

УДК 622.276.66

М.А. Силин, Л.А. Магадова, Л.А. Чирина

Исследование влияния ионов бора и минеральных солей, содержащихся в подтоварной воде, на качество полисахаридных жидкостей ГРП

Одним из наиболее эффективных методов повышения продуктивности добывающих скважин и увеличения приемистости нагнетательных скважин является гидравлический разрыв пласта (ГРП), в результате которого за счет приобщения к выработке слабодренлируемых зон и пропластков увеличивается конечная нефтеотдача пласта.

Большая часть работ по ГРП (примерно 90 %) проводится с применением водного полисахаридного (ПС) геля. Такой гель обладает рядом преимуществ перед применением углеводородной жидкости, что связано, во-первых, с его стоимостью и пожаро-безопасностью, так как вместо товарной нефти или дизельного топлива используется вода, а во-вторых – качество получаемого геля значительно выше [1].

Сшитые жидкости разрыва на водной основе начали применяться с конца 1960-х гг., и до настоящего времени они рассматриваются как основное достижение в технологии ГРП. В качестве сшивателей обычно используются соединения бора. Также известно применение других сшивающих систем на основе алюминия, хрома, меди, марганца, циркония, титана и сурьмы.

Наибольшее использование для получения сшитых жидкостей ГРП находят такие водорастворимые полимеры, как гуаровая смола и модифицированный гуар: гидроксипропилгуар, метилэтилгидроксипропилгуар.

При взаимодействии линейных систем со сшивателем образуются комплексные связи между цепочками полимеров. Это взаимодействие создает сшитую систему, превращая жидкость с низкой вязкостью (линейный гель) в высоковязкий структурированный флюид.

Неоднократное проведение ГРП с использованием растворов полисахаридов, сшитых борсодержащими сшивателями, приводит к тому, что подтоварные воды этих месторождений содержат ионы бора $[B^{3+}]$, концентрация которых постоянно увеличивается, так как ионы бора не удаляются из воды в системе ее подготовки на промысле.

Качество ПС гелей на водной основе существенно зависит как от рецептуры геля, так и от состава используемой воды. В процессе приготовления ПС жидкости ГРП преимущественно используется пресная вода, так как пластовая и подтоварные воды являются проблемными для приготовления геля. Однако применение пресной воды при проведении ГРП часто удорожает процесс и может ухудшить коллекторские свойства пласта из-за набухания глин.

Таким образом, определение негативных факторов влияния состава пластовой и подтоварных вод на качество ПС геля ГРП является актуальной научно-практической задачей, а нейтрализация этих факторов позволит не только значительно упростить технологию ГРП, но и предотвратить осложнения как при проведении процесса, так и при эксплуатации скважины.

Цель научной работы заключалась в проведении следующих исследований: качественного и количественного анализа составов пластовой и подтоварных вод, определения негативных факторов влияния этих составов на качество ПС жидкости ГРП, разработки метода их нейтрализации.

Гидравлический разрыв пласта представляет собой механический метод воздействия на продуктивный пласт, состоящий в том, что порода разрывается по плоско-

Ключевые слова:

бор, пластовые воды, технологические жидкости на водной основе, нейтрализация, полисахаридные загустители, минерализация, борсодержащие сшиватели.

Keywords:

boron, produced water, process fluids, water-based neutralization, polysaccharide thickeners, mineralization, boron crosslinkers.

стям минимальной прочности под действием избыточного давления, создаваемого закачкой в скважину жидкости разрыва с расходом, который скважина не успевает поглощать. Флюиды, посредством которых с поверхности на забой скважины передается энергия, необходимая для разрыва, называются жидкостями разрыва. После разрыва под воздействием давления жидкости трещина увеличивается, возникает ее связь с системой естественных трещин, не вскрытых скважиной, и с зонами повышенной проницаемости. Таким образом, расширяется область пласта, дренируемая скважиной. В образованные трещины жидкостями-песконосителями транспортируют расклинивающий материал (пропант), закрепляющий трещины в раскрытом состоянии после снятия избыточного давления [2].

