

Zjawiska wytrącania siarczanu baru podczas zatłaczania wód w procesie wspomagania wydobycia ropy naftowej ze złoża B3

Michał Gruszka¹, Stanisław Nagy² 

¹ LOTOS Petrobaltic; AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, Kraków

Streszczenie: Artykuł dotyczy problemu tworzenia się osadów siarczanu baru w procesach eksploatacji ropy naftowej na skutek zatłaczania wód w celu podtrzymania ciśnienia złożowego i wspomagania wydobycia kopaliny. Omówiono reakcje chemiczne i warunki termodynamiczne występujące podczas eksploatacji. Opisano podstawy nukleacji i przebieg reakcji krystalizacji soli nieorganicznych wytrącanych z wód tłoczonych do złoża. Opracowano model zmian wskaźników nasycenia SI (*saturation index*) dla wód zatłaczanych. Przedstawiono procesy wytrącania się ropy naftowej na podziemnym złożu B3. Wskazano zagrożenia związane z utratą produktywności w odwiertach eksploatacyjnych oraz utratą chłonności odwiertów iniekcyjnych. Omówiono zjawisko niekontrolowanej krystalizacji barytu w złożu i instalacjach powierzchniowych.

Słowa kluczowe: baryt, siarczan baru, krystalizacja, uszkodzenie formacji, roztwory elektrolitów

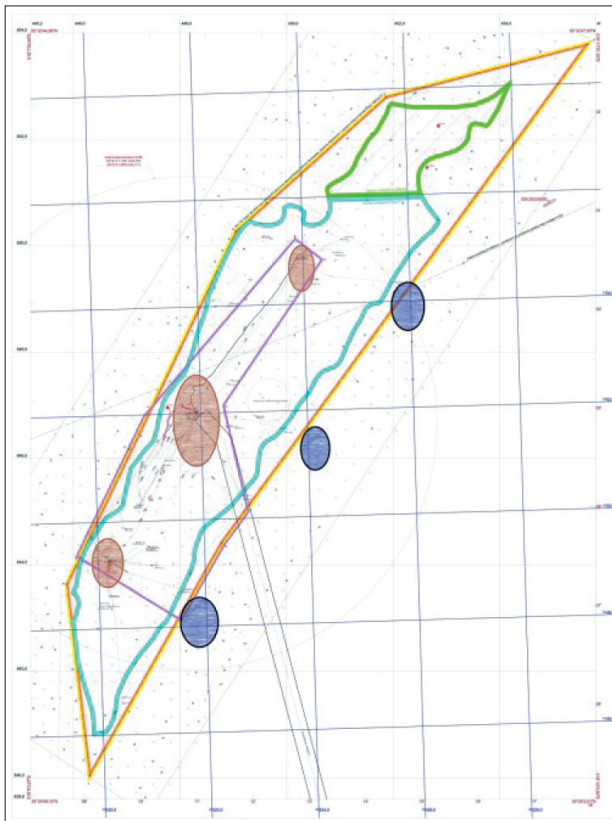
PRECIPITATION OF BARIUM SULPHATE DURING INJECTION OF WATER IN THE WATERFLOODING PROCESS IN THE B3 OIL FIELD

Abstract: This paper refers to a problem of barium sulphate scale precipitation during crude oil production, along with injecting water into the reservoir in order to raise downhole pressure and thus enhance the recovery of oil. Chemical reactions and thermodynamic conditions encountered during hydrocarbon production are discussed. Basics of nucleation and precipitation of inorganic salt from waters injected to reservoir are characterized. saturation index (SI) distribution model of injected waters was created to describe precipitation process with B3 offshore field given as an example. Main risks associated with precipitation are discussed, which are loss of productivity in producers and injectors. Importance of uncontrolled precipitation of barite is being highlighted with respect to reservoir and topside facilities.

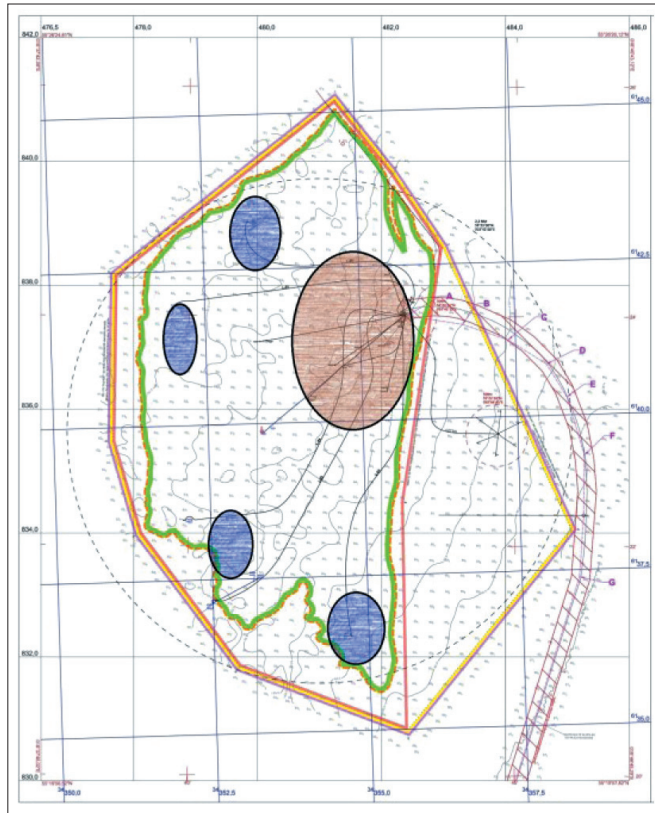
Keywords: barite, barium sulfate, crystallization, formation damage, electrolyte solutions

1. Wstęp

Po zakończeniu eksploatacji złoża ropy naftowej z wykorzystaniem naturalnie nagromadzonej energii złożowej (*primary recovery*) prowadzony jest proces dostarczania energii do złoża przez zatłaczanie wody do formacji (*secondary recovery*). Polega on na wtlaczaniu wody poniżej konturu woda-ropa w celu podniesienia ciśnienia złożowego do wartości powyżej ciśnienia nasycenia (*bubble point pressure*). Strategie rozmieszczenia odwiertów zatłaczających różnią się od siebie i zależą w dużej mierze od kształtu złoża, obecności uskoków uszczelniających oraz wybranej metody odwiercania otworów produkcyjnych (Craig 1971). Na rysunkach 1 i 2 pokazano dwa schematy odwiertów zatłaczających. Złoża B3 i B8 znajdują się bardzo blisko siebie, jednak – z uwagi na całkowicie odmienny kształt i sposób wiercenia na początku zagospodarowania – końcowy układ odwiertów produkcyjnych i zatłaczających jest zupełnie inny.



Rys. 1. Złoże B3: brązowe obszary – odwierty produkcyjne, niebieskie obszary – odwierty zatłaczające



Rys. 2. Złoże B8: brązowe obszary – odwierty produkcyjne, niebieskie obszary – odwierty zatłaczające

Zatłaczanie wody do złoża jest procesem złożonym i skomplikowanym z uwagi na współzachodzące zjawiska hydro- i termodynamiczne w odwiertach oraz w samej formacji. Jednym z największych zagrożeń procesowych jest mieszanie się wody złożowej i morskiej, w szczególności w przypadku złóż, w których ilość wody wydobytej jest niewystarczająca do podniesienia ciśnienia złożowego (Collins 1975). Wówczas zachodzi konieczność zatłaczania wody morskiej.

