УДК 622.276

ГИДРОРАЗРЫВ ПЛАСТА КАК ИСТОЧНИК ЭМИССИИ ТОКСИКАНТОВ В ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

–––––––

LAYER HYDRAULIC FRACTURING AS ISSUE SOURCE TOXICANTS IN UNDERGROUND WATERS

Кокарев Максим Олегович
студент-магистр,
Южно-Российский государственный
политехнический университет им. М.И. Платова
13050465@mail.ru

Семенович Савелий Павлович
студент-бакалавр,
Южно-Российский государственный
политехнический университет им. М.И. Платова
13050465@mail.ru

Аннотация. В статье рассмотрены основные каналы эмиссии токсикантов попутных газов и компонентов жидкости при проведении гидроразыва пласта (ГРП). Приведено их взаимодействие с водой, а также дальнейшее влияние при их использовании и потреблении в промышленности и быту. Описан механизм миграции попутных газов через микротрещины и пустоты в цементном камне и предложено практическое решение задачи для устранения дефекта.

Ключевые слова: гидроразрыв пласта (ГРП), попутные газы, компоненты жидкости ГРП, эмиссия, токсиканты, цементирование скважин.

Kokarev Maxim Olegovich
Undergraduate,
Southern Russian state
polytechnical university of M.I. Platov
13050465@mail.ru

Semenovich Saveli Pavlovich
Student,
Southern Russian state
polytechnical university of M.I. Platov
13050465@mail.ru

Annotation. In article the main channels of issue of toxicants of associated gases and components of liquid when carrying out a layer hydraulic fracturing (GRP) are considered. Their interaction with water, and also further influence at their use and consumption is given in the industry and life. The mechanism of migration of associated gases through microcracks and emptiness in a cement stone is described and the practical solution of a task for defect elimination is proposed.

Keywords: hydraulic fracturing of layer (GRP), associated gases, GRP liquid components, issue, toxicants, cementation of wells.

Введение

В конце 1980-х годов прошлого века технология гидроразрыва пласта в отечественной буровой практике применялась редко и находилась на стадии испытаний. Это объяснялось отсутствием потребности в интенсификации добычи в связи с вводом в разработку крупных нефтяных месторождений Западной Сибири, таких как Лянторское (1978), Приобское (1980) и др.

В последнее десятилетие ситуация кардинально изменилась. Крупные российские компании начали привлекать зарубежных операторов технологии гидроразрыва пласта и осваивать технологию самостоятельно. Это объясняется рядом факторов:

- падение дебита и коэффициента извлечения нефти и газа на старом фонде скважин;
- истощение запасов «легкой нефти» – более 70 % новых месторождений находятся в трудно извлекаемых пластах;
- уменьшение в период с 1960–1980-х г.г. по 2000-ые г.г. средней толщины продуктивных пластов от 20–30 м до 3–5 м;
- проницаемость продуктивных пластов за тот же период уменьшилась в десятки раз [10].

На сегодняшний день ГРП – это единственный способ, применяя который становится возможным экономически рентабельно бурить и вводить в эксплуатацию новые скважины и ремонтировать старые. Технология ГРП предусматривает нагнетание жидкости разрыва под высоким давлением. Жидкость разрыва приготавливается путем смешивания основной фазы (воды или нефти), расклинивающего агента (естественные пески и искусственные керамические или бокситовые проппанты) и специальных химических добавок (стабилизатор глин, загуститель, реагент для снижения показателя фильтрации и трения и др.) [1].

При проведении основного ГРП приготовленная жидкость нагнетается в пласт в среднем под давлением 40 МПа. Трещины, возникающие при гидроразрыве пород, образуются не только в пласте продуктивном, но и в смежных с ним пластах. При этом считается, что если продуктивные пласты залегают на достаточно удаленном расстоянии от водоносных (порядка 1500 м), то газы, содержащиеся в них, не могут мигрировать в водоносные пласты, залегающие на глубине около 150 м.

Однако в промысловой практике ГРП проводится, как правило, многостадийный – порядка 5–10 разрывов, а длина горизонтального участка может достигать 1200 м. В этом случае множество тре-

щин вызывает перераспределение объемов газов и пустот в толще пород. Это вызывает поднятие скоплений попутных газов на большие расстояния и проникновение их в водоносные пласты. Это возникает в особенности при разделении пластов продуктивных и водоносных проницаемыми породами – песками, известняками и карбонатами. Миграция газов через глины затруднена.

