

# МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ХИМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ПЛАСТОВЫХ ВОД С ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫМИ АГЕНТАМИ ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ

А.Ф. Федорова, Е.Ю. Шиц  
Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, [faitalina@mail.ru](mailto:faitalina@mail.ru)

Одним из носителей информации о технологических процессах нефтедобычи является вода – пластовая, подстилаящая залежь и закачиваемая в продуктивный пласт для поддержания пластового давления (ППД). Взаимодействуя с породой пласта-коллектора и с пластовыми флюидами, вода, как самая мобильная и чуткая система, несет косвенную информацию о внутривластовых процессах – сорбции и десорбции, диффузии, ионном обмене, гидратации и дегидратации, растворении и выщелачивании, осадкообразовании солей, осмотических, фильтрационных и других скрытых от глаз физико-химических явлениях. Многие достаточно эффективные технологии повышения нефтеотдачи пластов не оправдали себя при опытно-промышленном внедрении только лишь потому, что не учитывалась и не контролировалась гидрохимическая обстановка продуктивного пласта.

Таким образом, на протяжении всего периода добычи нефти требуется осуществлять постоянный гидрохимический мониторинг и изучение изменяющихся химических и физических свойств пластовых флюидов, что будет способствовать экономии миллионов рублей. Прежде чем выбрать агент вытеснения нефти, необходимо исследовать совместимость пластовой воды и раствора для ППД с учетом возможности образования неорганических солей, содержание которых определяется температурой пласта и степенью минерализации пластовой воды.

Целью работы являлась разработка методического комплекса по изучению химической совместимости пластовых флюидов с системами поддержания пластового давления.

Общепринятый метод определения наличия или отсутствия равновесия в системе осадок – раствор исходит из сравнения произведения растворимости малорастворимого соединения ( $K^0_s$ ) с произведением активностей ионов А и В ( $a_A$  и  $a_B$ ) [1]. Если  $a_A \times a_B \geq K^0_s$ , то система осадок – раствор практически находится в равновесии или в состоянии пересыщения малорастворимого соединения. Если  $a_A \times a_B < K^0_s$ , то изучаемый водный раствор не насыщен малорастворимым электролитом. Для исследования совместимости

пластовых вод с предполагаемым агентом вытеснения нефти прежде всего была проведена оценка факторов, влияющих на образование малорастворимых соединений. Разработанный методический комплекс по изучению химической совместимости пластовых флюидов с системами поддержания пластового давления включает следующие этапы:

1. Качественный и количественный химический анализ пластовой воды и раствора ППД.
2. Учет температуры, характерной для месторождения, на котором планируется использование раствора ППД, так как характер влияния температуры на величину произведения растворимости и, следовательно, на растворимость определяется знаком  $\Delta H$ : при  $\Delta H^0 < 0$  (экзотермические процессы) величина  $K_s^0$  с ростом температуры уменьшается,  $\Delta H^0 > 0$  (эндотермические процессы) – возрастает. В подавляющем большинстве случаев процессы растворения твердых веществ – эндотермические. Поэтому с понижением температуры растворимость малорастворимых соединений, как правило, уменьшается. Увеличение растворимости с понижением температуры встречается редко и связано с изменением структуры кристаллической решетки [5].
3. Оценка влияния на осадкообразование солевого эффекта, поскольку увеличение ионной силы раствора приводит к уменьшению коэффициентов активности ионов осадка, к увеличению реального произведения растворимости и, как следствие, к увеличению растворимости осадка [5]. Однако при больших значениях ионной силы раствора возможно не увеличение, а, наоборот, уменьшение растворимости осадка при введении в систему посторонних электролитов, т.к. коэффициенты активности ионов могут быть больше единицы [7].
4. Исследование влияния конкурирующих реакций, так как ионы осадка могут вступать в реакции с компонентами раствора – ионами лиония, лиата, собственными ионами, посторонними веществами. Общая растворимость осадка в этих случаях складывается из концентраций всех форм, которые образуют его катион и анион. Наличие конкурирующих реакций всегда ведет к повышению растворимости вплоть до полного растворения осадка [5].

5. Оценка возможности кристаллообразования солей, так как при совмещении сильноминерализованных растворов, помимо образования малорастворимых солей, возможна кристаллизация солей. Поэтому необходимо рассчитать растворимости солей при температурах, характерных для пластовых.
6. Для экспериментального подтверждения расчетных данных следует определить химический состав агента вытеснения нефти после фильтрации через образцы кернов, насыщенных пластовой водой и нефтью.

Последовательно реализуя вышеизложенный методический подход, была произведена оценка совместимости пластовой воды Иреляхского газонефтяного месторождения и высокоминерализованного раствора, используемого в качестве агента ППД. Иреляхское ГНМ характеризуется весьма специфическими термобарическими параметрами. Так, пластовая температура данного месторождения на глубинах от 1100 до 2000 м составляет 12–16 °С, что на 40–50 °С ниже среднемировых (при геотермическом градиенте 3 °С/100 м) значений. Объектами исследований являлись: 1) пластовая вода улаханского продуктивного горизонта из скв. 155-019 Иреляхского ГНМ; 2) минерализованная вода (раствор для ППД), получаемая в процессе выщелачивания из каменных солей чарской свиты (скв. 1РЭ) и используемая в качестве агента ППД.

