут происходить;

LSI > 0 Вода перенасыщена. Есть вероятность отложения солей; [10]

После обработки пласта кислотой, при добыче нефти мы получаем не только пластовую воду, но и отработанную кислоту. То есть пластовая вода –

это вода из самого резервуара, и как только мы закачаем в пласт кислоту, мы дальше будем вместе с нефтью получать попутную отработанную кислоту, который уже превратился в насыщенный растворенными ионами различных элементов и соединений. Учитывая все вышесказанное, правильно было бы оценить ситуацию как с попутной водой, так и с пластовой водой, отобранный в самом начале эксплуатаций месторождения Кашаган.

Вычисление LSI проводится по формуле:

$$LSI = pH - pHs \quad (1)$$

где pHs- это pH относительно насыщенности ионов кальция и бикарбоната;

Расчеты pHs производится следующим способом:

$$pHs = (9.3 + f(TDS) + f(T)) - f([HCO_3^-]) - f([Ca^{++}]) \quad (2)$$

где f (TDS) – фактор суммы растворенных ионов;

f (T) – фактор температуры;

f ([HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]) – фактор концентрации бикарбоната;

f ([Ca<sup>++</sup>]) – фактор концентрации кальция;

INPUT	Comp.	Unit	KE-3 sample	D01 sample
	Cl	mg/l	30040	14000
	NO3	mg/l	19.8	0
	HCO3	mg/l	337	10409
	SO4	mg/l	1140	542
	Br	mg/l	0	0
	Na	mg/l	18710	1107
	K	mg/l	465	0
	Mg	mg/l	130	626.1
	Ca	mg/l	725	6826
	Fe	mg/l	0.23	6.1
	Al	mg/l	0.45	0
	Sr	mg/l	0	0
	Ba	mg/l	0	0
	B	mg/l	0	0
OUTPUT	T	C	100	100
	TDS	mg/l	51567.48	33516.2
	f(TDS)		0.37123759	0.35252548
	f(T)		0.80918013	0.80918013
	f([HCO3-])		2.1276299	3.61740901
	f([Ca++])		2.86033801	3.83416628
	pHs		5.49244981	3.01013031
	pH		6.19	6.39
	SI		0.69755019	3.37986969

Рисунок 5 – Калькулятор LSI

В ходе исследования мне пришлось вычислять LSI образцов воды, полученные во время добычи, и сепарированные на перерабатывающем заводе.[10] Образцы отправлялись на лабораторию для анализа и определения состава воды. На рисунке 5 можно увидеть два образца: KE-3 и D01. Первый образец KE (Kashagan East) это отбор пластовой воды, еще до начала кислотной обработки и эксплуатации скважины. D01- аббревиатура, которая означает скважина под номером один на острове D, один из тех скважин который подвергся образованию кальцита и забиванию скважины. Можно заметить значительное отличие между концентрациями ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  между двумя образцами, и даже гипотетический можно предполагать, что образец D01 перенасыщен. Но для точных данных актуальность вычислений не отпадает, и решить задачу, несомненно, нужно. Однако для того, чтобы убедиться в том, что эти анализы были проведены правильно, надо посчитать баланс зарядов СВ (Charge Balance) среды. Формула для вычисления СВ:

$$CB = \frac{\sum |\text{катионы}| - \sum |\text{анионы}|}{\sum |\text{катионы}| + \sum |\text{анионы}|} \times 100 \quad (3)$$

Данные полученные из лаборатории были представлены в мг/л, но для расчетов нам нужно чтобы концентрации ионов были переведены в мэкв/л. Для этих вычислений использовалась следующая формула:

$$C(\text{мэкв/л}) = C(\text{мг/л}) \times z/M \quad (4)$$

где С – концентрация, мг/л, мэкв/л;  
z – заряд иона;  
M – молекулярная масса, г/моль;

По формуле можно понять, что в природе раствор должен иметь нейтральный заряд, и сумма отрицательных и положительный ионов должны быть равны. Если анализы проведены правильно, то СВ воды должен быть равен 0%. Допускается погрешность до 5%. Я провел вычисления по формулам (3) и (4) и результаты были удовлетворительными.

