

**Разработка условий стабилизации ультрадисперсных сложных оксидов со структурой перовскита как потенциальных модификаторов селективных мембран**

Д.К. Прочухан<sup>1</sup>,  
А.В. Федорова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

Адрес для связи: [dashaprochukhan@mail.ru](mailto:dashaprochukhan@mail.ru)

**Ключевые слова:** нефтепромысловая химия, катализаторы, оксидная керамика, селективные мембраны, каталитическое окисление органических веществ, сложные оксиды, структура перовскита, глицин-нитратный метод

**Development of stabilization conditions ultrafine complex oxides with perovskite structure as potential selective membrane modifiers**

D.K. Prochukhan<sup>1</sup>,  
A.V. Fedorova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>St. Petersburg State University, Institute of Chemistry

E-mail: [dashaprochukhan@mail.ru](mailto:dashaprochukhan@mail.ru)

**Keywords:** oilfield chemistry, catalysts, oxide ceramics, selective membranes, catalytic oxidation organic substances, complex oxides, perovskite structure, glycine-nitrate method

Оксидная керамика со структурой перовскита является одним из популярных классов материалов с варьируемыми характеристиками, интерес к которым не ослабевает на протяжении последних десятилетий, что связано с особенностями кристаллической структуры. Кристаллическая структура перовскита является толерантной к допированию другими элементами, однако в зависимости от размеров замещающих атомов может претерпевать различного рода искажения [1]. В настоящее время хорошо известно, что химический состав оксидной керамики и ее структурные особенности существенным образом влияют на функциональные свойства перовскитных материалов. Благодаря своим свойствам сложные оксиды со структурой перовскита находят самое разнообразное применение – в качестве электродов твердотельных оксидных топливных элементов [2], катализаторов для глубокого окисления органических веществ в секторе downstream, затрагивающим каталитические процессы превращения углеводородного сырья (в том числе метана) для получения широкого спектра нефтехимической продукции [3, 4], используемой в качестве базового сырья для производства реагентов

нефтепромысловой химии, в частности ингибиторов кислотной коррозии [5], электронно-ионных проводников, магниторезисторов, селективных мембран.

В последнее время все больше внимания привлекают оксидные материалы, содержащие атомы редкоземельных элементов [6]. Наибольшее применение находят сложные оксиды со структурой перовскита и общей формулой  $RVO_3$ , где R – редкоземельный элемент, V – переходный металл [7]. Сложные оксиды манганитов лантана, содержащие атомы гадолиния состава  $(La_{1-x}Gd_x)_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  относят к высокоэнтропийным системам, в которых могут наблюдаться не только структурные искажения, но и различного рода разупорядочения [8].

Являясь магнитноконцентрированными системами, сложные оксиды характеризуются наличием различного рода электронных кооперативных явлений, что существенно затрудняет их исследование. Поэтому в данной работе исследуется сложнооксидная система, в которой часть атомов марганца вводится в позиции атомов алюминия в алюминате лантана  $LaAlO_3$ . При этом часть атомов лантана замещена на атомы стронция и гадолиния.

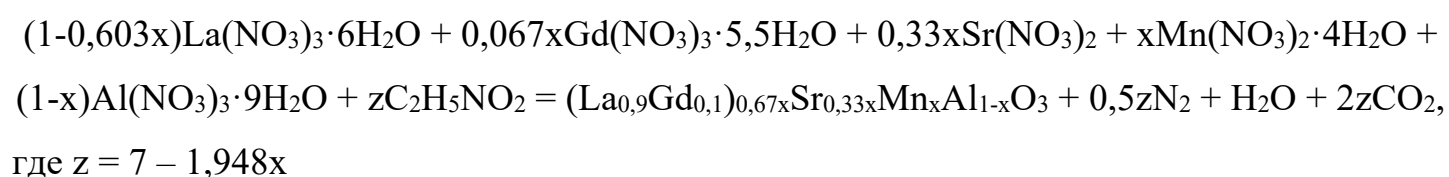
Кроме химического состава и структурных особенностей образцов немаловажную роль играют размеры кристаллитов оксидной керамики и наиболее перспективными в этом отношении являются нанодисперсные сложные оксиды. Возможность получения наноразмерных образцов зависит от условий их получения [9, 10]. Стандартный твердофазный метод синтеза является наиболее экспрессным способом получения оксидной керамики и заключается в гомогенизации стехиометрической смеси реагентов с последующим высокотемпературным прокаливанием. Однако такой метод синтеза не всегда позволяет получить образцы в мелкодисперсном состоянии. Решить эту задачу позволяет метод глицин-нитратного горения, суть которого заключается в протекании окислительно-восстановительных процессов с участием глицина и нитрат-ионов в водном растворе [11, 12].

Синтез проходит в режиме горения и сопровождается выделением большого количества газообразных продуктов, что приводит к образованию мелкодисперсного продукта.

В данной работе методом глицин-нитратного горения синтезированы сложнооксидные манганиты лантана, допированные атомами гадолиния, со структурой перовскита состава  $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$  (где  $x=0.10, 0.15, 0.20$ ). Апробированы способы получения образцов с использованием разных реагентов – из кристаллогидратов и оксидов соответствующих металлов. Проведено исследование полученных образцов методами рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, методом магнитной восприимчивости. Рентгенофазовый анализ проводился в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгенодифракционные методы исследования» на рентгеновском порошковом дифрактометре Rigaku MINIFLEX, с использованием  $CuK\alpha$  – излучения. Идентификация порошкограмм осуществлялась с использованием базы PDF2. Сканирующая электронная микроскопия образцов проводилась в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета «Геомодель» на сканирующем электронном микроскопе с аналитической приставкой Hitachi S-3400N. Измерение магнитной восприимчивости проводилось по методу Фарадея в ресурсном центре «Геомодель» Санкт-Петербургского государственного университета на приборе МФК1-ФА. Измерения проводились в температурном диапазоне 80-293К при рабочих частотах 1, 4 и 15кГц.

Для получения образцов  $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$  (где  $x=0.10, 0.15, 0.20$ ) использовались следующие реактивы:  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (хч),  $Gd(NO_3)_3 \cdot 4,5H_2O$  (хч),  $Sr(NO_3)_2$  (хч),  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (ч),  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (осч),  $C_2H_5NO_2$  (имп.). Для получения образцов из оксидов металлов использовались следующие реагенты:  $La_2O_3$  (осч),  $Gd_2O_3$  (осч),  $SrCO_3$  (чда),  $Mn_2O_3$  (осч). Оксид алюминия низкотемпературной модификации ( $\gamma-Al_2O_3$ ) получали в условиях лаборатории термическим разложением  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (осч).

Стехиометрические количества исходных веществ рассчитывались по уравнению твердофазной реакции:



Количество глицина рассчитывалось по формуле  $n = 10 \sum n(NO_3^-) / 9$ .