2. Zjawiska wytrącania się minerałów w procesie eksploatacji złóż naftowych (*scaling*)

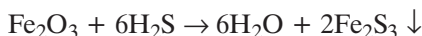
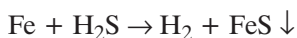
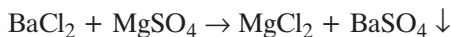
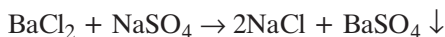
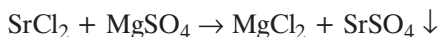
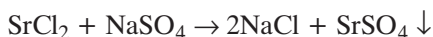
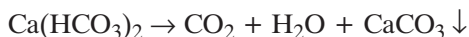
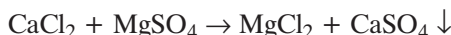
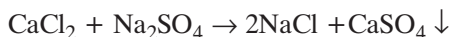
Zjawisko wytrącania się, migracji i depozycji osadów podczas eksploatacji złóż węglowodorów jest powszechne z uwagi na towarzyszące kopalinom wysokozmineralizowane solanki.

Wyróżnia się trzy zasadnicze mechanizmy powstawania osadów w warunkach złożowych (Jordan i Mackay 2005):

- 1) samoczynne wytrącanie się z wody złożowej pod wpływem zmiany warunków ciśnienia/temperatury,
- 2) mieszanie wody złożowej i morskiej wskutek zatłaczania do aquifera,
- 3) odparowanie rozpuszczalnika.

W pierwszym przypadku najczęściej spotykanym produktem jest węglan wapnia (CaCO_3). Tworzy się on, gdy wraz z migracją płynów złożowych w kierunku powierzchni spada ciśnienie, a także wytrąca się na instalacjach produkcyjnych na skutek gwałtownych wzrostów temperatur (np. wymienniki ciepła, kotłownie).

Collins (1975) wymienił najczęściej spotykane w przemyśle ropno-gazowym osady, które mogą się wytrącić z wody produkcyjnej, morskiej lub ich mieszaniny:



Siarczan baru (inaczej baryt, BaSO_4) powstaje natomiast w dogodnych warunkach ciśnienia i temperatury, przy obecności kationów baru z wody złożowej oraz anionów siarczanowych, w które bogata jest woda morska, często zatłaczana do złóż w celu podtrzymania ciśnienia złożowego. Na rysunkach 3 i 4 zamieszczono przykładowe zdjęcia osadu siarczanu baru zebranego z instalacji produkcyjnych i oczyszczonego z węglowodorów w laboratorium (rys. 3) oraz wytrąconego w rdzeniu piaskowcowym (rys. 4).

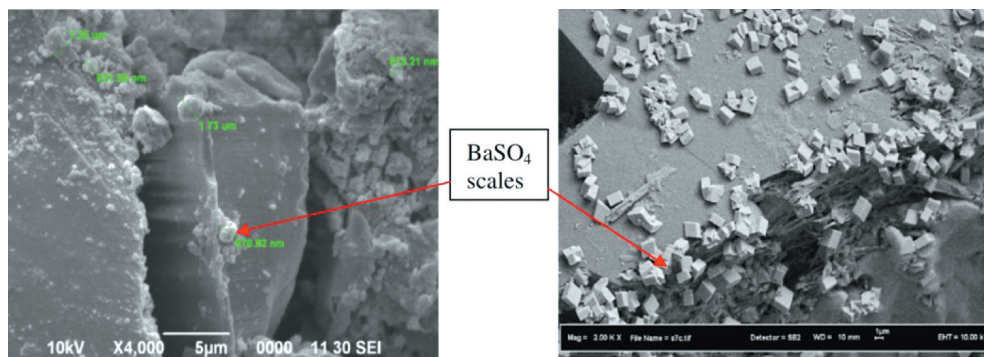
Istnieje szereg miejsc w złożu, jak również elementów instalacji służących do wydobywania ropy i gazu otworami wiertniczymi, w obrębie których może pojawić się osad siarczanu baru (Bader 2007). Związek ten może się osadzać:

- w zbiornikach przed pompami zatłaczania, w których następuje mieszanie wód;
- w odwiertach zatłaczających przy kontakcie z płynami złożowymi;
- w złożu, gdy woda zatłaczana wypiera z przestrzeni porowej płyn złożowy;
- w złożu, w miejscach mieszania się wody złożowej i morskiej;

- w strefie mieszania wód złożowych o różnym składzie;
- na powierzchni, na manifoldzie, w miejscu łączenia się przepływów z kilku otworów;
- w instalacjach powierzchniowych podczas separacji węglowodorów od wody;
- w odwiertach do utylizacji wody złożowej, jeśli takie są elementem instalacji.



Rys. 3. Czysty siarczan baru na filtrze



Rys. 4. Zdjęcia SEM siarczanu baru

Źródło: BinMerdhah (2012)

Siarczan baru stanowi duże wyzwanie podczas eksploatacji ropy naftowej i gazu ziemnego z uwagi na swoją znikomą rozpuszczalność w wodzie – $1,04 \cdot 10^{-5}$ mol/l w 25°C (Rosseinsky 1958). Jest też praktycznie niepodatny na działanie konwencjonalnych rozpuszczalników. Może doprowadzić do drastycznego obniżenia przepuszczalności w strefie przyodwiertowej podczas lokalnie występujących spadków ciśnienia, zmniejszając tym samym produktywność otworów. Ponadto procesem współwystępującym podczas tworzenia się siarczanów baru i strontu jest wytrącanie się radu, naturalnie występującego w skorupie ziemskiej (Krishnan i in. 1994). Jest to niebezpieczne dla

personelu firm zajmujących się wydobywaniem węglowodorów i generuje dodatkowe koszty związane z koniecznością wykonania badań i utylizacji odpadów.

3. Kinetyka reakcji krystalizacji siarczanu baru w wodach złożowych

Warunkiem koniecznym wytrącenia się soli z roztworu wodnego (solanki złożowej) jest dodatnia wartość wskaźnika nasycenia SI (*saturation index*) (Paces 1972, Macioszczyk 1987, Söhnel i Garside 1992), który jest zdefiniowany jako:

$$SI = \log_{10} \frac{IAP}{KT} \quad (1)$$

gdzie:

IAP (*ion activity product*) – iloczyn aktywności składnika w roztworze (opisuje aktualny stan odchylenia od równowagi termodynamicznej przez wprowadzenie rzeczywistych współczynników aktywności substratów),

KT – stała równowagi reakcji dla danej soli, w określonej temperaturze.

Dla przykładowej reakcji:



$$KT = (a_B)^b \cdot (a_D)^d \quad (3)$$

gdzie a oznacza współczynnik aktywności, KT może być także wyznaczana ze wzoru:

$$\ln KT = -\Delta G^0 / RT \quad (4)$$

Współczynniki scharakteryzowane powyżej nie uwzględniają kinetyki reakcji i wzrostu kryształów ani interakcji jonów, lecz z termodynamicznego punktu widzenia oznaczają:

- SI < 0 – roztwór nienasycony, tendencja w kierunku reakcji rozpuszczania,
- SI = 0 – roztwór nasycony, równowaga reakcji rozpuszczania/wytrącania,
- SI > 0 – roztwór przesycony, tendencja w kierunku reakcji wytrącania.