D01 Charge Balance		
Ions	mg/l	meq/l
Cl <sup>-</sup>	14000	-394,366
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	542	-11,2917
Br <sup>2+</sup>	0	0
Na <sup>+</sup>	1107	48,13043
K <sup>+</sup>	0	0
Mg <sup>2+</sup>	626,1	52,175
Fe <sup>3+</sup>	6,1	0,326786
Ca <sup>2+</sup>	6826	341,3
Al <sup>3+</sup>	0	0
Sr <sup>2+</sup>	0	0
Ba <sup>2+</sup>	0	0
B <sup>3+</sup>	0	0
<b>Cations</b>		<b>441,9322</b>
<b>Anions</b>		<b>-405,658</b>
<b>CB</b>		<b>4%</b>

KE-3 Charge Balance		
Ions	mg/l	meq/l
Cl <sup>-</sup>	30040	-846,197
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	19,8	-0,31935
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1140	-23,75
Br <sup>2+</sup>	0	0
Na <sup>+</sup>	18710	813,4783
K <sup>+</sup>	465	11,92308
Mg <sup>2+</sup>	130	10,83333
Fe <sup>3+</sup>	0,23	0,012321
Ca <sup>2+</sup>	725	36,25
Al <sup>3+</sup>	0,45	0,05
Sr <sup>2+</sup>	0	0
Ba <sup>2+</sup>	0	0
B <sup>3+</sup>	0	0
<b>Cations</b>		<b>872,547</b>
<b>Anions</b>		<b>-870,267</b>
<b>CB</b>		<b>0%</b>

Рисунок 6 – Результаты СВ образцов пластовой воды и обработанной кислоты

Результаты, приведенные на рисунке 6 показали, что образцы KE-3 и D01 и в самом деле показывает ситуацию с насыщенностью воды, добываемый вместе с нефтью. Если так, то данные которые мы получили по LSI, на рисунке 5, показывают, что вода и до добычи нефти и после перенасыщены, и создают условия для образования кальцита. Другое дело, их относительная разница в насыщенности. Если до кислотной обработки LSI=0.7, то во время постоянной добычи оно достигает отметки LSI=3.8. Это колоссальная разница и есть основная проблема вызывающий солеотложение. [11]

### 3. Основные результаты работы и их обсуждение

#### 3.1 Исследование модели процесса образования кальцита на месторождении Кашаган

В предыдущих частях были установлены условия при которых протекает реакция солеобращения в скважинах. Проектная глубина месторождения 4000 м и соответствующие параметры давления колеблется от 500 до 700 bar, а температура около 100 °С. По анализам отобранных образцов воды было понятно, что вода, добываемый вместе с нефтью перенасыщена ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Убедившись в том, что все условия совпадают, пришло время строить гипотезы и смоделировать процесс образования кальцита в скважине.

##### 3.1.1 Перфорация и закачивание кислоты в пласт

Как только бурение скважины завершается, за дело вступает перфорационная колонна. Перфорация скважины это процесс проделывания отверстий в стенах скважины для лучшего притока флюида и газа. Для этого в скважину спускают 300 метровую колонну, который стреляет во все направления 360°. Шары по мере пробив стену колонны, проходят в пласт и по мере отдаления расширяются, делая перфорационную дыру все шире. Как показано на рисунке 7, входные отверстия в скважину по диаметру меньше чем остальная часть «конуса». Именно эта форма перфорационной дыры обеспечит скачок давления при резком увеличении добычи нефти.