Экологическая опасность заключается в том, что в дальнейшем загрязненные пластовые воды могут использоваться в потреблении, в промышленности и быту. Перечень таксикантов, способных проникать в воды, различны в зависимости от месторождения, типа ловушек и состава жидкости ГРП. Механизм миграции газов и фильтрации жидкости ГРП рассмотрим на примере наиболее распространенных попутных составляющих месторождений и типичных компонентов, используемых для приготовления жидкости ГРП.

Попутные газы

Газообразные алканы (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, изобутаны, высшие и др.)

Обладают высокой инертностью и проявляют исключительную неактивность в реакциях. Алканы нерастворимы в воде и, следовательно, при попадании их в пласт происходит насыщение воды пузырьками газов, которые могут высвобождаться на поверхности [2, С. 561–563].

Метановые углеводороды (М.У.) являются сильнейшими наркотиками. Практическое действие М.У. ослабляется ничтожной растворимостью их в воде и крови, вследствие чего необходимы высокие концентрации в воздухе, чтобы создались опасные концентрации в крови. Характерна неустойчивость реакций центральной нервной системы (ЦНС), возникающая под влиянием вдыхания невысоких концентраций паров некоторых М.У. Указаний на возможность химических превращений в организме нет. Кроме того, в определенных концентрациях метановые углеводороды образуют с воздухом взрывчатые смеси [3, С. 20–22].

Диоксид азота NO_2

При растворении в воде NO_2 образуется азотная кислота HNO_3 и оксид азота NO [2, С. 561–563]:

$$6NO_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3 + 2NO.$$

Последствиями отравления NO являются длительное нарушение ассоциативных способностей, ослабление памяти, мышечной силы. Описаны также приступы головных болей, иногда повторяющиеся головокружения при явлениях сердечной слабости [4, С. 138–139].

Что касается азотной кислоты HNO_3, то вода, загрязненная данным токсикантом, в зависимости от концентрации при попадании на кожу вызывает ожоги разной степени, при попадании в глаза – повреждения вплоть до омертвления роговицы. Отравление парами выражается заболеванием от легких бронхитов до отека легких [4, С. 143–145].

Диоксид углерода CO_2

Взаимодействие воды с диоксидом углерода CO_2 протекает по обратимой реакции [2, С. 409–413]:

$$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3.$$

Образуется слабая угольная кислота, которая опасна для слизистых оболочек и пищеварительного тракта человека. Она вызывает раздражение и провоцирует воспалительные процессы, образование язв. Составляющие, на которые распадается кислота, надолго скапливаются в кишечнике.

Сероводород H_2S

Раствор сероводорода H_2S в воде – слабая сероводородная кислота, которая диссоциирует в две ступени [2, С. 459–461]:

$$H_2S \Leftrightarrow H^+ + HS^-;$$

$$HS^- \Leftrightarrow H^+ + S_2^-.$$

Сульфидные и гидросульфидные ионы в организм человека могут проникать только через повреждения в коже. Растворы H_2S в воде могут вызывать покраснения кожи и экземы популезного или пузырькового типа. Попадая в организм, H_2S окисляется и выводится [4, С. 79–84].

Компоненты жидкости ГРП

Объем жидкости, нагнетаемой в пласт, в среднем достигает 30 тыс. м^3. При этом выкачать обратно удается лишь 25–30 %. Таким образом, околоскважинное пространство горизонтального участка вследствие фильтрации под аномальными давлениями насыщается множеством компонентов, добавляемых в жидкость в ГРП. В зависимости от рецептуры жидкости в пластах оказываются тяжелые металлы – барий и мышьяк; керосин, акритонитрил; пластификаторы – ди-(2-этилгексил)-фталат (ДЭГФ); поверхностно-активные вещества (ПАВ) – силикат натрия и др.

Выкачанный после поведения ГРП раствор хранится на поверхности в ямах. Нарушение целостности кожуха, разделяющего жидкость от поверхности, или некачественная его укладка приводит к утечки жидкости. Следует учитывать, что рецептура жидкости ГРП предполагает придание ей высокой вязкости и эффективности вначале процесса и снижение этих свойств по окончании операции. Непосредственно на забое жидкость помимо аномальных давлений подвергается термодеструкции, что также сказывается на ее конечных свойствах в сторону уменьшения вязкости. Таким образом, «отработанный» раствор имеет более высокий коэффициент фильтруемости, чем исходный [11].