Стехиометрические количества исходных переводились в водный раствор при нагревании на электрической плитке. После полного растворения реагентов в раствор добавлялось рассчитанное количество глицина. Смесь продолжали нагревать до начала самопроизвольного возгорания полученной глицин-нитратной смеси. После окончания реакции смесь охлаждалась до комнатной температуры. Полученный порошок переносили в тигель и прокаливали в муфельной печи при атмосферном давлении при температуре 800<sup>0</sup>С в течение 8 часов для удаления оставшихся органических веществ и углерода.

При использовании в качестве исходных веществ оксидов и карбоната стронция стехиометрические количества оксидов металлов и карбоната стронция растворяли в разбавленной 1:1 азотной кислоте при постоянном нагревании. Для лучшего перехода оксида марганца в раствор добавлялась перекись водорода. После полного растворения всех исходных веществ в раствор добавлялся глицин, в избыточном количестве по сравнению с использованием для синтеза кристаллогидратов металлов. Процесс горения в этом случае протекал менее интенсивно, чем в предыдущем случае.

Полученные порошки спрессовывались в таблетки с помощью пресс-формы из органического стекла. Дальнейшее прокаливание образцов осуществлялось при атмосферном давлении в высокотемпературной печи Nabertherm НТС 03/15 (Германия) с контроллером В180 при двух температурах – 1100 и 1450 °С. Во время прокаливания осуществлялся контроль фазового состава образцов методом рентгенофазового анализа. Экспериментальным путем было установлено, что оптимальными условиями получения выбранных составов являются температура 1450 °С и время 10 ч.

Для всех полученных образцов выполнен рентгенофазовый анализ. На рис. 1 представлена дифрактограмма образца, полученного методом глицин-нитратного горения из оксидов металлов и карбоната стронция и прокаливавшегося при температуре 1100 °С в течение 10 ч. На дифрактограмме этого образца обнаружено несколько кристаллических фаз. Основная фаза относится к структуре перовскита, примесные фазы соответствуют гидроксоформам лантана, карбонату стронция, что свидетельствует о неполном протекании твердофазной реакции.

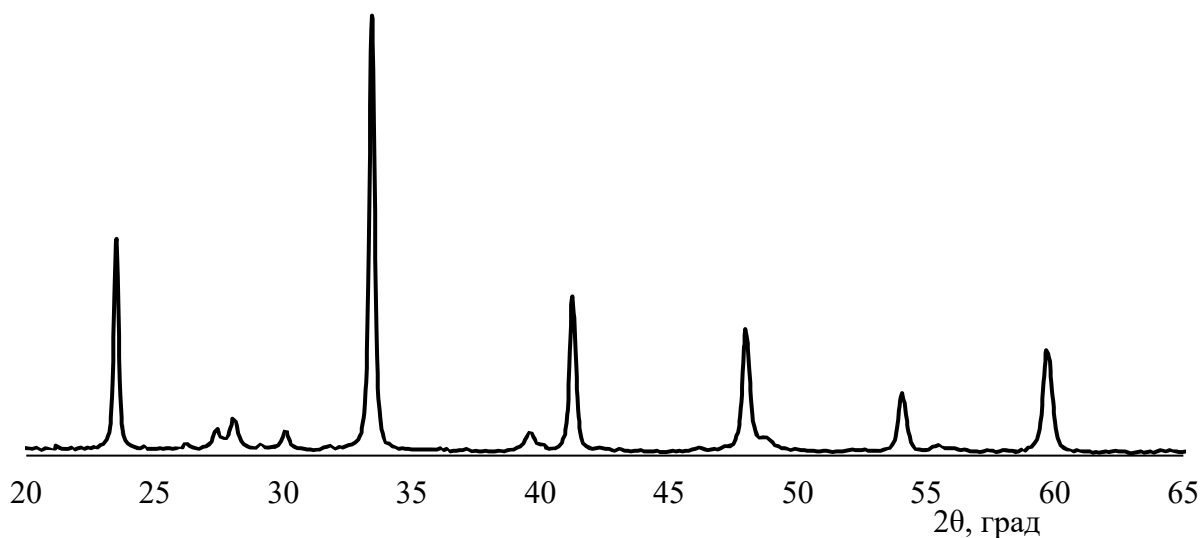


Рис. 1. Дифрактограмма образца  $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$  ( $x = 0,10$ ), полученного из оксидов металлов при температуре  $1100\text{ }^\circ\text{C}$

Дифрактограмма этого же образца, прокаленного при температуре  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , представлена на рис. 2. Увеличение температуры прокаливания привело к лучшей окристаллизации образца, однако дифрактограмма по-прежнему содержит дифракционные максимумы нескольких фаз.

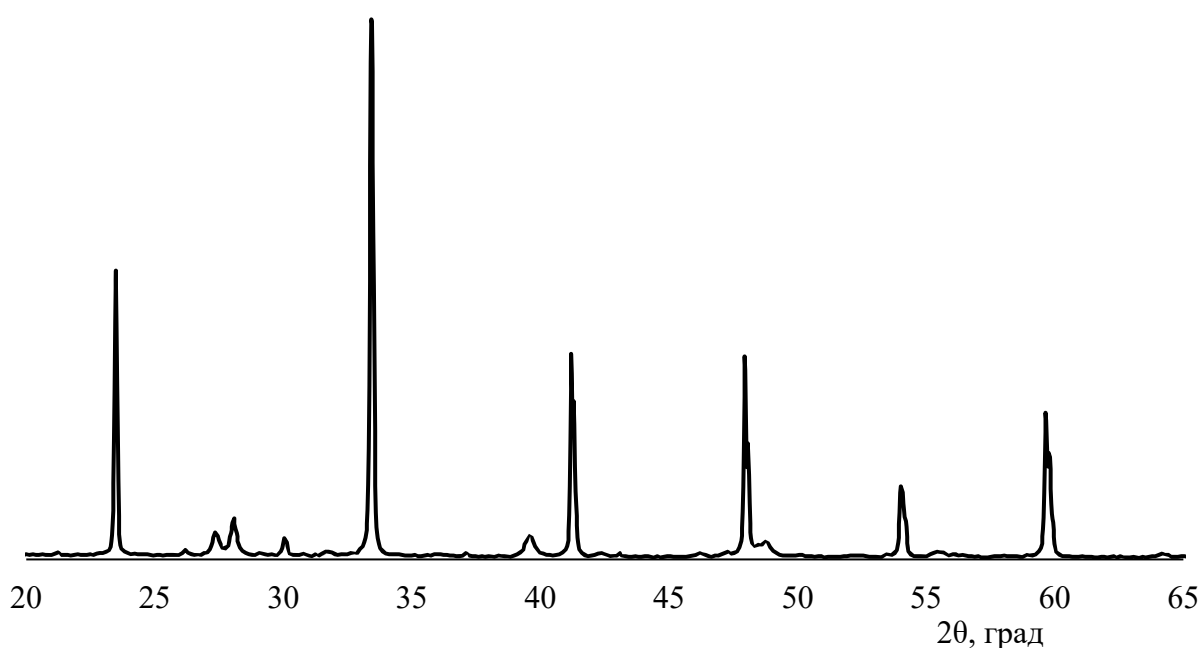
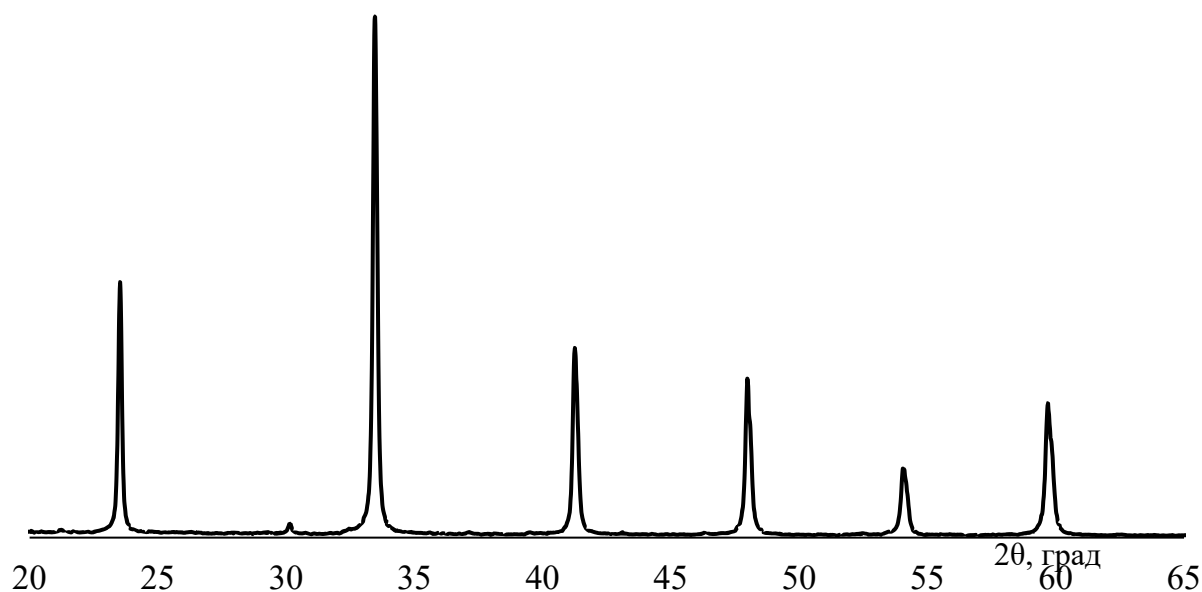