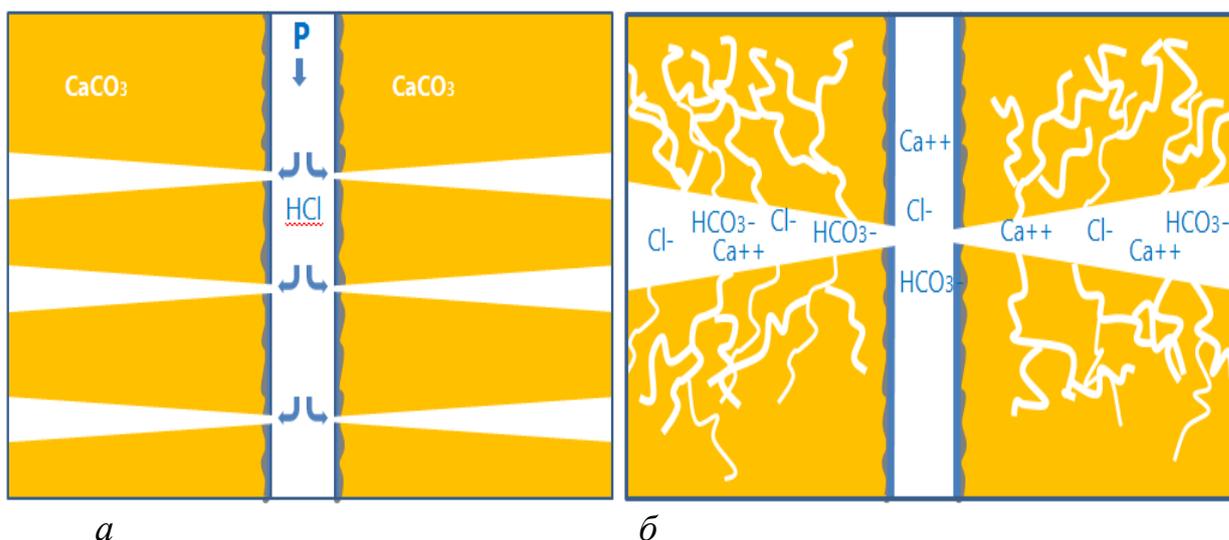


Рисунок 7 – Закачивание в скважину кислоты (а) и после перфорации (б)

Пласт под Кашаган в основном состоит из известняка, поэтому при обработке используют  $\text{HCl}$ . После того как перфорация была закончена, в пласт под давлением закачивают хлороводород как показано на рисунке 7 (а).

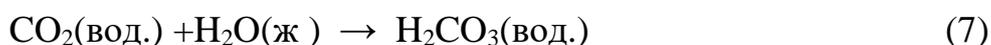
Это делается для того, чтобы открыть путь или трещины для повышения проницаемости пласта. Кислота проходит по трещинам, растворяя породу и расширяя трещины. Рисунок 7 (б) показывает в меньшем масштабе картину после кислотной обработки. Если рассмотреть реакцию растворения карбоната при нормальных условиях, то реакция будет проходить в виде:



При нормальных условиях углекислый газ должен улететь, однако в пластовых условиях эта реакция проходит несколько по-другому.



Под давлением 600 bar углекислый газ мгновенно растворяется в воде и дальше образует угольную кислоту:



Дальше  $\text{H}_2\text{CO}_3$  подвергается диссоциации и разлагается на ионы водорода и бикарбоната:



В результате этих реакции вода, содержащаяся в нефти, насыщается ионами кальция, хлора и бикарбоната как ранее было показано на рисунках 5 и 8. [2]

### **3.1.2 Зародышеобразование и рост кальцита на внутренней поверхности труб**

При добыче нефти попутно идут и те насыщенные воды, которые были упомянуты выше. На рисунке 5 было показано, что попутная вода имеет индекс насыщения  $\text{LSI} = 3.38$ , что является чрезвычайно высоким показателем. Почти во всех других отборах можно было заметить схожую тенденцию, и это означает, что малейшее изменение в температуре и давлении приведет к тому, что растворенные вещества поменяют свое агрегатное состояние.

Вдобавок к этому, карбонат кальция особый случай, ведь поднятие температуры снижает его растворимость, что противоречит принципу других солей. В итоге, когда происходит скачок параметров, вода мгновенно испаряется и происходит процесс зародышеобразования.