Далее жидкая фаза (вода или нефть) в почве, отделяясь от диспергированного в ней расклинивающего агента (естественные пески или искусственные керамические или бокситовые проппанты) и компонентов, придающих суспензии гелеобразную структуру (гуар и его производные), также проникает в пластовые воды.

Вследствие этого в пластовые воды, как указывалось выше, попадают такие токсичные элементы и вещества, как марганец Mn, диэфир [бис-(2-этилгексил)-фталат] фталевой кислоты (ДЭГФ), сульфат бария $BaSO_4$, мышьяк As, гликолевые соединения.

Марганец Mn

В лабораторных условиях марганец Mn взаимодействует с водой при температуре около 150 ºС, поэтому при попадании и взаимодействии с пластовой водой основания не образует [2, С. 518–520].

Действует в особенности на ЦНС, вызывая в ней тяжелые органические изменения. Изменения возникают также в легких, печени, периферической крови [4, С. 498–507].

Ди-(2-этилгексил)-фталат (ДЭГФ)

Является главным представителем класса диэфиров орто-фталевой кислоты, который используется в качестве пластификатора ряда пластмасс [5, С. 36].

Фталаты обладают ограниченной способностью к биоаккумуляции по трофической цепи [5, С. 100]. о-фталаты являются токсикантами, легко проникающими в организм человека через дыхательные пути и кожу с водой, напитками и пищей. о-фталаты большего молекулярного веса, такие как ДЭГФ, ББФ, ДиНФ, ДиДФ ведут к онкологическим заболеваниям, заболеваниям печени, почек, нарушают гормональный фон, ослабляют репродуктивную функцию и нарушают развитие плода. Попадая в организм человека, о-фталаты гидролизуются, образуя токсичные метаболиты [6, С. 15].

Сульфат бария $BaSO_4$

Сульфат бария $BaSO_4$ обладает очень малой растворимостью в воде и выпадает в виде осадка, если ионы бария Ba^{2+} встречаются с ионами SO_4^{2-} [2, С. 393].

Чистый сульфат бария практически не ядовит. Однако при отравлении солью происходит отложение незначительных количеств бария в печени, мозгу, железах внутренней секреции. Больше всего барий откладывается в костях – 65 % всасывающейся дозы [4, С. 352–354].

Мышьяк As

В воде мышьяк не растворим. Как свободный мышьяк, так и все его соединения – сильные яды [2, С. 446].

При попадании в организм, благодаря нерастворимости, мышьяк в чистом виде не вызывает отравления, но может оказаться ядовитым вследствие окисления слюной в мышьяковистый ангидрит As_2O_3. На коже и слизистых оболочках порошкообразный мышьяк вызывает экземы, фолликулиты и изъявления [4, С. 163–164].

Гликоли и глицеролы

Гликоли и глицеролы легко растворяются в воде. Вне зависимости от пути поступления спирты быстро попадают в кровь. Среди многочисленных областей применения гликолей и полигликолей главными являются использование их в качестве добавок для понижения температуры замерзания и для смазок.

Гликоли не представляют серьезной опасности в случае вдыхания паров при комнатной температуре, контакта с кожей или попадании в пищеварительный тракт при обычных условиях. Основная опасность для здоровья связана с глотанием больших количеств этих соединений [7, С. 10–15].

Глицерол является естественным спиртом для живых организмов, но избыточное его поступление в организм может привести к нежелательным функциональным отклонениям, т.к. глицерол связывает молекулы воды и может привести к обезвоживанию вне- и внутриклеточной среды [8].

Миграция газов через трещины в цементном камне. Экологическая безопасность проведения гидроразрыва пласта также зависит от качественного цементирования скважины. Если успешная проводка скважины, вскрытие и опробование пластов дают возможность оценить дебит, коэффициент извлечения и общие физико-химические свойства углеводородов, то от того, насколько качественно произведено цементирование, зависит вся дальнейшая эксплуатация скважины.