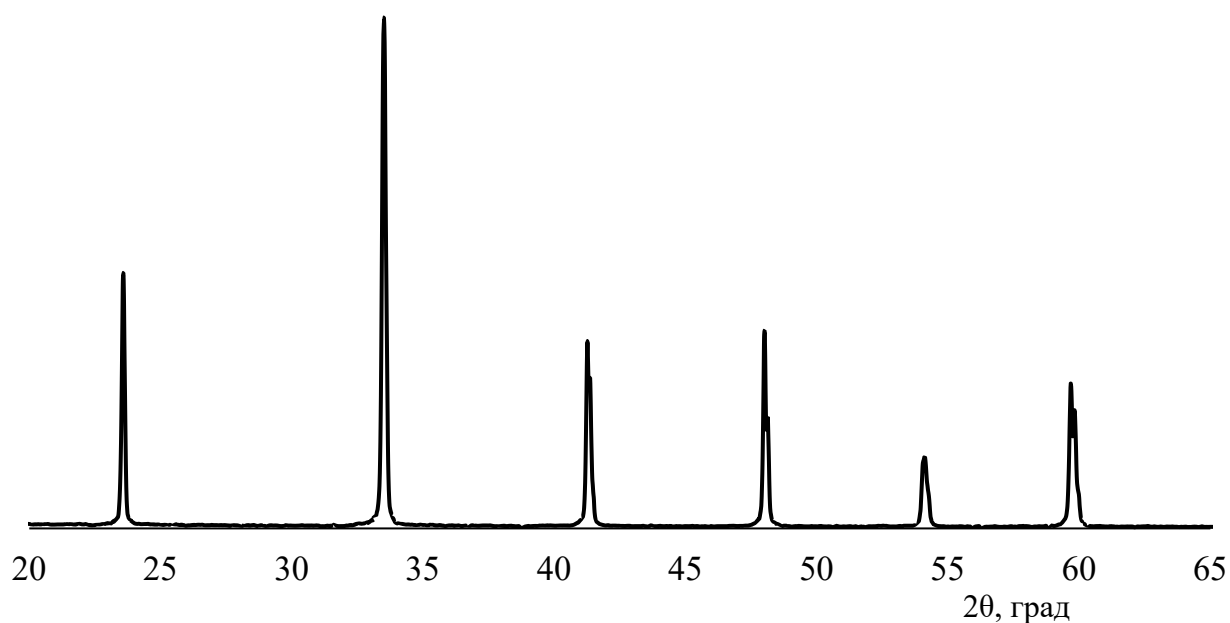
Рис. 2. Дифрактограмма образца  $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$  ( $x = 0,10$ ), полученного из оксидов металлов при температуре  $1450\text{ }^\circ\text{C}$

На рис. 3 представлена дифрактограмма образца  $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$  ( $x = 0,10$ ), полученного из кристаллогидратов, и прокаленного при температуре  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . В этом случае на дифрактограмме наблюдается небольшая примесь гидроксида лантана, основная фаза соответствует структуре перовскита  $LaAlO_3$ .



**Рис. 3.** Дифрактограмма образца  $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$  ( $x = 0,10$ ), полученного из кристаллогидратов нитратов металлов при температуре  $1100\text{ }^\circ\text{C}$

На дифрактограмме образца  $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$  ( $x = 0,10$ ), полученного из кристаллогидратов нитратов металлов при температуре  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , приведенного на рис. 4, наблюдаются дифракционные максимумы только одной кристаллической фазы  $LaAlO_3$ . Примесных фаз не обнаружено.



**Рис. 4.** Дифрактограмма образца  $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$  ( $x = 0,10$ ), полученного из кристаллогидратов нитратов металлов при температуре 1450 °С

Таким образом, по результатам рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что продукты реакции, полученные глицин-нитратным синтезом из кристаллогидратов соответствующих нитратов металлов, характеризуются меньшим количеством примесей в сравнении с синтезом, осуществленным с использованием оксидов металлов. Оптимальными условиями прокаливания являются температура 1450 °С, время прокаливания 10 ч.

В табл. 1 приведены параметры элементарных ячеек образцов, определенные методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Установлено, что при введении в структуру большего количества атомов марганца параметры элементарной ячейки увеличиваются (табл. 2).

