ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА КОРРОЗИЮ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ВОДНЫХ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СРЕДАХ И НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(II)

С.Р.Алимбекова¹, Ф.Г.Ишмуратов¹, В.В.Носов², А.И.Волошин^{*2},
Р.И.Алимбеков¹, С.С.Злотский³, В.А.Докичев¹

¹Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия;

²ООО «РН-БашНИПИнефть», Уфа, Россия; ³Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Influence of the Electromagnetic Field on the Corrosion of Low-Carbon Steel in Aqueous Mineralized Media and on the Crystallization of Calcium Carbonate in the Presence of Iron(II) Ions

S.R.Alimbekov¹, F.G.Ishmuratov¹, V.V.Nosov², A.I.Voloshin^{*2},
R.I.Alimbekov¹, S.S.Zlotsky³, V.A.Dokichev¹

¹Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Russia; ²RN-BashNIPIneft LLC, Ufa, Russia; ³Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

Abstract

The influence of the electromagnetic field (EMF) on the corrosion of structural carbon steel in a 3% aqueous solution of sodium chloride in the presence of CO₂ was studied. It is shown that the EMF increases the corrosion rate of steel by 1.13 times in a 3% aqueous solution of NaCl in the presence of CO₂. When Ca²⁺ ions are added to the solution, the corrosion rate of steel decreases under the influence of an electromagnetic field. It is assumed that the formation of CaCO₃ in the near-surface layer of the solution and its adsorption on the metal surface prevents the development of corrosion. The influence of the electromagnetic field generated in the frequency range from 100 to 200 kHz on the crystallization of CaCO₃ from supersaturated aqueous solutions on the model system CaCl₂ – NaHCO₃ – FeSO₄ is studied. It was found that Fe²⁺, rather than EMF, has a more significant effect on salt deposition. The efficiency of the effect of Fe²⁺ on the inhibition of salt deposition in the model of mineralized water CaCl₂-NaHCO₃ is 11.5% higher than when exposed to EMF. During the crystallization of CaCO₃, the predominant formation of aragonite is observed. In the presence of iron ions and under the influence of EMF, there was a decrease in the formation of aragonite and an increase in the formation of calcite and vaterite.

Keywords:

Electromagnetic field;
Corrosion;
Carbon steel;
Iron ions;
Scale deposition;
Crystallization;
Calcium carbonate.

© 2021 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

Введение

Проблема образования солеотложений на большинстве активно разрабатываемых нефтяных месторождений в последние годы получила особую актуальность ввиду роста объемов добываемой нефти и увеличения её обводненности. Отложение солей в пласте и скважинах приводит к снижению проницаемости нефтеносного пласта, дебита скважин, увеличению эксплуатационных расходов и отказу глубинно-насосного оборудования [1-4]. К основным компонентам большинства отложений относятся карбонат кальция, сульфаты кальция и бария [1]. Лабораторными исследованиями и на практике

показана перспективность применения магнитных и электромагнитных полей для управления процессами кристаллизации солей щелочноземельных металлов с целью предупреждения их отложения на поверхности нефтепромыслового оборудования [5-11]. Применение резонансно-волнового комплекса (РВК), генерирующего ЭМП в диапазоне частот от 100 до 200 кГц, на осложненном фоне скважин, характеризующихся отложениями в основном CaCO₃ на поверхности скважинного оборудования, позволило увеличить безотказную работу ЭЦН более, чем в 2 раза [5,8,9] (рис. 1). Было установлено влияние РВК на кристаллизацию CaCO₃, его полиморфные модификации (кальцит, арагонит и ватерит) и размерность образующихся кристаллов карбоната кальция.

*E-mail: voloshinai3@mail.ru

<http://dx.doi.org/10.5510/OGP2021SI100515>

Добыча нефти сопровождается коррозией нефтепромыслового оборудования, в результате которой образуются соли железа. Коррозионное растворение углеродистой низколегированной стали в минерализованной воде в присутствии CO_2 обусловлено присутствием недиссоциированных молекул H_2CO_3 , обеспечивающих пополнение ионов H^+ , расходуемых в катодной реакции коррозионного процесса. В анодной реакции, в которой именно и происходит образование ионов Fe^{2+} , важную роль играют анионы среды даже в том случае, когда они не входят в состав конечного продукта окисления: анионы образуют промежуточные комплексы, которые затем распадаются. Предполагается, что анодный процесс углекислотной коррозии стали протекает с участием анионов HCO_3^- , OH^- [12]. Очевидно, что на процессы, протекающие с участием промежуточных аквагидроксикомплексов $[\text{Fe}(\text{OH})]^+_{\text{aq}}$, $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}_{\text{aq}}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+_{\text{aq}}$ и аквакарбонатных комплексов Fe^{2+} , обладающих сильным парамагнетизмом будет сильно влиять ЭМП.