В практике гидроразрыва большое внимание уделяют технологическим жидкостям, свойства которых определяют динамику роста трещины, перемещение и распределение в ней закрепителя. От правильного выбора жидкости зависят конечная длина закрепления трещины, ее проводимость, а также стоимость.

Современный уровень физической химии, химии полимеров и производства химических реагентов дает возможность специалистам разрабатывать комплексы жидкостей и добавок к ним практически для всех возможных геолого-промысловых условий.

Бесспорно, разнообразие жидкостей гидроразрыва, отвечающих специфическим пластовым условиям, определяет и уровень технологической оснащенности метода гидроразрыва.

С 1968 г. применяются жидкости на основе сшитых гелей, составляющие 35 % всех полимерных жидкостей на водной основе, используемых для воздействия на призабойную зону. Применение сшивающих составов позволяет получить жидкости с требуемыми свойствами. Наиболее часто для жидкостей на основе модифицированных гуаров используют так называемые «боратные сшиватели».

Авторами настоящей статьи предполагается, что при деструкции такого геля в пласте ионы бора переходят в пластовые воды и при многократном проведении ГРП накапливаются там. В связи с этим, очевидно, что бор будет накапливаться сначала в пластовых, а затем и в подтоварных водах, поступающих на приготовление различных технологических жидкостей, в том числе гелей ГРП на основе водораствори-

мых полимеров, что может негативно влиять на качество получаемого геля, уменьшая результативность самого процесса ГРП.

Количественный анализ содержания бора в воде проводился с использованием флуориметрического метода, основанного на взаимодействии ионов бора с хромотроповой кислотой в присутствии трилона Б (маскирующего ионы металлов) с образованием флуоресцирующего комплекса и последующим измерением интенсивности его флуоресценции.

Для определения шестикомпонентного состава воды использовались такие методы аналитической химии, как комплексонометрический, титриметрический, гравиметрический и аргентометрический. Определение элементного состава воды проводилось с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра серии ARL Perform'X.

Полученные результаты химического анализа вод на содержание ионов бора и шестикомпонентный состав представлены в табл. 1, из которой видно, что все воды являются высокоминерализованными. Пластовая вода Ромашкинского месторождения отличается самой высокой общей минерализацией и отсутствием гидрокарбонат-ионов, а подтоварные воды – повышенным содержанием хлорид-ионов. По классификации природных вод В.А. Сулина все анализируемые воды относятся к типу хлоркальциевых.

Согласно данным табл. 1, все воды содержат ионы бора в количестве 3,0–32,8 мг/л. Наименьшее их количество отмечается в пластовой воде.

Для исследования влияния различных минеральных солей, содержащихся в воде, используемой для приготовления ПС геля, на эффективную вязкость сшитой полисахаридной жидкости на водной основе были приготовлены модельные растворы, содержащие различные соли. У полученных растворов измерялась плотность, а после приготовления ПС гелей определялась эффективная вязкость при скорости сдвига 170 с^{-1} . Результаты представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что эффективная вязкость гелей, полученных с использованием воды различного солевого состава, отличается от вязкости геля, приготовленного на дистиллированной воде. Причем гель, приготовленный на растворе, содержащем сульфат натрия, обладает существенно более низкой эффективной вязкостью, а влияние таких солей, как хло-