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки для образцов  $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$  ( $x = 0,10; 0,15; 0,20$ )

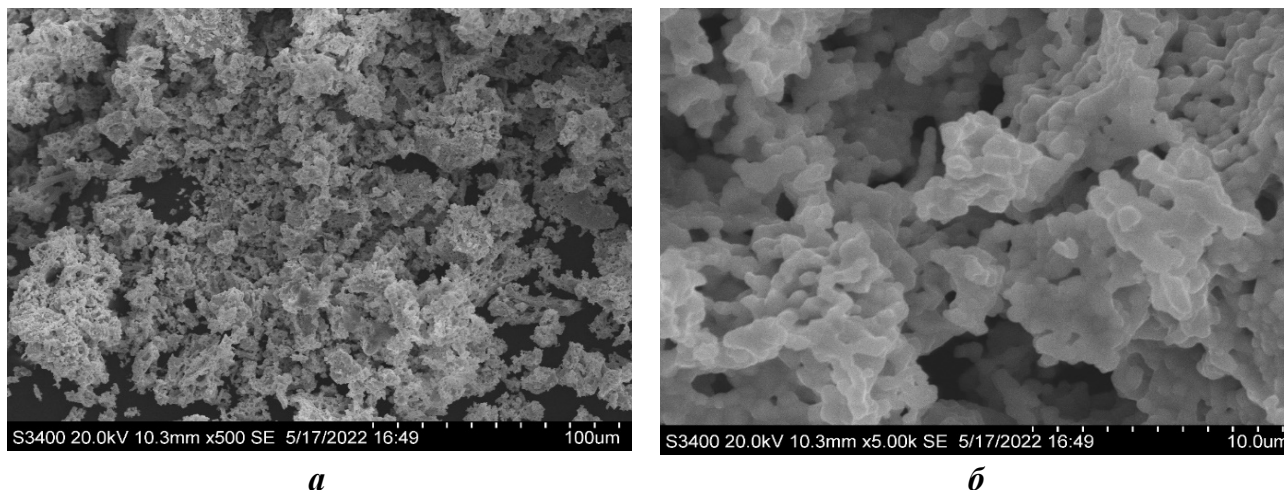
x	0,1	0,15	0,20
a, Å	5,3817	5,3948	5,4104
c, Å	13,0876	13,1420	13,1435
V, Å <sup>3</sup>	342,0456	343,0564	343,879

Параметры элементарной ячейки ( $a$ ,  $c$ ,  $V$ ) увеличиваются по мере увеличения содержания атомов марганца ( $x$ ) в образцах. Это связано с различием в атомных радиусах замещающих элементов, гадолиний (Gd, координация IX, радиус иона 1,107 Å) замещает лантан (La, координация IX, радиус иона 1,216 Å), марганец (Mn(III), координация 6, радиус иона 0,64 Å) замещает алюминий (Al, координация 6, радиус иона 0,535 Å) [13]. При увеличении концентрации атомов марганца параметры элементарной ячейки увеличиваются, что связано с замещением трехвалентных атомов алюминия в структуре перовскита на большие атомы марганца.

По полученным экспериментально значениям магнитной восприимчивости были рассчитаны значения парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости, из которой вычислены значения эффективного магнитного момента. Зависимость обратной величины магнитной восприимчивости имеет прямолинейный характер, что говорит о выполнении закона Кюри-Вейсса:  $\frac{1}{\chi} = \frac{(T - \theta)}{C}$ . При этом для всех исследованных образцов константы Вейсса принимают отрицательные значения, что указывает о преобладании антиферромагнитных обменных взаимодействий дальнего порядка. Значения эффективного магнитного момента для исследованных образцов изменяются от 2,13 до 2,92 МБ и увеличиваются с ростом температуры.

Методом сканирующей электронной микроскопии изучена поверхность полученных образцов, определены размеры кристаллитов, а также распределение атомов по поверхности. На рис. 5 представлены изображения поверхности оксидной керамики, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Вид поверхности характерен для керамических образцов, полученных в результате высокотемпературного синтеза. На них не удастся обнаружить отдельные частицы с определенным габитусом.





**Рис. 5. Изображение поверхности образца 10 % твердого раствора, полученного из кристаллогидратов нитратов при разном увеличении микроскопа: *a* – 100  $\mu\text{m}$  (0,1мм) и *б* – 10  $\mu\text{m}$  (0,01 мм)**

Таким образом, в работе установлено, что при выбранном синтетическом подходе образуются ультрадисперсные частицы на поверхности образцов с антиферромагнитными свойствами. Это позволит использовать их в дальнейшей работе для изучения их способности как модификаторов селективных мембран, в том числе кислородных в условиях каталитических превращений органических соединений. Методом рентгенофазового анализа показано, что продукты синтеза с использованием кристаллогидратов нитратов металлов в сравнении с синтезом на основе оксидов металлов с добавлением азотной кислоты и перекиси водорода не содержат примесей. Экспериментально установлены оптимальные условия прокаливания шихты.

---

### Список литературы

1. *Structural, transport, and magnetic properties of  $\text{RMnO}_3$  perovskites (R= La, Pr, Nd, Sm, 153Eu, Dy)* / В. Dabrowski [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – Т. 178. – №. 3. – С. 629-637.
2. *Финнерти К., Цай Ц.* Твердотельные оксидные топливные элементы с внутренним риформингом. – 2014.
3. *Катализаторы перовскитной структуры на металлокерамическом носителе* / Галанов С.И. [и др.] // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2006. – Т. 309. – №. 5. – С. 77-80.

4. *Electrochemical*, ferroelectric and dielectric properties of Gd, Fe and Mn doped nickel perovskite with robust photocatalytic activity under visible light / A. Ghafoor [et al.] //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2023. – Т. 160. – С. 107408.
5. Салих С. Ингибирование коррозии углеродистой стали 1018 в кислой среде с помощью этоксилированных жирных спиртов //Химия и технология топлив и масел. – 2011. – №. 1. – С. 44-48.
6. *Magnetic* properties and magnetocaloric effect of Mn doping orthoferrites  $RFe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  (R= Gd, Tb, Dy and Ho) / L. Su [et al.] //Materials Letters. – 2020. – Т. 275. – С. 128148.
7. *Effect* of praseodymium doping on the structural, magnetic and magnetocaloric properties of  $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$  manganite / A. Mleiki [et al.] //Solid State Communications. – 2015. – Т. 223. – С. 6-11.
8. *Magnetic* entropy change and magnetotransport in Gd doped La–Sr–Mn–O perovskite / S. Huang [et al.] //Journal of alloys and compounds. – 2005. – Т. 398. – №. 1-2. – С. 184-187.
9. Горбенко О.Ю. Структура и свойства перовскитных и перовскитоподобных тонкопленочных материалов, полученных химическим осаждением из пара : дис. – Московский государственный университет им. МВ Ломоносова (МГУ), 2003.
10. *Correlation* between magnetic and transport properties of rare earth doped perovskite manganites  $La_{0.6}R_{0.1}Ca_{0.3}MnO_3$  (R= La, Nd, Sm, Gd, and Dy) synthesized by Pechini process / N. Choudhary [et al.] //Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Т. 242. – С. 122482.
11. *Получение* нанокристаллов  $GdFeO_3$  методом глицин-нитратного горения / Е.А. Тугова [и др.] //Condensed Matter and Interphases. – 2016. – Т. 18. – №. 3. – С. 422-431.
12. Мартинсон К.Д., Кондрашкова И.С., Попков В.И. Получение нанокристаллов  $EuFeO_3$  методом глицин-нитратного горения //Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – №. 8. – С. 980-985.
13. Shannon R.D.T., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides //Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1969. – Т. 25. – №. 5. – С. 925-946.

