

УДК 622.276

Т.А. Киреева¹, Р.И. Миникаева², Л.А. Анисимов³

ПРОГНОЗ ОТЛОЖЕНИЯ СУЛЬФАТНЫХ СОЛЕЙ (С УЧЕТОМ СОДЕРЖАНИЯ СТРОНЦИЯ) ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

На основе опыта разработки нефтяного месторождения, находящегося на шельфе Каспийского моря, эксплуатация которого на начальном этапе велась с закачкой в нефтеносные пласты морской воды для поддержания пластового давления (ППД), проведен прогноз отложения сульфатных солей в пластовых условиях. Прогноз сульфатного отложения осуществлен двумя способами: аналитическими расчетами по методу Дж.Е. Оддо и М.Б. Томсона и компьютерным моделированием. Также при прогнозе учитывалось содержание стронция в пластовых водах месторождения, что обычно игнорируется в нефтепромысловой практике. Установлено, что компьютерное моделирование дает более точный прогноз, в частности, значительно расширяет температурные границы выпадения ангидрита. Определение количества потенциально возможных к выпадению сульфатных солей, что возможно при компьютерном моделировании, показало, что масса отлагающихся сульфатов кальция и стронция достаточно велика, что может существенно сократить проницаемость коллектора.

Ключевые слова: разработка нефтяных месторождений, солеотложение, отложение сульфатных солей, компьютерное моделирование химических процессов.

Based on the experience of developing an oil field on the Caspian Sea shelf, which was initially operated with injection of seawater into oil-bearing seams to maintain reservoir pressure, a forecast was made for the deposition of sulfate salts in reservoir conditions. The forecast of sulphate deposition is carried out in two ways: analytical calculations by the method of J.E. Oddo and M.B. Thomson and computer modeling. The prognosis took into account the strontium content in the reservoir waters of the deposit, which is usually ignored in oilfield practice. It has been established that computer modeling gives a more accurate prediction, in particular, considerably expands the temperature limits of anhydrite precipitation. The determination of the amount of potentially sulphate salts potentially found in computer simulations has shown that the mass of deposited calcium and strontium sulfates is large enough that it can significantly reduce the permeability of the reservoir.

Key words: development of oil fields, scaling, deposition of sulfate salts, computer modeling of chemical processes.

Введение. Добыча нефти приводит к сильному изменению гидрогеологической среды, являющейся вмещающей месторождений нефти. Это связано с тем, что для эффективной разработки залежей используют различные системы поддержания пластового давления (ППД), в основном закачку «добавочных» вод в пластовую систему, что нарушает сложившееся гидрохимическое равновесие, потому что закачиваемые и пластовые воды существенно отличаются по химическому составу. В результате можно вызвать целый комплекс техногенных процессов: коррозию подземного оборудования, растворение минералов коллектора, образование различных газов, чаще всего сероводорода и углекислого газа, а также солеотложение.

Солеотложение — отложение твердых осадков неорганических веществ, накапливающихся на стенках скважин и подъемных труб, в насосном

оборудовании и наземных коммуникациях системы сбора и подготовки нефти, т.е. в различных видах нефтепромыслового оборудования, а также в породах коллектора. Накопление солей осложняет добычу нефти, приводит к порче дорогостоящего оборудования, трудоемким ремонтным работам, а в итоге к значительному недобору и потерям нефти, поэтому солеотложение является одним из наиболее тяжелых последствий заводнения. Практически везде, где добывают нефть, фиксируются реальные факты солеотложения либо существует угроза его проявления. Поэтому прогноз, контроль и предупреждение солеотложения являются важнейшими задачами нефтегазопромысловой гидрохимии.

В составе неорганических солей, как на нефтяных, так и на газовых промыслах, преобладают сульфаты кальция (в основном гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, доцент, канд. геол.-минерал. н.; *e-mail:* ta_kireeva@mail.ru

² ГУП МО «Экосистема», вед. гидрогеолог; *e-mail:* mainna26@mail.ru

³ Филиал «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ВолгоградНИПИморнефть», гл. науч. с., докт. геол.-минерал. н.; *e-mail:* l_anisimov@yahoo.com

и ангидрит CaSO_4), карбонат кальция (кальцит CaCO_3) и хлорид натрия (галит NaCl). Помимо названных минералов, в некоторых нефтегазоносных регионах выпадают сульфат бария (барит BaSO_4), сульфат стронция (целестин SrSO_4) и карбонат магния (магнезит MgCO_3). Осадки редко представлены чистыми минералами, чаще их смесью. Кроме того, наряду с основными компонентами практически всегда присутствуют продукты коррозии (оксиды, гидроксиды, сульфиды и карбонаты железа), кремнезем, а также органические вещества (асфальтены, парафины и смолы) [Кащавцев, Мищенко, 2004]. В нефтепромысловой практике чаще всего приходится иметь дело с осадками труднорастворимых сульфатов и карбонатов двухвалентных металлов, причем если отложения карбонатных солей достаточно легко удаляются солянокислой обработкой, то удаление сульфатных солей весьма затруднительно. Отложения же таких солей, как барит и целестин, являются практически неудаляемыми (не растворяются даже в разбавленных кислотах), и их образование в значительных количествах может привести к потере скважины. Из этого следует важность прогноза возможного отложения именно этих минералов.