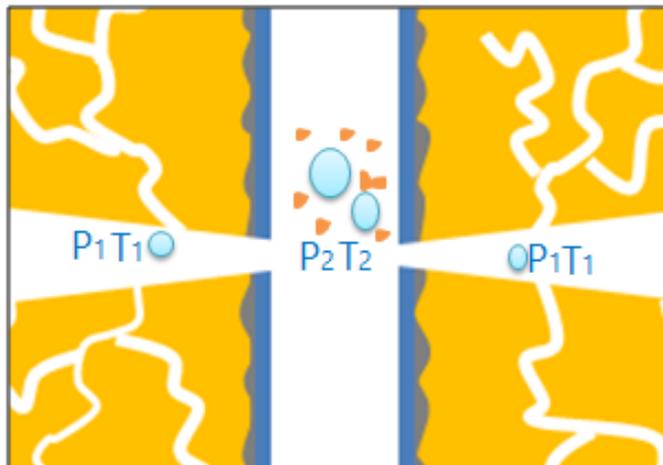


Рисунок 8 – Зародышеобразование

Как уже было, сказано перфорационное отверстие имеет форму конуса, и переходящая в скважину отверстие меньше по диаметру. Это означает что в перфорационной зоне будут происходить перепады, скачки давления и температуры. На рисунках 3 и 4 было показано что зоны риска для отложения солей лежит в районе 105-110°C, что чуть больше той температуры, который мы имеем на датчиках. Теперь обратите внимание на реальный случай забивание скважины после резкого открытия штуцера:

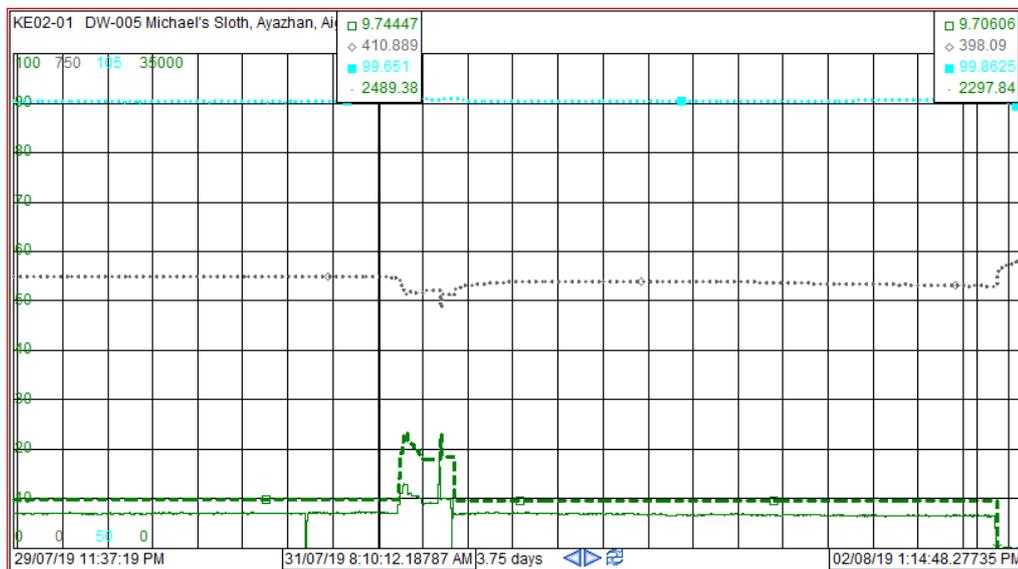


Рисунок 9 – Изменение данных при образовании кальцита в скважине D05

На рисунке 9 изображены изменения во времени данных забойной температуры (голубым), забойного давления (серым), штуцер (зеленые черточки) и приток нефти (зеленая линия). По рисунку 9 можно увидеть, что 31.07.2019 было произведено резкое увеличение добычи открытием штуцера с 9.7% до 22%. На это время забойное давление достигало отметки 410 bar. После сразу же штуцер вернули в исходное положение, но через 3 дня было заметно что давление постепенно падает и достиг отметки 398 bar, а добыча

от 2489 баррелей в день снизился до 2297 баррелей. Эта тенденция указывает на то, что скважина забивается и самое вероятное это- кальцит. Это один из случаев, когда резкое открытие штуцера привело к солеотложению.