Главными проблемами является образование корки на стенках скважины при промывке глинистыми растворами на водной или нефтяной основе и образование гидрофобной углеводородной пленки на обсадной колонне и стенках при промывке растворами на нефтяной основе. При проводке скважины корка и пленка обеспечивают упрочнение пород и уменьшение фильтрации промывочной жидкости в пласт. Однако при цементировании создают сложности. Слабыми местами считаются поверхности контакта «цемент – обсадная колона» и «цемент – глинистая корка». Дело в том, что схватывании цементного раствора глинистая корка и пленка, являясь высокоплотностными коллоидными растворами, не могут обеспечивать прочное сцепление камня с горной породой. Кроме того, из-за различной проницаемости пород, составляющих разрез, толщина их будет варьироваться.

Вследствие этого летучие попутные газы, выделяющиеся при ГРП, имеют возможность подниматься сквозь микротрещины и пустоты в цементном камне до водоносных пластов и, таким образом, попадать в них.

Для обеспечения коаксиальности скважины и обсадной колонны и удаления толщи корки возможно применение центраторов и скребков. Это обеспечивает контакт камня непосредсвенно с породой и распределение одинаковой толщи цемента по всей длине колоны. Однако при использовании

этих инструментов могут возникать осложнения, связанные с прихватами и обвалами. Применение же достаточно сложных многокомпонентных буферных жидкостей, предназначенных для удаления углеводородной пленки, решает эту проблему лишь частично.

Поэтому наиболее эффективным способом повышения качества цементирования скважин при промывке растворами на углеводородной основе (РУО) является применение тампонажных растворов на углеводородной основе. Оптимальными для этой задачи являются эмульсионные тампонажные растворы (ЭТРУО). Впервые растворы такого типа были применены при цементировании 146 мм эксплуатационной колоны в поисково-оценочной скважине № П-2С Медвежьего НГКМ. Жидкость затворения представляла собой обратную эмульсию «вода в масле» со специальной композицией ПАВ, включающей эмульгатор, гидрофобизатор, смачиватель, пластификатор. В качестве буферной жидкости использовалась жидкость затворения тампонажного раствора (обратная эмульсия), утяжеленная кислоторастворимым утяжелителем до плотности 1300 кг/м^3. Проведенные работы показали, что эмульсионные тампонажные растворы на углеводородной основе могут успешно применяться для первичного цементирования обсадных колонн при образовании на них и на стенках скважины гидрофобной пленки [9, С. 78–83].

Заключение

Эмиссия токсикантов в воды на примере рассмотренных троссеров сравнительно меньше, чем при загрязнении их сточными водами предприятий. Однако при сбросе вод в специальные водоемы попадание их в пластовые воды невелико, в то время как при ГРП происходит прямое попадание токсикантов в пластовые воды. Далее такие воды могут представлять опасность при их использовании в промышленности, быту и в особенности в потреблении.

В России технология ГРП активно проводится в последние 5 лет, как правило, при капремонте скважин с целью увеличения коэффициента интенсификация нефти (КИН) и вовлечение в разработку ранее не дренированных участков пластов. Объем нефти, добываемой на месторождениях, разработанных с применением ГРП, сравнительно невелик. Другая ситуация в США и Канаде, где большую долю добываемых углеводородов составляют сланцевые, и в таких условиях ГРП – это единственный способ введения в эксплуатацию новых скважин.

Немаловажное значение имеет технологически правильно производить эту операцию. Аварии, связанные с несоблюдением проектных требований, уже неоднократно происходили, наглядный пример – месторождения в Техасе (США). Произошедшее по факту вызывало аномальные изменения в почве, загрязнение пластовых вод и даже нарушения в биогеоценозах.

Таким образом, проведенный анализ и обобщение теоретических данных позволяют сделать следующие выводы:

1. ГРП – единственный способ, применяя который становится возможным экономически рентабельно в сложных геологических условиях бурить и вводить в эксплуатацию новые скважины. С точки зрения интенсификации и увеличения притока нефти и нефтеотдачи – это лучший способ для капитального ремонта старого фонда скважин. Он позволяет не прибегать к забуриванию множества дополнительных стволов и на несколько процентов увеличить коэффициент извлечения нефти.
2. Жидкости для проведения ГРП – сложные коллоидные растворы, содержащие множество токсикантов. В свою очередь, проводка скважины с использованием ГРП – источник их эмиссии в пластовые воды. Загрязненные воды опасны для потребления и применения их в быту и промышленности.
3. Для минимизации загрязнений пластовых вод необходимо исключить утечки жидкости после их выкачки на поверхность. Также важно произвести качественную изоляцию водоносных пластов, чтобы предотвратить миграцию сопутствующих летучих газов через трещины в цементном камне.
4. ГРП – сложный технологический процесс. Последствия его неграмотного применения могут привести не только к загрязнению пластовых вод, но и нарушить почвы и биогеоценозы. Опыт таких аварий уже имеется. Нельзя допускать роста их числа при увеличении частоты использования ГРП в промысловой практике.