Главный источник выделения солей — попутная вода, т.е. вода, добываемая совместно с нефтью, которая представляет собой смесь пластовой и закачиваемой воды с примесью техногенных жидкостей. Ее химический состав постоянно меняется по мере выработки запасов нефти, что обуславливает многообразие и изменчивость состава солевых отложений во времени.

Для предупреждения образования отложений неорганических солей в скважинах применяются различные химические методы ингибиторной защиты поверхности нефтепромыслового оборудования. Однако применение ингибиторов, во-первых, достаточно затратно, а во-вторых, не всегда помогает полностью предотвратить солеотложение. Поэтому первостепенная задача нефтегазодобычи — прогноз возможных видов отложения неорганических твердых осадков в условиях применяемого вида ППД.

Таким образом, эффективность мер борьбы с солеотложением при добыче нефти зависит от эффективности прогноза возможного отложения солей, а для этого необходимо понимание физико-химических процессов и причин, вызывающих образование и отложение солей в различных условиях залегания нефти и разработки нефтеносных пластов. Решение этой задачи в свою очередь невозможно без установления точного химического состава смешивающихся вод, химического состава вмещающих пород и термобарических пластовых условий. Все эти данные используются для прогноза возможного солеотложения различными расчетными методами, позволяющими оценить стабильность растворов в пластовых условиях.

Причины образования минеральных осадков.

Образование различных твердых минеральных соединений в промышленной практике обусловлено разными причинами, к основным из них относятся: 1) формирование перенасыщенных растворов в смеси пластовой и закачиваемой воды (смешение несовместимых вод); 2) изменение термобарических условий (снижение температуры и давления при подъеме и транспортировке продукции).

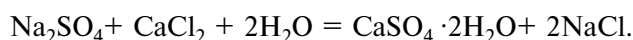
В первом случае в фильтрационных каналах продуктивных пластов выпадают сульфаты кальция, стронция и бария, реже — карбонаты кальция и магния. Во втором случае обычно выпадают карбонаты кальция и магния, что связано со снижением парциального давления углекислого газа, необходимого для поддержания карбонатного равновесия. Из концентрированных хлоридных рассолов возможно выпадение галита при снижении температуры растворов при подъеме жидкости к поверхности.

Образование же сульфатных солей незначительно зависит от изменения P - T условий. Так, в диапазоне температуры 0–80 °С растворимость сульфата кальция изменяется в пределах 1,7–2,15 г/л, с максимумом при температуре 40 °С. И только при повышении температуры выше 100 °С его растворимость заметно снижается. Следует отметить, что при температуре <50 °С сульфат кальция откладывается в виде гипса, а при более высокой температуре — в виде ангидрита. Также невелика зависимость растворимости сульфатов кальция от давления. При давлении <50 МПа его увеличение на 10 МПа приводит к увеличению растворимости всего на 7%, и только при увеличении давления до >50 МПа растворимость сульфатов кальция резко возрастает.

Тем не менее резкое падение давления, а также повышение температуры выше 80 °С или снижение ниже 30 °С могут вызвать перенасыщение растворов. В процессе разработки нефтяных месторождений с закачкой поверхностной воды температура залежей уменьшается. Если начальная пластовая температура залежей составляет <40 °С, то охлаждение от закачиваемой воды может вызвать отложение гипса. Повышение температуры выше 50 °С способствует отложению ангидрита, что происходит в призабойной зоне добывающих скважин вследствие проявления дроссельного эффекта, особенно от нагрева погружных двигателей и кабелей.

И тем не менее образование сульфатов кальция, стронция и бария связано прежде всего с пересыщением раствора солеобразующими ионами, что происходит при смешении «несовместимых» вод. Такими «несовместимыми» водами являются поверхностные (речные, озерные, морские) воды и пластовые рассолы. В последних, в силу особенностей формирования, мало сульфатов ($n \cdot 10$ – $n \cdot 100$ мг/л), в океанической же воде содер-

жание SO_4^{-2} составляет 2500 мг/л, а в речных и озерных водах — $n \cdot 100$ мг/л. При этом в подземных рассолах с ростом минерализации происходит прогрессивное накопление Ca^{+2} , достигающее до 10 000–15 000 мг/л в рассолах с минерализацией 200–250 г/л. Внесение «лишнего» сульфат-иона в рассолы, содержащие много иона Ca^{+2} , приводит к осаждению гипса по реакции:



В пластовых условиях при температуре $>50^\circ C$ по аналогичной реакции происходит отложение ангидрита.