Исходя из таких опытов, склонен считать, что именно разница между  $P_1$  и  $P_2$ ,  $T_1$  и  $T_2$  на рисунке 8 и есть основная причина первых зародышеобразования в скважине. Проходя через малое отверстие давление жидкости увеличивается и температура тоже. Из-за этих скачков, капельки воды в нефти мгновенно испаряются, а ионы кальция и бикарбоната, которые перенасыщали воду высвобождаются в виде зернышек кальцита и скапливаются на стенках скважины в перфорационной зоне.

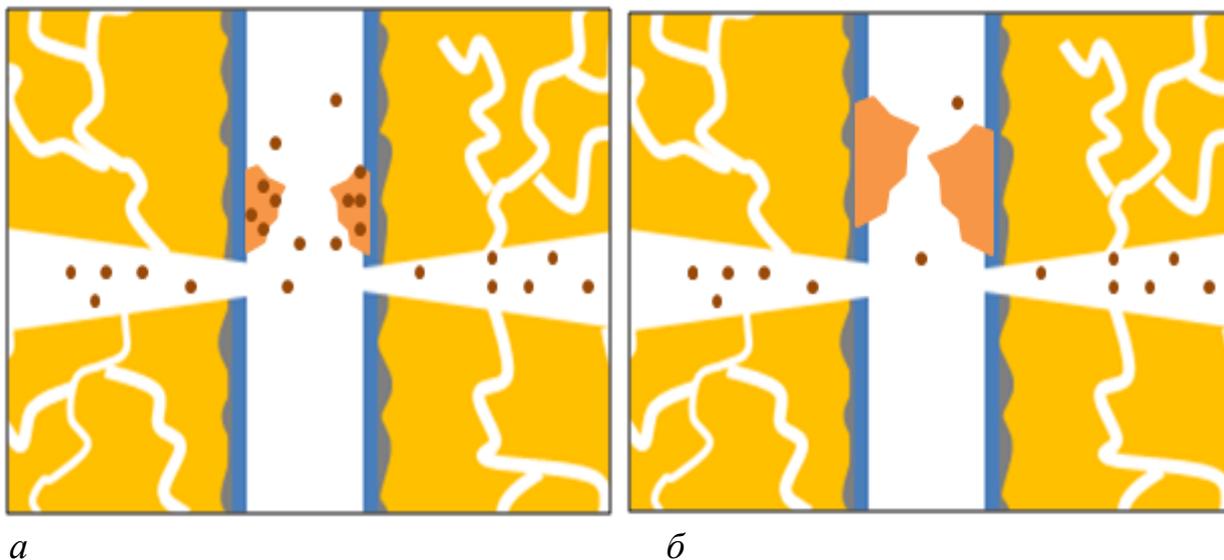


Рисунок 10 – Рост кальцита

Зернышки кальцита скапливаются на стенках скважины (рисунок 10, *a*), и это называется зародышеобразование. Зародыш кальцита будет дальше расти, улавливая ионы кальция и бикарбоната из капель воды (рисунок 10, *б*). Таким образом, небольшой перепад давления дает начало цепной реакции, которая впоследствии приведет к полному забиванию скважины.

### 3.1.3 Концепт обрастания кальцита

На рисунке 11 общая картина происходящее с перенасыщенной ионами водой. Это детальное рассмотрение процесса солеобрастания, которая была представлена в предыдущих главах, с фокусом на те процессы, которые происходят в каплях воды, сопровождающиеся с нефтью.