Качественный анализ проб пластовой воды и минерализованной воды показал, что в их составе содержатся катионы кальция, магния, натрия, калия, гидрокарбонат, сульфат, хлорид-анионы (табл. 1). Согласно классификации подземных минеральных вод по уровню минерализации, пластовая вода исследуемого месторождения относится к крепкорассольным минеральным водам (160 г/л и выше) [3], по классификации В.А. Сулина [2] – к хлоркальциевому типу, с плотностью 1,287 г/см<sup>3</sup> и кинематической вязкостью 8,33 мПа·с при характерных для месторождения термобарических условиях. Высокоминерализованный раствор вытеснения по классификации [3] относится к крепкорассольным минеральным водам хлорнатриевого типа [2], с плотностью 0,927 г/см<sup>3</sup> и кинематической вязкостью 7,56 мПа·с в промышленных термобарических условиях.

**Химический состав проб пластовой воды Иреляхского ГНМ и используемого высокоминерализованного солевого раствора для ППД**

№	Ионы	Пластовая вода		Раствор для ППД	
		моль/л	г/л	моль/л	г/л
1	$Ca^{2+}$	4,99	100,16	0,100	2,00
2	$Mg^{2+}$	0,932	22,66	0,005	0,12
3	Общая жесткость	5,93	122,82	0,105	2,13
4	$Na^+ + K^+$	0,993	24,82	4,57	114,3
5	$HCO_3^-$	0,00732	0,45	0,00136	0,083
6	$HSO_4^-$	0,0163	1,56	0,0402	3,87
7	$Cl^-$	6,89	244,91	4,64	164,54
8	Сумма ионов		394,57		284,92

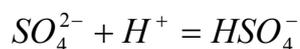
Для наиболее точной оценки возможности выпадения осадка сульфата кальция при смешении пластовой воды и раствора для ППД были учтены факторы, влияющие на его растворимость.

Поскольку в пластовой воде содержатся ионы кальция и магния, возможно протекание гидролиза. Кроме того, ионы осадка могут вступать в реакции с компонентами раствора: гидроксид-анионами, катионами водорода, собственными ионами, посторонними веществами. Протекание всех этих конкурирующих реакций зависит от значения водородного показателя среды. Водородный показатель определялся иономером «Экотест-200». Для пластовой воды  $pH = 5.0$ ; для раствора для ППД  $pH = 7.21$ .

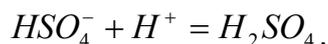
Как видно из полученных данных, среда пластовой воды слабокислая, следовательно, в растворе  $CaSO_4$  наряду с реакцией



могут протекать конкурирующие реакции



и



Для данных, приведенных в табл. 1, коэффициент побочной конкурирующей реакции равен 0,9999. Таким образом, в рассматриваемом случае влиянием конкурирующих реакций можно пренебречь.

Одним из факторов, влияющих на осадкообразование, является солевой эффект. Так как в пластовой воде и в растворе для ППД кроме ионов кальция и сульфат-ионов содержатся катионы магния, натрия, калия, гидрокарбонат, хлорид-анионы, то коэффициенты активностей осадкообразующих ионов не равны единице. Поэтому произведение растворимостей выражаем через активности ионов:

$$K_s^0 = a(Ca^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-}) = f(Ca^{2+})[Ca^{2+}]f(SO_4^{2-})[SO_4^{2-}], \quad (1)$$

где  $f$  – коэффициенты активностей ионов, определяемые по третьему приближению уравнения Дебая – Хюккеля [4].

Для произвольного электролита  $A_{z_A}X_{z_A}$  оно имеет вид

$$\lg(f_{\pm})_{A,X} = -\frac{A|z_A \cdot z_B| \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} + b \cdot I, \quad (2)$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные коэффициенты, которые зависят от характеристик растворителя и его температуры;  $z_A$ ,  $z_B$  – заряды катиона и аниона для данного электролита;  $a$  и  $b$  – эмпирические константы, определяемые по справочным данным [4];  $I$  – ионная сила раствора электролита.

Из рис. 1, на котором представлены результаты расчета произведения растворимостей сульфата кальция при смешении пластовой воды и раствора для ППД, видно, что при температуре 10 °С процесс осадкообразования сульфата кальция происходит при смешении пластовой воды и раствора для ППД в диапазоне соотношений 2/8–7/3, поскольку произведения растворимостей больше предельных значений [6].