Также в пластовых рассолах происходит накопление хлоридов бария и стронция, так как барий и стронций являются геохимическими аналогами кальция, поэтому по аналогичным реакциям возможно образование малорастворимого целестина и практически нерастворимого барита. Растворимость барита и целестина настолько мала ($2,3 \cdot 10^{-5}$ и $1,4 \cdot 10^{-3}$ г/л соответственно), что наличие в попутных и пластовых водах даже очень малого количества ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} указывает на явную возможность выпадения сульфатов этих металлов при увеличении в водах содержания SO_4^{2-} .

Вместе с тем в настоящее время разрабатывающие организации содержание этих элементов практически никогда не определяют при химических анализах воды и никак не учитывают при прогнозах. Однако известно, что при содержании стронция в океанической воде в количестве $\sim 5,5$ мг/л, а в пресных водах в количестве $n \cdot 0,1 - n \cdot 10$ мг/л его содержание прогрессивно увеличивается с увеличением минерализации, доходя до $n \cdot 100$ мг/л в рассолах (табл. 1). Это связано с тем, что, являясь геохимическим аналогом кальция, стронций также накапливается в глубинных хлоридно-кальциевых (ХК) рассолах (по В.А. Сулину) с ростом их минерализации. Это хорошо видно из табл. 1, в которой показано, что в пластовых водах различных нефтяных месторождений, представленных ХК рассолами с минерализацией от 76,7 до 248, 8 г/л и содержащих от 2,3 до 10,3 г/л Ca^{2+} , присутствует также Sr^{2+} в количестве 126–480 мг/л.

Отсутствие устойчивой связи между содержанием Sr^{2+} от Ca^{2+} (на что указывает разброс значений отношения Ca:Sr) не позволяет на данном

этапе внести «поправочный коэффициент» на содержание стронция от содержания кальция и таким образом учитывать его в методах прогноза. Безусловно, это отношение должно быть связано с литологией коллектора, т.е. оно будет различным для карбонатных и терригенных пород и требует отдельного исследования. Однако из данных табл. 1 видно, что при увеличении минерализации растворов отношение Ca:Sr уменьшается, т.е. относительное содержание стронция возрастает.

Наша же задача заключалась в том, чтобы указать на значимую роль отложения стронция при использовании сульфатных вод (особенно морских) для ППД, так как возможность отложения сульфатов стронция и бария не учитывается в «стандартных» прогнозах солеотложения, в которых используются данные о содержании только макрокомпонентов (Ca^{2+} и Mg^{2+}).

Постановка задачи. Исследование влияние сульфатного солеотложения было проведено для пластовых вод нефтяного месторождения им. Ю. Корчагина, расположенного на шельфе северной части Каспийского моря, в 180 км от Астрахани и в 240 км от Махачкалы. Месторождение им. Ю. Корчагина было открыто в 2000 г. и введено в эксплуатацию в 2010 г. В 2000–2003 гг. на месторождении пробурены скважины Широтная-1, -2 и -3 с забоями 2500, 2020 и 2000 м соответственно. Скважина Широтная-1 вскрыла терригенные отложения триаса, скважины Широтная-2 и 3 — терригенные отложения средней юры.

Всего на месторождении выявлено 6 залежей: газовая — в палеогеновых отложениях, газоконденсатные — в альбском, аптском, келловейском ярусах; нефтегазоконденсатные — в неокомском надьярусе и волжском ярусе.

В районе месторождения им. Ю. Корчагина на дислоцированных триасовых терригенных образованиях залегают карбонатно-терригенные отложения платформенного чехла общей толщиной свыше 2400 м [Вопросы геологии..., 2007]. Платформенный чехол включает в себя отложения юрской, меловой, палеогеновой, неогеновой и четвертичной систем. Месторождение в тектоническом плане расположено на южном склоне морского продолжения кряжа Карпинского, в пределах Карпинско-Мангышлакской системы

Таблица 1

Содержание стронция в природных водах

Объект	Глубина, м	М, г/л	Ca^{2+} , мг/л	Sr^{2+} , мг/л	Ca:Sr
Океанская вода		35	400	5,5	72,8
Площадь Заманкул (Дагестан)	2510–2515	80,5	2300	130	17,7
Площадь Широтная, скважина 2 (Прикаспий)	1588–1610	76,7	4308	126	34,2
Площадь Памятная (Прикаспий)	2604–2708	241,1	19700	480	41,0
Арланское месторождение	1402–1513	248,8	10293	255,6	40,3

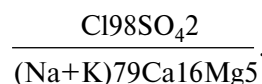
поднятий и входит в Ракушечно-Широтную зону поднятий.

Мы изучили возможность сульфатного солеотложения при эксплуатации нефтегазоконденсатной пластовой сводовой залежи в неокомских отложениях, приуроченной к ловушке структурно-тектонического типа. Размеры залежи 20,25×4,50 км, этаж нефтеносности 19,9 м, этаж газоносности 101,7 м. Вмещающие породы представлены песчаниками и алевrolитами полимиктового состава. Покрышкой залежи в неокомских отложениях служит толща аптских глин. В скважине Широтная-2 толщина покрышки над залежью неокома составляет 61,8 м.