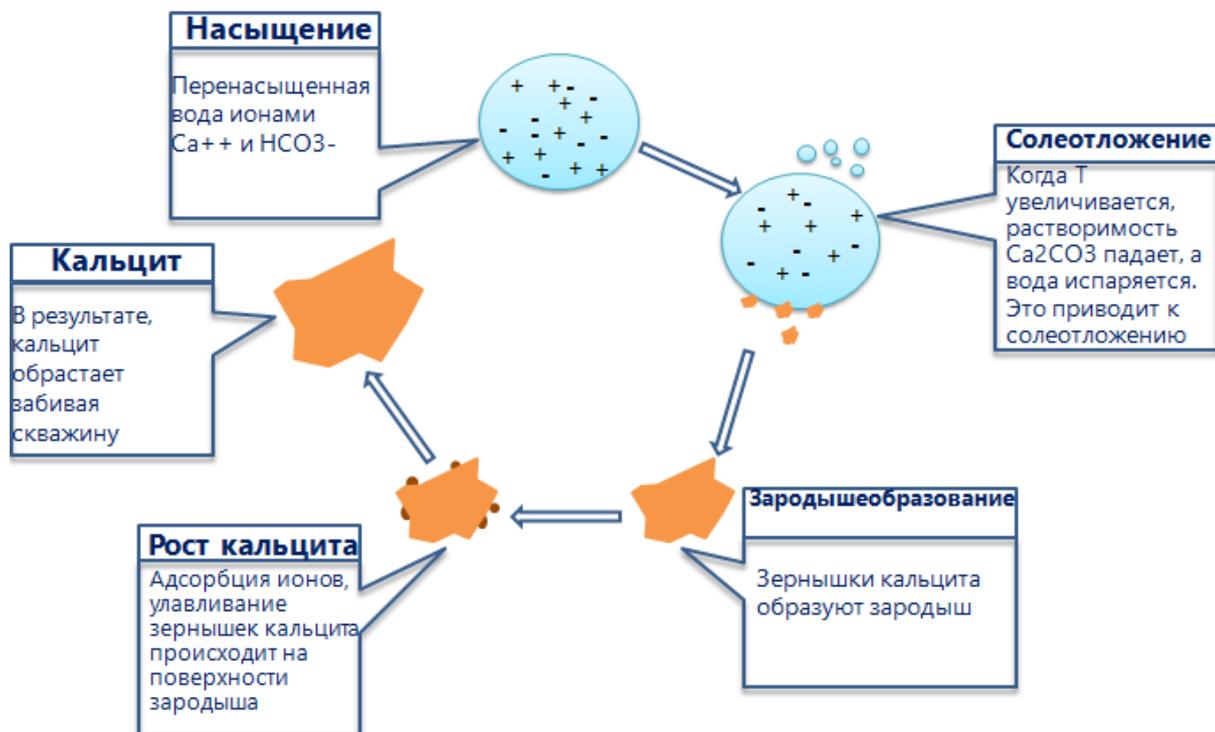


Рисунок 11 – Концепт обрастания кальцита

### 3.2 Мониторинг скважины вовремя солеобрастания

Скважины Кашаган имеют датчики в забойной зоне и устье скважины, которые показывают изменение температуры, давления, вязкости и других важных параметров. Забойный датчик находится прямо над перфорационной зоной, и если воспользоваться уравнением Бернулли, то можно рассчитать, насколько скважина забита на данный момент:

$$P_1 + 0.5\rho_1 V_1 = P_2 + 0.5\rho_2 V_2 \quad (9)$$

где  $P_1$  и  $P_2$  – давление жидкости в зоне с большим и меньшим диаметром соответственно, Па;

$\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;

$V$  – Скорость потока жидкости, м/с.

На датчиках мы можем наблюдать за притоком тоже, а это:

$$Q = V * S \quad (10)$$

где  $Q$  – приток жидкости, м<sup>3</sup>/с;

$S$  – площадь круглого сечения трубы, м.

Например, на рисунке 10 приведены данные при забивании скважины. Используя эти данные и формулы (9) и (10) можно вычислить насколько

уменьшился диаметр скважины в перфорационной зоне. Результаты приведены на рисунке 12.

Input	Initial data					
	Q1 (b/d)	Q2 (b/d)	P1 (bar)	P2 (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	d1 (m)
	2563.59	2293.32	410.88	397.69	600	0.11684
Output	SI units					
	Q1 (m <sup>3</sup> /d)	Q2 (m <sup>3</sup> /d)	P1 (Pa)	P2 (Pa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	d (m)
	407.57825	364.60875	4108800	3976900	600	0.11684
	Results					
	V1 (m/day)		38032.8			
	V2 (m/day)		38472.46			
	S (m <sup>2</sup> )		0.009477			
	r (m)		0.054938			
d2 (m)		0.109876				
Diameter reduction(%)		-5.96%				