Gry roztwór jest przesycony, pierwszy etap zachodzących przemian fazowych określa czas indukcji (*induction time*) (Söhnel i Mullin 1988). Jest to suma czasu potrzebnego na uformowanie tzw. zarodka krytycznego (*critical nuclei*) i czasu potrzebnego na jego wzrost do rozmiarów możliwych do wykrycia (zwykle kilka mikrometrów).

Po osiągnięciu przesylenia i upływie czasu indukcji kolejnym istotnym etapem jest nukleacja (inaczej zarodkowanie). Dzieli się ona na pierwotną i wtórną (Kondepudi i in. 1990). Pierwsza z wymienionych nie jest spowodowana obecnością innego zarodka w przeciwieństwie do wtórnej. Zarodkowanie pierwotne dzieli się dodatkowo na homogeniczne i heterogeniczne.

Nukleacja homogeniczna wymaga dużej ilości wolnej energii, co jest jednoznaczne z wysokim przesyleniem roztworu (Kaldis 1974). Jest ona trudna do osiągnięcia nawet w warunkach laboratoryjnych (Nancollas i Purdie 1963).

W warunkach złożowych występuje nukleacja heterogeniczna, do której zajścia niezbędna jest obecność w wodzie złożowej stałych zanieczyszczeń (w tym przypadku cząstek zawieszonych, tzw. *suspended solids*) (Nancollas i Liu 1975). Nukleacja zachodzi także na chropowatych powierzchniach. Takie warunki zmniejszają minimalną energię wymaganą do zajścia przemiany fazowej, co spowodowane jest przyleganiem na skutek absorpcji migrujących w roztworze składników jonowych do powierzchni takich zanieczyszczeń. Łączą się one w sieć krystaliczną wiązaniami jonowymi, tworząc strefy wzrostu kryształów.

Nancollas i Purdie (1963) przeprowadzili szereg eksperymentów, w których do roztworu przesyconego jonami Ba^{2+} i SO_4^{2-} dodawano ze stałą wydajnością wyhodowane zarodki kryształów barytu. Prędkość zachodzącej reakcji mierzono konduktometrycznie. Okazało się, że po pierwszej fazie wzrostu (ok. 1–25% czasu trwania reakcji) następuje kolejna, możliwa do opisanego równaniem:

$$-\frac{dm}{dT} = k(m - m_0)^2 \quad (5)$$

gdzie:

m – stężenie siarczanu baru w czasie T ,

m_0 – stężenie w stanie równowagi termodynamicznej,

k – stała szybkości reakcji (krystalizacji).

Pierwsza faza wzrostu również może być opisana przez równanie (5), lecz jedynie w przypadku niskiego stopnia przesylenia roztworu. Warto zauważyć, że kinetyka procesu krystalizacji nie zależy od dynamiki przepływu, a więc od wydatków zatłaczania/produkcji w otworach wiertniczych.

Fundamentalny wpływ na to, czy w ogóle nastąpi przemiana fazowa w postaci wytrącenia się ciała stałego z roztworu, ma oczywiście wartość wskaźnika nasycenia składników w roztworze. Nancollas i Liu (1975) podkreślają jednak, że takie czynniki jak ogólna ilość jonów rozpuszczonych czy też obecność substancji pozornie niebiorących udziału w reakcji mają fundamentalny wpływ na jej przebieg, a więc także na końcowy kształt czy też rozmiar kryształów powstałych w jej wyniku.

4. Wybrane modele termodynamiczne procesu krystalizacji

Jedne w pierwszych równań pozwalających z pewną dokładnością wyznaczyć współczynniki aktywności poszczególnych jonów w roztworze, a zatem odchylenie od roztworu doskonałego, zostały zaproponowane przez Debye'a i Hückla (1923). Model ten jest stosowany dla mieszanin o niskich stężeniach i zawierających bardzo symetryczne cząsteczki (np. Na^+ , Cl^-). Model zakłada również pełną dysocjację wszystkich składników oraz brak oddziaływania rozpuszczalnika, co jest dużym uproszczeniem.

Rozszerzenie powyższych równań o możliwość przeprowadzenia obliczeń dla wyższych stężeń sformułował Davies (1962). Model ten zawiera jednak relatywnie duże błędy w odniesieniu do roztworów, w skład których wchodzi jony o wyższych ładunkach.

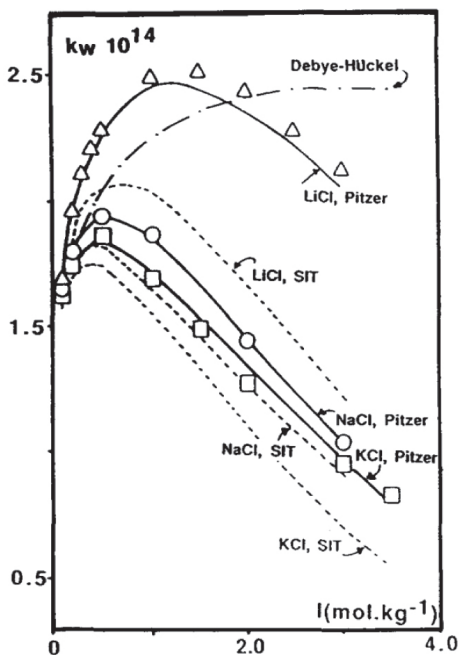
Teoria interakcji jonów SIT (*specific ion interaction*), opisana m.in. przez Bronsteda (1922) oraz Guggenheima i Turgeona (1955), jest jednym z dwóch powszechnie stosowanych, obok równań Pitzera (1991), narzędzi służących do wyznaczania współczynników aktywności jonów w roztworach o znacznie wyższych stężeniach niż w przypadku modelu Debye'a i Hückla. Proponuje ona modyfikację równań opartą na wprowadzeniu współczynników interakcji pomiędzy jonami występującymi w roztworze. Wartości współczynników interakcji wyznacza się dla każdej pary oddziałujących na siebie jonów, co umożliwi uzyskanie dokładniejszych wyników w większym zakresie warunków brzegowych.

Teoria SIT może być stosowana w odniesieniu do roztworów o wysokich stężeniach molalnych, do 8–10 mol/kg, lecz powyżej tej wartości zachodzą odchylenia od wyników prac eksperymentalnych, najprawdopodobniej spowodowane tym, że przy dużych stężeniach, na skutek zmniejszonych odległości pomiędzy cząsteczkami, występują dodatkowe siły oddziaływania między nimi (Sipos 2008).

Najbardziej znanym i powszechnie stosowanym modelem opisującym zachowanie jonów w roztworach wodnych jest model Pitzera (1991). Pitzer podał szereg doświadczalnych i teoretycznych równań uwzględniających interakcje pomiędzy jonami, jak również jonami i rozpuszczalnikiem. Parametry Pitzera pozwalają na dokładniejsze dopasowanie współczynników aktywności niż omówiona powyżej teoria SIT (Grenthe i in. 1997).

Poziom dopasowania współczynników aktywności wyznaczonych za pomocą teorii SIT i Pitzera był porównywany m.in. przez Elizalde i Aparicio (1995). Rezultaty opracowano w formie zestawienia wartości stałej autodysocjacji wody k_w dla elektrolitów LiCl, NaCl i KCl w funkcji molalności (rys. 5).