Таблица 1

**Результаты шестикомпонентного анализа и анализа на содержание ионов бора
в пластовой и подтоварных водах**

Вода Ромашкинского месторождения	Катионы мг-экв/дм ³			Анионы мг-экв/дм ³			В ³⁺ , мг/л	Общая минерализация, г/л
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻		
Пластовая вода	635,2	185,0	3121,4	4762,3	16,5	–	3,0	270,450
КНС* скв. 28346	31,3	12,7	1539,2	1583,1	60,2	0,052	3,4	92,387
КНС скв. 14605	6,6	5,6	688,6	700,8	26,6	0,052	4,8	40,920
КНС скв. 20690	21,4	3,8	450,3	475,5	18,1	0,052	5,6	27,715
КНС скв. 22223	6,6	4,5	552,0	563,1	21,4	0,153	9,9	32,882
КНС скв. 1945	11,4	5,2	634,1	650,7	24,7	0,052	12,2	37,979
КНС скв. 8711	28,7	14,2	1737,9	1780,8	67,7	0,052	14,4	103,941
КНС скв. 18029	13,4	4,0	484,4	501,8	19,1	0,052	16,2	29,275
КНС скв. 12244	28,7	15,1	1843,4	1887,2	71,8	0,052	17,3	110,156
КНС скв. 2301	26,1	7,3	880,1	913,5	34,7	0,052	22,4	53,287
КНС скв. 28433	25,9	9,6	1163,4	1198,9	45,6	0,052	32,8	69,958

* КНС – кустовая насосная станция.

Таблица 2

**Физико-химические характеристики ПС жидкостей,
приготовленных с использованием растворов различного минерального состава**

Вода, используемая для приготовления ПС геля		Эффективная вязкость ПС геля при 20 °С и скорости сдвига 170 с ⁻¹ , мПа·с
состав	плотность при 20 °С, г/см ³	
Вода дистиллированная	0,9982	857,73
CaCl ₂ – 10 г/л	1,0070	714,00
Na ₂ SO ₄ – 10 г/л	1,0073	41,46
KCl – 10 г/л	1,0050	602,71
NaCl – 10 г/л	1,0053	629,21
MgSO ₄ – 10 г/л	1,0084	453,62
MgCl ₂ – 10 г/л	1,0062	415,57

рид кальция, хлорид натрия и хлорид калия на вязкость ПС геля незначительно.

Для приготовления ПС гелей использовались пластовая и подтоварные воды Ромашкинского месторождения, а также модельные растворы с общей минерализацией, соответствующей пластовой и подтоварным водам, но без содержания бора. У исследуемых вод изменялись плотность и pH, а после приготовления ПС гелей определялась эффективная вязкость при скорости сдвига 170 с⁻¹. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Согласно данным табл. 3, высокая общая минерализация пластовой, подтоварных и модельных вод отражается в больших значениях плотности. Значение водородного показателя всех исследуемых вод находится в пределах 6,5–7,5. Также видно, что на пластовой и подтоварных водах, содержащих ионы бора, затворить полисахаридный гель не удастся, так как не происходит гидратации полисахаридного загустителя, а при использовании модельных

растворов ПС гель получается, причем с повышением минерализации наблюдается увеличение показателя эффективной вязкости.

Таким образом, можно сделать вывод, что присутствие ионов бора [В³⁺] в воде негативно влияет на качество ПС геля ГРП.

Для определения минимальной концентрации ионов бора, препятствующей получению ПС геля, в состав растворов солей, а также в модельные растворы дополнительно вводились ионы бора в количестве 0–2 мг/л. На основе полученных результатов были построены графики зависимости эффективной вязкости ПС гелей от содержания ионов бора в воде (рис. 1, 2).

Из рис. 1 видно, что введение ионов [В³⁺] в дистиллированную и слабоминерализованную воду в количестве 0,3–0,5 мг/л приводит к полной потере вязкости получаемого ПС геля.

Согласно рис. 2, минерализация воды значительно нейтрализует отрицательное влияние ионов бора на реологию ПС геля.

Таблица 3

Физико-химические характеристики ПС жидкостей, приготовленных с использованием пластовой, подтоварных и модельных вод