Водоносный нижнемеловой комплекс представлен терригенными отложениями мощностью 300–350 м, содержит залежи углеводородов (УВ). Из пластов, имеющих проницаемость 0,2635 и 1,084 мкм², получены притоки воды с дебитом 30,7 и 183,4 м³/сут. соответственно. Вода имеет плотность 1,06 г/см³ и минерализацию 75,2 г/л.

Водоносный комплекс повсеместно развит на площади района. В нем выделяют водоносные горизонты: нижеаптский, готеривский, барремский. Отложения альба и апта на месторождении им. Ю. Корчагина не испытывались, по геофизическим данным они характеризуются как газоносные. В скважине Широтная-2 опробованы отложения газоносной, нефтеносной и водоносной частей пласта

Водоносная зона испытана в интервале 1588–1610 м (неокомский резервуар, K₁br-g). Получен фонтанный приток воды (ХК типа). По величине минерализации, значению рН, соотношению основных компонентов солевого состава и содержанию йода и брома проанализированные пробы воды соответствуют пластовым водам из опробованных отложений и имеют следующую формулу химического состава:



В начале эксплуатации для ППД использовалась вода Каспия, затем при существенном обводнении скважин появилась возможность использовать попутные воды (замкнутый цикл)

Учитывая, что на рассматриваемом месторождении пластовые воды представлены рассолами, содержащими ионы Ca²⁺, Mg²⁺ и, вероятно, Sr²⁺ и Ba²⁺, а содержание сульфатов составляет около 1000 мг/л (в то время как морские воды, используемые для ППД, содержат почти в 3 раза больше сульфатов, табл. 2), отложение сульфатных солей было весьма вероятно.

В дополнение к макрокомпонентному составу пластовых вод месторождения (и пластовых вод пл. Памятная) на кафедре геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова было проведено определение содержания микрокомпонентов Ba²⁺ и Sr²⁺. Определение микрокомпонентного состава выполнено методом ICP-MS на масс-спектрометре «ELEMENT2» высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме. Пределы обнаружения элементов при использовании метода составляют 0,01 мкг/л. В результате было установлено, что барий в водах отсутствует, а содержание Sr²⁺ достаточно велико (табл. 1).

Прогноз сульфатного солеотложения аналитическим методом. Одним из наиболее распространенных методов решения проблемы прогнозирования отложений сульфатных солей, как показывает промысловая практика, является метод Дж.Е. Оддо и М.Б. Томсона [Гидрохимические методы анализа..., 2007]. Согласно этому методу оценку возможного выпадения сульфатных солей в нефтяных и газовых скважинах предлагается осуществлять по

Таблица 2

Химический состав и термодинамические параметры пластовых и закачиваемых поверхностных вод

Содержание компонента (мг/л), термодинамические и химические параметры растворов	Пластовая вода нижнемелового водоносного горизонта (скважина Широтная-2)	Вода Каспийского моря
Cl ⁻	46088,9	5246,6
SO ₄ ²⁻	1202,4	2906,5
HCO ₃ ⁻	183,05	213,6
CO ₃ ²⁻	-	-
Ca ²⁺	4368,7	320,6
Mg ²⁺	753,5	778,2
Na ⁺ + K ⁺	24 094,5	3051,0
Sr ²⁺	126,0	2,1
M, г/дм ³	76,8	12,5
T, °C	78,8	20
P, бар	16,86	1
Формула ионного состава	$\frac{\text{Cl}97 \text{SO}_42,5\text{HCO}_3 0,5}{\text{Na}83 \text{Ca}15 \text{Mg}2}$	$\frac{\text{Cl}70 \text{SO}_429 \text{HCO}_3 1}{\text{Na}62 \text{Mg}30 \text{Ca}8}$

индексу насыщения, определяемому по следующей формуле:

$$SI = \frac{\lg([Kt^{2+}] \cdot [An^{2-}])}{K},$$

где *SI* — индекс насыщения (выпадение солей предполагается при *SI* > 0); $[Kt^{2+}] \cdot [An^{2-}]$ — произведение молярных концентраций в растворе солеобразующих катиона и аниона соответственно; *K* — константа произведения растворимости при равновесном состоянии, при вычислении которой учитываются температура, давление, ионная сила раствора и эмпирические коэффициенты, взятые из справочных данных [Кашавцев, Мищенко, 2001].

По этому методу можно рассчитать стабильность растворов при различных значениях температуры, пластового давления, ионной силы раствора и содержания солеобразующих ионов. Основной недостаток метода — он не учитывает влияние вмещающей породы, которая сама может быть поставщиком солеобразующих катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) и анионов (CO_3^{2-} , SO_4^{2-}), а также содержание элементов в виде комплексных соединений. Кроме того, он дает лишь качественную, а не количественную оценку прогноза сульфатного солеотложения.