Wykres wskazuje, iż dla niskich stężeń wszystkie modele z dużą dokładnością odzwierciedlają wartości doświadczalne. Dla wysokich wartości molalności równania Pitzera są polecane z uwagi na najmniejsze błędy oszacowania SI.



Rys. 5. Stała autodysocjacji wody k_w w funkcji molalności I [mol.kg^{-1}]

Źródło: Elizalde i Aparicio (1995)

5. Mieszanie się niekompatybilnych wód podczas procesu zatłaczania do złoża ropy naftowej

Zatłaczanie wody morskiej do warstwy wodonośnej (aquifera), jako jedna z najpopularniejszych metod wtórnych eksploatacji, jest niezbędne w celu podtrzymania eksploatacji węglowodorów w formacjach, których ciśnienie złożowe zaczęło spadać poniżej ciśnienia nasycenia (*bubble point pressure*). Proces eksploatacji złoża ropy naftowej często w pierwszej fazie nie charakteryzuje się znaczącym wydobywaniem wody złożowej towarzyszącej wydobywanej ropie naftowej, dlatego w przypadku złóż ropy naftowej eksploatowanych z dna morza wykorzystuje się do nawadniania złoża wodę morską. Takie działanie stwarza ryzyko wystąpienia zjawisk niekompatybilności wód zatłaczanych i złożowych. Niekompatybilność wód powoduje m.in. wytrącanie się minerałów z wód.

Wody złożową i morską można nazwać niekompatybilnymi, jeżeli wywołują zmianę równowagi chemicznej w porach formacji złożowej na skutek współwystępowania kationów metali np. Ba^{2+} i Ca^{2+} (przeważnie w wodzie złożowej) oraz anionów SO_4^{2-} i CO_3^{2-} (zwykle w dużych stężeniach w wodzie morskiej) (BinMerhdah i Mohd Yassin 2008). Wodami kompatybilnymi można więc nazwać takie, które w wyniku mieszania się nie indukują reakcji chemicznych pomiędzy rozpuszczonymi w nich związkami (Collins 1975).

Na temat zagadnienia niekompatybilności wód złożowych i morskich opublikowano szereg prac (m.in. Dobrzyński 2006, Jakubowicz 2010, Lewkiewicz-Małysa i Winid 2011).

Istnieją sposoby zminimalizowania wspomnianego efektu niekompatybilności wód. Do najważniejszych należą:

- dodawanie inhibitora do zatłaczanej wody (Kandarpa i Vetter 1981, Vetter i in. 1982),
- odsiarczanie wody morskiej przed zatłoczeniem przez specjalnie zaprojektowane instalacje membranowe (Davis i McElhiney 2002).

Interakcje pomiędzy niekompatybilnymi wodami nie są jedynym czynnikiem mającym wpływ na wytrącanie się osadów w złożu. Skład chemiczny skały w kontakcie z wodą również oddziałuje na równowagę chemiczną znajdujących się w niej płynów (Zohorian i in. 2016).

6. Uszkodzenie formacji w strefie przyodwiertowej

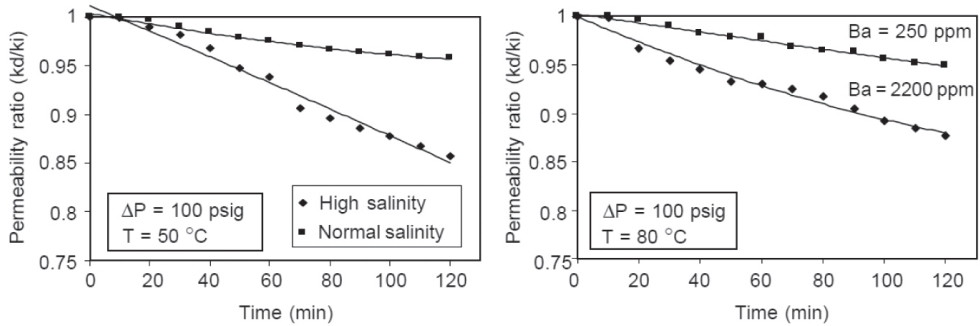
Skutkiem wytrącania się siarczanu baru (i innych osadów trudno rozpuszczalnych) jest uszkodzenie formacji w wyniku redukcji porowatości i przepuszczalności w miejscu wystąpienia reakcji. Jeśli zjawisko to zachodzi w strefie zlokalizowanej z dala od odwiertów produkcyjnych, to jego wpływ na produktywność będzie pomijalny. Często jednak zachodzi ono w strefie przyodwiertowej oraz w wyposażeniu wgłębny z powodu:

- obecności w złożu stref o wysokiej przepuszczalności poziomej, co skutkuje szybszym, niż zakładano, przebiegiem tej wody w otworze produkcyjnym, a zatem mieszaniem się tych wód bezpośrednio w rurkach wydobywczych;
- naturalnej depresji ciśnienia, a więc spadku ciśnienia dynamicznego w trakcie eksploatacji płynu z otworu, co może obniżyć rozpuszczalność większości soli nieorganicznych w wodzie.

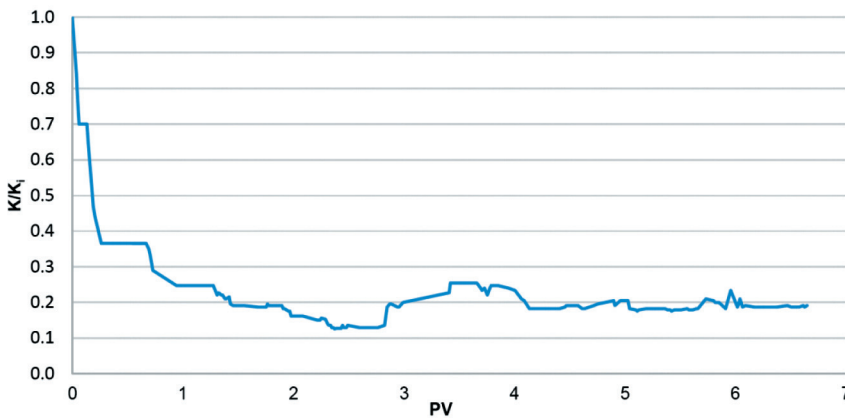
Przepuszczalność skały zbiornikowej może zostać obniżona na skutek (Allaga i in. 1992):

- wytrącenia się kryształów, które osadzają się na ściankach porów;
- grupowania się ze sobą wytrąconych kryształów (agregacja) blokujących kanały w przestrzeni międzyporowej;
- powstania pojedynczych kryształów blokujących przestrzeń międzyporową.

Zakres uszkodzenia formacji może się różnić w zależności od rodzaju skały, pierwotnych parametrów zbiornikowych, stężeń jonów tworzących osad czy warunków termo- i hydrodynamicznych. W literaturze podawane są spadki przepuszczalności rzędu od 15–25% (rys. 6) do nawet 80–90% (rys. 7) (BinMerdhah i Mohd Yassin 2008).