Вода, используемая для приготовления ПС геля для ГРП			Эффективная вязкость ПС геля при 20 °С и скорости сдвига 170 с ⁻¹ , мПа·с
вода Ромашкинского месторождения (общая минерализация воды)	рН	плотность при 20 °С, г/см ³	
Пластовая вода (270,450 г/л)	6,8	1,253	Гидратации ПС загустителя с образованием линейного геля не происходит
КНС (92,387 г/л)	6,7	1,084	
КНС (40,920 г/л)	7,3	1,031	
КНС (27,715 г/л)	6,9	1,020	
КНС (32,882 г/л)	6,7	1,024	
КНС (37,979 г/л)	6,8	1,025	
КНС (103,941 г/л)	6,9	1,092	
КНС (29,275 г/л)	6,7	1,022	
КНС (110,156 г/л)	6,5	1,104	
КНС (53,287 г/л)	6,7	1,038	
КНС (69,958 г/л)	6,8	1,043	
Модельная вода (270,450 г/л), не содержащая ионы [В ³⁺]	6,6	1,253	
Модельная вода (110,150 г/л), не содержащая ионы [В ³⁺]	6,8	1,104	438,03
Модельная вода (55,075 г/л), не содержащая ионы [В ³⁺]	6,7	1,039	249,88
Модельная вода (27,588 г/л), не содержащая ионы [В ³⁺]	6,9	1,020	216,18

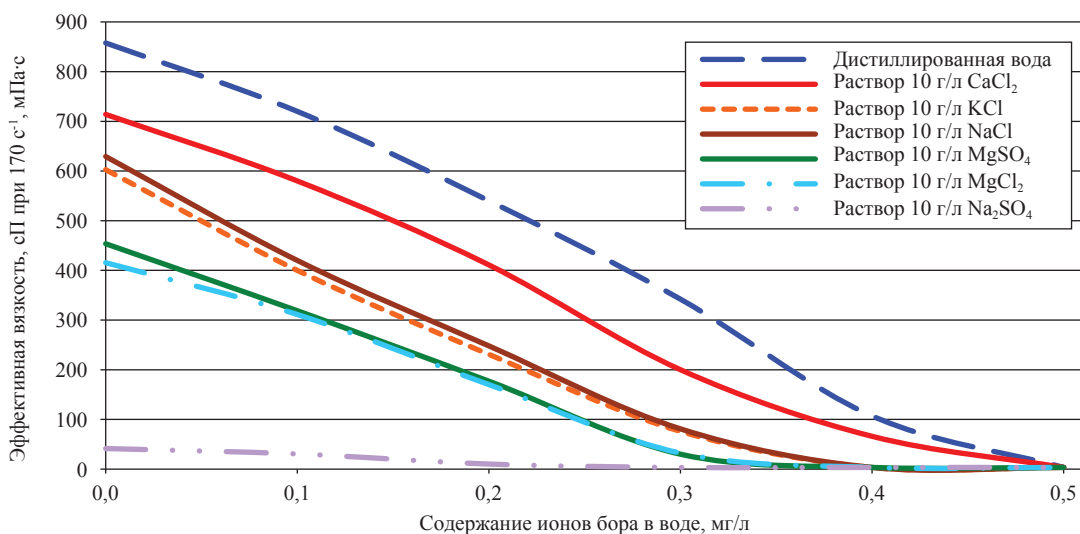


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости полисахаридных гелей, приготовленных с использованием растворов солей, от содержания ионов [В³⁺] в воде

На рис. 3 представлен график зависимости эффективной вязкости ПС геля от общей минерализации модельной воды при различном содержании ионов [В³⁺].

Проанализировав график, можно сделать следующие выводы:

- при повышении минерализации воды, содержащей ионы [В³⁺], до 30–40 г/л вязкость ПС геля резко снижается;

- при дальнейшем росте концентрации солей эффективная вязкость повышается, так как происходит снижение диссоциации многовалентных катионов и их влияние на ПС гель уменьшается;

- с повышением минерализации воды, содержащей 1 мг/л ионов [В³⁺], эффективная вязкость ПС геля возрастает. Наиболее вероятно, что соли образуют с ионами бора водораство-