Для прогноза сульфатного солеотложения на нефтегазовом месторождении им. Ю. Корчагина был рассчитан индекс насыщения воды неокмского надъяруса ангидритом, целестином и гипсом при выбранном варианте заводнения, т.е. закачке морской воды. Расчеты сделаны для пропорций смесей, применяемых обычно в производственной практике, т.е. с шагом 10%. Химические составы

растворов, используемых в расчетах, приведены в табл. 2.

Исходя из того что морская и пластовая воды имеют существенно разную температуру (20 и 78,8 °С соответственно) были рассчитаны значения температуры для каждой пропорции смешения (табл. 3). Величину температуры необходимо было учитывать при прогнозе отложения сульфатов кальция, так как при температуре ниже 50 °С он откладывается в виде гипса, а при более высокой температуре — в виде ангидрита. Для отложения целестина величина температуры в данных интервалах значений незначительна. При расчете индекса насыщения смешивающихся вод ангидритом, целестином и гипсом по формуле Дж.Е. Оддо и М.Б. Томсона учитывалось изменение содержания компонентов, общей минерализации и температуры раствора от пропорций смешения. Значения ионной силы в зависимости от пропорций смешения приведены в табл. 4. Давление принималось равным пластовому. Результаты расчетов представлены в табл. 5, 6 и 7.

Анализируя данные табл. 5, можно прийти к выводу, что ни при каких пропорциях смешения гипс не выпадает, так как везде *SI* < 0.

Из данных табл. 6 можно сделать вывод, что при 80 °С возможно выпадение ангидрита при всех пропорциях смешения, а максимальное значение *SI* имеет при соотношении 30:70 пластовой и закачиваемой воды соответственно. Вероятно, этому соответствует и максимальное солеобразование. Также выпадение ангидрита возможно при аналогичной пропорции смеси при 70 °С. С возрастанием температуры выпадение ангидрита увеличивается, что соответствует гидрохимическим

Таблица 3

Значения температуры (°С) для каждой пропорции смешения

Пластовая вода	Морская вода	Пропорции смешения*								
		90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90
78,8	20	73,1	67,2	61,3	55,4	49,5	43,6	37,7	31,8	25,9

* В пропорции смешения первая цифра соответствует содержанию пластовой воды.

Таблица 4

Значения ионной силы раствора (μ) для каждой пропорции смешения

Компонент, мг-экв/л	Пластовая вода 100%	Морская вода 100%	Пропорции смешения*								
			90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90
Cl ⁻	1300	148	1184,8	1069,6	954,4	839,2	724	608,8	493,6	378,4	263,2
Na ⁺ +K ⁻	1048,05	132,65	956,51	864,97	773,43	681,89	590,35	498,81	407,27	315,73	224,19
SO ₄ ²⁻	28,05	60,55	31,3	34,55	37,8	41,05	44,3	47,55	50,8	54,05	57,3
Ca ²⁺	218	16	197,8	177,6	157,4	137,2	117	96,8	76,6	56,4	36,2
Mg ²⁺	62	64	62,2	62,4	62,6	62,8	63	63,2	63,4	63,6	63,8
HCO ₃ ⁻	3	3,5	3,05	3,1	3,15	3,2	3,25	3,3	3,35	3,4	3,45
μ	1,36	1,24	1,12	1,00	0,88	0,76	0,64	0,52	0,40	1,36	1,24

* См. примечание к табл. 3.

Таблица 5

Значения величины индекса стабильности (*S*) от параметров смешения растворов при прогнозе выпадения гипса

Температура смеси, °С	Пропорции смешения*								
	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90
20	-0,34	-0,32	-0,29	-0,28	-0,28	-0,27	-0,25	-0,29	-0,42
30	-0,36	-0,34	-0,31	-0,30	-0,29	-0,28	-0,26	-0,29	-0,42
40	-0,38	-0,35	-0,32	-0,31	-0,30	-0,28	-0,27	-0,29	-0,42

См. примечание к табл. 3.

Таблица 6

Значения величины индекса стабильности (*S*) от параметров смешения растворов при прогнозе выпадения ангидрита

Температура, °С	Пропорции смешения*								
	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90
50	-0,26	-0,25	-0,24	-0,24	-0,25	-0,25	-0,24	-0,27	-0,38
60	-0,16	-0,15	-0,13	-0,13	-0,13	-0,13	-0,11	-0,14	-0,25
70°С	-0,06	-0,04	-0,02	-0,02	-0,02	-0,01	0,01	-0,01	-0,12
80°С	0,05	0,06	0,09	0,09	0,10	0,11	0,13	0,12	0,02

* См. примечание к табл. 3.