Rys. 6. Spadek przepuszczalności w funkcji czasu dla różnych temperatur i stężeń baru
Źródło: BinMerdhah i Mohd Yassin (2008)



Rys. 7. Spadek przepuszczalności w funkcji objętości wody przetłoczonej przez rdzeń
(PV – pore volume)
Źródło: Zohoorian i in. (2016)

Modelowanie przebiegu obniżania wskaźnika produktywności PI (*productivity index*) odwiertów na skutek wytrącania się osadów siarczanowych można przeprowadzić, korzystając z dwóch wyznaczonych doświadczalnie współczynników (Caregeorgos i in. 2008):

- 1) współczynnika kinetycznego λ opisującego szybkość przebiegającej reakcji, wyznaczonego na podstawie prawa działania mas (reakcja 2. rzędu) i krzywych przebiecia podczas włączania jednocześnie wody morskiej i złożowej do rdzenia w ściśle określonych warunkach ciśnienia i temperatury;
- 2) współczynnika uszkodzenia formacji (*skin effect*) β wskazującego, w jakim stopniu została obniżona przepuszczalność, ustalonego na podstawie testów.

Civan (2015) zaproponował kilka metod monitorowania uszkodzeń strefy przyodwiertowej i przeciwdziałania im. Do najważniejszych należą próby terenowe, w szczególności dynamiczne testy odwiertów, przeprowadzane w celu skontrolowania, czy pojawiła się degradacja parametrów porowatości, przepuszczalności bądź zwilżalności.

Dodatkowo powinno się wykonywać próby laboratoryjne na rdzeniach potwierdzające przyczynę obniżenia wskaźnika produktywności.

7. Wytrącanie siarczanu baru na przykładzie złoża ropy naftowej B3

Złoże B3 położone jest w polskiej strefie ekonomicznej Morza Bałtyckiego i zostało odkryte w 1981 roku. Tworzą go zwięzłe piaskowce kambryjskie o umiarkowanej porowatości i przepuszczalności. Eksploatacja złoża ropy trwa od 1994 roku, a od roku 2001 obserwuje się dopływ wody złożowej do odwiertów eksploatacyjnych. Wydobyta woda złożowa jest oczyszczana i utylizowana. Od 2012 roku prowadzone jest ponowne zatłaczanie wydobytej wody z formacji złożowej.

W 2017 roku zaobserwowano pierwsze symptomy pojawiania się substancji stałej w jednym z odwiertów w południowej części złoża (B3-8). Rozpoczęto regularne pobieranie próbek z głowicy tego odwiertu. Wykonano analizy XRD, które wykazały około 98% siarczanu baru w zebranych osadzie.

W celu oceny potencjału termodynamicznego wody złożowej B3 do tworzenia osadu bez mieszania z wodą morską użyto oprogramowania firmy OLI – Studio Scale-Chem wersja 11.0.1.9 (Anderko i in. 2018). Wykorzystano wbudowany model termodynamiczny MSE-SRK. Jest on połączeniem modelu MSE (*Mixed Solvent Electrolyte*), wykorzystującym zmodyfikowane równanie HKF dla elektrolitów, z równaniem stanu Soavego–Redlicha–Kwonga (Soave 1972). Potencjał chemiczny i -tego składnika oblicza się za pomocą wzoru:

$$\mu_i^L = \mu_i^{L,0,x}(T, P) + RT \ln x_i \gamma_i^{x,*}(T, P, x) \quad (6)$$

gdzie:

$\mu_i^{L,0,x}(T, P)$ – potencjał chemiczny w warunkach standardowych z równania HKF (Helgeson i in. 1981),

x_i – ułamek molowy,

$\gamma_i^{x,*}(T, P, x)$ – współczynnik aktywności.

W odniesieniu do fazy gazowej oraz ropy naftowej oprogramowanie do wyznaczania potencjału chemicznego składnika i korzysta ze zmodyfikowanego równania Soavego–Redlicha–Kwonga (Soave 1972):

$$\mu_i^G = \mu_i^{G,0}(T) + RT \ln \frac{P y_i \phi_i(T, P)}{P^0} \quad (7)$$

gdzie:

$\mu_i^{G,0}(T)$ – potencjał chemiczny czystego składnika i w stanie gazu doskonałego,

y_i – ułamek molowy,

$\phi_i(T, P)$ – współczynnik lotności gazu,

P – ciśnienie mieszaniny (suma ciśnień parcyjnych),

P^0 – ciśnienie 1 atm.

Model ten jest dostosowany do obliczeń wykonywanych dla przemysłu ropy i gazu.

Składy wód morskiej i złożowej przyjęte do obliczeń zostały oznaczone laboratoryjnie w 2008 roku (tab. 1). Rezultaty symulacji dotyczących samej wody złożowej przedstawiono w tabeli 2. Obliczenia przeprowadzono przy założeniu zakresu ciśnień 1–400 barów oraz temperatur 0–60°C. Celem było wyznaczenie współczynników rozpuszczalności siarczanu baru i obserwacja zmian ich wartości.

Tabela 1
Skład wody morskiej i złożowej

	Woda morska	Woda złożowa
Parametry fizyczne		
pH – pomiar w 25°C	7,83	5,53
Gęstość – pomiar w 23,8°C [kg/l]	1,0038	1,0986
Aniony [mg/l]		
Chlorki	4124,0	87 074,0
Siarczany	581,0	32,0
Bromki	14,5	879,0
Fosforany	0,0	6,0
Wodorowęglany	32,6	95,0
Kationy [mg/l]		
Sód	2232,0	25 260,0
Potas	83,0	490,0
Wapń	107,0	22 451,0
Magnez	274,0	2966,0
Stront	1,7	565,0
Bar	<0,1	51,0
Żelazo	<0,1	123,0
Miedź	<0,3	2,2
Cynk	0,0	2,2
Mangan	0,0	22,0
Glin	<0,3	10,0
Neutralne [mg/l]		
Dwutlenek węgla	3,5	132,0
Krzemionka	0,5	0,0
TDS [mg/l]		
Suma	7539	144 964

Tabela 2
Wartości wskaźników nasycenia SI dla wody złożowej B3
w danym zakresie ciśnień i temperatur

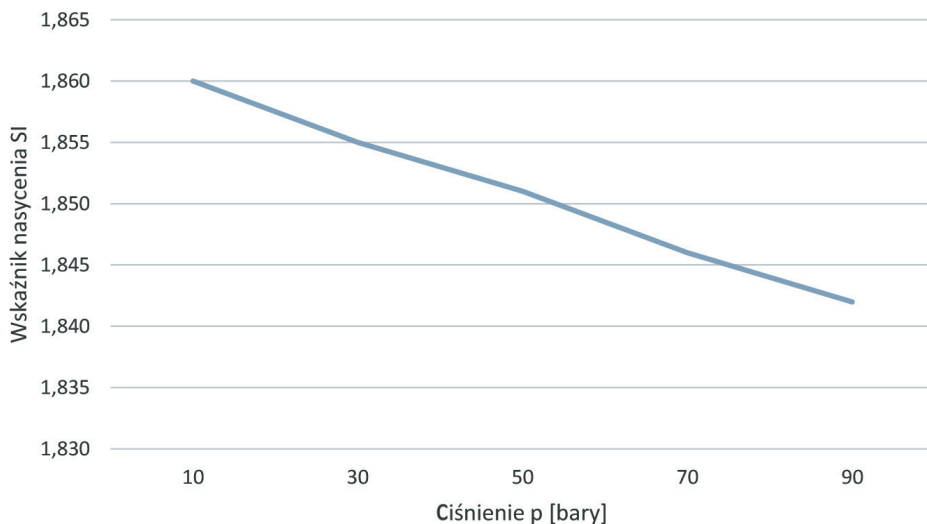
Ciśnienie p [bary]	Temperatura T [°C]						
	0	10	20	30	40	50	60
1	1,174	0,985	0,821	0,673	0,538	0,412	0,292
100	1,141	0,960	0,801	0,658	0,526	0,403	0,288
200	1,106	0,935	0,782	0,644	0,516	0,396	0,283
300	1,071	0,911	0,765	0,631	0,507	0,391	0,279
400	1,039	0,888	0,749	0,620	0,500	0,386	0,276