## Применение альтернативных метанолу ингибиторов гидратообразования при добыче нефти и природного газа на месторождениях Восточной Сибири

Р.М. Салихов<sup>1</sup>,  
Б.Р. Гильмутдинов<sup>1</sup>, к.т.н.,  
А.Е. Фоломеев<sup>1</sup>, к.т.н.,  
В.А. Истомин<sup>2,3</sup>, д.х.н.,  
Д.В. Сергеева<sup>2</sup>, к.т.н.,  
В.Б. Крапивин<sup>3</sup>, к.т.н.,  
А.И. Фархутдинова<sup>4</sup>

<sup>1</sup>ООО «ИНК»

<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий,

<sup>3</sup>ООО «Газпром ВНИИГАЗ»,

<sup>4</sup>РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

Адрес для связи: [gilmutdinov\\_br@irkutskoil.ru](mailto:gilmutdinov_br@irkutskoil.ru)

**Ключевые слова:** добыча нефти и газа, предупреждение гидратообразования, метанол, хлорид кальция, пластовая минерализованная вода

Проанализирован опыт замены метанола и водометанольных смесей на растворы хлор-кальциевых растворов пластовых вод для ингибирования гидрато- и галитообразований в системах добыче нефти и природного газа Ярактинского нефтегазоконденсатного месторождения в Восточной Сибири.

Приведены ионные и минеральные составы попутно добываемых вод в системах добычи нефти. Проведены эксперименты по смешению этих пластовых вод с водными растворами метанола различных концентраций, а также температуры замерзания таких растворов. На основе литературных данных определены зависимости растворимости хлоридов щелочных металлов в водных растворах метанола. Проведено термодинамическое моделирование и построена номограмма осаждения солей при смешении водометанольных растворов и пластовой воды в зависимости от соотношения солей в составе пластовой воды.

Для составов природного и попутного нефтяного газов проведены технологические расчеты антигидратных свойств пластовой воды, а также пластовой воды с добавками метанола. Показано, что добавление метанола усиливает антигидратные свойства пластовой минерализованной воды (хлор-кальциевого типа) и уменьшает ее температуру замерзания. Тем самым появляются возможности управления процессом предупреждения гидратообразования в широких пределах. Отмечено, что замена чистого метанола на растворы пластовых вод снижает технологические риски галитообразования в НКТ скважин и обеспечивает сокращение операционных затрат на предупреждение гидратообразования.

## The application of alternative to methanol hydrate inhibitors during oil and gas recovery in the Eastern Siberia fields

R.M. Salikhov<sup>1</sup>,  
B.R. Gilmutdinov<sup>1</sup>,  
A.E. Folomeev<sup>1</sup>,  
V.A. Istomin<sup>2,3</sup>,  
D.V. Sergeeva<sup>2</sup>,  
V.B. Krapivin<sup>3</sup>,  
A.I. Farkhutdinova<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Irkutsk Oil Company

<sup>2</sup>Skolkovo Institute of Science and Technology

<sup>3</sup>Gazprom VNIIGAZ

<sup>4</sup>Gubkin University, RF, Moscow

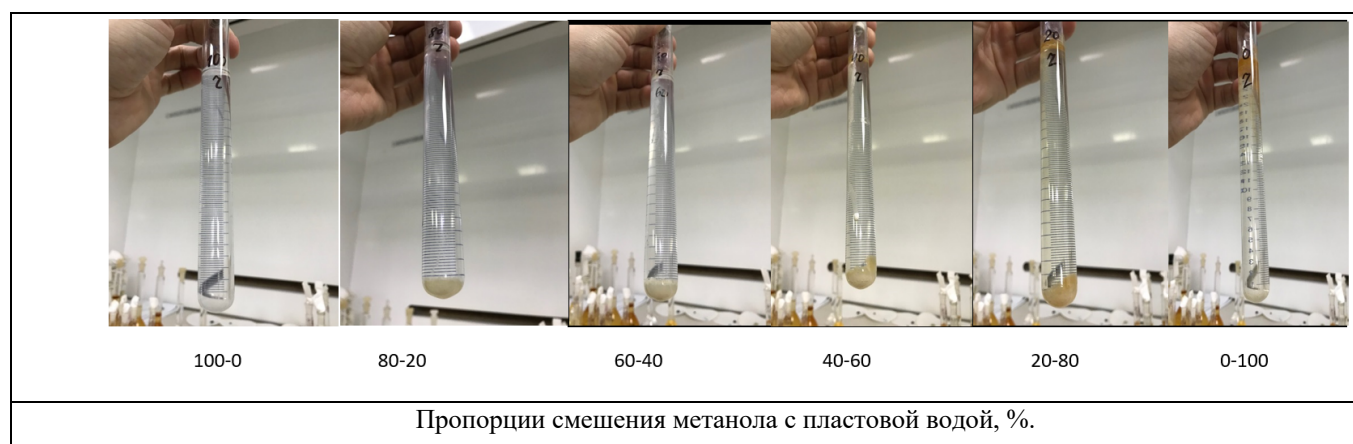
E-mail: [gilmutdinov\\_br@irkutskoil.ru](mailto:gilmutdinov_br@irkutskoil.ru)

**Keywords:** oil and gas production, prevention of hydrate formation, methanol, calcium chloride, mineralized formation water

The experience of replacing methanol and water-methanol mixtures with solutions of formation waters to inhibit hydrate and halite formation in oil and natural gas production systems of the Yarakta oil and gas condensate field in Eastern Siberia is presented. The ionic and mineral compositions of produced waters in oil production systems are given. Experiments were carried out on mixing these formation waters with aqueous methanol solutions of various concentrations, as well as the freezing point of such solutions. Based on literature data, the solubility dependences of alkali metal chlorides in aqueous methanol solutions were determined. Thermodynamic modeling was carried out and a nomogram was constructed for salt precipitation when mixing water-methanol solutions and formation water, depending on the ratio of salts in the composition of formation water. For the component compositions of natural and associated petroleum gases, technological calculations of the antihydrate properties of formation water, as well as formation water with methanol additives, were carried out. It has been shown that the addition of methanol enhances the antihydrate properties of formation mineralized water (calcium chloride type) and reduces its freezing point. This makes it possible to control the process of preventing hydrate formation within a wide range. It is noted that replacing pure methanol with solutions of formation water reduces the technological risks of halite formation in wellbores and reduces operating cost.