Рисунок 12 – Калькулятор диаметра скважины при его забивании

На рисунке 12 представлен калькулятор, который использует формулы (9) и (10) для вычисления текущего радиуса трубы. В графу Input были введены исходные данные с рисунка 9 и в графе Output представлены результаты того, насколько уменьшился диаметр скважины D05. По расчетам за 3 дня диаметр уменьшился на 6%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Выводы по результатам исследований

1. Пластовые условия на забое скважины совпадают с теоретическими данными, при которых вероятно солеотложение. Глубина залежи 4000 м, температуре на забое скважины 95-100 °С, давление от 450 bar достигает 700 bar. По данным моделей при таких условиях скважина находится в шагу от попадания в зону риска возникновения кальцита на стенках труб. Это доказывает необходимость скачка давления и температуры в перфорационной зоне для солеотложений.

2. Насыщенность воды создает все условия для осаждения карбоната кальция. Если пластовая вода до начала добычи показывает индекс насыщения  $LSI= 0.7$ , то образец, отобранный во время добычи, показывает внушительные  $LSI= 3.38$ . Эти данные доказывают, что вода перенасыщена ионами кальция и бикарбоната. Баланс ионных зарядов у обоих образцов были удовлетворительными.

3. На основе полученных данных был смоделирован процесс солеотложения в скважине. Основными факторами были определены насыщенность и скачки давления и температуры. Вследствие этих изменений капли воды в нефти испарялись, отлагая соли кальция.

4. Проведены расчеты по мониторингу скважины, подвергшийся образованию кальцита. Используя данные полученные от датчиков вовремя солеотложения в скважине и законы Бернулли, удалось рассчитать уменьшение в диаметре перфорационной зоны скважины D05. За 3 дня процесса образования солей диаметр трубы уменьшился на 6%.

**Оценка полноты решения поставленных задач.** Были поставлены задачи смоделировать процесс забивания скважины, провести расчеты для мониторинга скважины. Все поставленные задачи выполнены в полной мере. Гипотезы подтверждались конкретными данными и результатами программ симуляторов. Были написаны калькуляторы для наблюдения за составом и насыщением воды и для оценки состояния скважины.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Margrethe Nergaard, Chriss Grimholt. An Introduction to Scaling causes, problems and solutions/Trondheim, november 2010
2. O.J. Vetter., Calcium Carbonate Scale in Oilfield Operations/ Vetter Research Inc., and W.A. Farone, Applied Power Concepts Inc.
3. Yuping Zhang, Carlos A. Grattoni Comment on “Precipitation kinetics of calcite in the system/Centre for Petroleum Studies, T. H. Huxley School, Imperial College, London SW7 2BP, UK
4. Prasad Y. Duggirala, Formation of Calcium Carbonate Scale and Control Strategies in Continuous Digesters/Research Associate Pulp and Paper Research Nalco Company Naperville, Illinois USA
5. B. Sanjuan, J.P. Girard, Review of kinetic data on carbonate mineral precipitation/ September 1996
6. Mullin JW. Crystallization. 4th ed. Butterworth-Heinemann; 2001.
7. Wouter K., Kashagan Scale review/ June 2019
8. Sandengen K. Prediction of Mineral Scale Formation in Wet Gas Condensate Pipelines and in MEG (Mono Ethylene Glycol) Regeneration Plants [PhD Thesis]. NTNU; 2006.
9. Chilingar GV, Mourhatch R, Al-Qahtani GD. Fundamentals of Corrosion and Scaling - For Petroleum and Environmental Engineers. Gulf Publishing Company; 2008.
10. Tore Larsen, Understanding CaCO<sub>3</sub> precipitation during oil recovery/SINTEF Petroleum Research, Norway

## СПИСОК ССЫЛОК С ИНТЕРНЕТА

11. <https://www.lenntech.com/calculators/langelier/index/langelier.htm>
12. [https://www.lenntech.com/calculators/tds/tds-ec\\_engels.htm](https://www.lenntech.com/calculators/tds/tds-ec_engels.htm)