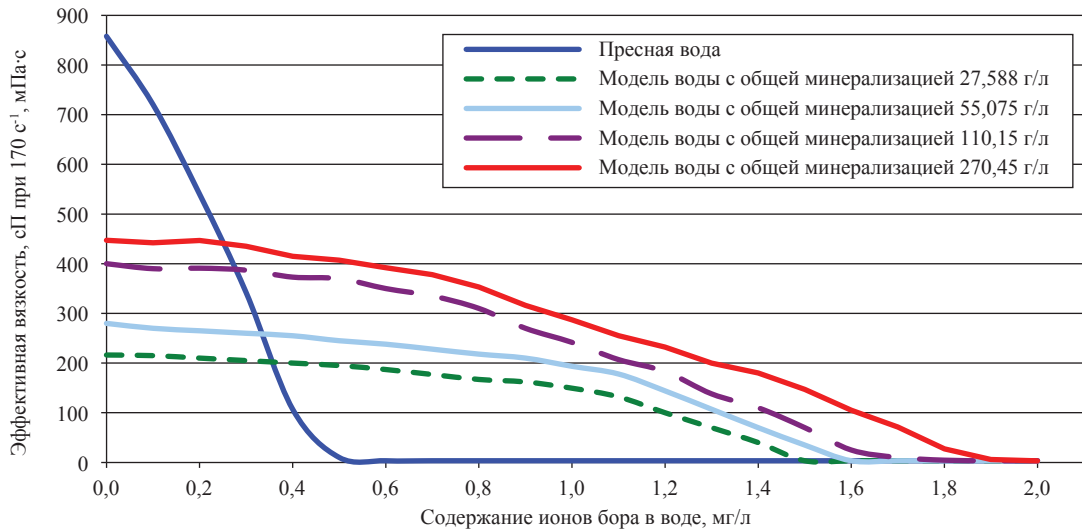


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости полисахаридных гелей, приготовленных с использованием модельных растворов подтоварных вод Ромашкинского месторождения, от содержания ионов [B³⁺] в воде

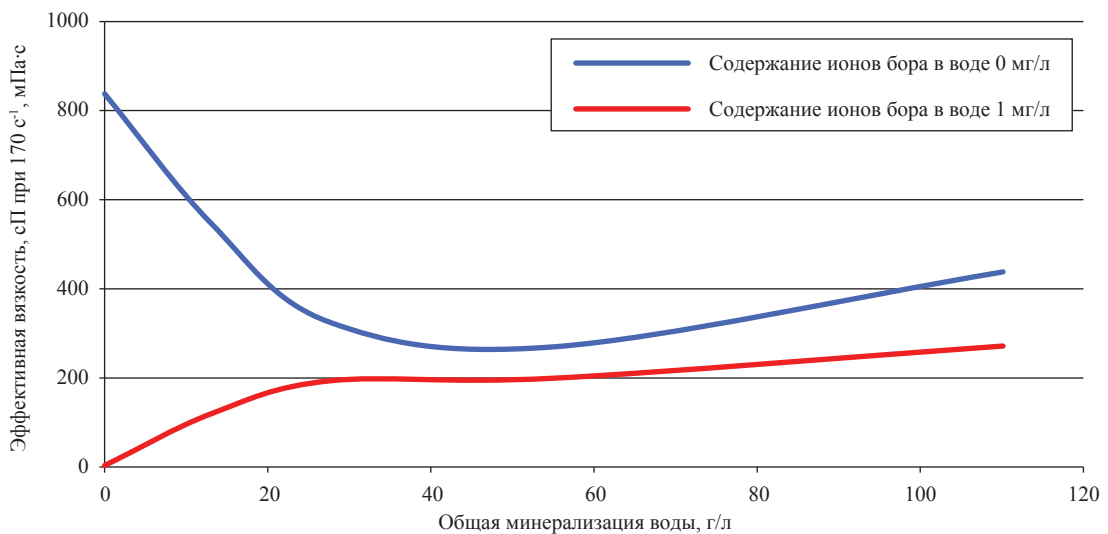


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости ПС геля от общей минерализации модельной воды при различном содержании ионов [B³⁺]

римые комплексные соединения, при этом ион бора теряет свою активность как сшиватель.

Для качественного определения содержания ионов бора в подтоварной воде на промысле была разработана экспресс-методика, сущность которой заключается во взаимодействии борат-иона с глицерином и образовании глицеринборной кислоты. Обесцвечивание бледно-розового раствора содовой вытяжки с индикатором фенолфталеином при добавлении водного раствора глицерина (1:1) доказывает присутствие борат-ионов.