Влияние ионов Fe^{2+} на кристаллизацию CaCO_3 в отсутствие внешнего магнитного поля рассмотрено в работах [13-16]. Отмечено, что ионы Fe^{2+} увеличивают время зародышеобразования и замедляют скорость роста кристаллов [15,16]. Методом рентгеноструктурного анализа показано ингибирование образования кальцита и образование арагонита. В присутствии кислорода, Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} , при этом образуется гидроксид Fe^{3+} при $\text{pH} > 6.5$, который играет роль затравки и в его присутствии инициирует зарождение кристаллов CaCO_3 [14]. В одной из ранних работ [17] для объяснения влияния магнитного поля на гетерогенное зарождение CaCO_3 в присутствии различных форм гидроксида железа, было обнаружено, что следовые концентрации Fe^{2+} сильно ингибируют формирование кальцита, но не арагонита. Аналогичный эффект наблюдался и с Fe^{3+} , но в меньшей степени.

Несмотря на то, что РВК показывает достаточно высокую эффективность по защите скважин от солеотложения, до последнего времени отсутствовали какие-либо данные о влиянии ЭМП РВК на коррозию нефтепромыслового оборудования и на кристаллизацию CaCO_3 в присутствии ионов Fe^{2+} . В этой связи, нами предпринята попытка оценить влияние электромагнитного поля, генерируемого РВК, на коррозию конструкционной углеродистой стали в 3%-м водном растворе хлорида натрия в присутствии CO_2 , а также ионов железа на кристаллизацию карбоната кальция из

пересыщенных водных растворов на модельной системе $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{FeSO}_4$ на полномасштабном стенде, моделирующего условия течения флюида и температуру в скважине.

Материалы и методы исследования

Применяли РВК производства группы компаний «Пилот», генерирующий ЭМП в диапазоне частот от 100 до 200 кГц, в котором результирующие вектора электро- и магнитодвижущей сил направлены вдоль оси движения пересыщенного водного раствора.

Эксперименты проводили на лабораторном стенде, разработанном НИИ ТС «Пилот».

Влияние ЭМП РВК на коррозию углеродистой стали (сталь 20) оценивали гравиметрическим методом по ГОСТ Р 9.905-2007 (ISO 7384:1986 Corrosion tests in artificial atmosphere - General requirements) в минерализованной воде. Для приготовления растворов использовались реактивы марок «х.ч.».

Эксперименты проводили на установке точного типа, изготовленной из стекла диаметром 34 см с закрепленными внутри РВК и образцами стали. Установка была снабжена циркуляционным насосом, который обеспечивал необходимый режим течения и устройством для подачи CO_2 . Все измерения проводили при ламинарном течении водного раствора со скоростью 0.56 л/с.

Для измерения скорости коррозии гравиметрическим методом использовали прямоугольные образцы стали размером 50×25×1 мм следующего состава (масс.%): Fe – 99.31; C – 0.08; Si – 0.03; Mn – 0.40; Cr – 0.04; Ni – 0.03; Cu – 0.06; Al – 0.05. Поверхность образцов шлифовали на мелкозернистой бумаге P180 (230×280 мм) Ecowet Mirka, промывали водой, обезжиривали ацетоном, выдерживали 1 ч в эксикаторе, заполненном техническим силикагелем (ГОСТ 3956-76), и взвешивали на аналитических весах. Испытания проводили при 25 °C в течение 6 ч в 3%-ом водном растворе NaCl и в 3%-ом водном растворе NaCl, содержащем 0.19% CaCl_2 . Для насыщения коррозионной среды в водный раствор на протяжении всего опыта равномерно подавали углекислый газ. После экспозиции поверхность образцов освобождали от продуктов коррозии, обезжиривали и взвешивали.

Скорость коррозии рассчитывали по формуле:

$$K_m = 1.12 \frac{(m_1 - m_2)}{S \cdot t} \quad (1)$$

где K_m – скорость коррозии, мм/год;

Рис.1. Резонансно-волновой комплекс

1.12 – коэффициент пересчета из г/(м²·ч) в мм/год;
 m_1 – масса образца до испытания, г;
 m_2 – масса образца после испытания, г;
 S – площадь поверхности стального образца, м²;
 t – продолжительность исследования, ч.

Статистическую обработку результатов исследований проводили для уровня вероятности 0.95, число измерений $n = 3$.

Исследования влияния ЭМП на процесс кристаллизации карбоната кальция проводили на моделях минеральной воды следующего ионного состава: Ca²⁺ - 134.0, Fe²⁺ - 1.9, Na⁺ - 268.0, Cl⁻ - 237.0, HCO₃⁻ - 712.0, SO₄²⁻ - 3.2 мг/л и Ca²⁺ - 134.0, Na⁺ - 268.0, Cl⁻ - 237.0, HCO₃⁻ - 712.0 мг/л, приготовленных из солей CaCl₂, FeSO₄·7H₂O и NaHCO₃ квалификации «ч.д.а.».