Таблица 7

Значения величины индекса стабильности (*S*) от параметров смешения растворов при прогнозе выпадения целестина

Температура смеси, °С	Пропорции смешения*								
	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50	60/40	70/30	80/20	90/10
20	-0,02	0,06	0,14	0,22	0,28	0,37	0,47	0,58	0,69
30	0,00	0,08	0,16	0,24	0,30	0,39	0,50	0,61	0,73
40	0,02	0,10	0,18	0,27	0,33	0,43	0,53	0,64	0,77
50	0,05	0,13	0,21	0,30	0,36	0,46	0,57	0,68	0,81
60	0,08	0,16	0,24	0,33	0,40	0,50	0,61	0,73	0,86
70	0,11	0,19	0,28	0,37	0,44	0,54	0,65	0,78	0,91
80	0,15	0,23	0,32	0,41	0,48	0,59	0,70	0,83	0,96

* См. примечание к табл. 3.

особенностям этого соединения — уменьшению растворимости при возрастании температуры.

Из данных табл. 7 можно заключить, что целестин, образование которого не учитывается в стандартном прогнозе сульфатного солеотложения, выпадает в данном случае из раствора при всех пропорциях смешения. Это согласуется с его меньшей растворимостью по сравнению с гипсом и ангидритом.

Как уже указывалось, этот метод прогноза, широко используемый в нефтепромысловой практике, имеет достаточно существенный недостаток — он не позволяет учесть влияние породы, т.е. ее возможное растворение с переходом в раствор солеобразующих ионов. Кроме того, он дает только качественную оценку события, т.е. возможность (или невозможность) выпадения соли, никак не оценивая ее количество.

Прогноз сульфатного солеотложения по результатам компьютерного моделирования. Дополнить аналитические расчеты позволяют методы термодинамического моделирования геохимических процессов [Борисов, Шваров, 1992]. В нашей

работе для прогноза сульфатного солеотложения использован один из наиболее современных методов компьютерного термодинамического моделирования с использованием программного комплекса NCh, разработанного Ю.В. Шваровым (кафедра геохимии МГУ имени М.В. Ломоносова). NCh представляет собой модель, объединяющую динамику массопереноса и имитацию кинетики химических реакций через последовательность равновесных состояний систем (так называемый равновесно-динамический подход) [Шваров, 1999]. Программа позволяет рассчитать состав смешивающихся вод и возможное образование твердых осадков в широком диапазоне *P–T* условий и при учете взаимодействия с породой.

При моделировании осаждения ангидрита и целестина в модели задавалось 9 элементов: С, Са, Cl, Н, Mg, Na, О, Sr и S. В водном растворе задавалось 40 соединений: H₂O, H⁺, OH⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, O₂, H₂, S²⁻, S₂O₃²⁻, SO₂, SO₃, HSO₃⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, Cl⁻, Na⁺, NaOH, NaCO₃⁻, NaCl, NaHCO₃, NaSO₄²⁻, Mg²⁺, MgCO₃²⁻, MgHCO₃⁻, MgOH⁺, MgSO₄²⁻, MgCl⁺, MgCl₂, MgOHCl, Ca²⁺, CaOH⁺,

CaCO_3 , CaHCO_3^+ , CaSO_4 , CaCl^+ , CaCl_2 , Sr^{2+} , SrCO_3 , SrHCO_3 , SrCl^+ . В модели задавались две твердые фазы — ангидрит (CaSO_4) и целестин (SrSO_4).

Расчеты можно проводить по схеме статического и динамического смешения («проточного реактора») [Гричук, 2000]. При использовании схемы статического смешения с каждым шагом меняются лишь пропорции смесей, причем результат не зависит от предыдущих расчетов. Суть схемы «проточного реактора» заключается в том, что в каждый следующий «реактор» поступает раствор из предыдущего, к которому добавляется определенное количество нового раствора. Таким образом, мы получаем модель, более точно описывающую химические процессы, происходящие в природе при смешении различных вод в пласте. При смешении задавался шаг 5%, т.е. к пластовой воде добавлялось по 5% закачиваемой воды.

Результатом решения задачи смешения стали графики изменения состава системы при динамическом смешении (рис. 1 и 2). $P-T$ условия принимались пластовыми.

На рис. 1 первая точка отвечает 100%-ной закачиваемой поверхностной воде Каспия. При добавлении 5% пластовой воды в растворе наблюдается пересыщение по ангидриту. Дальнейшее добавление пластовой воды также дает пересыщение раствора. Максимальное значение выпадения ангидрита наблюдается в 17-м реакторе (что соответствует содержанию 80% пластовой воды в смеси) и составляет 0,0185 моль/л (2,5 г/л). Дальнейшие добавки также дают пересыщение раствора, однако величина эффекта постепенно убывает.