Вводимые в разработку нефтегазовые месторождения Восточной Сибири отличаются рядом специфических особенностей: низкие пластовые температуры, аномально-низкий геотермический градиент, пластовые и остаточные воды коллекторов имеют высокую минерализацию и др. Пластовые воды месторождений Восточной Сибири по химическому составу относят к хлор-кальциевому (реже хлор-натриевому) типу и представляют собой крепкие рассолы с минерализацией до 350–450 г/л. Термодинамические режимы гидратообразования на этих месторождениях характерны как для газонефтяных и газодобывающих скважин, так и для систем подготовки нефти и газа. Предупреждение гидратообразования традиционно проводится с использованием термодинамических ингибиторов – метанола или моноэтиленгликоля.

В Иркутской нефтяной компании для ингибирования газодобывающих и нефтяных скважин также в основном применялся концентрированный метанол. Однако при наличии водопроявлений скважин применение метанола приводит к рискам выпадения солей в НКТ скважин (преимущественно, галита). Результаты лабораторных исследований смешения пластовой воды газодобывающих скважин Ярактинского НГКМ с концентрированным метанолом в различных пропорциях представлены на рисунке 1. Пластовая вода в основном содержит соли хлорида натрия (42,5 г/л) и хлорида кальция (178 г/л) при общей ее минерализации 258 г/л и плотности 1,286 г/см<sup>3</sup>. Видно, что выпадение галита идет при всех пропорциях смешения метанола и пластовой воды.



**Рис. 1. Лабораторные опыты по смешению концентрированного метанола с попутно добываемой пластовой водой Ярактинского НГКМ**

В тоже время попутно добываемая на ряде нефтяных объектов ООО «ИНК» подтоварная вода относится к хлор-кальциевому типу и содержит в своем составе в основном хлорид кальция с небольшими примесями хлоридов натрия, калия и магния (табл. 1). Ее температура замерзания находится в диапазоне от -45 до -55 °С. Такая попутно добываемая вода является естественным ингибитором гидратообразования при добыче нефти. Судя по составу, она может также использоваться как для предупреждения гидратообразования на газонефтяных скважинах с высоким газовым фактором, так и на чисто газодобывающих скважинах.

**Таблица 1. Характеристика пластовых вод, используемых для ингибирования гидрато- и галитообразований**

Кустовая площадка	Характеристики воды			Минеральный состав				Статус использования воды со скважины
	Общая минерализация, г/л	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	pH	NaCl, г/л	CaCl <sub>2</sub> , г/л	KCl, г/л	MgCl <sub>2</sub> , г/л	
3	510	1371		56	395	0	54	Используется для ингибирования как газодобывающего, так и нефтяного фонда
3	453	1358	5,05	0	392	0	52	
3	439	1346	5,80	20	361	0	36	
28	372	1285		53	265	0	54	Используется для ингибирования как газодобывающего, так и нефтяного фонда
28	385	1282		46	280	15	51	
64	394	1280		96	246	0	46	Используется для ингибирования нефтяного фонда

Как показали лабораторные испытания и технологические расчеты пластовую воду такого состава можно смешивать с концентрированным метанолом практически в любых пропорциях без выпадения осадка (рис. 2), что как раз и связано с низким содержанием в ней хлоридов калия и натрия. Состав подтоварной воды: NaCl – 5,2 г/л, CaCl<sub>2</sub> – 227,8 г/л, общая минерализация 344,9 г/л, плотность 1,356 г/см<sup>3</sup>. Как видно из рис. 2 галит не выпадает, но на стенке колбы образуется налет гидроокиси железа, из-за окисления кислородом воздуха содержащихся в пластовой воде ионов двухвалентного железа.



Рис. 2. Результаты смешения концентрированного метанола с попутно добываемой водой Ичединского нефтяного месторождения

Нами проведен анализ имеющихся литературных данных по растворимости хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов в воде, концентрированном метаноле и его водных растворах с целью выявления зависимостей по «высаливанию» метанолом галита из попутно добываемых вод. Были найдены экспериментальные данные по тройным системам «вода – метанол – NaCl», «вода – метанол – KCl», «вода – метанол – CaCl<sub>2</sub>», «вода – метанол – MgCl<sub>2</sub>» (рис. 3).

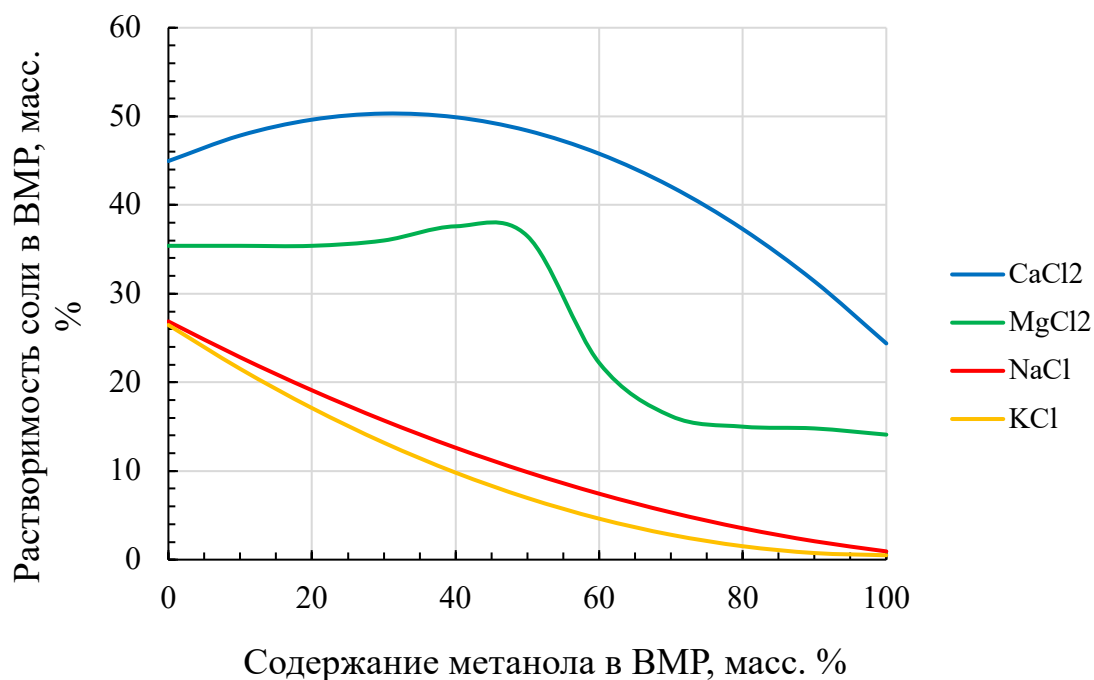
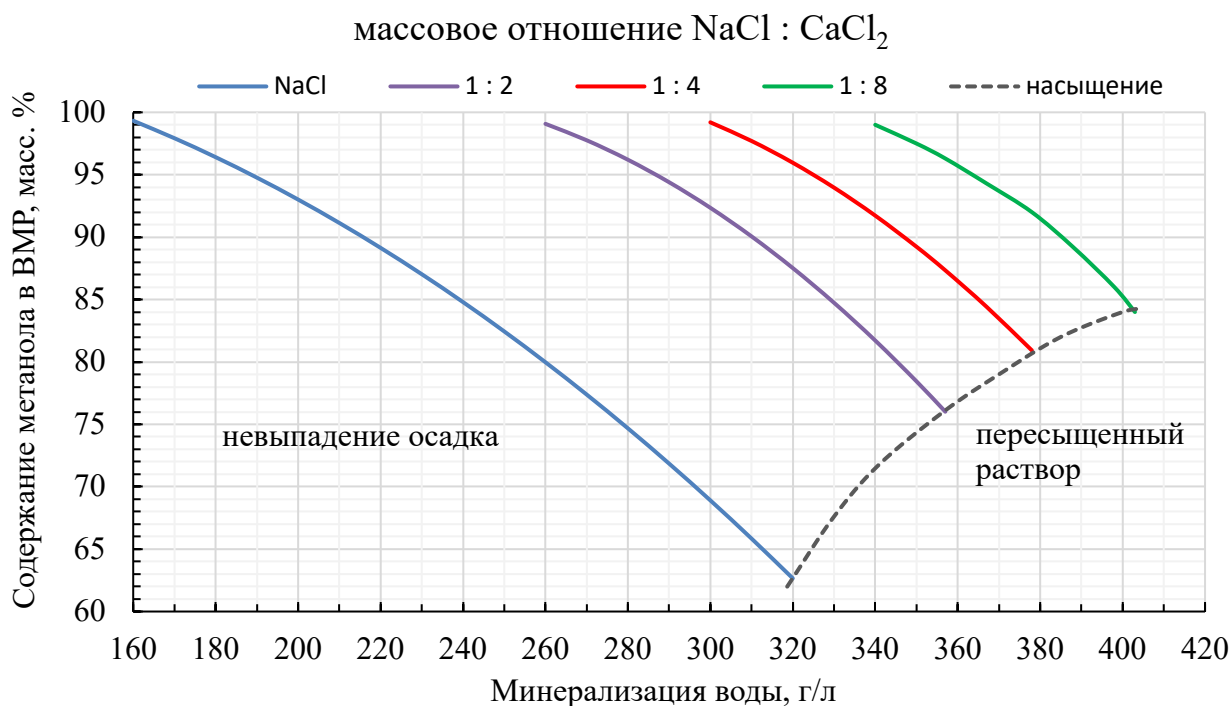