Z symulacji wynika, że woda złożowa B3 ma potencjał do wytrącania siarczanu baru bez mieszania się z inną wodą. Zjawisko to może zachodzić w szczególności w instalacji powierzchniowej. Fakt ten wyjaśnia, dlaczego w odwiertach eksploatacyjnych, w których nie dochodziło do przebicia wody morskiej ani mieszania wód, nie stwierdzano osadów. Maksymalna wartość wskaźnika nasycenia wynosi $SI = 1,174$ i występuje dla ciśnienia $p = 1$ bar oraz temperatury $T = 0^\circ\text{C}$. Powyższy rozkład wskazuje również, że krystalizacja barytu zależna jest w dużej mierze od temperatury, a prawie w ogóle nie zmienia się wraz ze zmianą ciśnienia.

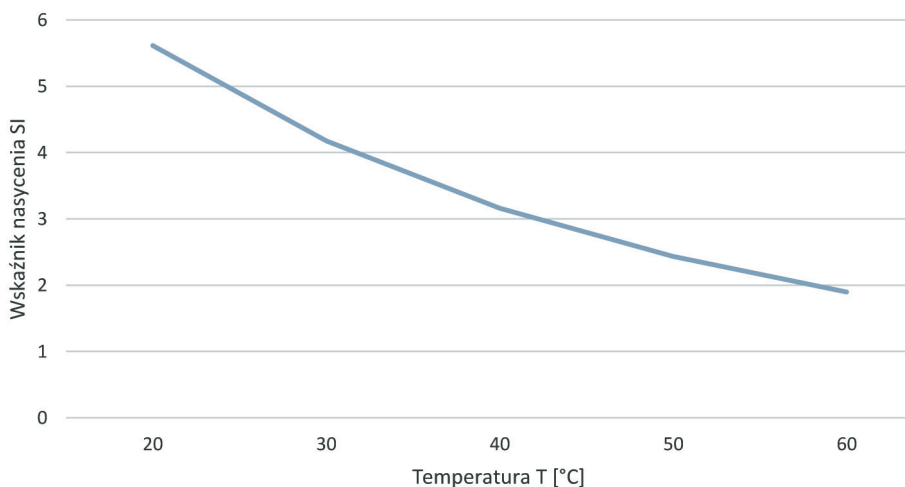
Rysunek 8 pokazuje zmianę wskaźnika SI dla różnych ciśnień występujących podczas eksploatacji w odwiercie, przy stałej temperaturze złożowej $T = 62^\circ\text{C}$. Natomiast rysunek 9 przedstawia zmianę wskaźnika SI dla różnych wartości temperatury podczas wtlaczania wody odwiertem iniekcijnym do przestrzeni porowej skały, gdy zimna woda ogrzewa się powoli do temperatury złożowej. Ciśnienie jest stałe i wynosi 400 barów.

W odwiertach produkcyjnych i zatłaczających występuje ryzyko wytrącania osadów barytu (rys. 8, 9). Podczas zatłaczania jest ono jednak trzykrotnie wyższe, szczególnie bardzo blisko odwiertu, gdzie zatłaczana woda jest znacznie chłodniejsza od otaczającej ją skały. Może to prowadzić do kolmatacji strefy przyodwiertowej i utraty chłonności odwiertu zatłaczającego.

Analiza historii zatłaczania na złożu B3, zwłaszcza w jego południowej części, wskazuje, że w odwiercie B3-8 obserwowano największe ilości siarczanu baru w próbkach. Natomiast odwierty iniekcyjne zlokalizowane w pobliżu B3-8 były używane zamiennie do zatłaczania zarówno wody morskiej, jak i złożowej. To pozwala przypuszczać, że powodem intensywnego wytrącania barytu w odwiercie B3-8 było mieszanie się niekompatybilnych wód w złożu oraz w pobliżu strefy przyodwiertowej.



Rys. 8. Zmiana wskaźnika nasycenia SI w funkcji ciśnienia dla stałej temperatury 62°C



Rys. 9. Zmiana wskaźnika nasycenia SI w funkcji temperatury dla stałego ciśnienia 400 barów

Wykonano symulację dla mieszaniny 50/50 wody morskiej i złożowej. Warunki ciśnienia i temperatury pozostawiono bez zmian (tab. 3). Wyniki wskazują, że wody te są skrajnie niekompatybilne. Największe obserwowane współczynniki nasycenia SI wynoszą 2,065, a zatem są dziesięciokrotnie wyższe niż te bez udziału wody morskiej w mieszaninie. Potwierdza to przypuszczenia, że problemy z osadami siarczanu baru w złożu B3 wynikają prawie wyłącznie z występowania zjawiska mieszania się wód.

Tabela 3

Wartości wskaźników nasycenia SI dla mieszaniny 50/50 wody morskiej i złożowej B3 w danym zakresie ciśnień i temperatur

Ciśnienie p [bary]	Temperatura T [°C]						
	0	10	20	30	40	50	60
1	2,065	1,885	1,688	1,562	1,444	1,335	1,208
100	1,996	1,826	1,644	1,517	1,402	1,296	1,171
200	1,937	1,775	1,601	1,478	1,366	1,263	1,145
300	1,871	1,720	1,554	1,436	1,328	1,227	1,111
400	1,815	1,673	1,515	1,401	1,295	1,197	1,083

Narastające ilości osadów barytu stwarzały problemy także dla instalacji powierzchniowej na platformie wydobywczej. W przeciwieństwie do wielu udokumentowanych przypadków zjawiska precypitacji osadów nieorganicznych podczas eksploatacji ropy i gazu na złożu B3 nie obserwowano zmniejszenia przepuszczalności lub uszkodzeń wyposażenia wglębnego. Baryt wytrąca się w odwiertach, lecz nie zostaje tam zdeponowany, co potwierdza większość przeprowadzonych rekonstrukcji odwiertów. Takie zjawisko może być spowodowane konsekwentnym dozowaniem inhibitorów zarówno do wody zatłaczanej, jak i na dno odwiertów eksploatacyjnych. Inhibitor hamuje wzrost kryształów i utrudnia im depozycję.