Нагретые до 80 °С раствор 22.21 г (0.2 моля) CaCl₂ и 0.55 г (0.002 моля) FeSO₄·7H₂O в 30 литрах воды и раствор 58.8 г (0.7 моля) NaHCO₃ в 30 литрах воды прокачивали одновременно с помощью насосов со скоростью 12 л/мин через стенд с помещенным в него РВК. Общее время эксперимента - 4 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, определяли массу, размеры частиц и состав осадка. Для оценки влияния ЭМП и ионов железа эксперименты проводили в аналогичных условиях, но в отсутствие FeSO₄·7H₂O и электромагнитного поля. Для оценки потенциала солеотложения использовали индекс насыщенности SI, рассчитываемый по методу Оддо-Томсона [18] и массы образующихся солей, рассчитанных из уравнений ионного и гетерогенного равновесий.

Ввели следующие обозначения солеобразующих модельных растворов с воздействием ЭМП и без:

1. CaCl₂ – NaHCO₃ - FeSO₄
2. CaCl₂ – NaHCO₃ - FeSO₄ + ЭМП
4. CaCl₂ – NaHCO₃ + ЭМП

Эффект влияния магнитного поля и ионов Fe²⁺ оценивали по уравнению, которое представляло собой отношение абсолютного удельного эффекта воздействия Δg (ЭМП, ЭМП+Fe²⁺, Fe²⁺), т.е. изменения количества образующихся солей к удельному количеству солей в системе, которая была выбрана для сравнения:

$$E = \frac{\Delta g_e}{g} \cdot 100\% \quad (2)$$

где E – эффект влияния ЭМП, ЭМП + Fe²⁺, Fe²⁺ на поверхности стали или в объеме, %;

Δg_e – абсолютный удельный эффект воздействия, мг/см² (мг/дм³);

g – количество солей, образующихся в системе, выбранной для сравнения, мг/см² (мг/дм³).

Размеры образующихся кристаллов CaCO₃ регистрировали на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц Analysette 22 NanoTec plus.

Морфологию частиц CaCO₃, образующихся под воздействием электромагнитного поля, изучали на рентгеновском дифрактометре «Rigaku Ultima IV». Анализ проводили в Cu-K α излуче-

нии при напряжении 20 кВ и токе 2 мА с длиной волны $\lambda = 1.5405$ Å. Съемку осуществляли в диапазоне углов $2\theta = 15-115^\circ$ с шагом сканирования 0.02° . Обработку дифрактограмм и фазовый анализ осуществляли в программе «Match!».

Микроструктуру образцов CaCO₃ изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ и рабочем расстоянии 8-10 мм.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований по влиянию постоянного магнитного или электромагнитного поля на коррозию металлов показывают, что магнитное поле, воздействующее на среду и металл, может не только обеспечивать защиту от коррозии, но и напротив, усилить коррозионный процесс [19,20]. Согласно полученным данным, магнитное поле изменяет массоперенос заряженных частиц в агрессивной среде, который, является лимитирующей стадией скорости коррозии [19].

Полученные нами результаты показали, что электромагнитное поле, генерируемое РВК, приводит к увеличению скорости коррозии стали 20 в 1.13 раза в 3%-м водном растворе NaCl в присутствии CO₂ (рис.1). В 3%-м водном растворе NaCl, содержащем 0.19% CaCl₂, напротив скорость коррозии стали 20 уменьшается под действием электромагнитного поля, несмотря на более высокую концентрацию ионов Cl⁻. Вероятно, в результате взаимодействия CO₂ и ионов Ca²⁺ происходит образование карбоната кальция, адгезия которого на поверхности образца стали препятствует коррозии [21].

Полученные нами данные по влиянию электромагнитного поля на pH модельных водных растворов показывают, что со временем кислотность среды быстрее уменьшается под действием электромагнитного поля РВК (табл.1), что подтверждает предположение о защитном действии CaCO₃ на поверхности металла.

Электронные микрофотографии кристаллов CaCO₃, образующихся под действием электромагнитного поля, генерируемого РВК, свидетельствуют об их полиморфности (рис.3). В образце CaCO₃, присутствуют вытянутые кристаллы арагонита, который является достаточно устойчивой фазой. При кристаллизации карбоната кальция в присутствии ЭМП на поверхности металла наблюдается изменение размеров и формы образовавшихся кристаллов, с явными признаками искажения кристаллической структуры. По-видимому, кристаллические структуры CaCO₃, формирующиеся на поверхности, блокируют развитие коррозии, разделяя среду и металл и снижая, тем самым, общую скорость коррозии.