Рис. 3. Растворимости хлористых солей в зависимости от содержания метанола в водометанольном растворе при температуре 25 °С

Тогда как экспериментальных данных по четверным системам (вода – метанол – две соли) не было обнаружено. В связи с этим в дальнейшем целесообразно экспериментальное изучение растворимости бинарных смесей солей в водных растворах метанола различных концентраций.

Исходя из анализа данных растворимости чистых солей в водных растворах метанола (рис. 3) балансными расчетами можно показать, что даже при добавлении 100 % метанола к насыщенным растворам хлорида кальция или магния выпадение осадка (высаливание) оказывается термодинамически невозможным, поскольку концентрация соли в системе (за счет смешивания с метанолом) всегда будет ниже, чем на линии насыщения. В тоже время растворимость хлоридов натрия и калия в метаноле, соответственно, в 20 и 50 раз меньше по сравнению с их растворимостью в воде. Поэтому при добавлении метанола к растворам хлоридов натрия и калия возможно выпадение осадка, что как раз и имело место на объектах ООО «ИНК» (см. рис. 1). Учитывая, что в попутных водах содержание хлоридов калия обычно значительно меньше, чем хлоридов натрия, то прежде всего речь идет о выпадении галита. Этот термодинамический вывод подтверждается промысловой практикой как в ООО «ИНК», так и на объектах Восточной Сибири в целом, где основным осложняющим фактором является именно выпадение галита [1] в НКТ. Это приводит к необходимости организации на нефтедобывающем фонде скважин промывок их пресной водой в летнее время года, либо водометанольными смесями - зимой. Выпадение галита наблюдается как в устьевом оборудовании, так и на объектах подготовки газа при прорывах пластовых вод в газодобывающие скважины [2].

В связи с этим была сформулирована задача разработки номограммы (для четверной системы вода – метанол – хлориды натрия и кальция см. рис. 4) с целью оперативного определения совместимости метанола и его водных растворов с пластовыми водами различной минерализации и состава.



**Рис. 4.** Фрагмент номограммы по определению осаждения солей при смешении водометанольного раствора и пластовой воды в зависимости от ее минерализации и компонентного состава

Левее каждой сплошной кривой на рис. 4, соответствующей определенному массовому соотношению хлоридов натрия и кальция, выпадение осадка соли оказывается термодинамически невозможным. Можно видеть, что увеличение в смеси доли хлорида кальция увеличивает зону отсутствия осадков. И уже при соотношении 4 части хлорида кальция к 1 части хлорида натрия риски галитообразования минимальны, даже при смешении пластовой воды с концентрированным метанолом (95 масс.%). Применимость разработанной методики расчета проверена на примере пластовых вод ряда скважин Ярактинского месторождения. Эти воды (табл. 2) после их специальной подготовки могут без рисков галитообразования использоваться для предупреждения гидратообразования в гоазодобывающих скважинах.



Табл. 2. Характеристика растворов пластовых вод, используемых для ингибирования гидратообразования

Скважина	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Общая минерализация, г/л	K <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Na <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Ca <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Mg <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	NaCl, г/л	CaCl <sub>2</sub> , г/л	Массовое соотношение NaCl : CaCl <sub>2</sub>
Ya_4xx	1300	365	7700	23000	101700	13980	262467	7	59	282	1 к 5
Ya_2xx	1300	369	17300	7300	114100	14500	265371	8	19	317	1 к 17

Для проверки эффективности приведенных составов по основному назначению (ингибирование гидратообразований) проведено моделирование условий гидратообразования для природного и попутного нефтяного газов при подаче пластовой воды (рис. 5). Как видно, в пластовой минерализованной воде условия гидратообразования сдвигаются до 30 градусов (при фиксированном давлении газа).

Для сравнения также приведены расчеты условий гидратообразования на тех же газах с использованием метанола и водометанольных смесей (рис. 6). Увеличение концентрации метанола от 0 до 50 масс. %, дает сдвиг условий гидратообразования, аналогичный применению пластовой воды.