Do określenia, które elementy wyposażenia powierzchniowego są najbardziej zagrożone dużymi ilościami osadów barytu, wykorzystano funkcję oprogramowania ScaleChem pozwalającą na odzwierciedlenie instalacji procesowej. Za jej pomocą wytypowano 19 kluczowych punktów na platformie oraz w odwiercie i złożu. W tym konkretnym przypadku analizowano przepływ z dwóch odwiertów produkcyjnych – B3-8 i B3-13C. Wynika to z faktu, iż oba znajdują się na bezzałogowej platformie PG-1 i produkują do jednego rurociągu, który z kolei zakończony jest wspólnym manifoldem na platformie wydobywczej Baltic Beta. Zatem system musiał uwzględniać jednoczesny przepływ płynów z obu tych odwiertów, aby dokładnie zobrazować ilości osadów, które mogą się pojawić w instalacji. Punkty pomiarowe zestawiono w tabeli 4.

Do obliczeń wykorzystano skład ropy naftowej i gazu ziemnego z analiz PVT (*pressure, volume, temperature*) przeprowadzonych na początkowych etapach zagospodarowania złoża. Wykonana analiza pozwala zidentyfikować miejsca największego ryzyka potencjalnego wystąpienia zjawiska krystalizacji.

Rezultaty obliczeń prezentuje rysunek 10. Najwyższe możliwe stężenia barytu – 37,2 mg/l – obserwowane są w rurociągu przesyłowym z platformy PG-1 na platformę Baltic Beta oraz na manifoldzie przy zakończeniu tego rurociągu. Ilość osadu siarczana

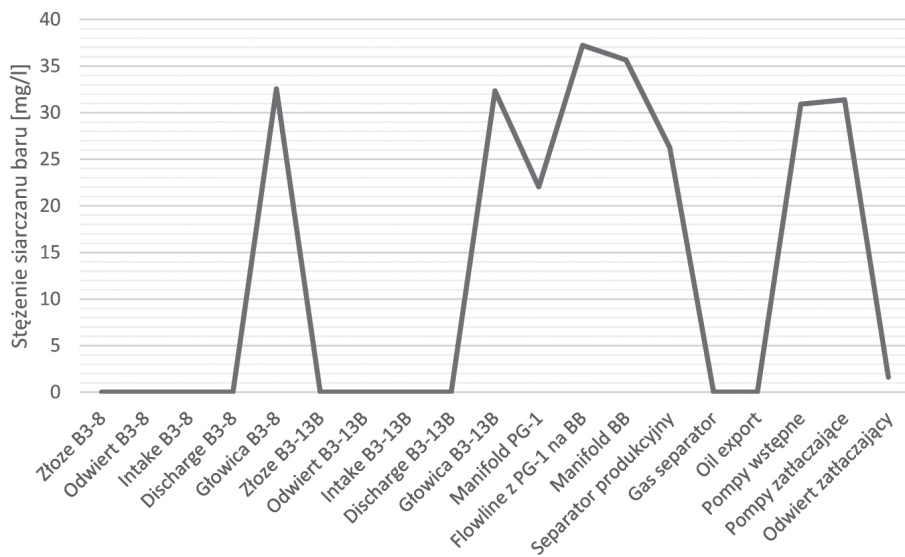
nu baru w tych miejscach ponad dwukrotnie przewyższa ilości na głowicach odwiertów. Jest to wynikiem zarówno niższych temperatur panujących w linii przesyłowej, która prowadzona jest po dnie morza, jak i połączenia przepływów z obu odwiertów w rurociągu – stechiometryczna ilość osadu rośnie. Na pompach wstępnych i zatłaczających obserwuje się ilości osadu zbliżone do tych na głowicach eksploatacyjnych.

Tabela 4
Ciśnienia i temperatury w poszczególnych elementach instalacji

Nr punktu	Nazwa	Temperatura T [°C]	Ciśnienie p [bary]
1	Złoże B3-8	62,0	122,0
2	Odwiert B3-8	66,0	119,0
3	Wlot pompy ESP B3-8	70,0	70,0
4	Wylot pompy ESP B3-8	72,0	146,0
5	Głowica B3-8	16,0	22,8
6	Złoże B3-13C	62,0	122,0
7	Odwiert B3-13C	66,0	119,0
8	Wlot pompy ESP B3-13C	70,0	90,6
9	Wylot pompy ESP B3-13C	74,0	134,7
10	Głowica B3-13C	17,0	27,2
11	Manifold PG-1	30,7	19,8
12	Linia z PG-1 na Baltic Beta	4,0	19,0
13	Manifold Baltic Beta	7,0	18,0
14	Separator	24,0	5,0
15	Separator gazowy	15,0	4,0
16	Eksport ropy	28,0	10,0
17	Pompy wspomagające	16,0	8,0
18	Pompy zatłaczające	12,0	250,0
19	Odwiert zatłaczający	59,0	378,0

Powyższe wyniki potwierdzają wszystkie obserwacje odnośnie do tworzenia się osadu przeprowadzone na platformie wydobywczej w ciągu ostatnich czterech lat. Pompy zatłaczające i ich filtry, z powodu zagrożenia możliwością wytrącania siarczanu barytu, powinny być regularnie czyszczone. W rurociągu przesyłowym nie obserwuje się zjawisk utrudniających przepływ. Co jednak istotne, cała ilość osadów znajdująca się w separatorze produkcyjnym. W rurociągu, z uwagi na przepływy turbulენტne,

występują gorsze warunki do krystalizacji i osadzania się fazy stałej na wewnętrznych ściankach. Separator na skutek długiego czasu retencji (separacji grawitacyjnej) jest doskonałym miejscem wytrącania się osadów, głównie na dnie zbiornika separacyjnego. Problemy wynikające z obecności osadu w zbiornikach na powierzchni są istotne dla procesu eksploatacji ropy naftowej. Powodują one nieplanowane i częstsze przerwy w produkcji oraz zatłaczaniu związane z koniecznością mechanicznego czyszczenia zbiorników. Stanowi to duży koszt operacyjny, szczególnie w sektorze *off-shore*.



Rys. 10. Prawdopodobne maksymalne stężenie siarczanu baru w różnych punktach instalacji

8. Wnioski

Długa historia eksploatacji złoża B3 pozwoliła na dokładną obserwację procesów zachodzących podczas produkcji węglowodorów oraz procesów współwystępujących. Na złożu prowadzono wstępne zatłaczanie wody morskiej, a następnie złożowej, co doprowadziło do nagromadzenia się osadów nieorganicznych.

Przykład eksploatacji złoża ropy naftowej B3 wskazuje na problemy związane z wytrącaniem się osadów siarczanu baru w przypadku zmieszania się dwóch niekompatybilnych wód. Ryzyko pogorszenia parametrów złożowych oraz przytkania elementów wyposażenia odwiertów, zaworów i zwęzek głowic eksploatacyjnych, jest wówczas bardzo wysokie. Osady siarczanu baru deponują się w instalacjach platformy wydobywczej, m.in. w separatorach, zbiornikach i filtrach. Skutki takiego zjawiska mogą

być bardzo kosztowne i ryzykowne dla zdrowia pracowników. Pokazuje to, jak ważna jest właściwa termodynamiczna analiza procesu zatłaczania w odniesieniu do każdego złoża.