Известно, что наряду с такими факторами, определяющими солеотложение CaCO₃, как парциальное давление CO₂, температура, степень

Рис.2. Влияние электромагнитного поля на скорость коррозии стали 20 в присутствии CO₂ в 3%-ом водном растворе NaCl и 3%-ом водном растворе NaCl, содержащем 0.19% CaCl₂

Таблица 1

Влияние электромагнитного поля на pH раствора

Время отбора пробы, ч	pH раствора			
	без ЭМП		с ЭМП	
	3% NaCl	3% NaCl + 0.19% CaCl ₂	3% NaCl	3% NaCl + 0.19% CaCl ₂
0	5.871	7.261	5.871	7.261
через 0.5	4.927	4.757	4.940	4.759
через 3	5.371	5.468	5.670	5.715
через 6	5.682	5.782	5.876	6.045

пересыщенности раствора, существенное влияние на морфологию образующихся кристаллов могут оказывать катионы Na⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ анионы Cl⁻, SO₄²⁻, ионная сила раствора [22]. Поэтому, как образующиеся в процессе коррозии нефтепромыслового оборудования, так и природные, содержащиеся в пластовых водах, ионы железа будут оказывать влияние на процесс солеотложения карбоната кальция. Влияние ионов Fe²⁺ на кристаллическую структуру CaCO₃ определяется как величиной pH, так и продолжительностью процесса кристаллизации [15,18,23]. В работе [24] было показано, что при 25°C в присутствии ионов Fe²⁺ основной полиморфной модификацией карбоната кальция является арагонит, вместе с которым образуются сидерит и анкерит, причем содержание арагонита растет по мере увеличения продолжительности процесса кристаллизации.

Исследование влияния электромагнитного поля, создаваемого в диапазоне частот от 100 до 200 кГц, на кристаллизацию карбоната кальция из пересыщенных водных растворов изучали на модельной системе CaCl₂-NaHCO₃-FeSO₄ при 80 °C и при мольном соотношении CaCl₂:FeSO₄ - 1:0.01. Установлено, что в выбранных нами условиях более существенное влияние на солеотложение оказывают ионы железа, а не электромагнитное воздействие (табл.2,3). Эффективность ионов железа на ингибирование солеотложения в модели минерализованной воды CaCl₂ -

Рис.3. Электронная микрофотография кристаллов CaCO₃, образующихся на поверхности стали 20 под действием электромагнитного поля

NaHCO₃ на 11.5% больше, чем воздействие ЭМП. Применение электромагнитного излучения на железосодержащий раствор CaCl₂ - NaHCO₃ - FeSO₄ уменьшает общую массу, образующихся малорастворимых солей (в основном CaCO₃) всего на 1.4% (табл.3).

Результаты по распределению размеров образующихся кристаллов на модели минеральной воды CaCl₂-NaHCO₃-FeSO₄ показали, что под

Таблица 2

Количество, состав и размеры образующегося осадка под влиянием ионов Fe^{2+} и ЭМП (80 °С, $P = 0.1$ МПа, воздух)

Модель минерализованной воды	Количество выпавших кристаллов, мг/дм ³	Теоретически возможное количество соли* и индекс насыщенности SI, мг/л	Состав выпавшего осадка, масс. %	Размер образовавшихся кристаллов, мкм	Средний размер образовавшихся кристаллов, мкм
$\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{FeSO}_4$	217.0	332 (SI= 2.80, CaCO_3) 3.92 (SI = 2.95, FeCO_3)	Арагонит - 79.4; Кальцит - 12.6; Ватерит - 3.1; FeCO_3 - 2.4; CaSO_4 - 2.5	0.96-110	45
$\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{FeSO}_4 + \text{ЭМП}$	214.0	332 (SI = 2.80, CaCO_3) 3.92 (SI = 2.95, FeCO_3)	Арагонит - 70.1; Кальцит - 20.7; Ватерит - 5.6; FeCO_3 - 2.8; CaSO_4 - 0.9	0.96-120	49.3
$\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 + \text{ЭМП}$	242.0	332 (SI = 2.80)	Арагонит - 84.1; Кальцит - 15.9	0.96-144	58.9

* Расчетное количество, образующихся солей отражает количество при достижении равновесного состояния, т.е. когда индекс насыщенности SI = 0

Таблица 3

Эффективность влияния ЭМП и иона Fe^{2+} на кристаллизацию

	Эффективность воздействия, %
Влияние ЭМП на кристаллизацию в системе $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{FeSO}_4 + \text{ЭМП}$ относительно $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{FeSO}_4$	1.4
Влияние ЭМП на кристаллизацию в системе $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{FeSO}_4$ относительно $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3$	13.1
Влияние Fe^{2+} на кристаллизацию в системе $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{FeSO}_4$ относительно $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 + \text{ЭМП}$	11.5