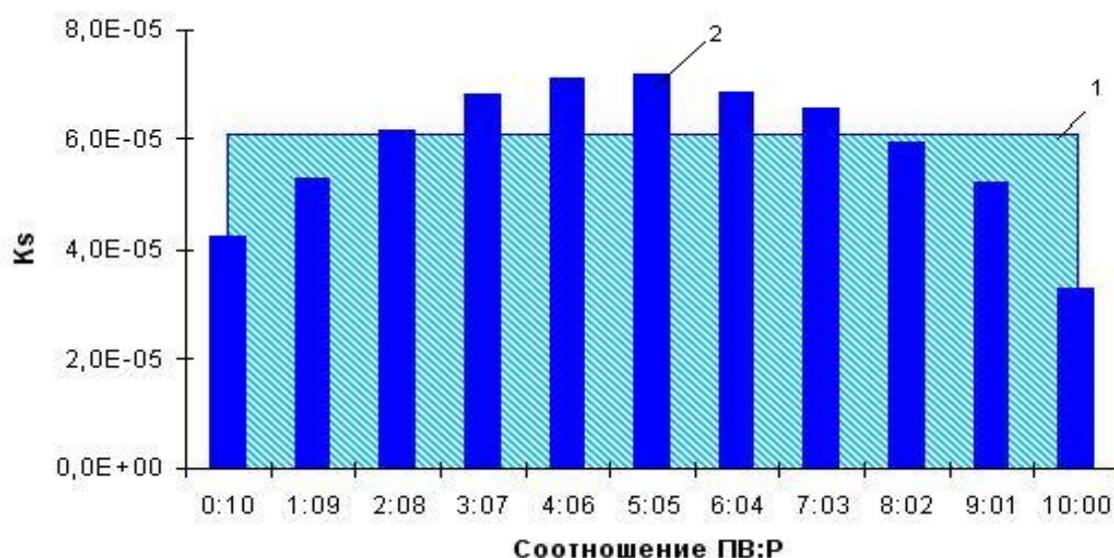


Рис. 1. Зависимость произведения растворимостей сульфата кальция от соотношения пластовой воды Иреляхского ГНМ и солевого раствора для ППД при температуре 10 °С  
 1 – табличное значение  $K_s^0$ ; 2 – рассчитанное значение

Установлено, что выпадение осадков других малорастворимых соединений (гидроксиды кальция и магния), снижающих фильтрационно-емкостные свойства породы-коллектора, происходить не будет, так как произведение их активностей меньше табличных значений  $K_s^0$ .

Другой не менее важной проблемой совмещения пластовой воды и жидкости для ППД является возможность кристаллизации хлорида натрия – так называемая галитизация промыслового коллектора. Из табл. 2 видно, что концентрация хлорида натрия не превышает предельную концентрацию его в воде, т.е. при смешении пластовой воды с минерализованной водой в свободном объеме кристаллизация соли происходить не будет.

**Растворимость хлорида натрия в воде (10 °С) при разных соотношениях пластовой воды Иреляхского ГНМ и раствора для ППД**

Соотношение пластовая вода/ рассол	Табл. значе- ния [3]	0/10	1/9	2/8	3/7	4/6	5/5	6/4	7/3	8/2	9/1	10/0
$S$ (10 °С), г/100 г растворителя	35,7	6,62	6,63	6,53	6,31	5,98	5,57	5,06	4,49	3,84	3,13	2,14

Таким образом, показано, что при совмещении высокоминерализованной воды, используемой в качестве агента ППД, с пластовой водой Иреляхского ГНМ в существующих термобарических условиях твердый осадок будет выпадать только в виде сульфата кальция, что приведет к снижению фильтрационных характеристик породы-коллектора.

Химический анализ агента ППД после его фильтрации через образцы кернов продуктивных горизонтов Иреляхского ГНМ показал разное содержание солей в фильтрате и в жидкости для ППД до ее фильтрации.

Сравнение значений концентраций ионов  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  в жидкости для ППД начального состава и после фильтрации через образец показало, что концентрация ионов  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  в фильтрате уменьшилась на 20 и 11% соответственно, что также подтверждает образование в породе-коллекторе осадка сульфата кальция.

Таким образом, с увеличением продолжительности заводнения скважин используемой жидкостью для ППД строение порового пространства в результате его кальцинирования и сульфатизации будет претерпевать значительные изменения в сторону ухудшения коллекторских свойств.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о необходимости проведения химического анализа пластовой воды и системы заводнения каждого вводимого и эксплуатирующегося нефтяного месторождения с целью выявления либо исключения возможности образования малорастворимых осадков при их взаимодействии. Предложена методика определения образования нерастворимых и растворимых осадков в

поросе-коллекторе, которая учитывает низкую пластовую температуру, характерную для месторождений Республики Саха (Якутия).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Борьба с отложением гипса в процессе разработки и эксплуатации нефтяных месторождений / В.Е. Кашавцев, Л.Т. Дытйок, А.С. Злобин и др. М.: ВНИИОЭНГ, 1976. 62 с. (Обзор. информ. Сер. Нефтепромысловое дело).
2. Сулин В.А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 106 с.
3. Иванов В.В., Невраев Г.А. Классификация подземных минеральных вод. М.: Недра, 1964. 166 с.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
5. Основы аналитической химии / под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк., 2002. Кн. 1. 351 с.
6. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. М.: Химия, 1964. Т. 3. 1167 с.
7. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. М.: Высш. шк., 2001. 615 с.