Literatura

- Allaga D.A., Wu G., Sharma M.M., Lake L., 1992, *Barium and calcium sulfate precipitation and migration inside sandpicks*, SPE Formation Evaluation, vol. 7(01), s. 79–86. <https://doi.org/10.2118/19765-PA>.
- Anderko A., Lencka M.M., Wang P., Springer R.D., 2018, *Modeling Mineral Scaling in Oil and Gas Environments up to Ultra High Pressures and Temperatures*, CORROSION 2018, Phoenix, Arizona, USA, April 2018, NACE-2018-10828.
- Bader M.S.H., 2007, *Sulfate removal technologies for oil fields seawater injection operations*, Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 55, s. 93–110. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.04.010>.
- BinMerdhah A.B., 2012, *Inhibition of barium sulfate scale at high-barium formation water*, Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 90–91, s. 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.04.005>.
- BinMerdhah A.B., Mohd Yassin A.A., 2008, *Study of scale formation due to incompatible water*, Jurnal Teknologi, vol. 49, s. 9–26.
- Bronsted J.N., 1922, *Studies on solubility. IV. The principle of the specific interaction of ions*, Journal of American Chemistry Society, vol. 44(5), s. 877–898. <https://doi.org/10.1021/ja01426a001>.
- Caregeorgos T., Marotti M., Bedrikovetsky P.G., 2008, *A New Method to Characterize Scaling Damage from Pressure Measurements*, SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, USA, February 2008. <https://doi.org/10.2118/112500-MS>.
- Civan F., 2015, *Reservoir Formation Damage*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam.
- Collins A. (ed.), 1975, *Geochemistry of Oilfield Waters*, Elsevier, Amsterdam.
- Craig F.F., Jr., 1971, *The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding*, Monographs, vol. 3, SPE of AIME, New York – Dallas.
- Davies C.W., 1962, *Ion Association*, Butterworths, London.
- Davis R.A., McElhiney J.E., 2002, *The Advancement of Sulfate Removal from Seawater in Offshore Waterflood Operations*, CORROSION 2002, Denver, Colorado, April 2002, NACE-02314.
- Debye P.E., Hückel E., 1923, *Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen [The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena]*, Physikalische Zeitschrift, Jg. 24, s. 185–206.

- Dobrzyński D., 2006, *Modelowanie geochemiczne narzędziem poznania geochemii systemów wód podziemnych. Przykłady zastosowań, aktualny stan w Polsce*, Przegląd Geologiczny, vol. 54(11), s. 976–981.
- Elizalde M.P., Aparicio J.L., 1995, *Current theories in the calculation of activity coefficients – II. Specific interaction theories applied to some equilibria studies in solution chemistry*, Talanta, vol. 42(3), s. 395–400. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01422-8](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01422-8).
- Grenthe I., Puigdomenech I., Hummel W., 1997, *Chemical background for the modelling of reaction aqueous systems*, [w:] Grenthe I., Puigdomenech I. (eds.), *Modelling in Aquatic Chemistry*, Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development, s. 69–129.
- Guggenheim E.A., Turgeon J.C., 1955, *Specific interaction of ions*, Transactions of the Faraday Society, vol. 51, s. 747–761. <https://doi.org/10.1039/TF9555100747>.
- Helgeson H., Kirkham D., Flowers G., 1981, *Theoretical Prediction of the Thermodynamic Behavior of Aqueous Electrolytes at High Pressures and Temperatures. IV. Calculation of Activity Coefficients, Osmotic Coefficients, and Apparent Molal and Standard and Relative Partial Molal Properties to 5 kb*, American Journal of Science, vol. 281(10), s. 1241–1516. <https://doi.org/10.2475/ajs.281.10.1249>.
- Jakubowicz P., 2010, *Wybrane problemy zagospodarowania odpadowych wód kopalnianych*, Nafta-Gaz, R. 66, nr 5, s. 383–389.
- Jordan M.M., Mackay E.J., 2005, *Integrated Field Development for Effective Scale Control throughout the Water Cycle in Deep Water Subsea Fields*, SPE Europec/EAGE Annual Conference, Madrid, Spain, June 2005, SPE-94052-MS. <https://doi.org/10.2118/94052-MS>.
- Kaldis E., 1974, *Principles of the Vapour Growth of Single Crystals*, [w:] Goodman C.H.L. (ed.), *Crystal Growth: Theory and Techniques. Vol. 1*, Plenum Press, New York, s. 49–191. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1272-8_2.
- Kandarpa V., Vetter O.J., 1981, *Predictions of salt precipitations due to injecting of foreign waters into geothermal reservoirs*, Transactions of Geothermal Resources Council, vol. 5, s. 341–344.
- Kondepudi D.K., Kaufman R.J., Singh N., 1990, *Chiral symmetry breaking in sodium chlorate crystallization*, Science, vol. 250(4983), s. 975–976. <https://doi.org/10.1126/science.250.4983.975>.
- Krishnan C., Kopperson D., Cuthill T., 1994, *Discovery of radioactive barium sulphate scale in PanCanadian petroleum producing operations in Southeastern Alberta*, The Journal of Canadian Petroleum Technology, vol. 33(10), PETSOC-94-10-06. <https://doi.org/10.2118/94-10-06>.
- Lewkiewicz-Małysa A., Winid B., 2011, *Geologiczne i geochemiczne aspekty chłonności otworów wykorzystywanych do zatłaczania wód złożowych*, Rocznik Ochrona Środowiska, t. 13, s. 1985–2000.

- Macioszczyk A., 1987, *Hydrogeochemia*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Nancollas G.H., Liu S.T., 1975, *Crystal growth and dissolution of barium sulfate*, Society of Petroleum Engineers Journal, vol. 15(06), s. 509–516. <https://doi.org/10.2118/5300-PA>.
- Nancollas G.H., Purdie N., 1963, *Crystallization of barium sulphate aqueous solution*, Transactions of the Faraday Society, vol. 59, s. 735–740. <https://doi.org/10.1039/TF9635900735>.
- Paces T., 1972, *Chemical characteristic and equilibrium in natural water-felsic rock-CO₂ system*, Geochimica et Cosmochemica Acta, vol. 36(2), s. 217–240. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(72\)90007-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(72)90007-5).
- Pitzer K.S., 1991, *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton.
- Rosseinsky D.R., 1958, *The solubilities of sparingly soluble salts in water. Part 5. – The solubility of barium sulphate at 25°C*, Transactions of the Faraday Society, vol. 54, s. 116–118. <https://doi.org/10.1039/TF9585400116>.
- Sipos P., 2008, *Application of the Specific Ion Interaction Theory (SIT) for the ionic products of aqueous electrolyte solutions of very high concentrations*, Journal of Molecular Liquids, vol. 143, s. 13–16. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.04.003>.
- Soave S., 1972, *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*, Chemical Engineering Science, vol. 27, s. 1197–1203. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4).
- Söhnel O., Garside J., 1992, *Precipitation: Basic Principles and Industrial Application*, Butterworth-Heinemann, Boston.
- Söhnel O., Mullin J.W., 1988, *Interpretation of crystallization induction period*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 123(1), s. 43–50. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90219-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90219-6).
- Vetter O.J., Kandarpa V., Harouaka A., 1982, *Prediction of scale problems due to injection of incompatible waters*, Journal of Petroleum Technology, vol. 32(02), s. 273–284. <https://doi.org/10.2118/7794-PA>.
- Zohoorian A.H., Moghadasi J., Abbasi S., Jamialahmadi M., 2016, *Mixed salt scaling in porous media due to water incompatibility: An experimental investigation*, SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, Aberdeen, Scotland, UK, May 2016, SPE-179915-MS. <https://doi.org/10.2118/179915-MS>.