действием электромагнитного поля в интервале времени 15-55 мин наблюдается увеличение среднего размера кристаллов (на ~4.2 мкм), а также образование более широкого распределения частиц CaCO_3 по размерам (на ~10.3 мкм) (табл.2). В отсутствие ионов железа (раствор $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3$) в пересыщенном водном растворе происходит как увеличение среднего размера кристаллов (на ~9.7 мкм), так и формирование более широкого распределения частиц CaCO_3 по размерам (на ~23.6 мкм) (табл.2). Из наблюдаемой динамики изменения размеров кристаллов CaCO_3 в течение 15-55 мин (рис.4а,б) видно, что ЭМП ускоряет процессы агрегации, протекающие в результате сращивания кристаллов.

При кристаллизации в растворе одновременно протекает большое количество физических, химических и гидродинамических процессов. Одновременно проходят процессы зародышеобразования и роста кристаллов, а также взаимодействие образовавшихся кристаллических частиц между собой, что обуславливает полидисперсность образующихся кристаллов карбоната кальция [24, 25].

Очевидно, что эффективность применения физических полей для предупреждения солеотложения на нефтепромысловом оборудовании определяется их влиянием на время зародышеобразо-

вания (нуклеация) и скорость роста кристаллов, а также на формирование кристаллов с низкими адгезионными свойствами. Ранее было установлено, что при воздействии ЭМП на минерализованную воду, в которой протекает процесс кристаллизации карбоната кальция [7,8], наблюдается уменьшение среднего размера частиц CaCO_3 и преимущественное формирование кристаллов арагонита, имеющего более низкую адгезию к стальной поверхности нефтепромыслового оборудования.

В условиях эксперимента под влиянием ЭМП из пересыщенного водного раствора в модельных системах $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{FeSO}_4$ и $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3$ происходит преимущественное образование (более 70%) CaCO_3 в виде арагонита (табл.2, рис.5). При кристаллизации карбоната кальция из раствора $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{FeSO}_4$ наблюдается его сокристаллизация с FeCO_3 и CaSO_4 . Предполагается, что это связано с адсорбцией ионов Fe^{2+} и SO_4^{2-} на растущих кристаллах CaCO_3 . Следует отметить высокое содержание арагонита (84%) в осадке, образовавшемся под действием ЭМП на водный раствор $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3$ (табл.2, рис.5). В целом под влиянием ЭМП наблюдается преимущественное формирование арагонита, имеющего более низкую адгезию к стальной поверхности.

Рис.4. Динамика изменения размеров кристаллов CaCO_3 , под воздействием ЭМП для модельных растворов $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{FeSO}_4$ (а) и $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3$ (б) в течение 15-55 мин

Рис.5. Дифрактограммы кристаллов CaCO_3 , образовавшихся под воздействием электромагнитного поля в модельных растворах $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{FeSO}_4$ (а) и $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3$ (б). Кальцит (К). Арагонит (А). Ватерит (В). Сульфат кальция (CS) Сидерит (S).

Выводы

Показано, что под влиянием ЭМП скорость коррозии стали в средах исключаяющих образование барьерных осадков, больше, чем в среде, где возможно образование CaCO_3 . Установлено, что более существенное влияние на солеотложение оказывают ионы железа, а не электромагнитное воздействие. Эффективность ионов железа на ингибирование солеотложения в модели минерализованной воды $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3$ на 11.5% больше, чем при воздействии ЭМП. Полученные данные показывают, что ионы железа и электромагнитное поле ингибируют кристаллизацию CaCO_3 . При кристаллизации карбоната кальция из раствора $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{FeSO}_4$ наблюдается его сокристаллизация с солями FeCO_3 и CaSO_4 . Показано, что под влиянием ЭМП наблюдается преимущественное формирование кристаллов арагонита.