На рис. 2 первая точка отвечает 100%-ной закачиваемой поверхностной воде Каспия. При добавлении 5% пластовой воды, в растворе наблюдается пересыщение по целестину. Дальнейшее добавление пластовой воды также дает пересыщение раствора. Максимальное значение выпадения целестина наблюдается в 3-м реакторе и

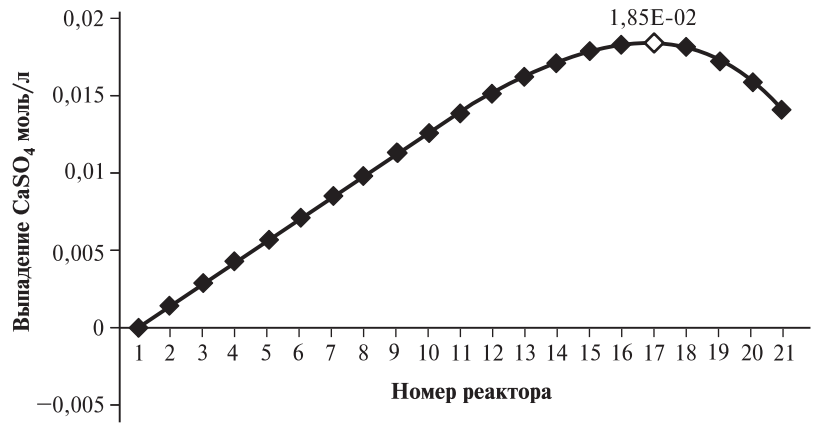


Рис. 1. Результаты расчета выпадения ангидрита при динамическом смешении

составляет $1,56 \cdot 10^{-3}$ моль/л (0,29 г/л). Дальнейшие добавки также дают пересыщение раствора до 10-го реактора (что соответствует 55% закачиваемой воды в смеси), затем отложение целестина прекращается.

Результаты термодинамического моделирования не только подтвердили возможное выпадение ангидрита и целестина из раствора при смешении закачиваемых морских вод Каспия и пластовых рассолов, но также позволили оценить количество выпадающих солей. В сумме из 1 л смеси максимально может выпасть 2,79 г солей, что кажется незначительной величиной, однако, если учесть объем закачиваемых вод, то суммарный эффект может быть весьма существенным.

Расчет количества солей, которое может отложиться в пласте, по результатам компьютерного моделирования. Обычно при площадном заводнении требуется 10–15 м³ воды на 1 т добытой нефти (иногда до 25–30 м³). При законтурном и внутриконтурном заводнении расход воды значительно меньше и составляет в среднем от 1,5 до 2 м³ на 1 т нефти. Тем не менее объем закачки при рентабельной добыче не может быть менее 60 т/сут. Таким образом, возможное отложение, например, ангидрита в пласте может составлять (при его максимальном выпадении): $2,5 \text{ г/л} \cdot 60 \text{ 000 л/сут} = 150 \text{ 000 г/сут}$, т.е. 150 кг/сут.

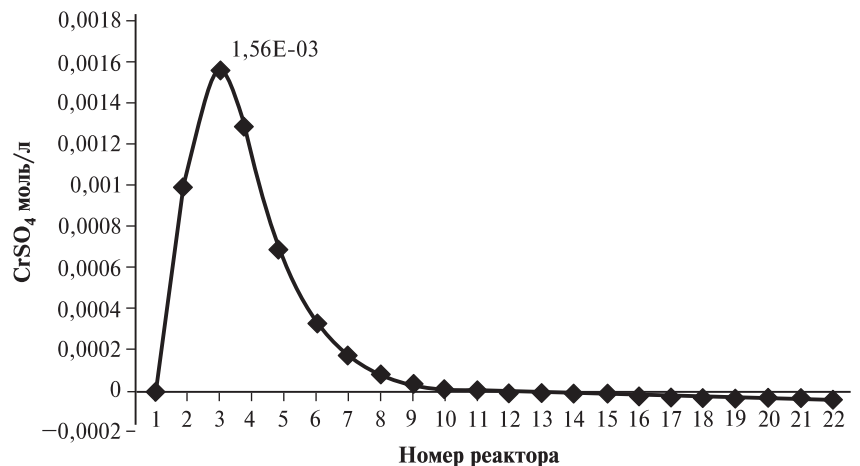


Рис. 2. Результаты расчета выпадения целестина при динамическом смешении

Целестина при максимальном выпадении образует: $0,29 \text{ г/л} \cdot 60\,000 \text{ л/сут} = 17\,400 \text{ г/сут}$, т.е. 17 кг/сут . Эта масса, хотя почти в 10 раз меньше количества выпадающего ангидрита, но достаточно велика. Напомним, что расчет приведен для расолов невысокой минерализации (около 80 г/л). С увеличением минерализации и содержания кальция аналогично будет возрастать и содержание стронция. Такое количество выпадающих сульфатных солей может существенно сократить поровое пространство коллектора.

Снижение проницаемости коллектора из-за сульфатного солеотложения. Приведем расчет изменения коэффициента проницаемости терригенного коллектора на примере выпадения ангидрита и целестина.