Литература:

1. Третьяк А.Я., Зиновьев В.В., Чихоткин В.Ф., Рыбальченко Ю.М., Чикин А.В. Методы увеличения нефтеотдачи пластов : учеб. пособ. / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск : ЮРГТУ (НПИ), 2005. – 227 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия : учеб. пособ. / под ред. А.И. Ермакова. – М. : Интеграл-Пресс, 2006. – 728 с.
3. Коллектив авторов. Вредные вещества в промышленности. – Л. : Изд-во «Химия», 1971. – Изд. 6-е, испр. – Ч. I. – С. 832.
4. Коллектив авторов. Вредные вещества в промышленности. – Л. : Изд-во «Химия», 1971. – Изд. 6-е, испр. – Ч. II. – С. 624.
5. Азарова И.Н. ВЭЖХ метод определения ди-(2-этилгексил)-фталата для изучения его поведения в экосистеме озера Байкал : дис. … канд. хим. наук. РАН, Сибирское отделение, Лимнологический институт. – Иркутск, 2003.
6. Нестерова В.В. Хромато-масс-спектрометрическое определение эфиров о-фталевой кислоты в воде с микроэкстракционным концентрированием : дис. … канд. хим. наук. ННГУ. – Нижний Новгород, 2016.

7. Маркизова Н.Ф., Гребенюк А.Н., Башарип В.А., Бонитено Е.Ю. Спирты : Токсикология для врачей. – СПб. : ООО Издательство ФОЛИАНТ, 2004. – 112 с.
8. Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5.
9. Кривошей А.В., Ефимов Н.Н. Применение тампонажных растворов на эмульсионной основе для первичного цементирования нефтяных и газовых скважин / материалы XIX международной научно-практической конференции: Реагенты и материалы для строительства, эксплуатации и ремонта нефтяных, газовых и газоконденсатных скважин. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2015.
10. URL : http://www.gazprom.ru (дата обращения 08.03.2017).
11. URL : http://neftegaz.ru (дата обращения 08.03.2017).

References:

1. Tretiak A.Ya., Zinovyev V.V., Chikhotkin V.F., Rybalchenko Yu.M., Chikin A.V. Methods of increase in oil recovery of layers : studies manual / Southern Russian state polytechnical university. – Novocherkassk : YuRGTU (NPI), 2005. – 227 p.
2. Glinka N.L. General chemistry : studies manual / under the editorship of A.I. Ermakov. – M. : Integral-Press, 2006. – 728 p.
3. Group of authors. Harmful substances in the industry. – L. : Himiya publishing house, 1971. – Prod. the 6th, correct – P. I. – P. 832.
4. Group of authors. Harmful substances in the industry. – L. : Himiya publishing house, 1971. – Prod. the 6th, correct – P. II. – P. 624.
5. Azarova I.N. VEZhH a method of definition of di-(2-ethylhexyl)-phthalate phthalate for studying of his behavior in an ecosystem of Lake Baikal : yew. … cand. chem. sci. RAS, Siberian office, Limnological institute. – Irkutsk, 2003.
6. Nesterova V.V. Chromat-mass and spectrometer definition of air o-phthalic acid in water with microextraction concentrating : yew. … cand. chem. sci. UNN. – Nizhny Novgorod, 2016.
7. Markizova N.F., Grebenyuk A.N., Basharip V.A., Boniteno E.Yu. Alcohols: Toxicology for doctors. – SPb. : LLC Publishing House FOLIANT, 2004. – 112 p.
8. Modern problems of science and education. – 2012. – No. 5.
9. Krivoshey A.V., Yefimov N.N. Use of grouting solutions on an emulsion basis for primary cementation of oil and gas wells / materials XIX of the international scientific and practical conference: Reagents and materials for construction, operation and repair of oil, gas and gas-condensate wells. – Vladimir : VlGU publishing house, 2015.
10. URL : http://www.gazprom.ru (date of the address 08.03.2017).
11. URL : http://neftegaz.ru (date of the address 08.03.2017).