Литература

References

1. Волошин, А. И., Гусаков, В. Н., Фахреева, А. В., Докичев В. А. (2018). Ингибиторы для предотвращения солеотложения в нефтедобыче. *Нефтепромышленное дело*, 11, 60-72.
2. Crabtree, M., Eslinger, D., Fletcher, P., et al. (1999). Fighting scale: removal and prevention. *Oilfield Review*, 11(3), 30-45.
3. Кащавцев, В. Е., Мищенко, И. Т. (2004). Солеобразование при добыче нефти. Москва: Орбита-М.
4. Бриков, А. В., Маркин, А. Н. (2018). Нефтепромышленная химия: Практическое руководство по борьбе с образованием солей. Москва: Де Либри.
5. Шарипов, С. Ш., Акшенцев, В. Г., Шулаков, А. С. и др. (2015). Электромагнитный излучатель, устройство и способ ингибирования образования отложений и коррозии скважинного оборудования. Патент РФ 2570870.
6. Алимбекова, С. Р., Алимбеков, Р. И., Греков, С. Н. и др. (2016). Первый опыт применения резонансно-волнового комплекса РВК-1 для борьбы с солеотложениями в скважинах, оборудованных электроцентробежными насосами. *Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов*, 106(4), 85-92.
7. Алимбекова, С. Р., Исангильдина, Т. Р., Ишмуратов, Ф. Г. и др. (2017). Новый «зеленый» электромагнитный способ предупреждения солеотложений при добыче нефти. *Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов*, 110(4), 63-72.
8. Алимбекова, С. Р., Бахтизин, Р. Н., Волошин, А. И., Докичев, В. А. (2019). Физические методы предупреждения солеотложения при нефтедобыче. *Нефтегазовое дело*, 6, 31-38.
9. Alimbekova, S. R., Dokichev, V. A. (2020). Effect of electromagnetic field on water-in-oil emulsion and calcium carbonate crystallization. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 862, 062077.
10. Cho, Y. I., Kim, H.-S. (2015). Nonchemical methods to control scale and deposit formation. *Mineral Scales and Deposits*, 9, 193-221.
11. Chibowski, E., Hołysz, L., Terpiłowski, K. (2003). Effect of magnetic field on deposition and adhesion of calcium carbonate particles on different substrates. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 17(15), 2005-2021.
12. Hua, Y., Xu, S., Wang, Y., et al. (2019). The formation of FeCO_3 and Fe_3O_4 on carbon steel and their protective capabilities against CO_2 corrosion at elevated temperature and pressure. *Corrosion Science*, 157, 392-405.
1. Voloshin, A. I., Gusakov, V. N., Fakhreeva, A. V., Dokichev, V. A. (2018). Scaling prevention inhibitors in oil production. *Oilfield engineering*, 11, 60-72.
2. Crabtree, M., Eslinger, D., Fletcher, P., et al. (1999). Fighting scale: removal and prevention. *Oilfield Review*, 11(3), 30-45.
3. Kashchavtsev, V. E., Mishchenko, I. T. (2004). Scale formation in oil production. Moscow: Orbita-M.
4. Brikov, A. V., Markin, A. N. (2018). Oilfield chemistry: A practical guide to combating salt formation. Moscow: De'libri.
5. Sharipov, S. Sh., Akshentsev, V. G., Shulakov, A. S., et al. (2015). Electromagnetic emitter, device and method for inhibiting the formation of deposits and corrosion of borehole equipment. RU Patent 2570870.
6. Alimbekova, S. R., Alimbekov, R. I., Grekov, S. N., et al. (2016). The first experience of using the RVC-1 resonant-wave complex to combat salt deposition in wells equipped with electric centrifugal pumps. *Problems of collection, preparation and transport of oil and petroleum products*, 106(4), 85-92.
7. Alimbekova, S. R., Isangildina, T. R., Ishmuratov, F. G., et al. (2017). A new "green" electromagnetic method for preventing salt deposition in oil production. *Problems of collection, preparation and transport of oil and petroleum products*, 110(4), 63-72.
8. Alimbekova, S. R., Bakhtizin, R. N., Voloshin, A. I., Dokichev, V. A. (2019). Physical methods for preventing salt deposition in oil production. *Oil and Gas Business*, 6, 31-38.
9. Alimbekova, S. R., Dokichev, V. A. (2020). Effect of electromagnetic field on water-in-oil emulsion and calcium carbonate crystallization. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 862, 062077.
10. Cho, Y. I., Kim, H.-S. (2015). Nonchemical methods to control scale and deposit formation. *Mineral Scales and Deposits*, 9, 193-221.
11. Chibowski, E., Hołysz, L., Terpiłowski, K. (2003). Effect of magnetic field on deposition and adhesion of calcium carbonate particles on different substrates. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 17(15), 2005-2021.
12. Hua, Y., Xu, S., Wang, Y., et al. (2019). The formation of FeCO_3 and Fe_3O_4 on carbon steel and their protective capabilities against CO_2 corrosion at elevated temperature and pressure. *Corrosion Science*, 157, 392-405.