Проницаемость пористой среды определяется радиусом поровых каналов (средний размер радиуса пор коллектора 2 мкм), а связь между ними выражается формулой (преобразованная формула Козени–Кармана):

$$r_0^2 = 8k/m,$$

где r — радиус поровых каналов, k — коэффициент проницаемости; m — пористость породы, отсюда

$$k = r^2 \cdot m / 8. \quad (1)$$

Выпадение солей по результатам проведенного моделирования доходит до $2,5 \text{ г/л}$ ангидрита и $0,29 \text{ г/л}$ целестина, что составляет $0,84 \text{ см}^3$ сульфата кальция и $0,07 \text{ см}^3$ сульфата стронция на 1 дм^3 породы при плотности ангидрита $2,96 \text{ г/см}^3$ и целестина $3,96 \text{ г/см}^3$, в сумме $0,91 \text{ см}^3$. Средняя пористость песчаников неокомского коллектора 22% , значит, объем пор в 1 дм^3 породы — $0,22 \text{ дм}^3$. При выпадении из раствора $0,91 \text{ см}^3$ ангидрита и целестина можно считать, что объем порового пространства условно уменьшится на эту величину и будет равен $0,219 \text{ дм}^3$, что составляет 1% от первоначального значения.

Если считать, что объем порового канала выражается как объем цилиндра, радиус которого — средний радиус пор (r), а высота (h) — длина блока породы — 1 дм ($1 \cdot 10^7 \text{ мкм}$), то

$$V_{\text{п}} = \pi \cdot r^2 \cdot h = 1,2 \cdot 10^8 \text{ мкм}^3.$$

Допустим, что объем пор уменьшится на 1% , как и весь объем порового пространства, следовательно, он станет равным приблизительно $1,18 \cdot 10^8 \text{ мкм}^3$, откуда радиус поровых каналов станет равным $1,94 \text{ мкм}$.

Итак, коэффициент проницаемости до выпадения ангидрита и целестина приближенно можно рассчитать по формуле (1)

$$k = 2^2 \cdot 0,22 / 8 = 0,11 \text{ мкм}^2,$$

а после выпадения солей

$$k = 1,94^2 \cdot 0,219 / 8 = 0,1 \text{ мкм}^2.$$

Значит, коэффициент проницаемости снизился приблизительно на $0,01 \text{ мкм}^2$, что на $9,1\%$ меньше начального.

Выводы. 1. Сравнение результатов прогноза выпадения ангидрита в пластовых условиях двумя методами — аналитическим расчетам по Дж.Е. Оддо и М.Б. Томсону и компьютерным моделированием по программе NCh — показало сходимость результатов, т.е. при пластовой температуре ($\sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$) ангидрит выпадает при всех пропорциях смешения.

2. Результаты прогноза отложения целестина аналитическим методом и методом термодинамического компьютерного моделирования различались. Так, аналитический расчет показал вероятность выпадения целестина в пластовых условиях при всех пропорциях смешения, а компьютерное моделирование показало возможность его выпадения до содержания в смеси 55% пластовой воды. При дальнейшем увеличении содержания пластовой воды в смеси отложение целестина прекращается.

3. Компьютерное моделирование позволило рассчитать количество сульфатных солей, которые могут выпасть из 1 л раствора: максимально $2,5$ и $0,29 \text{ г}$ для ангидрита и целестина соответственно.

4. С учетом минимального объема закачиваемой воды (60 т/сут), который необходим для рентабельной добычи, масса образующихся в пласте солей может составлять 150 кг/сут для ангидрита и 17 кг/сут для целестина.

5. Расчет снижения проницаемости коллектора, проведенный с использованием преобразованной формулы Козени–Кармана, показал, что отложение ангидрита и целестина может снизить проницаемость на $9,1\%$.

6. Определение содержания стронция в пластовых водах месторождения показало, что его содержание существенно (126 мг/л) даже при невысокой минерализации ($76,8 \text{ г/л}$) пластовых вод и вносит определенный вклад в сульфатное солеотложение.

7. Рекомендуется определять содержание солеобразующих микрокомпонентов Sr и Ba в пластовых водах нефтяных месторождений, если они представлены хлор-калиевыми рассолами высокой минерализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. 256 с.

Вопросы геологии и перспективы нефтегазоносности Нижнего Поволжья и Каспийского моря / Под ред. А.М. Репей. Волгоград, 2007. 44 с.

Гидрохимические методы анализа и контроля разработки нефтяных и газовых месторождений. М.: ГЕОС, 2007. 244 с.

Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир, 2000. 301 с.

Кащавцев В.Е., Мищенко И.Т. Солеобразование при добыче нефти. М.: Орбита, 2004. 426 с.

Кащавцев В.Е., Мищенко И.Т. Прогнозирование и контроль солеотложений при добыче нефти: Учебное пособие. М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2001. 134 с.

Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. № 6. С. 646–652.

Поступила в редакцию
16.11.2016