Результаты исследований, представленные выше, доказывают, что минерализованные воды, не содержащие ионы [B³⁺], пригодны для приготовления ПС геля, а использование минерализованных вод, содержащих ионы [B³⁺], для приготовления ПС геля проблематично. Для нейтрализации отрицательного действия ионов [B³⁺] на процесс гидратации полисахарида исследовалось влияние pH среды на качество ПС геля в присутствии ионов [B³⁺]. Установлено, что при pH > 6,5 ионы [B³⁺] реагируют с молекулами полисахарида, и это

Таблица 4

Физико-химические характеристики ПС жидкостей, приготовленных с использованием модельных вод, содержащих ионы бора

Вода, используемая для приготовления ПС геля для ГРП (общая минерализация)	pH	Эффективная вязкость ПС геля при скорости сдвига 170 с ⁻¹ , мПа·с
Модельная вода, (110,150 г/л), содержащая 3 мг/л ионов [B ³⁺]	6,8	Гидратация ПС загустителя с образованием линейного геля не происходит
Модельная вода, (55,075 г/л), содержащая 3 мг/л ионов [B ³⁺]	6,7	
Модельная вода, (27,588 г/л), содержащая 3 мг/л ионов [B ³⁺]	6,9	
Модельная вода, (110,150 г/л), содержащая 3 мг/л ионов [B ³⁺]	5,0	418,15
Модельная вода, (55,075 г/л), содержащая 3 мг/л ионов [B ³⁺]	5,3	233,85
Модельная вода, (27,588 г/л), содержащая 3 мг/л ионов [B ³⁺]	5,5	214,41

препятствует их гидратации, при pH < 6,5 ионы [B³⁺] не взаимодействуют с молекулами полисахарида и не влияют на их гидратацию, при этом образуется линейный гель, который сшивается боратным сшивателем.

На модельных водах, содержащих 3 мг/л бора, после подкисления среды до значений pH 5,0–5,5 затворялись полисахаридные гели. Эффективная вязкость полученных полисахаридных жидкостей представлена в табл. 4.

Согласно данным табл. 4, снижение pH модельных растворов до значения 5,0–5,5 благоприятно влияет на процесс гидратации полисахаридного загустителя с образованием линейного геля, который далее сшивается боратным сшивателем.

Таким образом, для подтоварных вод, содержащих ионы [B³⁺], рекомендуется регулировать pH в пределах 5,0–5,5 путем введения слабых органических кислот (уксусная, лимонная) для обеспечения гидратации полисахарида.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

1. На примере Ромашкинского месторождения установлено, что при многократном проведении ГРП в подтоварной воде накапливаются ионы бора [B³⁺], которые негативно влияют на качество ПС геля ГРП, поэтому для его приготовления используется исключительно пресная вода.

2. Установлено, что при повышении минерализации воды до 30–40 г/л вязкость ПС геля резко снижается, однако при дальнейшем росте концентрации солей эффективная вязкость повышается, так как при этом снижаются диссоциация многовалентных катионов и их влияние на гидратацию ПС геля.

3. Доказано, что введение ионов [B³⁺] в пресную воду в количестве 0,5 мг/л приводит к полной потере вязкости получаемого ПС геля.

4. Доказано, что минерализация частично нейтрализует влияние ионов [B³⁺] на реологические характеристики ПС геля.

5. Разработана экспресс-методика качественного анализа воды на содержание ионов [B³⁺] в подтоварной воде.

6. Предложен метод нейтрализации отрицательного действия ионов [B³⁺] на процесс гидратации полисахарида.

Список литературы

1. Каневская Р.Д. Применение гидравлического разрыва пласта для интенсификации добычи и повышения нефтеотдачи / Р.Д. Каневская, И.Р. Дияшев, Ю.В. Некипелов // Нефтяное хозяйство. – 2002. – № 5. – С. 44–46.
2. Каневская Р.Д. Зарубежный и отечественный опыт применения гидроразрыва пласта / Р.Д. Каневская. – М.: ВНИИОЭНГ, 1998. – С. 3.