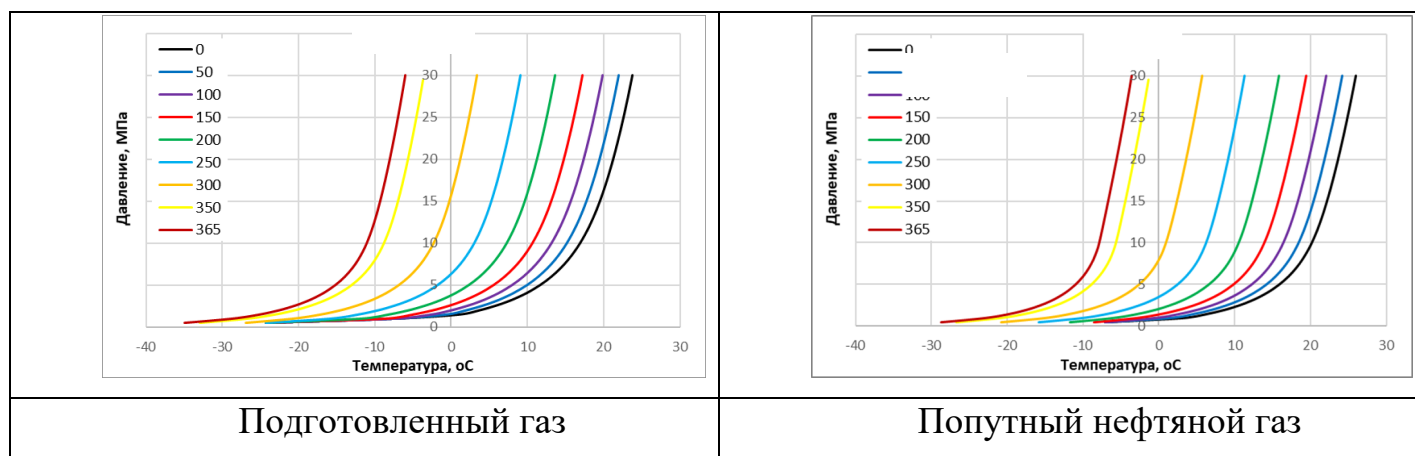


Рис. 5. Условия гидратообразования газов Ярактинского НГКМ с чистой водой и с минерализованной водой (скв. Ya\_4xx) с минерализацией от 50 до 365 г/л  
 Для сравнения также приведены расчеты условий гидратообразования на тех же газах

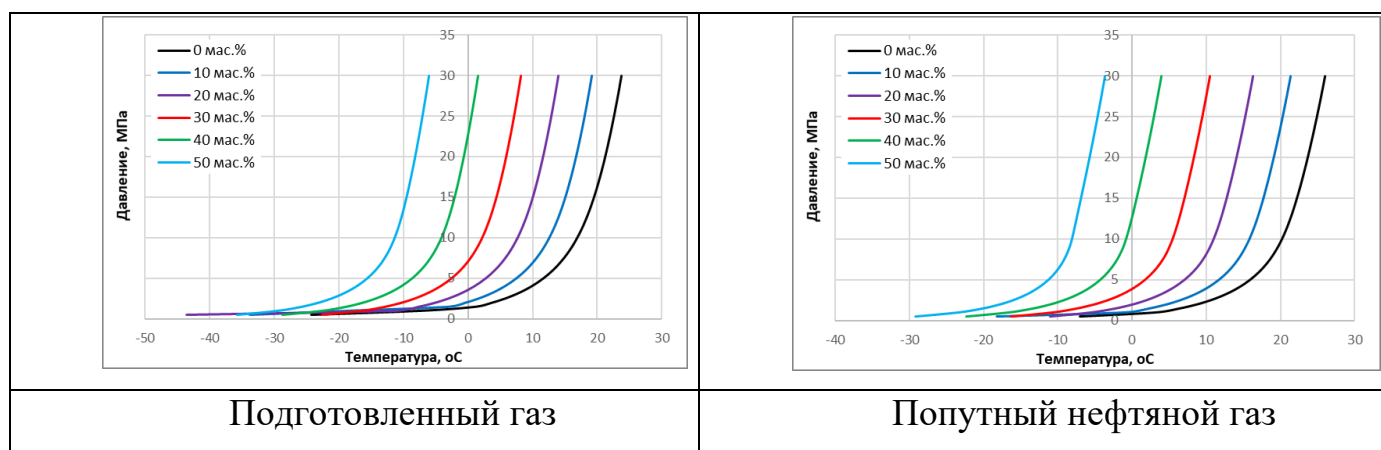


Рис. 6. Условия гидратообразования газов Ярактинского НГКМ с чистой водой и с метанолом от 10 до 50 масс.%

После проведения лабораторных и расчетно-термодинамических исследований в ООО «ИНК» с декабря 2020 г. начата систематическая работа по замещению метанола и водометанольных составов растворами пластовой воды. В настоящее время метанол полностью замещен пластовой водой при ингибировании газодобывающих скважин, подающих газ на 4 установки подготовки и компримирования газа, причем суммарная номинальная производительность установок по переработке газа составляет 21,6 млн м<sup>3</sup>/сут. Кроме того, водометанольные растворы замещены на растворы пластовых вод и при промывках нефтяных скважин. При этом в зимний период осуществляется переход на трехкомпонентные растворы (пресная вода + пластовая вода + метанол), соотношение между компонентами регулируется в зависимости от температуры окружающего воздуха.

## Выводы

Проанализированы имеющиеся в литературе экспериментальные данные по растворимости индивидуальных солей в воде, метаноле и ВМР. Проведены лабораторные эксперименты с выпадением галита при смешении пластовых вод и метанола в различных пропорциях. Разработана номограмма для оценки условий предотвращения выпадения галита при смешении концентрированного метанола с рассолами (попутной пластовой водой). Она позволяет подбирать концентрации метанола в ВМР без рисков солеотложения при смешении ВМР и пластовых вод.

Проведены расчеты условий гидратообразования для различных составов газов и влияния на эти условия ингибиторов гидратообразования (метанола и пластовой воды).

Так, пластовые воды с минерализацией на уровне 300 г/л сдвигают гидратное равновесие на ~20 °С, как и метанол с концентрацией 40 масс.%.

Показано, что попутные воды нефтяных объектов, содержащие в основном хлорид кальция с примесями других солей, могут быть эффективно использованы в промышленных условиях как ингибиторы гидратообразования и при необходимости их можно смешивать с водными растворами метанола без рисков галитообразования.

Таким образом, составы пластовых вод на нефтяных объектах ООО «ИНК» хлор-кальциевого типа благоприятствуют их использованию в качестве ингибиторов гидратообразования как непосредственно, так и в смеси с метанолом. Рекомендуется использовать при определенной водоподготовке попутную воду с нефтяных объектов (представляющую собой концентрированный раствор хлорида кальция с небольшими примесями других солей) как эффективный ингибитор гидратообразования. Ее общая минерализация составляет 300–330 г/л, причем для повышения антигидратной активности, при необходимости, можно добавлять в нее концентрированный метанол без рисков солеотложений.

---

#### Список литературы

1. Салихов Р.М., Костюк И.И. Разработка и реализация мероприятий, направленных на увеличение межремонтного периода механизированного фонда скважин ООО «ИНК» // Нефтяное хозяйство. – 2020. – №9. – С. 55-58. – DOI: 10.24887/0028-2448-2020-9-55-58
2. *Повышение* эффективности мероприятий по предупреждению гидратообразования на Ярактинском нефтегазоконденсатном месторождении / Р.М. Салихов, Е.О. Чертовских, Б.Р. Гильмутдинов [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2020. – № 9. – С.50-54. – DOI: 10.24887/0028-2448-2020-9-50-54