13. Korchef, A. (2019). Effect of iron ions on the crystal growth kinetics and microstructure of calcium carbonate. *Crystal Growth and Design*, 19(12), 6893-6902.
14. Mejri, W., Salah, I. B., Tlili, M. M. (2015). Speciation of Fe(II) and Fe(III) effect on CaCO_3 crystallization. *Crystal Research and Technology*, 50(3), 236-243.
15. Alsaiani, H. A., Kan, A., Tomson, M. (2010). Effect of calcium and iron (II) ions on the precipitation of calcium carbonate and ferrous carbonate. *SPE Journal*, 15(2), 294-300.
16. Morse, J. W., Arvidson, R. S., Lüttge, A. (2007). Calcium carbonate formation and dissolution. *Chemical Reviews*, 107(2), 342-381.
17. Herzog, R. E., Shi, Q., Patil, J. N., Katz, J. L. (1989). Magnetic water treatment: the effect of iron on calcium carbonate nucleation and growth. *Langmuir*, 5, 861-867.
18. Oddo, J. E., Tomson, M. B. (1994). Why scale forms and how to predict it. *SPE Production & Facilities*, 2, 47-54.
19. Федотов, М. А., Тарабан, Е. А., Зайковский, В. И. и др. (1993). Изучение влияния магнитного поля на процессы образования гидроксида железа (III). *Журнал неорганической химии*, 3, 451-457.
20. Леснин, В. И., Дюнин, А. Г., Хавкин, А. Я. (1993). Изменение физико-химических свойств водных растворов под влиянием электромагнитного поля. *Журнал физической химии*, 67(7), 1561-1662.
21. Mansoori, H., Young, D., Brown, B., Singer, M. (2018). Influence of calcium and magnesium ions on CO_2 corrosion of carbon steel in oil and gas production systems - A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 59, 287-296.
22. Alimi, F., Tlili, M., Ben, A. M., et al. (2009). Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation in the presence of foreign ions. *Surface. Engineering and Applied Electrochemistry*, 45(1), 56-62.
23. Wagterveld, R. M., Miedema, H., Yu., M., Witkamp, G. J. (2014). Polymorphic change from vaterite to aragonite under influence of sulfate: The "morning star" habit. *Journal of Crystal Growth*, 387, 29-35.
24. Di Lorenzo, F., Burgos-Cara, A., Ruiz-Agudo, E., et al. (2017). Effect of ferrous iron on the nucleation and growth of CaCO_3 in slightly basic aqueous solutions. *CrystEngComm*, 19(3), 447-460.
25. Schlomach, J., Quarch, K., Kind, M. (2006). Investigation of precipitation of calcium carbonate at high supersaturations. *Chemical Engineering & Technology*, 29, 215-220.
13. Korchef, A. (2019). Effect of iron ions on the crystal growth kinetics and microstructure of calcium carbonate. *Crystal Growth and Design*, 19(12), 6893-6902.
14. Mejri, W., Salah, I. B., Tlili, M. M. (2015). Speciation of Fe(II) and Fe(III) effect on CaCO_3 crystallization. *Crystal Research and Technology*, 50(3), 236-243.
15. Alsaiani, H. A., Kan, A., Tomson, M. (2010). Effect of calcium and iron (II) ions on the precipitation of calcium carbonate and ferrous carbonate. *SPE Journal*, 15(2), 294-300.
16. Morse, J. W., Arvidson, R. S., Lüttge, A. (2007). Calcium carbonate formation and dissolution. *Chemical Reviews*, 107(2), 342-381.
17. Herzog, R. E., Shi, Q., Patil, J. N., Katz, J. L. (1989). Magnetic water treatment: the effect of iron on calcium carbonate nucleation and growth. *Langmuir*, 5, 861-867.
18. Oddo, J. E., Tomson, M. B. (1994). Why scale forms and how to predict it. *SPE Production & Facilities*, 2, 47-54.
19. Fedotov, M. A., Taraban, E. A., Zaikovskii, V. I., et al. (1998). Effect of magnetic field on the formation and aging of Fe(III) hydroxide. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 43(3), 388-393.
20. Lesnin, V. I., Dunin, A. G., Khavkin, A. Ya. (1993). Changes in the physical and chemical properties of aqueous solutions under the influence of an electromagnetic field. *Journal of Physical Chemistry*, 67(7), 1561-1662.
21. Mansoori, H., Young, D., Brown, B., Singer, M. (2018). Influence of calcium and magnesium ions on CO_2 corrosion of carbon steel in oil and gas production systems - A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 59, 287-296.
22. Alimi, F., Tlili, M., Ben, A. M., et al. (2009). Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation in the presence of foreign ions. *Surface. Engineering and Applied Electrochemistry*, 45(1), 56-62.
23. Wagterveld, R. M., Miedema, H., Yu., M., Witkamp, G. J. (2014). Polymorphic change from vaterite to aragonite under influence of sulfate: The "morning star" habit. *Journal of Crystal Growth*, 387, 29-35.
24. Di Lorenzo, F., Burgos-Cara, A., Ruiz-Agudo, E., et al. (2017). Effect of ferrous iron on the nucleation and growth of CaCO_3 in slightly basic aqueous solutions. *CrystEngComm*, 19(3), 447-460.
25. Schlomach, J., Quarch, K., Kind, M. (2006). Investigation of precipitation of calcium carbonate at high supersaturations. *Chemical Engineering & Technology*, 29, 215-220.

Влияние электромагнитного поля на коррозию низкоуглеродистой стали в водных минерализованных средах и на кристаллизацию карбоната кальция в присутствии ионов железа(II)

С.Р.Алимбекова¹, Ф.Г.Ишмуратов¹, В.В.Носов², А.И.Волошин²,
Р.И.Алимбеков¹, С.С.Злотский³, В.А.Докичев¹

¹Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия; ²ООО «РН-БашНИПНефть», Уфа, Россия; ³Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Реферат

Изучено влияние электромагнитного поля (ЭМП) на коррозию конструкционной углеродистой стали в 3%-м водном растворе хлорида натрия в присутствии CO₂. Показано, что ЭМП увеличивает скорость коррозии стали в 1.13 раза в 3%-ом водном растворе NaCl в присутствии CO₂. При добавлении к раствору ионов Ca²⁺ скорость коррозии стали уменьшается под действием ЭМП. Предполагается, что образование CaCO₃ в приповерхностном слое раствора и его адсорбция на поверхность металла препятствует развитию коррозии. Исследовано влияние электромагнитного поля, создаваемого в диапазоне частот от 100 до 200 кГц, на кристаллизацию CaCO₃ из пересыщенных водных растворов на модельной системе CaCl₂ – NaHCO₃ – FeSO₄. Установлено, что более существенное влияние на солеотложение оказывают Fe²⁺, а не ЭМП. Эффективность влияния Fe²⁺ на ингибирование солеотложения в модели минерализованной воды CaCl₂ – NaHCO₃ на 11.5% больше, чем при воздействии ЭМП. При кристаллизации CaCO₃ наблюдается преимущественное образование арагонита. В присутствии ионов железа и под влиянием ЭМП отмечено снижение образования арагонита и увеличение образования кальцита и ватерита.

Ключевые слова: электромагнитное поле, коррозия, углеродистая сталь, ионы железа, солеотложение, кристаллизация, карбонат кальция.

Elektromaqnit sahəsinin sulu minerallaşmış mühitdə azkarbonlu poladın korroziyasına və dəmir (II) ionlarının iştirakı ilə kalsium karbonatın kristallaşmasına təsiri

S.R.Alimbekova¹, F.Q. İşmuratov¹, V.V. Nosov², A.İ.Voloşin²,
R.İ.Alimbekov¹, S.S.Zlotskiy³, V.A.Dokiçev¹

¹Ufa Dövlət Aviasiya Texniki Universiteti, Ufa, Rusiya;

²«RN-BaşNİPİneft» MMC, Ufa, Rusiya;

³Ufa Dövlət Neft Texniki Universiteti, Ufa, Rusiya

Xülasə

Elektromaqnit sahəsinin (EMS) CO₂ iştirakı ilə natrium xloridin 3%-li sulu məhlulunda konstruksiyalar üçün nəzərdə tutulmuş karbonlu poladın korroziyasına təsiri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, CO₂-nin iştirakı ilə NaCl-in 3%-li sulu məhlulunda elektromaqnit sahəsi poladın korroziya sürətini 1.13 dəfə artırır. Məhlulda Ca²⁺ ionları əlavə edildikdə, EMS-nin təsiri altında korroziya sürəti azalır. Ehtimal olunur ki, məhlulun səthə yaxın təbəqəsində CaCO₃-ün əmələ gəlməsi və onun metalın səthinə adsorbsiya olunması korroziyanın inkişafının qarşısını alır. 100-200 kHz tezlik diapazonunda yaradılan elektromaqnit sahəsinin CaCl₂ - NaHCO₃ - FeSO₄ model sistemində həddən artıq doymuş sulu məhlullardan CaCO₃-ün kristallaşmasına təsiri araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, duz çöküntüsünə EMS-dən daha çox Fe²⁺ təsir göstərir. CaCl₂ - NaHCO₃ minerallaşdırılmış su modelində duz çöküntüsünün inhibirləşməsinə Fe²⁺-nin təsirinin effektivliyi EMS təsiri ilə müqayisədə 11.5% yüksəkdir. CaCO₃-un kristallaşması zamanı araqonit əmələ gəlməsinin üstünlük təşkil etdiyi müşahidə olunur. Dəmir ionlarının iştirakı ilə və EMS-nin təsiri altında araqonit əmələ gəlməsində azalma, kalsit və vaterit əmələ gəlməsində artım qeyd olunur.

Açar sözlər: elektromaqnit sahəsi; korroziya; karbonlu polad; dəmir ionları; duz çökmə; kristallaşma; kalsium karbonat.